



UNIVERSITÉ EVRY VAL D'ESSONNE

Sciences et Ingénierie

LAMBE - UMR 8587 CNRS/UEVE/CEA

NNT : XXXXEVRYXXXX

PROJET DE THÈSE

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université d'Evry Val d'Essonne

Discipline : Physico-chimie des matériaux

par :

Thomas DIEUDONNE

**Mécanismes d'absorption de
l'hydrogène en milieu aqueux dans des
aciers austénitiques Fe-Mn-C ;
conséquences sur l'endommagement**

COMPOSITION DU JURY

Rapporteur :	M. VOGT Jean-Bernard	Pr., ENSCL Université de Lille
Rapporteur :	M. WOLSKI Krzysztof	Pr., Ecole des Mines de Saint-Etienne
Examineur :	M. MUDRY François	Directeur scientifique, ArcelorMittal
Examineur :	M. ALLELY Christian	Dr., ArcelorMittal
Examineur :	M. SCOTT Colin	Dr., AREVA NP
Responsable de thèse :	M. MARCHETTI Loïc	Dr., CEA Saclay
Directeur de thèse :	M. CHÊNE Jacques	D.R., CNRS

Résumé

L'industrie automobile est un secteur en évolution permanente, au sein duquel l'allégement des structures par l'utilisation de nouvelles nuances d'acier, dans le but de réaliser des économies d'énergie, est un des objectifs premiers. Dans ce contexte, les aciers austénitiques Fe-Mn-C, également appelés aciers *TWIP* (*T*Wining *I*nduced *P*lasticity), sont développés afin d'obtenir une résistance mécanique élevée tout en conservant une ductilité considérable. Cependant, ces aciers présentent une sensibilité à différentes formes d'endommagement par l'hydrogène, notamment la corrosion sous contrainte. L'objectif de cette étude est de caractériser l'influence de la composition chimique et de l'état microstructural de ces alliages sur leur sensibilité aux phénomènes de fragilisation par l'hydrogène (FPH), lorsqu'ils sont soumis à des phénomènes de corrosion aqueuse. Ce travail est introduit par une présentation générale de la métallurgie des aciers austénitiques Fe-Mn-C ainsi que des méthodes expérimentales utilisées. Ensuite, le traçage isotopique de l'hydrogène avec du deutérium par analyse *SIMS* a permis d'étudier les mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans ces alliages. Les résultats obtenus montrent en particulier que les joints de grain sont des courts-circuits de diffusion.

L'étude du comportement en corrosion aqueuse de ces alliages, par des tests électrochimiques et des immersions au potentiel libre dans des environnements aqueux deutérés, a mis en évidence l'influence des éléments d'addition sur la prise d'hydrogène associée à la corrosion.

La sensibilité à la FPH de ces aciers a été caractérisée par des essais de traction in situ. Ils montrent que les interactions hydrogène-plasticité ont un rôle essentiel sur les mécanismes régissant la FPH. Cette étude a également montré une forte influence des éléments d'addition sur la FPH.

Finalement, les résultats de cette étude nous ont permis de discuter des mécanismes associés à l'influence des éléments d'addition sur la sensibilité à la FPH de ces aciers.

Mots-clés : aciers austénitiques Fe-Mn-C, hydrogène, deutérium, diffusion, corrosion, fragilisation par l'hydrogène.

Abstract

The automotive industry is a sector in constant evolution, in which the lightening of structures by the use of new alloys, in order to save energy, is one of the main objectives. In this context, austenitic Fe-Mn-C steels, also called *TWIP* steels (*TW*inning *I*nduced *P*lasticity), are developed in order to obtain high mechanical strength associated with considerable ductility. However, these steels are sensitive to different forms of hydrogen damage, in particular stress corrosion cracking. The objective of this study is to characterize the influence of the chemical composition and the microstructural state of these alloys on their sensitivity to hydrogen embrittlement (HE) phenomena associated with corrosion process in aqueous media.

This work starts with a general presentation of the metallurgical properties of austenitic Fe-Mn-C steels and of the experimental techniques. Then, the isotopic tracing of hydrogen with deuterium by *SIMS* analysis allowed studying hydrogen diffusion mechanisms in these alloys. The evidence of short-circuit diffusion of hydrogen along grain boundaries is one of the major result.

The corrosion of these steels in aqueous media have been studied by electrochemical tests and immersions at the rest potential in deuterated solution ; the influence of alloying elements on the hydrogen absorption during corrosion war characterized in detail.

In situ tensile tests were used to characterize the HE susceptibility of these steels. They show that hydrogen-plasticity interactions play a predominant role in the HE mechanisms. This study also showed a strong influence of alloying elements on HE.

Finally, the results of this study allowed discussing the mechanism involved in the role of alloying elements on the HE susceptibility of these steels.

Keywords : austenitic Fe-Mn-C, hydrogen, deuterium, diffusion, corrosion, hydrogen embrittlement.

Table des matières

Résumé	III
Abstract.....	IV
Table des matières.....	V
Liste des tableaux.....	XII
Liste des figures.....	XV
INTRODUCTION.....	1
1. MATERIAUX.....	7
1.1. Caractéristiques métallurgiques des aciers austénitiques Fe-Mn-C	9
1.1.1. Présentation générale des aciers austénitiques Fe-Mn-C	9
1.1.2. Les alliages Fe-Mn-C : transformations de phase à l'état solide	11
1.2. Mécanismes de déformation des aciers austénitiques Fe-Mn-C	13
1.2.1. Dissociation des dislocations et Energie de Défaut d'Empilement	14
1.2.2. L'écroissage des aciers austénitiques Fe-Mn-C.....	16
1.2.2.1. Activation des systèmes de glissement	16
1.2.2.2. Le maclage mécanique.....	17
1.2.2.3. L'effet Hall & Petch dynamique.....	19
1.2.2.4. Facteurs influençant le maclage	20
1.3. Sensibilité des aciers austénitiques Fe-Mn-C aux phénomènes de Fragilisation Par l'Hydrogène.....	21
1.3.1. Les différentes formes d'endommagement des aciers austénitiques Fe-Mn-C.....	22
1.3.1.1. La rupture différée.....	22
1.3.1.2. La corrosion sous contrainte	23
1.3.2. Les aciers <i>TWIP</i> face aux problèmes de fragilisation par l'hydrogène	24
1.3.2.1. Historique des problèmes de fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C.....	24
1.3.2.2. Phénoménologie	25
1.3.2.3. Solutions potentielles à la fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C.....	27
1.4. Elaboration des nuances de l'étude	29

1.4.1.	Les différentes étapes du procédé d'élaboration des aciers <i>TWIP</i>	30
1.4.2.	Métallurgie des aciers austénitiques Fe-Mn-C propres à l'étude	32
1.4.2.1.	Manganèse	32
1.4.2.2.	Carbone	33
1.4.2.3.	Azote	34
1.4.2.4.	Phosphore et soufre	35
1.4.2.5.	Silicium	35
1.4.2.6.	Vanadium	36
1.4.2.7.	Cuivre	38
1.4.2.8.	Aluminium	39
1.4.3.	Caractérisation microstructurale	40
1.4.4.	Caractérisation des propriétés mécaniques	43
1.4.4.1.	Propriétés mécaniques mesurées en traction uniaxiale	43
1.4.4.2.	Détermination du module d'Young	47
1.4.5.	Récapitulatif	48
2.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	51
2.1.	Préparation des échantillons et protocoles expérimentaux	53
2.1.1.	Réalisation et préparation des échantillons	53
2.1.1.1.	Echantillons pour chargements cathodiques et immersions au potentiel libre	53
2.1.1.2.	Echantillons pour tests voltampérométriques	54
2.1.1.3.	Echantillons pour tests de perte de masse	55
2.1.1.4.	Eprouvettes de traction	55
2.1.1.5.	Eprouvettes de traction entaillées pour analyses Auger	56
2.1.2.	Chargement cathodique en deutérium	57
2.1.3.	Chargement en bain de sels fondus	59
2.1.4.	Tests de voltampérométrie linéaire	62
2.1.5.	Tests de perte de masse	65
2.1.6.	Tests d'immersion au potentiel libre en milieu aqueux	66
2.1.6.1.	Tests d'immersion « simple »	66
2.1.6.2.	Tests d'immersions « séquencées »	67

2.1.7.	Essais de traction	68
2.1.7.1.	Essais de traction témoins	68
2.1.7.2.	Essais de traction sous polarisation cathodique	69
2.1.7.3.	Essais de traction au potentiel libre.....	70
2.2.	Etude des mécanismes de diffusion de l'hydrogène : Spectrométrie de masse d'Ions Secondaires (SIMS)	71
2.2.1.	Principe général	71
2.2.2.	Emission d'ions secondaires.....	72
2.2.3.	Conditions expérimentales	72
2.3.	Caractérisation du film d'oxyde formé en milieu aqueux	74
2.3.1.	Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)	74
2.3.1.1.	Principe.....	74
2.3.1.2.	Conditions expérimentales	75
2.3.2.	Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)	75
2.3.2.1.	Principe.....	76
2.3.2.2.	Conditions expérimentales	77
2.4.	Effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et la rupture	77
2.4.1.	Microscopie Electronique à Balayage	77
2.4.2.	Spectroscopie des électrons Auger	77
2.4.2.1.	Principe.....	78
2.4.2.2.	Conditions expérimentales	78
3.	DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LES ACIERS AUSTENITIQUES FE-MN-C	79
3.1.	Généralités sur l'hydrogène dans les matériaux métalliques	81
3.1.1.	L'hydrogène dans les matériaux métalliques	81
3.1.1.1.	Quelques caractéristiques de l'hydrogène.....	81
3.1.1.2.	Transfert de l'hydrogène à l'interface métal/environnement hydrogène	82
3.1.1.3.	Diffusion de l'hydrogène dans les matériaux métalliques	84
3.1.1.4.	Piégeage de l'hydrogène	87
3.1.2.	Introduction à l'étude de la diffusion de l'hydrogène par traçage isotopique du deutérium.	88
3.2.	Etude de la diffusion de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C	89

3.2.1.	Détermination du profil de diffusion du deutérium dans l'acier austénitique <i>Fe-18Mn-0,6C</i>	90
3.2.2.	Influence des conditions expérimentales sur la diffusion du deutérium	92
3.2.3.	Caractérisation de la diffusion volumique.....	96
3.2.3.1.	Solution de l'équation de diffusion de Fick	96
3.2.3.2.	Détermination du coefficient de diffusion volumique	97
3.2.4.	Caractérisation de la diffusion dans les courts-circuits	99
3.2.4.1.	Le modèle de Fisher	99
3.2.4.2.	Régime diffusionnel : La classification de Harrison.....	100
3.2.4.3.	Solution analytique : Solution exacte de Whipple et approximation de Le Claire.....	102
3.2.4.4.	Détermination du coefficient de diffusion aux joints de grain.....	104
3.2.5.	Influence de la taille de grain sur le comportement de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C	107
3.2.6.	Influence des éléments d'addition sur le comportement de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C	110
3.2.6.1.	Influence du vanadium	111
3.2.6.2.	Influence du cuivre et de l'aluminium	112
3.3.	Conclusion.....	116
4.	PHENOMENES DE CORROSION EN MILIEU AQUEUX DES ACIERS AUSTENITIQUES FE-MN-C	119
4.1.	Introduction : sensibilité à la corrosion aqueuse des aciers austénitiques Fe-Mn-C...121	
4.1.1.	Généralités : aspects électrochimiques de la corrosion aqueuse	122
4.1.2.	La corrosion aqueuse des aciers austénitiques Fe-Mn-C	124
4.2.	Etude préliminaire : cinétique d'oxydation des aciers austénitiques Fe-Mn-C en milieu aqueux	126
4.2.1.	Influence des éléments d'addition sur la corrosion en milieu aqueux (NaCl 5% pH 7)..	126
4.2.2.	Influence des éléments d'addition sur le comportement électrochimique en milieu aqueux (Na ₂ SO ₄ 5%)	128
4.3.	Caractérisation et influence du film d'oxyde formé au cours de la corrosion aqueuse	134

4.3.1.	Analyse de la composition du film d'oxyde	134
4.3.1.1.	Caractérisation macroscopique de l'oxyde formé en milieu aqueux	134
4.3.1.2.	Caractérisation fine du film d'oxyde de la nuance CU.....	139
4.3.2.	Influence du film d'oxyde sur l'absorption d'hydrogène au cours de la corrosion	145
4.3.2.1.	Caractérisation de l'absorption d'hydrogène au cours de la corrosion ..	145
4.3.2.2.	Effet des éléments d'addition sur l'absorption d'hydrogène au cours de la corrosion	150
4.4.	Discussion.....	152
4.4.1.	Rôle du cuivre.....	152
4.4.2.	Rôle de l'aluminium	156
4.5.	Conclusion.....	160
5.	FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE DES ACIERS AUSTENITIQUES FE-MN-C	163
5.1.	Introduction : effet de l'hydrogène sur la rupture	165
5.1.1.	Différents types de fissuration induite par l'hydrogène	165
5.1.1.1.	Fragilisation par l'hydrogène interne	165
5.1.1.2.	Fragilisation par l'hydrogène externe	166
5.1.2.	Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers austénitiques	167
5.1.3.	Influence de l'hydrogène sur la rupture des aciers : les mécanismes de FPH.....	171
5.1.3.1.	Fragilisation induite par la précipitation d'hydrures (<i>HIE</i>).....	171
5.1.3.2.	Décohésion induite par l'hydrogène (<i>HID</i>).....	172
5.1.3.3.	Augmentation de la plasticité locale induite par l'hydrogène (<i>HELP</i>) .	172
5.1.3.4.	Emission de dislocations induite par l'adsorption d'hydrogène (<i>AIDE</i>)	173
5.1.3.5.	Création de lacunes induite par l'hydrogène (<i>HESIV</i>).....	174
5.1.4.	Transport de l'hydrogène par les dislocations.....	175
5.1.5.	Facteurs influençant la fissuration due à l'hydrogène dans les aciers austénitiques	176
5.2.	Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers austénitiques Fe-Mn-C.....	178
5.2.1.	Etude préliminaire : Caractérisation des propriétés mécaniques des aciers austénitiques Fe-Mn-C non hydrogénés.....	178
5.2.1.1.	Courbes de traction conventionnelle et rationnelle	178

5.2.1.2.	Influence de la vitesse de déformation	180
5.2.1.3.	Influence de la taille de grain	182
5.2.1.4.	Rôle durcissant des précipités de vanadium.....	184
5.2.1.5.	Rôle des éléments d'addition en solution solide.....	185
5.2.2.	Caractérisation du phénomène de fragilisation par l'hydrogène de l'acier austénitique <i>Fe-18Mn-0,6C</i>	186
5.2.2.1.	Effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de l'acier austénitique <i>Fe-18Mn-0,6C</i> sollicité en traction	186
5.2.2.2.	Influence du milieu sur la fragilisation par l'hydrogène de l'acier austénitique <i>Fe-18Mn-0,6C</i>	189
5.2.2.3.	Influence de la vitesse de traction sur la fragilisation par l'hydrogène de l'acier austénitique <i>Fe-18Mn-0,6C</i>	192
5.2.3.	Influence de la taille de grain sur la fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques <i>Fe-Mn-C</i>	194
5.2.4.	Influence des éléments d'addition sur la fragilisation par l'hydrogène en fonction des conditions d'hydrogénation.....	197
5.2.4.1.	Effet de l'aluminium	199
5.2.4.2.	Effet du cuivre	201
5.2.4.3.	Effet du phosphore	203
5.3.	Discussion.....	204
5.3.1.	Mécanisme de fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques <i>Fe-Mn-C</i>	204
5.3.2.	Influence de l'activité d'hydrogène sur la FPH des aciers austénitiques <i>Fe-Mn-C</i>	211
5.3.3.	Rôle de l'aluminium	211
5.3.4.	Rôle du cuivre.....	214
5.3.5.	Rôle du phosphore	215
5.4.	Conclusion.....	220
6.	DISCUSSION GENERALE	223
6.1.	Comportement général des aciers austénitiques <i>Fe-Mn-C</i> vis-à-vis de la problématique de FPH.....	225
6.2.	Rôle du cuivre	228
6.3.	Rôle de l'aluminium	229
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	235

BIBLIOGRAPHIE.....	241
ANNEXES.....	257
Annexe 1 : Aspects électrochimiques de la corrosion aqueuse	259
Annexe 2 : Essais de cisaillement simple & effet baushinger	269

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Composition chimique des nuances de l'étude en % poids	30
Tableau 1-2 : Tableau récapitulatif des conditions de recuit des différentes nuances étudiées.....	31
Tableau 1-3 : Caractérisation de la taille moyenne des précipités de vanadium dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C par SANS.....	38
Tableau 1-4 : Récapitulatif des mesures de tailles de grain des nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C étudiées.....	42
Tableau 1-5 : Caractéristiques mécaniques des quatre nuances principales de l'étude	45
Tableau 1-6 : Calcul des différentes contributions à la limite d'élasticité.....	46
Tableau 1-7 : Modules d'Young des quatre nuances principales de l'étude	48
Tableau 1-8 : Synthèse des propriétés microstructurales et mécaniques des aciers de l'étude	48
Tableau 2-1 : Protocole de polissage des échantillons.....	54
Tableau 2-2 : Calcul des coefficients de diffusion et estimation des profondeurs de diffusion pour les différentes conditions de chargement	60
Tableau 2-3 : Récapitulatif des conditions d'analyse SIMS en fonction du type d'échantillon.....	73
Tableau 3-1 : Quelques grandeurs caractéristiques relatives à l'hydrogène [<i>Brass & al 00-2</i>]	82
Tableau 3-2 : Influence du temps de chargement à 80°C sur la profondeur de diffusion de l'hydrogène dans l'acier <i>Fe-18Mn-0,6C</i>	94
Tableau 3-3 : Récapitulatif des coefficients de diffusion du deutérium à 80°C dans l'acier <i>Fe-18Mn-0,6C</i>	106
Tableau 3-4 : Comparaison des coefficients de diffusion du D/H à 80°C dans la nuance de référence et d'autres métaux	106
Tableau 3-5 : Compilation des coefficients de diffusion à 80°C calculés pour les nuances <i>REF, REF sans V-PG et REF sans V-GG</i>	108
Tableau 3-6 : Compilation des coefficients de diffusion à 80°C calculés pour les nuances <i>REF, CU, AL sans P et AL</i>	113
Tableau 3-7 : Solubilité de l'hydrogène dans différents métaux [<i>Fromm & Jehn 84</i>].....	116
Tableau 4-1 : Calcul des potentiels des réactions cathodiques et anodiques en fonction du pH	123
Tableau 4-2 : Influence des éléments d'addition sur la vitesse de corrosion moyenne dans NaCl 5% à pH 7 à 25°C.....	126
Tableau 4-3 : Evolution de E_{corr} et J_{corr} en fonction du pH dans NaCl 5% à 25°C.....	131
Tableau 4-4 : Evolution de E_{corr} et J_{corr} en fonction du pH dans Na ₂ SO ₄ 5% à 25°C.....	131

Tableau 4-5 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du milieu non désaéré pour les différentes nuances de l'étude.....	133
Tableau 4-6 : Influence des éléments d'addition sur l'épaisseur du film d'oxyde formé après 24 h d'immersion à 25°C dans Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4 à 25°C	135
Tableau 4-7 : Influence des éléments d'addition sur l'épaisseur du film d'oxyde formé après 24 h d'immersion à 25°C dans Na ₂ SO ₄ 5% à pH 1 à 25°C	137
Tableau 4-8 : Récapitulatif des valeurs d'énergies des pics du Cu 2p ^{3/2} , Auger et du paramètre Auger calculé	143
Tableau 4-9 : Influence des éléments d'addition sur l'épaisseur du film d'oxyde formé après 24 h d'immersion dans Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4 deutéré à 25°C.....	150
Tableau 4-10 : Caractérisation des quantités d'espèces en solution (en µg/mL) par analyses ICP des solutions Na ₂ SO ₄ 5% à pH 1 après immersion de 24 h	155
Tableau 5-1 : Propriétés mécaniques de la nuance <i>REF</i> ($\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).....	179
Tableau 5-2 : Influence de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques de la nuance <i>REF</i>	181
Tableau 5-3 : Influence de la taille de grain sur les propriétés mécaniques des nuances <i>REF sans V</i> ($\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).....	183
Tableau 5-4 : Influence des précipités de vanadium sur les propriétés mécaniques des nuances <i>REF</i> ($\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).....	184
Tableau 5-5 : Influence des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques des aciers austénitiques Fe-Mn-C ($\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).....	185
Tableau 5-6 : Influence du milieu sur les propriétés mécaniques des aciers austénitiques Fe-Mn-C ($\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).....	191
Tableau 5-7 : Influence de la vitesse de traction sur les propriétés mécaniques des nuances <i>REF</i> sollicitées en traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm ² (les valeurs entre parenthèses correspondent aux propriétés mécaniques du matériau non hydrogéné) 193	
Tableau 5-8 : Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des nuances <i>REF</i> , <i>REF sans V-PG</i> et <i>REF sans V-GG</i> sollicitées en traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm ² ($\varepsilon = 10^{-4}$).....	194
Tableau 5-9 : Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des nuances <i>REF</i> , <i>REF sans V-PG</i> , <i>CU</i> , <i>AL sans P</i> et <i>AL</i>	198
Tableau 5-10 : Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des nuances <i>REF</i> , <i>REF sans V-PG</i> , <i>REF sans V sans P</i> , <i>AL sans P</i> et <i>AL</i> sollicités en traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm ²	204

Tableau 5-11 : Influence des éléments d'addition sur l'écroûissage au cours d'un essai de cisaillement simple.....	213
Tableau 5-12 : Récapitulatif des valeurs de hauteur des pics de phosphore pour chaque zone analysée dans le cas des nuances <i>REF sans V-GG</i> et <i>REF sans V-PG</i>	218
Tableau 6-1 : Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des nuances <i>REF</i> , <i>REF sans V-PG</i> , <i>CU</i> , <i>AL sans P</i> , <i>AL</i> et <i>CU+AL</i>	233

Liste des figures

Figure 1-1 : Evolution du nombre de publications et brevets concernant les aciers austénitiques Fe-Mn-C pour des applications de structures [Bouaziz & al 11].....	10
Figure 1-2 : Représentation des valeurs de résistance mécanique en traction en fonction de l’allongement à rupture d’aciers pour des applications automobiles (les années indiquées correspondent au début des développements réels par les sidérurgistes) [Bouaziz & al 11]	10
Figure 1-3 : Diagramme de phase de l’alliage binaire Fe-Mn [Kubaschewski 82].....	11
Figure 1-4 : Evolution des températures de transformation E_s et M_s en fonction de la teneur massique en manganèse [Rémy 75, Allain 04]	12
Figure 1-5 : Phases en présence après trempe à température ambiante en fonction de la composition massique en carbone et en manganèse [Schumann 72, Allain 04] ; le domaine de composition recherché est grisé.....	12
Figure 1-6 : Phases présentes après trempe puis déformation à température ambiante en fonction de la composition massique en carbone et en manganèse [Schumann 72] : Avant trempe, l’alliage est dans l’état austénitique à une température supérieure à 950°C ; les pointillés correspondent aux frontières des domaines de transformation thermique [Allain 04]	14
Figure 1-7 : Représentation schématique de la dissociation d’une dislocation parfaite de type coin en deux dislocations partielles bordant un défaut d’empilement, avec ζ la distance de dissociation [Allain 04].....	15
Figure 1-8 : Représentation schématique du réarrangement des plans compacts après le passage de dislocations partielles traînant une faute (a) intrinsèque et (b) extrinsèque [Allain 04].....	15
Figure 1-9 : Représentations schématiques (a) d’une macule dans un arrangement périodique et	18
Figure 1-10 : Représentation schématique des deux configurations, observées expérimentalement, obtenues par activation séquentielle ou simultanée des deux systèmes de maillage [Allain 04].....	19
Figure 1-11 : (a) Activation du premier système de maillage : le système de glissement primaire n’est pas bloqué ; (b) Activation du second système de maillage : le libre parcours moyen des dislocations diminue [Allain 04].....	20
Figure 1-12 : Différents paramètres sont mis en jeu simultanément dans les mécanismes de corrosion sous contrainte	23
Figure 1-13 : Premières apparitions de phénomènes de fissuration différée sur l’alliage X-IP 1000 EZ [Scott & al 09]	24
Figure 1-14 : Rupture différée d’un godet en acier TWIP [Scott et al 09].....	25
Figure 1-15 : Hypothèse de mécanisme de rupture différée d’un acier TWIP [Scott & al 09].....	26

Figure 1-16 : Hypothèses de mécanisme de corrosion sous contrainte d'un acier <i>TWIP</i> : a) Initiation de fissure par corrosion localisée puis propagation due à la concentration d'hydrogène interne ; b) Initiation de fissure par corrosion localisée puis propagation due à l'hydrogène externe provenant de la réaction de corrosion [Scott & al 09].....	27
Figure 1-17 : Processus d'élaboration des nuances de l'étude.....	31
Figure 1-18 : Influence de la teneur en manganèse sur l'énergie de défaut d'empilement des alliages Fe-Mn [Lee & al 00].....	32
Figure 1-19 : (a) Courbe de traction conventionnelle de la nuance 22Mn0,6C à gros grain à température ambiante : Mise en évidence des instabilités caractéristiques d'un mécanisme de vieillissement dynamique [Allain 04] ; (b) Influence de la substitution du carbone au manganèse sur le vieillissement dynamique [Guelton & al 00].....	33
Figure 1-20 : Faciès de rupture d'un acier austénitique Fe-Mn-C-Al : Présence d'un précipité d'AlN	34
Figure 1-21 : Diagramme TTP calculé pour une précipitation de 50% de V(C, N) dans Fe-22Mn-0,2Si-0,6C-0,2C contenant 10 ppm et 100 ppm de N [Scott & Cugy 04]	35
Figure 1-22 : Comparaison de l'augmentation de la limite d'élasticité dans les alliages Fe-(18-22)Mn-(0,6-0,9)C en fonction du pourcentage d'éléments d'addition (Ti, V, Nb) [Scott & al 11] ...	36
Figure 1-23 : Nuance <i>REF</i> : (a, b) Répliques MET montrant des précipités de vanadium en noir, (c) histogramme de tailles des précipités de vanadium provenant des répliques carbone [Malard & al 12]	37
Figure 1-24 : Influence de la teneur massique en éléments d'alliage sur l'EDE d'un acier Fe-22Mn-0,6C [Dumay & al 08]	39
Figure 1-25 : Effet de la teneur en aluminium sur les valeurs de E_{corr} et I_{corr} d'un acier Fe-Mn-Al dans une solution Na_2SO_4 1 mol.l ⁻¹ [Zhang & al 99]	40
Figure 1-26 : Protocole de préparation des échantillons pour caractérisation de la taille des grains	41
Figure 1-27 : Images MEB (électrons rétrodiffusés) de la microstructure des 4 nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C	41
Figure 1-28 : Diagrammes de classe de taille de grain pour la nuance <i>REF</i> (a) dans le sens vertical et (b) dans le sens horizontal.....	42
Figure 1-29 : Bandes de ségrégation dans la nuance Fe-22Mn-0,6C laminée à chaud et recuite [Scott & al 06].....	43
Figure 1-30 : Principe de l'essai de traction et définition des propriétés caractéristiques issues de la courbe de traction.....	44
Figure 1-31 : Eprouvette plate pour essai de traction conventionnel, épaisseur 1,2 mm.....	44

Figure 1-32 : Résultats des essais de traction conventionnels sur les nuances (a) <i>REF</i> , (b) <i>CU</i> , (c) <i>AL sans P</i> , (d) <i>AL</i>	45
Figure 2-1 : Préparation des échantillons pour le test voltampérométrique : (a) Procédure de mise en œuvre et (b) photographie de l'échantillon prêt pour l'essai	55
Figure 2-2 : Schéma du type d'éprouvette de traction utilisée, $e = 1\text{mm}$	56
Figure 2-3 : Schéma du type d'éprouvette utilisée pour les analyses Auger	56
Figure 2-4 : Courbe intensité-potentiel de la nuance de référence de l'étude dans une solution NaOH 0,1 M à 80°C	58
Figure 2-5 : Montage expérimental pour le chargement cathodique en deutérium	58
Figure 2-6 : Schéma de la cellule de chargement cathodique.....	59
Figure 2-7 : Montage expérimental pour le chargement potentiostatique en bain de sels fondus	61
Figure 2-8 : Schéma de la cellule de chargement en bain de sels fondus	62
Figure 2-9 : Schéma du dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiocinétique	63
Figure 2-10 : Montage expérimental pour le test de voltampérométrie linéaire.....	64
Figure 2-11 : Gamme de pH de l'étude.....	64
Figure 2-12 : (a) Test d'immersion en cours, (b) Schéma du porte-échantillon utilisé pour les tests d'immersion au potentiel libre	66
Figure 2-13 : Vue d'ensemble de la machine de traction utilisée pour les essais mécaniques.....	68
Figure 2-14 : Mise en place de l'éprouvette de traction pour un essai témoin	69
Figure 2-15 : Montage expérimental pour l'essai de traction sous polarisation cathodique.....	70
Figure 2-16 : Montage expérimental pour l'essai de traction au potentiel libre	70
Figure 2-17 : Collisions élastiques et inélastiques provoquant l'émission d'atomes et d'ions secondaires [Landolt 93].....	72
Figure 2-18 : (a) Schéma de principe de la lampe à décharge de Grimm et (b) détail de l'espace anode-cathode [Laude & Chapon 06]	75
Figure 2-19 : (a) Schéma de principe de l' <i>XPS</i> , (b) Photoionisation d'un atome : effet photoélectrique.....	76
Figure 2-20 : Principe de l'émission Auger	78
Figure 3-1 : Représentation schématique du mécanisme de décharge cathodique d'hydrogène.....	84
Figure 3-2 : Positions interstitielles octaédriques dans (a) une maille cubique à faces centrées et (b) une maille cubique centrée [Landolt 93]	85
Figure 3-3 : Evolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans différents métaux et alliages industriels en fonction de la température [Brass & al 00-1]	86
Figure 3-4 : Schématisation de la diffusion réticulaire de l'hydrogène [Moro 09].....	86

Figure 3-5 : Représentation schématique des sites de piégeage de l'hydrogène dans un alliage métallique [Moro 09].....	87
Figure 3-6 : Représentation schématique des niveaux d'énergie associés à un site du réseau (H_r) et un site de piégeage (H_p) [Brass & al 00-2]	88
Figure 3-7 : Effet isotopique sur la diffusion : (a) Courbe de $\ln(D)$ tracée en fonction de $(1/T) \times 1000$ pour l'hydrogène et le deutérium dans l'acier SAE-1010 [Frank & al 58], (b) Courbes d'Arrhenius de la diffusion de H_2 , D_2 , T_2 dans le cuivre et le nickel [Katz & al 71]	89
Figure 3-8 : (a) Données SIMS brutes des profils de $[Fe]$, $[H]$ et $[D]$ dans la nuance $Fe-18Mn-0,6C$ après deutération de 15 min à $80^\circ C$, (b) Profils de $[H]$ et $[D]$ dans la nuance $Fe-18Mn-0,6C$ non chargée en deutérium	91
Figure 3-9 : Caractérisation de la profondeur du cratère à l'issue de l'analyse SIMS : (a) Profil de profondeur du cratère, (b) image MEB du cratère	91
Figure 3-10 : Profil de concentration du deutérium dans la nuance $Fe-18Mn-0,6C$ après deutération de 15 min à $80^\circ C$	92
Figure 3-11 : Influence de la température de chargement et du vieillissement sur le profil de concentration du deutérium dans la nuance $Fe-18Mn-0,6C$: (a) chargement à $25^\circ C$ pendant 15 min, (b) chargement à $80^\circ C$ pendant 15 min	93
Figure 3-12 : Influence du temps de chargement à $80^\circ C$ sur le profil de concentration du deutérium dans la nuance $Fe-18Mn-0,6C$	94
Figure 3-13 : (a, b) Influence du temps de vieillissement à $25^\circ C$ sur le profil de concentration du deutérium dans la nuance $Fe-18Mn-0,6C$ après un chargement de 15 min à $80^\circ C$	95
Figure 3-14 : Diffusion unidirectionnelle à partir de la surface.....	96
Figure 3-15 : Ajustement du profil de concentration du deutérium dans la nuance $Fe-18Mn-0,6C$ avec la solution de l'équation de diffusion de Fick	98
Figure 3-16 : Modèle de Fischer pour les joints de grain [Philibert 95]	100
Figure 3-17 : Illustration schématique des cinétiques de diffusion de types A, B et C selon la classification de Harrison [Mishin & al 97]	101
Figure 3-18 : Diffusion intergranulaire en régime B [Philibert 85]	101
Figure 3-19 : Effet du paramètre β sur la forme de contours d'égale concentration [Le Claire 63].....	103
Figure 3-20 : (a) Forme schématique du profil de pénétration typique en présence de diffusion aux joints de grain [Mishin & al 97], (b) Profil $\ln(c) = f(z^{6/5})$ utilisé pour caractériser la diffusion aux joints de grain de la nuance $Fe-18Mn-0,6C$	105
Figure 3-21 : Influence de la taille de grain sur le profil de concentration du deutérium (deutération de 15 min à $80^\circ C$)	107

Figure 3-22 : Schématisation du mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le cas de la nuance à petit grain <i>REF sans V-PG</i>	109
Figure 3-23 : Schématisation du mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le cas de la nuance à gros grain <i>REF sans V-GG</i>	110
Figure 3-24 : Influence du vanadium sur le profil de concentration du deutérium (deutération de 15 min à 80°C).....	111
Figure 3-25 : Influence du vanadium sur la désorption du deutérium au cours du vieillissement à l'ambiante : Profils de concentration du deutérium dans les nuances <i>REF</i> et <i>REF sans V</i> après des temps de vieillissement (a) de 27 heures et (b) de 10 jours après chargement.....	112
Figure 3-26 : Influence des éléments d'addition sur le profil de concentration du deutérium (deutération de 15 min à 80°C).....	112
Figure 3-27 : Courbes de polarisation dans NaOH 0,1 M à 80°C des quatre nuances de base de l'étude.....	114
Figure 4-1 : Schématisation des réactions en présence au cours du mécanisme de corrosion (a) en milieu très acide contenant de l'oxygène dissous, (b) en milieu acide contenant de l'oxygène dissous et (c) en milieu neutre contenant de l'oxygène dissous	124
Figure 4-2 : Effet de la teneur en manganèse sur I_{corr} et E_{corr} d'alliages Fe-Mn dans Na ₂ SO ₄ à 1 mol/L et de NaCl à 3,5% [Zhu & Zhang 98]	125
Figure 4-3 : Influence des éléments d'addition sur l'évolution de la perte d'épaisseur de l'acier austénitique Fe-Mn-C en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 5% non désaérée, à 25°C, pH 7.....	126
Figure 4-4 : Courbes intensité-potentiel des nuances <i>REF</i> , <i>CU</i> , <i>AL sans P</i> et <i>AL</i> dans Na ₂ SO ₄ 5% non désaérée à (a) pH 6, (b) pH 4 et (c) pH 1 et dans NaCl 5% non désaérée à (d) pH 6,5, (e) pH 4 et (f) pH 1.....	129
Figure 4-5 : Courbe intensité-potentiel de la nuance <i>REF</i> dans Na ₂ SO ₄ 4% à pH 4.....	131
Figure 4-6 : Profils <i>SDL</i> de concentration caractérisant les couches d'oxyde obtenues après 24 h d'immersion à 25°C dans une solution Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4 pour les nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C (a) <i>REF</i> , (b) <i>CU</i> , (c) <i>AL sans P</i> et (d) <i>AL</i>	135
Figure 4-7 : Profils <i>SDL</i> de concentration caractérisant les couches d'oxyde après 24 h d'immersion à 25°C dans une solution Na ₂ SO ₄ 5% à pH 1 des nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C (a) <i>REF</i> , (b) <i>CU</i> , (c) <i>AL sans P</i> et (d) <i>AL</i>	137
Figure 4-8 : Images MEB des couches d'oxyde formées à la surface des différentes nuances de l'étude après 24 h d'immersion à 25°C dans les solutions Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4 et à pH 1	139

Figure 4-9 : Spectres XPS caractérisant les pic $2p^{3/2}$ et pic Auger (a, b) du cuivre métallique, (c, d) de la poudre de CuO et (e, f) de l'oxyde de cuivre formé sur du cuivre pur oxydé à l'air à 350°C pendant 1 h 30.....	141
Figure 4-10 : Quantification des pourcentages atomiques correspondant au pic $2p^{3/2}$ du cuivre et au pic 1s de l'oxygène en fonction du temps d'érosion dans la couche d'oxyde formée sur du cuivre pur oxydé à l'air à 350°C pendant 1 h 30	142
Figure 4-11 : Spectres XPS de la nuance CU après 24 h d'immersion dans une solution Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4 : (a) pic $2p^{3/2}$ et (b) pic Auger.....	143
Figure 4-12 : Quantification des pourcentages atomiques correspondant aux pics $2p^{3/2}$ du fer (métal et oxyde), du manganèse (métal et oxyde) et du cuivre en fonction du temps d'érosion dans la nuance CU après 24 h d'immersion dans une solution Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4	144
Figure 4-13 : (a) Profils SIMS bruts caractérisant la distribution des différents éléments (¹ H, ² D, ¹³ C, ¹⁶ O, ¹⁸ O, ⁵⁶ Fe) en fonction du temps d'érosion dans le cas de la nuance REF après immersion dans Na ₂ SO ₄ 5% pH 4 deutéré à 25°C pendant 24 h, (b) détermination de l'interface oxyde/métal dans le cas de la nuance REF	146
Figure 4-14 : Caractérisation de la profondeur du cratère à l'issue de l'analyse SIMS grâce à un profilomètre.....	146
Figure 4-15 : (a) Profils SIMS de ¹ H et ¹⁸ O dans le cas de la nuance REF immergée (en bleu) et immergée puis recuite (en rouge) : Détermination du coefficient d'exacerbation de l'hydrogène dans l'oxyde, (b) Profils de concentration de deutérium D_{corr} et ¹⁸ O dans la nuance REF après 24 h d'immersion au potentiel libre dans Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4 deutéré à 25°C.....	148
Figure 4-16 : (a) Influence d'un vieillissement de 48 h à température ambiante sur le profil de D_{corr} dans la nuance REF, les lignes pointillées représentent les interfaces oxyde/métal, (b) Profils de diffusion de deutérium D_{corr} après immersions séquencées au potentiel libre dans Na ₂ SO ₄ 5% pH 4 non deutéré pendant 24 h puis dans Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4 deutéré pendant 4 h (en rouge) et après 24 h d'immersion simple au potentiel libre dans Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4 deutéré (en bleu) à 25°C.....	149
Figure 4-17 : Influence des éléments d'addition sur le profil de deutérium D_{corr} dans l'acier austénitique Fe-Mn-C après 24 h d'immersion dans Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4 deutéré à 25°C : (a) profil général et (b) zoom sur le profil dans la matrice, les traits verticaux représentent les interfaces oxyde/métal pour chaque nuance	150
Figure 4-18 : Aspect de la couche d'oxyde après immersion dans NaCl 5% à pH 7 pendant 30 jours et après desquamation	153
Figure 4-19 : Influence de la présence de phosphore sur la cinétique de corrosion	157

Figure 4-20 : Influence des éléments d'addition sur le profil de l'oxygène après 24 h d'immersion à 25°C dans une solution Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4	158
Figure 4-21 : Influence des éléments d'addition sur le profil de l'oxygène après 24 h d'immersion à 25°C dans une solution Na ₂ SO ₄ 5% à pH1	159
Figure 5-1 : <i>Fisheyes</i> sur la surface de rupture d'une éprouvette de traction [Woodtli & Kieselbach 00]	166
Figure 5-2 : Cloquage à la surface d'un acier galvanisé [Woodtli & Kieselbach 00]	167
Figure 5-3 : Courbes contrainte-déformation des éprouvettes non chargées et préchargées en hydrogène des aciers (a) TWIP 980 et (b) M220 [Ronevich & al 08]	168
Figure 5-4 : Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes d'acier austénitique Fe-Mn-C TWIP non chargées et chargées in situ [Koyama & al 12]	169
Figure 5-5 : Courbes contrainte-déformation obtenues par tests de traction sur les aciers Cr18-Ni12-Mn17 et Cr18-Ni18-Mn10-Mo2 chargés et non chargés en hydrogène [Graviljuk & al 03]	170
Figure 5-6 : Schématisation du mécanisme de décohésion induite par l'hydrogène. $E_{\text{cohésion}}$ et $E_{\text{cohésion}}^{\text{H}}$ correspondent aux énergies de cohésion du matériau en absence et en présence d'hydrogène, r est la distance interatomique [Moro 09]	172
Figure 5-7 : Superposition d'une image d'empilement de dislocations contre un joint de grain (en noir) et d'une image prise du même empilement après introduction de 95 Torr d'hydrogène gaz dans l'environnement (en blanc) [Ferreira & al 98].....	173
Figure 5-8 : Schématisation du mécanisme HELP : déformation (a) sans et (b) avec hydrogène [Moro 09].....	173
Figure 5-9 : Schématisation du mécanisme AIDE : (a) rupture par déformation plastique et (b) rupture assistée par l'hydrogène selon le modèle AIDE [Moro 09]	174
Figure 5-10 : Corrélation entre (a) la désorption de tritium et (b) la courbe de traction en fonction du temps au cours d'un essai de traction d'un échantillon tritié d'alliage de nickel monocristallin à $v = 1,5 \cdot 10^{-4}$ mm/s, 20°C [Chêne & Brass 99].....	175
Figure 5-11 : Courbes de traction (a) conventionnelle et (b) rationnelle de la nuance REF à $\dot{\epsilon} = 10^{-4}$ s ⁻¹	179
Figure 5-12 : Influence de la vitesse de déformation sur la consolidation dans le cas de la nuance REF : courbes de traction (a) conventionnelles et (b) détail des instabilités plastiques, et (c) rationnelles et (d) détail des instabilités plastiques, à $\dot{\epsilon} = 10^{-4}$ s ⁻¹ et $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4}$ s ⁻¹	180
Figure 5-13 : Faciès de rupture entièrement ductile d'une éprouvette de traction de la nuance REF après un essai de traction témoin à l'air à 25°C à $\dot{\epsilon} = 10^{-4}$ s ⁻¹ : (a) vue générale, (b) zone centrale	181

Figure 5-14 : Influence de la taille de grain sur (a) la courbe de traction conventionnelle et (b) la courbe de traction rationnelle dans le cas des nuances *REF sans V* à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, (c) variation de la limite d'élasticité en fonction de la taille de grain pour la nuance Fe-22Mn-0,6C [Scott & al II] 183

Figure 5-15 : Influence des précipités de vanadium sur (a) la courbe de traction conventionnelle et (b) la courbe de traction rationnelle dans le cas des nuances *REF* à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 184

Figure 5-16 : Influence des éléments d'addition sur (a) la courbe de traction conventionnelle et (b) la courbe de traction rationnelle des aciers austénitiques Fe-Mn-C à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 185

Figure 5-17 : Caractérisation de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de la nuance *REF* via les courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles : essais de traction témoins à l'air à 25°C (en bleu) et sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (en rouge) à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 188

Figure 5-18 : Faciès de rupture d'une éprouvette de traction de la nuance *REF* après un essai sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone de rupture fragile intergranulaire, (c) zone de rupture ductile à grosses cupules, (d) zone de rupture ductile à petites cupules..... 189

Figure 5-19 : Influence du milieu sur la sensibilité à la FPH de la nuance *REF* via les courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles : essais de traction témoins à l'air à 25°C (en bleu), sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (en rouge) et au potentiel libre dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 à 25°C (en vert) à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 190

Figure 5-20 : Faciès de rupture d'une éprouvette de traction de la nuance *REF* après un essai au potentiel libre dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 à 25°C à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone de rupture fragile, (c) zone de rupture ductile à grosses cupules, (d) zone de rupture ductile à petites cupules 192

Figure 5-21 : Influence de la vitesse de déformation sur la sensibilité à la FPH de la nuance *REF* étudiée via les courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles : essais de traction témoins à l'air à 25°C (traits discontinus) et sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (traits continus) 193

Figure 5-22 : Influence de la taille de grain sur la sensibilité à la FPH de la nuance *REF sans V* via les courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles : essais de traction témoins à l'air à 25°C (traits discontinus) et sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (traits continus) à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 194

Figure 5-23 : Influence de la taille de grain sur le faciès de rupture de la nuance *REF sans V* après un essai de traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Faciès de la nuance *REF sans V-PG* : (a) vue générale, b) zone de rupture fragile intergranulaire

et faciès de la nuance *REF sans V-GG* : (c) vue générale, (d) zone de rupture fragile intergranulaire 196

Figure 5-24 : Influence des éléments d'addition sur la sensibilité à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C via des essais de traction témoins à l'air à 25°C (traits discontinus) et des essais de traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (traits continus) à $\epsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles 197

Figure 5-25 : Influence des éléments d'addition sur la sensibilité à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C via des essais de traction témoins à l'air à 25°C (traits discontinus) et des essais de traction au potentiel libre dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 à 25°C (traits continus) à $\epsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles 198

Figure 5-26 : Faciès de rupture d'une éprouvette de traction de la nuance *AL* après un essai sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² à $\epsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone de rupture fragile, (c) zone de rupture ductile à grosses cupules, (d) zone de rupture ductile à petites cupules 200

Figure 5-27 : Faciès de rupture d'une éprouvette de traction de la nuance *AL sans P* après un essai sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² à $\epsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone de rupture fragile, (c) zone de rupture ductile à grosses cupules, (d) zone de rupture ductile à petites cupules 201

Figure 5-28 : Faciès de rupture des éprouvettes de traction après un essai au potentiel libre dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 à 25°C à $\epsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) *AL sans P*, (b) *AL* 201

Figure 5-29 : Faciès de rupture d'une éprouvette de traction de la nuance *CU* après un essai sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² à $\epsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone de rupture fragile, (c) zone de rupture ductile à grosses cupules, (d) zone de rupture ductile à petites cupules 202

Figure 5-30 : Faciès de rupture de l'éprouvette de traction de la nuance *CU* après un essai de traction au potentiel libre dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 à 25°C à $\epsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 203

Figure 5-31 : Influence du phosphore sur la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C via des essais de traction témoins à l'air à 25°C (traits discontinus) et des essais de traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (traits continus) à $\epsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles 203

Figure 5-32 : Influence des conditions de chargement cathodique et de la température sur la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C : (a) Courbe conventionnelle d'un essai de traction sur une éprouvette de la nuance *REF* préchargée dans NaOH 0,1 M à 25°C pendant 1 h (vert) comparée à un essai de traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C (rouge) et à un essai de

traction témoin à l'air à 25°C (bleu) à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (b) Courbes conventionnelles des essais de traction à l'air à 25°C sur éprouvette témoin (courbe discontinue bleu) et sur éprouvette préchargée en sels fondus (courbe discontinue rouge) et des essais de traction dans l'azote liquide à -196°C sur éprouvette témoin (courbe continue bleu) et sur éprouvette préchargée en bain de sels fondus (courbe continue rouge) à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	208
Figure 5-33 : Faciès de rupture de l'éprouvette de traction de la nuance <i>REF</i> préchargée en bain de sels fondus après essai de traction à l'air à 25°C à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone fragile intergranulaire	208
Figure 5-34 : Comparaison des faciès de rupture des éprouvettes rompues à -196°C ($\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) : (a, b) éprouvette témoin et (c, d) éprouvette préhydrogénée 6 h à 150°C	209
Figure 5-35 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la rupture intergranulaire induit par l'hydrogène au cours de la déformation des aciers austénitiques Fe-Mn-C.....	210
Figure 5-36 : Résultats des essais de cisaillement simple sur la nuance <i>REF</i>	213
Figure 5-37 : (a) Faciès de rupture de l'éprouvette <i>Auger</i> de la nuance <i>REF sans V-GG</i> préchargée et (b) détail de la zone de rupture intergranulaire analysée par <i>Auger</i>	215
Figure 5-38 : Spectre <i>Auger</i> caractérisant la surface de la nuance <i>REF sans V-GG</i>	216
Figure 5-39 : Caractérisation du grain 6 de la nuance <i>REF sans V-GG</i> : (a) Spectre <i>Auger</i> , (b) grossissement de la zone du spectre <i>Auger</i> où le pic du phosphore apparaît, (c) Spectre dérivé permettant d'évaluer la hauteur pic à pic	217
Figure 5-40 : Caractérisation du grain 6 de la nuance <i>REF sans V-PG</i> : (a) Spectre <i>Auger</i> , (b) grossissement de la zone du spectre <i>Auger</i> où le pic du phosphore apparaît, (c) Spectre dérivé permettant d'évaluer la hauteur pic à pic	218
Figure 6-1 : Courbes de traction témoin, sous polarisation cathodique et au potentiel libre de la nuance <i>REF</i>	227
Figure 6-2 : Mise en évidence de l'effet synergique aluminium / cuivre sur la sensibilité à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C via des essais de traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm ² à $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles	232

INTRODUCTION

Actuellement, l'enjeu de l'industrie automobile est de concevoir des véhicules qui respectent l'environnement et garantissent un niveau élevé de sécurité des passagers. Ces deux critères étant régis par des normes de plus en plus exigeantes, les constructeurs sont face à un défi pour lequel des recherches sont engagées dans différentes directions. Un des leviers permettant de réduire la consommation des véhicules et leurs émissions de CO₂ est la réduction du poids du véhicule. Dans ce cadre, la conception et l'utilisation de nouvelles gammes de matériaux, à la fois résistants et économiques, sont devenues des priorités. De par leurs propriétés mécaniques, leur faible coût de production et leur capacité à être recyclé, les aciers restent encore aujourd'hui le meilleur choix pour la réalisation d'une caisse d'automobile.

Il y a maintenant une décennie, un consortium composé de 35 compagnies sidérurgiques a entrepris un programme afin de concevoir, fabriquer et tester une caisse d'automobile en acier ultralégère. Le produit obtenu à l'issue de ce projet, nommé *ULSAB (UltraLight Steel Auto Body)*, s'est avéré être léger, structurellement solide, sûr, réalisable et abordable. Un des principaux acteurs de ce succès était un groupe de nouveaux types d'aciers appelés **aciers à Haute Résistance Avancés (AHSS)**. Cette famille d'aciers à microstructures uniques caractérisait la réponse de l'industrie sidérurgique à la demande de matériaux améliorés produits selon des méthodes de production éprouvées. La raison principale à l'utilisation de ces aciers à Haute Résistance Avancés est leur performance accrue concernant le comportement au « crash ». Cette propriété permet de diminuer l'épaisseur des pièces en utilisant ces types d'aciers. De plus, ces aciers AHSS répondent au besoin de l'industrie automobile de disposer d'aciers avec une résistance plus élevée et une formabilité accrue.

Dans ce contexte, les aciers *TWIP (TWinning Induced Plasticity)* sont un candidat sérieux pour la réalisation de certaines parties de la caisse, en particulier les pièces de structure et de sécurité, telles que les pare-chocs ou les longerons... En effet, ces aciers austénitiques Fe-Mn-C, qui font partie de la famille des aciers à Très Haute Résistance, sont développés dans le but d'obtenir une résistance mécanique élevée ($R_m > 1000$ MPa) tout en conservant une ductilité considérable (Allongement $> 50\%$) [Allain 04, Cornette & al 05, Scott & al 06, Bouaziz & al 08, De Cooman & al 08, Collet 09]. De ce fait, ils disposent d'une excellente formabilité tout en conservant une excellente capacité à absorber l'énergie en cas de choc. Ces aciers sont donc particulièrement avantageux pour la réalisation des pièces de sécurité et de structure d'une automobile.

Cependant, du fait de leurs caractéristiques mécaniques leur permettant d'atteindre des niveaux de contrainte et de déformation très élevés, et de la prise d'hydrogène associée aux processus de corrosion, ces aciers présentent, comme la plupart des aciers à Très Haute Résistance, une sensibilité à différentes formes d'endommagement par l'hydrogène, notamment la corrosion sous contrainte [Mittal & al 94, So & al 09, Lovicu & al 10, Ronevich & al 10].

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est double :

- mettre en œuvre des techniques expérimentales originales pour caractériser l'influence des éléments d'addition et de l'état microstructural des aciers austénitiques Fe-Mn-C *TWIP* sur leur sensibilité aux phénomènes de fragilisation par l'hydrogène en présence d'environnements corrosifs représentatifs ;
- et, sur la base de cette compréhension, pouvoir proposer des recommandations quant à la métallurgie de ces aciers.

Pour cela, différentes nuances ont été élaborées. Le matériau de référence de cette étude est un acier de structure austénitique de composition fer-manganèse-carbone, avec présence d'éléments mineurs, tels que le silicium, le phosphore, l'azote et le vanadium. Trois nuances ont également été élaborées afin d'étudier l'influence d'éléments d'addition, tels que le cuivre, l'aluminium et le phosphore sur les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène de ces alliages. Enfin, sur la base de la nuance de référence, deux autres nuances sans vanadium ont été réalisées : une nuance à petit grain et une nuance à gros grain ; dans le but d'étudier en particulier l'influence de la taille des grains sur la diffusion de l'hydrogène dans ces alliages ainsi que sur la résistance à la fragilisation par l'hydrogène.

Ce travail est né sous l'impulsion d'ArcelorMittal Research et a été réalisé dans le cadre d'un projet de collaboration avec le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et l'Université d'Evry Val d'Essonne. L'étude a été conduite dans les laboratoires du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Saclay et d'ArcelorMittal Research de Maizières-Lès-Metz.

Cette étude, composée de six parties distinctes, a pour but d'apporter des éléments de réponse quant à la compréhension des mécanismes de corrosion sous contrainte des aciers austénitiques Fe-Mn-C, et notamment de l'influence de l'hydrogène et de l'effet des éléments d'addition sur ces mécanismes.

I. Matériaux :

Ce chapitre détaille les propriétés métallurgiques et les mécanismes de déformation des aciers *TWIP*. Il présente également les nuances de l'étude et en particulier leur mode d'élaboration, leurs compositions chimiques et leurs propriétés mécaniques et microstructurales.

II. Techniques expérimentales :

Cette partie présente les différents types d'essais réalisés et la préparation des échantillons associés, ainsi que les moyens d'analyse utilisés permettant de caractériser les différents aspects étudiés au cours de ce travail.

III. Diffusion de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude des mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans ces aciers. Nous avons notamment utilisé la technique du traçage isotopique de l'hydrogène à l'aide du deutérium par analyse *SIMS*. Cette méthode nous a permis de caractériser le profil de diffusion de l'hydrogène dans ces alliages austénitiques et de mettre en évidence l'influence de la microstructure et de la composition chimique sur les mécanismes de diffusion de l'hydrogène.

IV. Phénomènes de corrosion en milieu aqueux des aciers austénitiques Fe-Mn-C :

La corrosion sous contrainte étant étroitement liée aux phénomènes de corrosion généralisée, il nous a paru indispensable d'étudier cet aspect afin d'appréhender notamment l'influence des éléments d'addition sur celle-ci et l'absorption d'hydrogène associée. Dans ce but, nous avons réalisé des tests électrochimiques ainsi que des essais d'immersion au potentiel libre suivis d'analyses de surface par *SDL*, *XPS* et *SIMS*.

V. Fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C :

Nous étudions ici les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C par le biais d'essais de traction dans différents milieux. Nous nous attacherons alors à mettre en évidence l'influence de la microstructure et de la composition chimique sur la résistance à la fragilisation par l'hydrogène et les mécanismes associés.

VI. Discussion générale :

Dans cette partie, nous établissons un bilan des résultats obtenus en faisant le lien entre les différents aspects étudiés et nous proposons quelques hypothèses concernant la compréhension du rôle des éléments d'addition sur la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C.

1. MATERIAUX

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter les matériaux de l'étude. Dans un premier temps, une étude bibliographique permettra d'introduire les caractéristiques métallurgiques de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C ainsi que leurs mécanismes de déformation particulièrement intéressants. Nous verrons alors que les très bonnes propriétés mécaniques qui en découlent induisent une sensibilité de ces aciers aux phénomènes de *fragilisation par l'hydrogène*. Les nuances propres à l'étude seront finalement présentées ainsi que leur mode d'élaboration, leurs compositions chimiques et leurs propriétés mécaniques et microstructurales. Nous détaillerons l'influence des différents éléments d'addition permettant d'améliorer la résistance de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C aux problèmes de corrosion sous contrainte.

1.1. Caractéristiques métallurgiques des aciers austénitiques Fe-Mn-C

1.1.1. Présentation générale des aciers austénitiques Fe-Mn-C

Historiquement, les aciers à fort taux de manganèse et leurs excellentes propriétés mécaniques ont été découverts par Sir Robert Hadfield en 1888 [*Hadfield 1888*]. Ils sont très résistants et ductiles mais leur forte teneur en carbone nuit à leur soudabilité, propriété essentielle dans l'industrie automobile. L'ajout d'une forte teneur en manganèse associé à une diminution de la proportion de carbone permet d'obtenir une structure entièrement austénitique à température ambiante tout en améliorant la soudabilité de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C [*Allain 04*]. Par la suite, l'intérêt pour ces alliages contenant plus de manganèse et moins de carbone que les aciers Hadfield a réellement grandi dans les années 1970 [*Bouaziz & al 11*]. Notamment, les travaux de L. Rémy ont alors permis de faire évoluer ce concept d'aciers austénitiques Fe-Mn-C. Depuis maintenant un peu plus d'une décennie, cette famille d'aciers fait l'objet de recherches de plus en plus nombreuses (cf. fig. 1-1). En particulier, les travaux de thèse de S. Allain [*Allain 04*] et de L. Bracke [*Bracke 07*] ainsi que les publications de Schumann [*Schumann 72*], Grässel [*Grässel & al 00*], Vercammen [*Vercammen & al 04*] et Frommeyer [*Frommeyer & al 03*] font office de documents de référence dans le domaine. Publiée plus récemment, la revue de Bouaziz est particulièrement complète sur le sujet [*Bouaziz & al 11*].

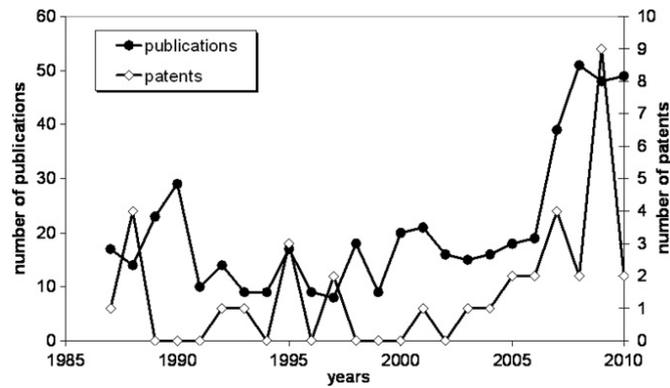


Figure 1-1 : Evolution du nombre de publications et brevets concernant les aciers austénitiques Fe-Mn-C pour des applications de structures [Bouaziz & al 11]

Ces aciers austénitiques Fe-Mn-C sont particulièrement intéressants pour la fabrication de pièces de structures d'une automobile grâce à la combinaison d'une résistance mécanique et d'une capacité d'allongement élevées, mise en évidence sur la figure 1-2.

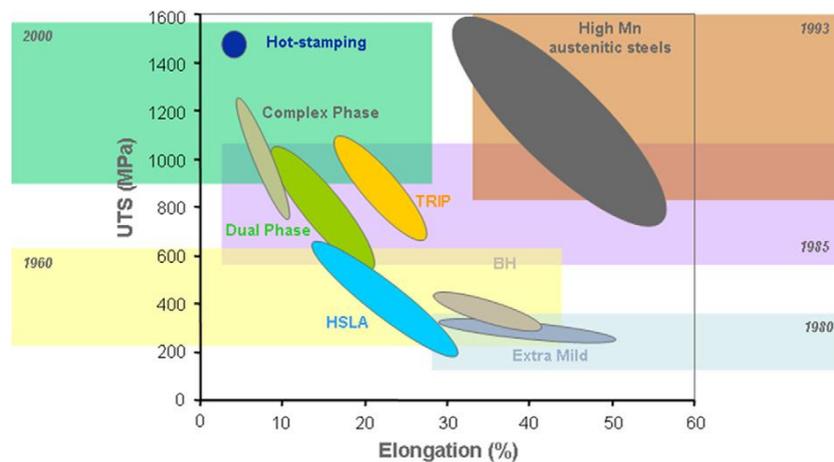


Figure 1-2 : Représentation des valeurs de résistance mécanique en traction en fonction de l'allongement à rupture d'aciers pour des applications automobiles (les années indiquées correspondent au début des développements réels par les sidérurgistes) [Bouaziz & al 11]

En général, l'augmentation de la résistance mécanique, pour une métallurgie d'acier donnée, est obtenue au détriment de la ductilité. Les aciers austénitiques Fe-Mn-C à très haute résistance à effet *TWIP* (*T*Wining *I*nduced *P*lasticity) ont été développés dans le but d'obtenir une résistance mécanique élevée tout en conservant une ductilité considérable. Ces aciers fortement alliés en manganèse (%Mn massique >10) combinent une résistance mécanique supérieure à 1000 MPa et un taux d'élongation total supérieur à 50% (cf. fig. 1-2) [Bouaziz & al 11, Cornette & al 05]. Les très bonnes propriétés mécaniques des aciers *TWIP* proviennent de deux caractéristiques principales :

- ils présentent une structure entièrement austénitique, stable dans une gamme de températures de -100°C à $+300^{\circ}\text{C}$ [Scott & al 06],
- leur coefficient d'érouissage est élevé ($n > 0,4$) grâce à un fort taux de maclage mécanique [Bouaziz & al 08].

1.1.2. Les alliages Fe-Mn-C : transformations de phase à l'état solide

Dans le cas d'un alliage binaire fer-manganèse, le diagramme présenté sur la figure 1-3 caractérise les phases stables en présence, en fonction de la composition et de la température [Kubaschewski 82]. On constate alors dans ces conditions que la structure de l'alliage binaire sera austénitique à température ambiante si la teneur massique en manganèse est comprise entre 28% et 53%.

Lors de l'ajout d'une faible quantité de carbone dans l'alliage, ce diagramme des phases stables est peu modifié [Raynor & Rivlin 88]. Cependant, pour une teneur en carbone plus élevée, sa faible solubilité en insertion peut provoquer la précipitation de carbures. Néanmoins, il est possible d'obtenir un alliage monophasé austénitique à température ambiante à partir d'une teneur en manganèse de 20% et une teneur en carbone inférieure à 1% [Allain 04].

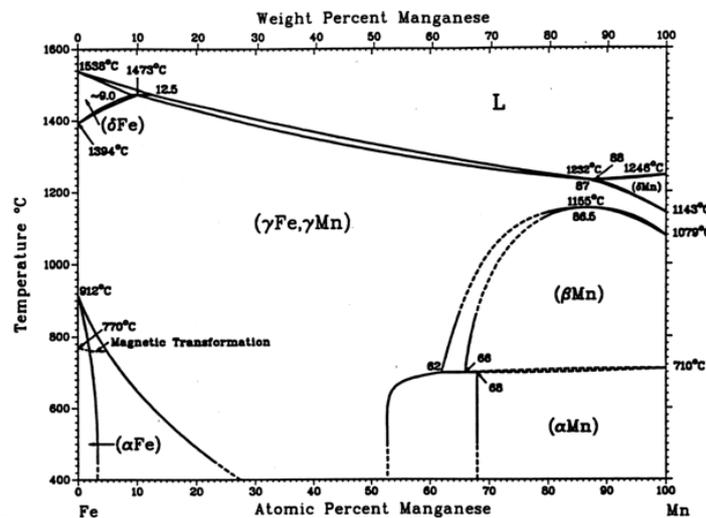


Figure 1-3 : Diagramme de phase de l'alliage binaire Fe-Mn [Kubaschewski 82]

Les alliages binaires Fe-Mn sont également sujets à des transformations martensitiques. Ces phases métastables apparaissent lors d'un refroidissement rapide de l'austénite au-dessous d'une température critique que l'on appelle habituellement "martensite start", M_s . Deux phases de type martensitique sont alors susceptibles d'apparaître :

- la martensite α' de structure tétragonale centrée (quasiment cubique centrée, CC),
- la martensitique ε de structure hexagonale compacte (HC).

De la même façon, si l'alliage initial est sous forme martensitique, la température au-dessus de laquelle commence la transformation austénitique est appelée "austenite start", A_s . Ces températures de transformation sont fortement dépendantes de la composition de l'alliage [Allain 04].

Dans le cadre de notre étude, afin d'éviter ces transformations martensitiques lors du processus d'élaboration, les compositions intéressantes se situent dans les hautes teneurs en manganèse (zone encadrée sur la figure 1-4). Ces résultats montrent en particulier les propriétés gammagènes du

manganèse vis-à-vis de la transformation $\gamma \rightarrow \varepsilon$ (température E_s), mais aussi de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$ (température M_s).

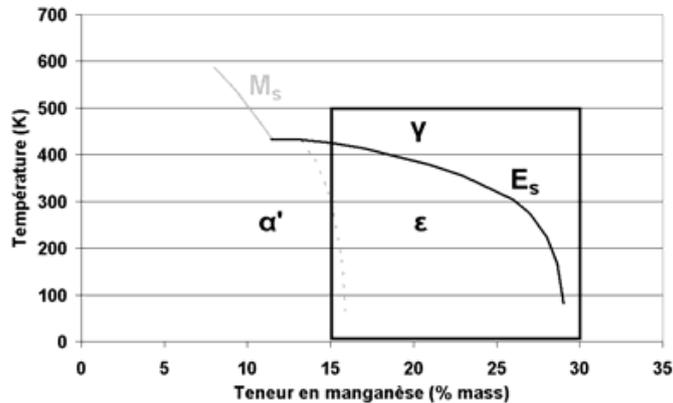


Figure 1-4 : Evolution des températures de transformation E_s et M_s en fonction de la teneur massique en manganèse [Rémy 75, Allain 04]

Dans le cas des alliages ternaires Fe-Mn-C, l'ajout de carbone a également une influence sur les températures de transformation martensitique. De la même manière qu'avec le manganèse, la température E_s diminue avec la teneur en carbone. Cela démontre que le carbone en insertion est un élément gammagène vis-à-vis de la transformation $\gamma \rightarrow \varepsilon$. La figure 1-5 représente le diagramme expérimental proposé par Schumann pour l'alliage Fe-Mn-C et permettant d'identifier les domaines d'apparition des deux types de martensite à température ambiante après trempe en fonction des teneurs massiques en manganèse et en carbone. En particulier, ce diagramme permet d'identifier le domaine (en grisé) dans lequel une structure totalement austénitique sans carbure sera obtenue après recuit et trempe [Allain 04]. En plus de son effet stabilisant vis-à-vis de l'austénite, l'ajout de carbone permet aussi d'améliorer la résistance mécanique de l'alliage grâce à un effet de durcissement par solution solide [Cornette & al 05].

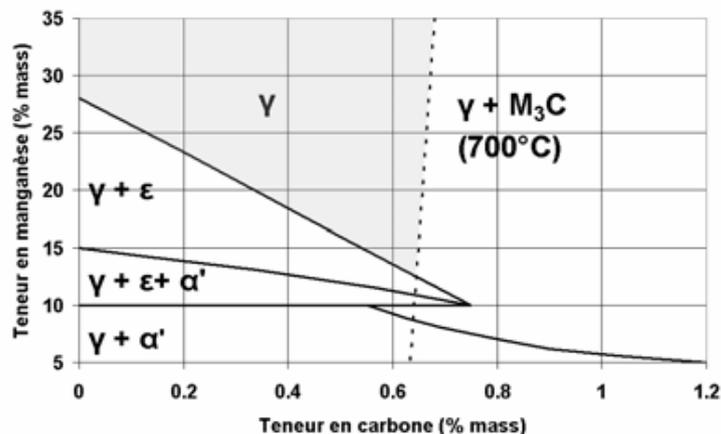


Figure 1-5 : Phases en présence après trempe à température ambiante en fonction de la composition massique en carbone et en manganèse [Schumann 72, Allain 04] ; le domaine de composition recherché est grisé

Ces diagrammes de phase montrent qu'il est possible d'obtenir un acier Fe-Mn-C purement austénitique à température ambiante après trempe. Afin d'obtenir un alliage sans précipitation de

carbures ni produit de transformations martensitiques, il devra forcément contenir une forte teneur en manganèse et une teneur limitée en carbone. Depuis plus d'une décennie, ArcelorMittal a essentiellement axé ses recherches sur l'alliage dont la composition de base est Fe-22Mn-0,6C, plus connu sous le nom *X-IP 1000*. L'objectif de ce travail est d'approfondir l'étude d'une nuance dont la composition de référence est Fe-18Mn-0,6C. Dans leur étude sur les aciers austénitiques Fe-Mn-C, Ono et al ont mesuré l'évolution du paramètre de maille de l'austénite en fonction des teneurs en carbone et manganèse. Pour la composition de notre étude, ce paramètre de maille est $a = 0,361$ nm [Ono & al 98].

1.2. Mécanismes de déformation des aciers austénitiques Fe-Mn-C

Les mécanismes de déformation des aciers austénitiques Fe-Mn-C sont au centre de nombreuses recherches depuis plusieurs années. Il semble difficile de parler des aciers austénitiques Fe-Mn-C sans présenter ces mécanismes de déformation si particuliers qui les caractérisent. Du fait de leur complexité, nous présenterons ici les principes élémentaires permettant de comprendre ces mécanismes dans le cas des aciers *TWIP*. Dans ce but, nous nous sommes particulièrement basé sur le travail de thèse de S. Allain. Le lecteur souhaitant des informations plus détaillées sur le sujet pourra alors s'y référer [Allain 04].

Dans les matériaux métalliques tels que les aciers austénitiques Fe-Mn-C qui ont une structure cubique face centrée (CFC), les mécanismes de déformation sont liés au mouvement des dislocations. La déformation plastique s'effectue donc en général par glissement suivant des plans compacts, grâce au déplacement de ces dislocations [Philibert & al 98]. Cependant, d'autres mécanismes entrent en compétition avec le glissement des dislocations dans ces matrices austénitiques [Allain 04] :

- le maillage mécanique,
- la transformation martensitique ε athermique,
- la transformation martensitique α' athermique.

Les deux dernières transformations sont induites par la déformation et influent sur le comportement plastique de l'alliage. Elles sont habituellement associées à l'appellation *TRIP* qui signifie "*Transformation Induced Plasticity*" [Allain 04]. L'apparition de ces types de transformation dépend principalement de la composition chimique de l'alliage (essentiellement les taux de manganèse et de carbone). Comme cela a été décrit dans la partie précédente, tout est mis en œuvre dans l'élaboration de ces alliages afin d'éviter la formation de martensite ε ou α' [Scott & al 06]. Etant donné que ces deux types de transformation sont très peu présentes voire inexistantes au cours

de la déformation des aciers austénitiques de notre étude, nous ne rentrerons pas dans le détail concernant ces transformations martensitiques. En revanche, le maillage mécanique désigné par le terme *TWIP*, signifiant "*Twinning Induced Plasticity*", est un des mécanismes de déformation prépondérants dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C de l'étude [Grässel & al 00].

Schumann a identifié les domaines d'activation des différents mécanismes à température ambiante en fonction des teneurs en manganèse et en carbone. Les résultats de son étude sont présentés sur la figure 1-6. Le domaine d'activation du maillage mécanique n'apparaît pas clairement dans les travaux originaux de Schumann car le produit de transformation est identique à la phase austénitique mais se situe au niveau de la frontière $\gamma/\gamma+\epsilon$. Le domaine de maillage mécanique assure la transition entre le glissement simple dans la matrice austénitique et la transformation martensitique ϵ [Allain 04].

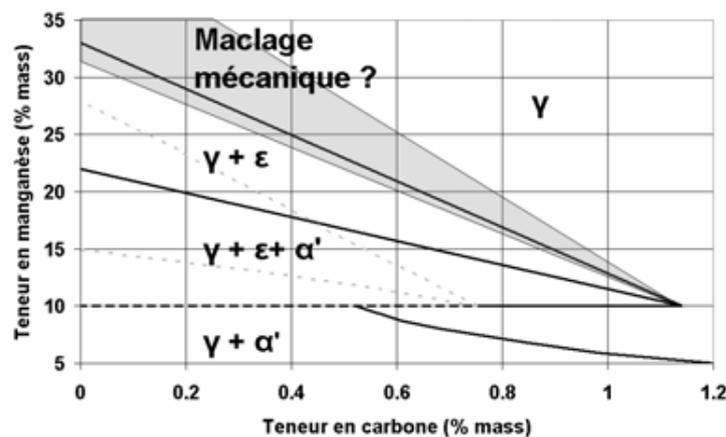


Figure 1-6 : Phases présentes après trempe puis déformation à température ambiante en fonction de la composition massique en carbone et en manganèse [Schumann 72] : Avant trempe, l'alliage est dans l'état austénitique à une température supérieure à 950°C ; les pointillés correspondent aux frontières des domaines de transformation thermique [Allain 04]

La suite de ce chapitre est consacrée à la description de ce mécanisme de déformation qu'est le maillage. Il existe en particulier un paramètre permettant de comprendre l'apparition et la transition entre ces mécanismes : l'Energie de Défaut d'Empilement.

1.2.1. Dissociation des dislocations et Energie de Défaut d'Empilement

Les dislocations parfaites dans une structure cubique face centrée (CFC) ont un vecteur de Burgers de type $a/2\langle 110 \rangle$ où a est le paramètre de la maille de l'austénite et glissent dans les plans denses de type $\{111\}$. Afin de minimiser leur énergie de ligne, correspondant à l'énergie élastique emmagasinée dans le cristal lors de l'introduction d'une dislocation, ces dislocations parfaites sont susceptibles de se dissocier en deux dislocations partielles de Shockley, de vecteur de Burgers plus faible. Cependant, le vecteur de Burgers des dislocations partielles n'étant pas un vecteur du réseau

CFC, le passage de l'une d'entre elles ne reconstitue pas le cristal parfait mais laisse un défaut plan, appelé **défaut d'empilement** (cf. fig. 1-7). Le passage de la seconde « guérit » ce défaut, de telle sorte que la dissociation crée un ruban de défaut entre les partielles. La création de ce défaut est énergétiquement défavorable et provoque donc une force de rappel sur les dislocations partielles. Cette force intégrée par unité de longueur de dislocation permet de définir une énergie par unité de surface de défaut appelée **Energie de Défaut d'Empilement (EDE)** et dont la valeur Γ est constante [Allain 04].

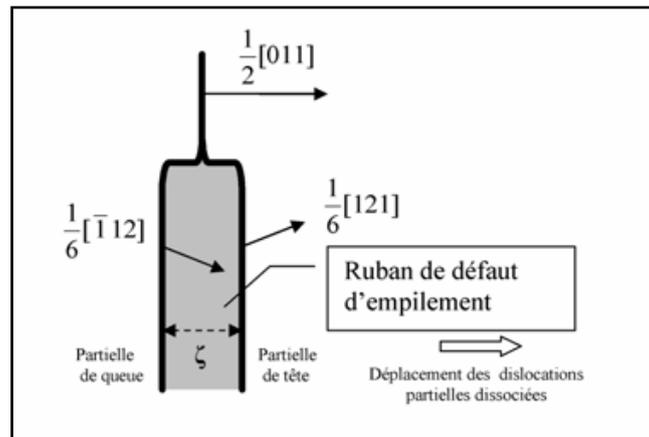


Figure 1-7 : Représentation schématique de la dissociation d'une dislocation parfaite de type coin en deux dislocations partielles bordant un défaut d'empilement, avec ζ la distance de dissociation [Allain 04]

La nature d'un défaut d'empilement dépend du nombre de plans atomiques translattés durant le passage d'une des dislocations partielles. Il y a deux types de défaut d'empilement possibles (cf. fig. 1-8) :

- le défaut dit intrinsèque ne déplace qu'un seul plan atomique,
- le défaut dit extrinsèque déplace deux plans atomiques.

Dans un réseau CFC, la structure peut être assimilée à un empilement compact de trois types de plans denses, A, B et C. Avant déformation, l'empilement correspond à l'enchaînement ABCABC... Les modifications de cet empilement provoquées par des défauts intrinsèque et extrinsèque sont présentées respectivement figures 1-8a et 1-8b [Allain 04].

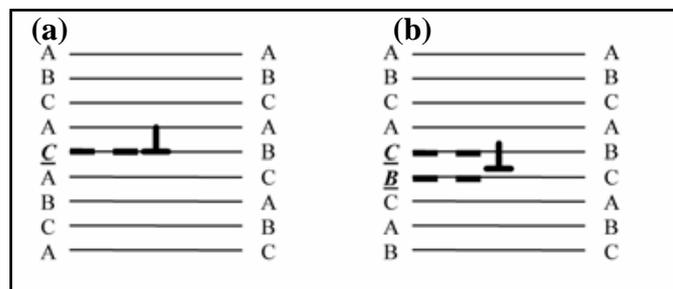


Figure 1-8 : Représentation schématique du réarrangement des plans compacts après le passage de dislocations partielles traînant une faute (a) intrinsèque et (b) extrinsèque [Allain 04]

Dans le cas de structures CFC, telles que les aciers austénitiques Fe-Mn-C, le type de glissement dépend fortement de l'EDE. L'augmentation de l'EDE favorise alors le glissement dévié. En revanche, lorsque l'EDE diminue, la distance de dissociation des dislocations augmente et cela implique la désactivation du glissement dévié. Le glissement planaire va être favorisé et va entraîner un empilement des dislocations. Dans les aciers *TWIP*, une diminution de la teneur en manganèse et en carbone va induire une diminution de l'EDE. Ces aciers austénitiques Fe-Mn-C possèdent alors une faible EDE [Scott et al 06]. La transformation martensitique ε se produit lorsque l'EDE est inférieure à 18 mJ.m^{-2} . Cependant, pour une EDE comprise entre 12 et 35 mJ.m^{-2} , le maclage sera fortement favorisé [Collet 09]. Dans ces aciers, le glissement est donc essentiellement planaire et du maclage apparaît au cours de la déformation plastique.

1.2.2. L'écroutissage des aciers austénitiques Fe-Mn-C

1.2.2.1. Activation des systèmes de glissement

Lorsqu'un métal monocristallin est soumis à une sollicitation mécanique quelconque, la déformation plastique est déclenchée quand la contrainte de cisaillement sur un des systèmes de glissement dépasse une contrainte critique. En traction uniaxiale, par exemple, la contrainte de cisaillement appliquée sur un système de glissement est donnée par la relation 1.1 [Thomas & Schmitt 02] :

$$\tau = \sigma \cdot \cos \varphi \cdot \cos \lambda \quad (1.1)$$

Avec σ contrainte rationnelle de traction, φ angle entre la normale du plan de glissement et l'axe de traction, λ angle entre la direction de glissement et l'axe de traction.

Le facteur de Schmid correspond au produit ($\cos \varphi \cdot \cos \lambda$) et est noté m . Il a une valeur maximale de 0,5 lorsque φ et λ sont tous les deux égaux à 45° et tend vers zéro lorsque φ ou λ tend vers 90° . Ainsi la contrainte de cisaillement sur les différents systèmes de glissement dans le cristal dépend de l'orientation des axes cristallographiques du cristal par rapport à l'axe de traction. En particulier, cette loi, appelée loi de Schmid et Boas, définit que, pour une orientation donnée, le système de glissement activé est celui qui possède le facteur de Schmid le plus élevé. Le glissement commence dès que τ , la contrainte de cisaillement projetée, atteint une valeur critique τ_c [Thomas & Schmitt 02].

Dans le cas d'une sollicitation en traction uniaxiale, les mécanismes de déformation des alliages CFC à faible énergie de défaut d'empilement peuvent être décrits comme la succession de trois étapes [Collet 09] :

- le stade I est généralement court et caractérisé par un glissement facile des dislocations. Pour ce stade, un seul système de glissement est activé. Ceci explique le faible écrouissage induit. Avec l'augmentation de la déformation, le nombre de dislocations dans les empilements augmente et entraîne l'augmentation des contraintes internes. Un second système de glissement va alors être activé et déclencher le stade II ;
- le stade II s'initie lorsqu'un second système de glissement est activé. On suppose qu'au stade I, le libre parcours moyen des dislocations est de l'ordre de la taille de grain. Au stade II, les bandes de glissement formées au stade I sont des obstacles forts pour les dislocations du second système. Comme cela a été dit précédemment, dans le cas des matériaux à faible EDE, l'absence de glissement dévié implique que les dislocations en tête d'empilement ne peuvent pas changer de plan. Il en résulte alors qu'à partir d'une certaine contrainte critique, le maclage s'initie, impliquant le début du stade III ;
- le stade III se caractérise par un taux d'écrouissage élevé et quasiment constant. Ce phénomène est expliqué par un maclage important [Grässel & al 00] et l'apparition d'un phénomène d'écrouissage cinématique (*back-stress*) [Bouaziz & al 08].

1.2.2.2. Le maclage mécanique

En premier lieu, il est important de bien différencier les macles mécaniques apparaissant au cours de la déformation de l'alliage, des macles de recuit apparaissant lors de la recristallisation des alliages CFC. Lors de ce processus thermique, les macles se créent pour reconstituer les grains et diminuer les contraintes internes. Une macle mécanique est définie comme étant un défaut d'empilement cristallin dû à l'accommodation du réseau à la déformation macroscopique. Elle correspond à une lamelle de structure CFC, dont les interfaces cohérentes appelées joints de macles, sont des plans de symétrie du réseau cristallographique (cf. fig. 1-9a et 1-9b). La formation d'une macle mécanique est le résultat du glissement des dislocations partielles de Shockley intervenant tous les plans $\{111\}$ successifs. [Allain 04].

En fait, la formation des macles est amorcée à partir d'une certaine valeur de contrainte appelée contrainte critique de maclage. Cette contrainte critique dépend du type de chargement, de la température, de l'état de déformation, de la taille des grains et de la vitesse de déformation [Meyers & al 01].

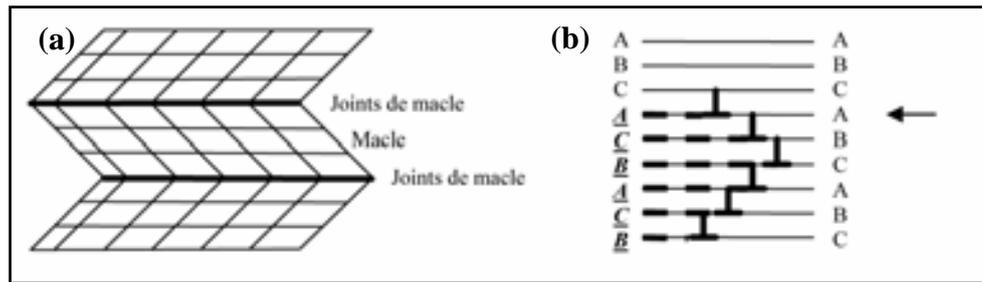


Figure 1-9 : Représentations schématiques (a) d'une macle dans un arrangement périodique et (b) du réarrangement des plans compacts autour d'une macle mécanique créée par le déplacement de dislocations partielles intrinsèques dans tous les plans atomiques ; la flèche indique la position du joint de macle, plan miroir pour le réseau CFC [Allain 04]

Pour créer une macle à partir de défauts d'empilement, il faut soit introduire un défaut d'empilement intrinsèque dans chaque plan compact, soit introduire une faute extrinsèque tous les deux plans. Dans le cas des aciers austénitiques Fe-Mn-C, des observations ont montré que la majorité des défauts d'empilement était intrinsèque [Bracke 07]. Deux modèles existent pour expliquer le passage de dislocations partielles de Shockley engendrant des défauts intrinsèques tous les plans $\{111\}$ [Dumay 08, Collet 09] :

- le modèle polaire dans lequel une macle est produite par une seule dislocation partielle tournant autour d'une dislocation vis de la forêt en émettant à chaque tour une partielle sur un plan différent ;
- le modèle d'empilement des dislocations ; les dislocations sont dissociées dans un plan dévié en tête d'empilement sous l'action des fortes concentrations de contrainte.

Dans son travail de thèse, S. Allain a mis en évidence la formation de micromacles. La finesse de ces micromacles est une caractéristique des alliages austénitiques à basse EDE, tels que les aciers *TWIP*. Cela est différent des macles mécaniques plus épaisses dans des métaux tels que le zirconium, le Ti-Al ou le zinc. Les micromacles (~ 10 nm) se regroupent alors en faisceau ($\sim 0,1-1$ μm). La notion de faisceau est valable uniquement en début de déformation. A partir de 20% de déformation, la microstructure de maclage est trop dense.

La densité volumique de macles augmente de façon évidente avec la déformation. Dans le cas de l'alliage Fe-22Mn-0,6C à gros grain, les premières macles apparaissent dès 5% d'allongement. En fait, la contribution directe du maclage à la déformation totale est réduite. La déformation plastique est principalement due au glissement des dislocations dans la matrice. Une phase maclée ne contribue plus à la déformation. Les macles deviennent alors de forts obstacles au glissement des dislocations et l'augmentation du taux de maclage conduit à ce qu'on appelle l'effet Hall & Petch dynamique [Allain 04].

1.2.2.3. L'effet Hall & Petch dynamique

Il a été précédemment vu que le maillage est un mécanisme primordial à l'écroutissage des aciers *TWIP*. L'activation du maillage dans les aciers *TWIP* a une influence bien particulière sur cet écroutissage. En fait, il existe deux systèmes d'activation pour l'apparition des macles (cf. fig. 1-10) [Allain 04] :

- activation séquentielle : microstructure en « échelle »,
- activation simultanée : microstructure en « épi » (plus rare).

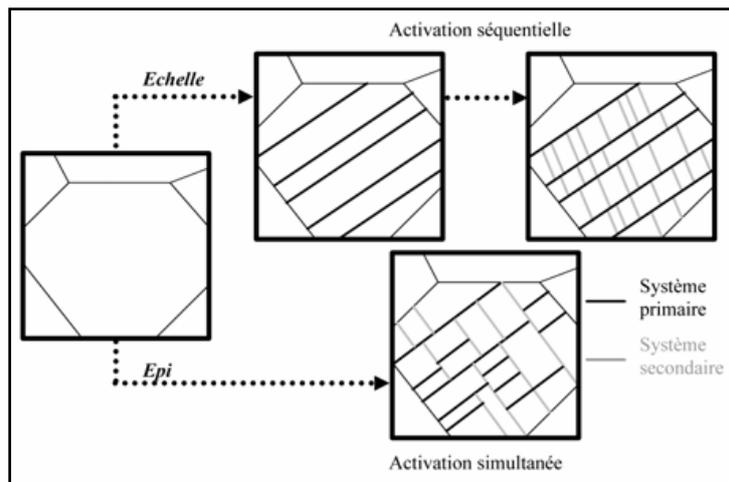


Figure 1-10 : Représentation schématique des deux configurations, observées expérimentalement, obtenues par activation séquentielle ou simultanée des deux systèmes de maillage [Allain 04]

Dans la plupart des cas, il y a activation séquentielle des systèmes de maillage, qu'on appelle systèmes primaire et secondaire. Les macles du premier système disposent d'un grand libre parcours moyen. De la même manière que les systèmes de glissement, l'apparition des systèmes de maillage est régit par la loi de Schmid. En fait, le premier système de maillage est le système de maillage ayant le plus grand facteur de Schmid. Cela explique également le fait que le premier système de maillage n'ait pas d'influence sur le taux d'écroutissage. Les premières macles activées se substituent aux dislocations dans le plan de glissement primaire et participent à la déformation sans créer d'obstacles à ce système de glissement (cf. fig. 1-11a). Cela explique le fort taux de déformation induit. En revanche, lorsque le second système, sécant au premier, s'active, le libre parcours moyen des dislocations du système diminue rapidement (cf. fig. 1-11b), contribuant ainsi à l'augmentation du taux d'écroutissage. C'est l'effet Hall & Petch dynamique [Allain 04].

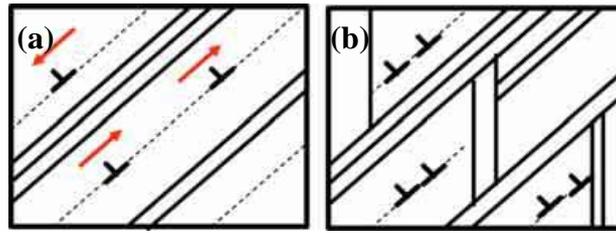


Figure 1-11 : (a) Activation du premier système de maclage : le système de glissement primaire n'est pas bloqué ; (b) Activation du second système de maclage : le libre parcours moyen des dislocations diminue [Allain 04]

Les macles mécaniques sont des obstacles forts au glissement des dislocations au même titre que les joints de grain. L'introduction de joints de macles réduit continûment la taille de grain effective avec l'augmentation de la fraction de phase maclée au cours de la déformation. Les joints de macles réduisent progressivement les distances de glissement des dislocations, et entraînent l'accumulation des dislocations. L'écroutissage engendré est donc très important [Allain 04, Scott & al 06, De Cooman & al 08].

1.2.2.4. Facteurs influençant le maclage

Comme cela a été présenté précédemment, une faible EDE permet, en plus du glissement planaire des dislocations, la formation de martensite ε ou α' et le maclage. Le domaine de maclage mécanique correspond à la transition entre le glissement simple dans l'austénite et la transformation martensitique ε . Une faible EDE est une condition nécessaire mais non suffisante pour activer le maclage mécanique dans les alliages austénitiques, tels que les aciers *TWIP*. En effet, la formation des macles ou de martensite ε est également régie par des mécanismes de germination dépendant de la microstructure, de la taille des grains, de la contrainte et de la déformation [Allain 04].

A basse température (entre 0 et 273K), l'EDE diminue et la formation de martensite ε remplace le maclage mécanique. Allain a montré qu'elle apparaissait pour une valeur d'EDE inférieure à 18 mJ.m^{-2} dans les alliages Fe-Mn-C. La martensite ε constitue des obstacles pour les dislocations, donc l'écroutissage est toujours possible, mais moins important, car à cette température, le glissement des dislocations est difficile [Allain 04, Scott & al 06, Dumay 08]. L'efficacité du *TWIP* dépend de la composition chimique, de la microstructure et de la température. Il existe un domaine de composition chimique et de processus thermodynamique optimisant l'effet *TWIP*. En dehors de ce domaine, l'efficacité du *TWIP* diminue et le mécanisme de déformation va partiellement ou totalement être gouverné par le glissement des dislocations ou par la plasticité assistée par transformation martensitique (*TRIP*) [Cornette & al 05].

1.3. Sensibilité des aciers austénitiques Fe-Mn-C aux phénomènes de Fragilisation Par l'Hydrogène

Comme cela a été présenté dans le chapitre précédent, les aciers austénitiques Fe-Mn-C, grâce à leur mécanisme de déformation particulier, possèdent des propriétés mécaniques très élevées. Comme la majorité des aciers à Très Haute Résistance (*THR*), les aciers austénitiques Fe-Mn-C sont sensibles à différentes formes d'endommagement (rupture différée et corrosion sous contrainte) dans lesquelles l'hydrogène joue un rôle majeur [Mittal & al 94, So & al 09, Lovicu & al 10, Ronevich & al 10].

En effet, l'hydrogène, de par sa petite taille, peut diffuser facilement dans les aciers, même pour des températures basses. Au sein du matériau, il peut alors interagir avec les joints de grain et les dislocations ainsi qu'avec les défauts microstructuraux (précipités, inclusions, lacunes...) afin d'entraîner la rupture prématurée du matériau déformé par le biais de phénomènes de fragilisation par l'hydrogène (FPH). La connaissance des propriétés diffusionnelles de l'hydrogène dans le matériau étudié est primordiale afin de pouvoir appréhender ces phénomènes de FPH. A notre connaissance, il n'existe pas de données dans la littérature concernant la diffusion de l'hydrogène dans des alliages austénitiques Fe-Mn-C similaires à ceux de notre étude. Nous pouvons cependant nous baser sur les données existantes pour les aciers austénitiques inoxydables qui ont fait l'objet de nombreuses études et dont on peut supposer que le comportement vis-à-vis de l'hydrogène est sensiblement identique à celui des aciers de l'étude [Tison 83, Brass & Chêne 06]. Pour exemple, dans le cas d'un acier austénitique inoxydable Fe-Ni-Cr, à 20°C, le coefficient de diffusion de l'hydrogène en volume est égal à $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Brass & al 00-2]. On constate que la diffusion de l'hydrogène dans ce type de matrice austénitique est très lente. Cependant, elle peut être accélérée grâce à des phénomènes de courts-circuits de diffusion notamment le long des joints de grain [Calder & al 73, Brass & Chanfreau 96, Chêne 09]. Dans le cas des aciers austénitiques Fe-Mn-C de notre étude, les mécanismes d'absorption et de diffusion de l'hydrogène ainsi que les coefficients de diffusion associés seront particulièrement détaillés au chapitre 3.

D'autre part, une des caractéristiques des aciers *TWIP* induisant leur forte sensibilité aux phénomènes de rupture différée et de corrosion sous contrainte est leur faible résistance à la corrosion. C'est notamment la forte teneur en manganèse qui est la cause de cette sensibilité à la corrosion. En effet, le manganèse est un élément particulièrement oxydable. De plus, comparé au chrome, sa faible capacité à passiver entraîne la formation d'un film d'oxyde de manganèse instable et peu protecteur qui réduit la résistance à la corrosion électrochimique des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Par exemple, l'ajout de 25% de manganèse entraîne une modification du potentiel de

corrosion de l'alliage vers les potentiels de corrosion moins « nobles » et une augmentation du courant de corrosion [Zhang & Zhu 99, Bobby Kannan & al 08]. Dans ces conditions, la réaction de réduction, associée à la réaction d'oxydation, peut générer une quantité importante d'hydrogène à la surface du métal. L'hydrogène adsorbé en surface puis absorbé dans l'alliage au cours du processus de corrosion, associé à de forts taux de contraintes résiduelles ou imposées, va être l'acteur principal de la fissuration. Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène seront abordés de façon plus approfondie dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

1.3.1. Les différentes formes d'endommagement des aciers austénitiques Fe-Mn-C

1.3.1.1. La rupture différée

Le phénomène dit de rupture différée peut être observé lorsque de l'hydrogène en quantité suffisamment importante est présent dans des aciers à haute résistance mécanique. Il se manifeste par une rupture fragile d'un matériau normalement ductile, pour des contraintes en général inférieures à la limite d'élasticité apparente du matériau, cela après un temps d'incubation plus ou moins long après application de la contrainte [Brass & al 00-1].

Actuellement, la rupture différée des aciers austénitiques Fe-Mn-C *TWIP* est une problématique à laquelle plusieurs équipes de recherche tentent de répondre [Guo & al 11, Kim & al 11-2, Chin & al 11]. Il est évident que la rupture différée n'est pas un problème propre aux aciers *TWIP*. Il concerne de nombreuses autres familles d'aciers tels que les aciers inoxydables martensitiques, les *THR* multiphasés, les martensitiques *UHSS* (*Ultra High Strength Steel*), les ferritiques... Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, la rupture différée peut être généralement reliée à l'instabilité de la phase austénitique. Plus la nuance est stable, moins elle forme de martensite lors de la déformation, et moins elle est sensible à la rupture différée. Les aciers *THR* multiphasés peuvent être sensibles à la rupture différée par leur nature (phase martensitique) et le niveau de contrainte atteint dans les pièces mises en forme. Les aciers martensitiques *UHSS*, proches des aciers *THR* multiphasés, présentent une structure martensitique pouvant contenir de l'austénite résiduelle. Dans le cas de ces aciers, c'est la combinaison des contraintes résiduelles, de la pré-déformation plastique et de l'incorporation d'hydrogène, s'accumulant à l'interface austénite/martensite, qui engendre la rupture différée. En fait, d'une manière générale, la structure martensitique est très sensible à l'hydrogène. La teneur critique à ne pas dépasser est souvent inférieure à 1 ppm [Cugy 04].

On constate dans les différentes nuances d'aciers citées ci-dessus, que la phase martensitique est très néfaste vis-à-vis des problèmes de rupture différée due à l'hydrogène [Berrahmoune & al 06, Zinbi & Bouchou 10, Lovicu & al 11]. C'est une des principales raisons pour lesquelles la formation de cette phase martensitique, sous forme ε ou α' , est évitée lors de l'élaboration des aciers austénitiques Fe-Mn-C dont il est question dans cette étude (cf. §1.1).

1.3.1.2. La corrosion sous contrainte

La fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) peut se décrire comme un phénomène qui conduit des matériaux souvent très ductiles à subir, dans un milieu corrosif, une fissuration d'aspect fragile, s'amorçant et se propageant de façon lente sous des sollicitations mécaniques modestes dont au moins une composante doit être positive (contrainte de traction) [Philibert & al 98]. La sévérité du phénomène de corrosion sous contrainte n'est le fait ni d'un matériau, ni d'un milieu mais dépend de l'équilibre entre trois composantes : **Matériau / Environnement / Contrainte** (cf. fig. 1-12) [Desjardins & Oltra 92].

L'amorçage de la corrosion sous contrainte est souvent caractérisé par deux paramètres [Philibert et al 98] :

- un seuil critique de fissuration, souvent très inférieur à ceux qui produisent des ruptures mécaniques en l'absence d'environnement agressif,
- un temps d'incubation défini comme le temps qui précède l'apparition d'une fissure.

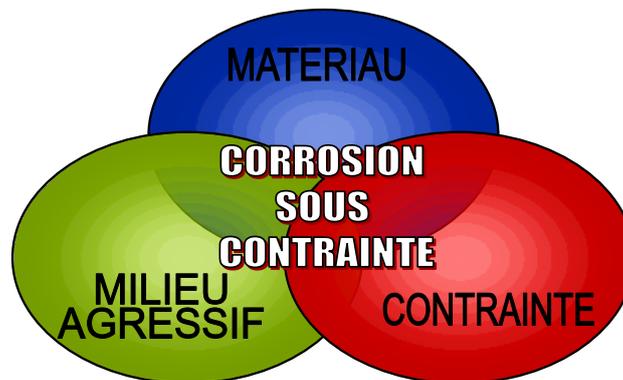


Figure 1-12 : Différents paramètres sont mis en jeu simultanément dans les mécanismes de corrosion sous contrainte

Pour exemple, des phénomènes de corrosion sous contrainte peuvent se manifester dans des environnements humides chargés en chlorure ou en espèces soufrées. Dans ce cas particulier, il est maintenant établi que l'hydrogène produit lors des réactions de corrosion est à l'origine des ruptures observées [Brass & al 00-1].

1.3.2. Les aciers *TWIP* face aux problèmes de fragilisation par l'hydrogène

1.3.2.1. Historique des problèmes de fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C

Au sein du programme de recherche d'ArcelorMittal, les premiers signes de problème de fissuration différée sur les alliages *TWIP* sont apparus en 2003 lors d'essais d'estampage réalisés au centre de recherche de Montataire. Ces pièces déformées à froid présentaient des fissures dans des zones fortement contraintes (cf. fig. 1-13). Une étude fractographique au microscope électronique à balayage a clairement établi que ces fissures étaient de nature intergranulaire [Scott & al 09].



Figure 1-13 : Premières apparitions de phénomènes de fissuration différée sur l'alliage X-IP 1000 EZ [Scott & al 09]

Le problème de la rupture différée a alors été identifié comme étant dû à la présence d'une quantité non négligeable d'hydrogène diffusible, issu de l'élaboration, dans des régions de forte concentration de contraintes en tension résultant de la déformation à froid. Des tests en laboratoire ont montré qu'une concentration d'hydrogène de 2 à 4 ppm présent dans l'acier liquide lors de la coulée était suffisante pour causer des problèmes de fissuration ou rupture différée dans ces aciers *TWIP*, même parfois plusieurs mois après la déformation. D'autres essais avaient alors mis en évidence l'existence d'une concentration en hydrogène critique, en dessous de 2 ppm, à partir de laquelle ces phénomènes de rupture différée étaient fortement atténués. Cependant, il est extrêmement difficile de garantir un tel niveau d'hydrogène dans un contexte industriel et pratiquement impossible de contrôler efficacement les autres causes potentielles d'entrée d'hydrogène entraînant la rupture différée telles que l'étape d'électro-zingage, le soudage, ... [Scott & Cugy 04]. Par ailleurs, ces valeurs de concentration correspondent à des teneurs globales qui ne sont pas nécessairement représentatives des concentrations locales en hydrogène ségrégué dans la zone d'amorçage de la fissure.

Dans un second temps, la problématique de fissuration par corrosion sous contrainte des aciers austénitiques Fe-Mn-C est apparue au sein d'ArcelorMittal en 2005. Ils ont alors constaté la

fissuration d'un godet après 252 jours à l'air, qui présentait des signes de corrosion en surface. Il est devenu rapidement évident qu'une source externe d'hydrogène provenant de la corrosion atmosphérique était la cause de cette rupture. Par la suite, plusieurs campagnes de tests ont mis en évidence que l'addition de vanadium pouvait réduire le risque de rupture différée dû à l'hydrogène intrinsèque généré durant le processus d'élaboration (cet aspect sera approfondi ultérieurement), mais ne pouvait pas prévenir l'apparition de phénomènes de corrosion sous contrainte localisés. En fait, la corrosion sous contrainte est devenue une menace majeure pour les aciers austénitiques Fe-Mn-C, en comparaison avec la rupture différée, car, bien qu'il s'agisse du même mécanisme de fragilisation par l'hydrogène, étant donné l'apport constant d'hydrogène via la corrosion, il n'y a pas de limite dans le temps pour l'apparition de fissures dues à la corrosion sous contrainte [Scott & al 09].

1.3.2.2. Phénoménologie

Dans leur étude sur la rupture différée des aciers austénitiques Fe-Mn-C, Scott et al ont observé que les pièces sont toujours fissurées dans les zones déformées en rétreint et soumises à des contraintes résiduelles de traction élevées, comme le montre la figure 1-14.



Figure 1-14 : Rupture différée d'un godet en acier TWIP [Scott et al 09]

Ils ont alors proposé plusieurs hypothèses pouvant expliquer la rupture différée des aciers TWIP [Scott & al 09] :

- présence d'une concentration élevée d'atomes mobiles d'hydrogène « intrinsèque », provenant de la coulée et du processus d'élaboration en aval. Dans la pièce finie, ces atomes diffusent dans les zones de grande déformation et de contrainte résiduelle où ils affaiblissent les joints de grain qui cèdent sous la contrainte résiduelle. Les atomes d'hydrogène diffusent alors jusqu'à la pointe de la fissure et favorisent la propagation de celle-ci (cf. fig. 1-15) ;

- une contribution d'origine mécanique, provenant d'un endommagement durant le formage ou de contraintes résiduelles critiques, entraîne l'initiation de la fissure. La diffusion de l'hydrogène en pointe de fissure favorise la propagation de celle-ci ;
- l'austénite instable se transforme sous l'effet de la déformation en martensite (α' ou ϵ). Les atomes d'hydrogène diffusent aux interfaces γ/α' , fragilisant les grains. Ici, on suppose que c'est l'accumulation d'hydrogène dans les zones contraintes localisées aux points de rencontre des lattes de martensite avec les joints de grain qui fragilise les grains. Il y a amorçage de microfissures, puis diffusion d'hydrogène en front de fissure. Cependant, dans les aciers *TWIP* étudiés ici, il n'y a pas de transformation martensitique. Cette troisième hypothèse peut donc être exclue.

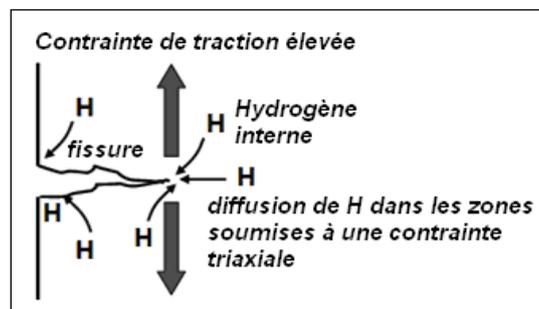


Figure 1-15 : Hypothèse de mécanisme de rupture différée d'un acier *TWIP* [Scott & al 09]

Dans la majorité des cas, les fissures associées aux phénomènes de rupture différée des aciers *TWIP* sont de nature intergranulaire. Cette décohésion intergranulaire est le facteur initiateur de la rupture différée [Mohrbacher 08]. Elle est principalement due à la présence d'hydrogène qui a une forte tendance à ségréger dans les défauts de structure et en particulier les joints de grain [McMahon Jr. 01]. De plus, l'existence de ségrégations intergranulaires d'impuretés (S, P, Sb...) ou d'éléments d'alliage peut modifier le comportement du matériau vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène [Aucouturier 82]. Cet aspect particulier sera étudié en détails plus loin dans ce chapitre.

Concernant la problématique de corrosion sous contrainte, peu d'articles traitent des aciers *TWIP*. On relève que Tjong a étudié le comportement de l'alliage Fe-8,7Al-29,7Mn-1,04C dans une solution de NaCl à 20%. Il a utilisé les tests de traction à faible vitesse de déformation (SSRT) pour montrer que ces aciers Fe-Mn-Al étaient sensibles à la corrosion sous contrainte et a attribué cette susceptibilité à l'hydrogène [Tjong 86]. Plus récemment, un article traite également de ce sujet, notamment par une étude macroscopique des ruptures apparaissant au cours d'essais de traction à faible vitesse de déformation réalisés dans une solution de NaCl à 3,5% [Khalissi & al 11]. D'autre part, Cugy et al ont récemment établi un modèle permettant de déterminer le risque de corrosion sous contrainte d'une pièce en acier *TWIP* déformée à froid. Ce modèle, dépendant de l'amplitude de la contrainte de tension résiduelle maximale et de la surface de la section elliptique du grain

déformé normale à cette contrainte, indique l'endroit où la fissure est amorcée et peut donner une indication du temps pendant lequel la pièce reste intacte [Cugy & al 11].

Comme dans le cas de la rupture différée, Scott et al ont proposé deux mécanismes de fissuration par corrosion sous contrainte dans le cas d'un acier TWIP (cf. fig. 1-16) [Scott et al 09] :

- initiation de la fissure par corrosion localisée (piqûre de corrosion),
- accumulation de H interne en pointe de fissure, dans la zone de plasticité maximum (cf. fig. 1-16a),

ou

diffusion de H externe provenant de la corrosion due à une acidification locale en milieu confiné (cf. fig. 1-16b).

Cela entraîne la rupture intergranulaire par décohésion des joints de grain sous l'effet des contraintes résiduelles,

- propagation de la fissure.

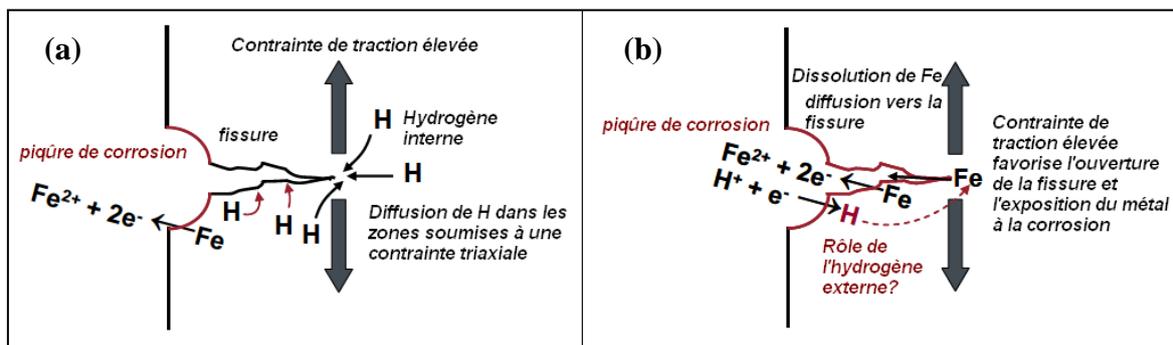


Figure 1-16 : Hypothèses de mécanisme de corrosion sous contrainte d'un acier TWIP : a) Initiation de fissure par corrosion localisée puis propagation due à la concentration d'hydrogène interne ; b) Initiation de fissure par corrosion localisée puis propagation due à l'hydrogène externe provenant de la réaction de corrosion [Scott & al 09]

On constate alors que le rôle de l'hydrogène dans ces mécanismes de corrosion sous contrainte envisagés par Scott et al n'est pas clairement défini. La question est de savoir si le phénomène de corrosion permet simplement d'amorcer la fissuration (cf. fig. 1-16a) ou bien si l'hydrogène formé au cours de la réaction de corrosion a un rôle non négligeable sur la propagation de la fissure (cf. fig. 1-16b).

1.3.2.3. Solutions potentielles à la fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C

Dès lors que ces phénomènes de fragilisation par l'hydrogène des alliages Fe-Mn-C sont apparus, ArcelorMittal a été déterminé à trouver des solutions pour les minimiser, voire les faire

disparaître. Dans le cas de la rupture différée, différents paramètres pouvant être modifiés afin de permettre une amélioration du comportement de ces aciers vis-à-vis de ces phénomènes ont été identifiés. Ces paramètres ont été répertoriés sous forme de quatre catégories [Cugy 04] :

- **le processus de fabrication** : plusieurs étapes de ce processus sont souvent à l'origine de la prise d'hydrogène. Tout d'abord, l'élaboration avec traitement sous vide peut permettre de minimiser la teneur en hydrogène. Les étapes de décapage, introduisant des prises d'hydrogène, peuvent être limitées par l'utilisation d'un inhibiteur de corrosion approprié. Il est également important d'éviter les atmosphères à forte teneur en hydrogène lors des recuits à haute température. Enfin, il est possible de limiter la prise d'hydrogène associée à l'étape d'électrozingage ;
- **le recuit de dégazage** : ce type de recuit peut être réalisé afin d'éliminer, ou au moins réduire, la présence d'hydrogène dans le métal. Etant donnée la très faible diffusivité de l'hydrogène dans les aciers austénitiques, des recuits basse à moyenne et haute température ont été envisagés ;
- **la composition chimique** : dans de nombreux cas, une modification pertinente de la composition chimique permet d'apporter une solution au problème de la rupture différée, grâce notamment à la formation de pièges à hydrogène. Dans le cas des aciers *TWIP*, l'ajout de vanadium peut permettre, grâce à une précipitation fine de carbures, le piégeage de l'hydrogène. Ce point sera détaillé ultérieurement ;
- **la mise en œuvre** : il est possible de limiter les risques de rupture différée en évitant de déformer la pièce de façon trop localisée, de créer des plis lors de la déformation et déformer en mode rétreint qui crée des contraintes résiduelles de traction.

Concernant la corrosion sous contrainte, les paramètres qui sont mis en jeu sont sensiblement les mêmes que dans le cas de la rupture différée. Cependant, la sévérité du phénomène est plus importante que celle de la rupture différée. Les fortes quantités d'hydrogène mises en jeu associées à un processus de corrosion altèrent les propriétés de l'alliage et entraînent une sensibilité plus importante de ce dernier à la rupture fragile.

Dans le cadre de cette étude, le paramètre dont l'influence a été principalement étudiée est la **composition chimique**. Différents éléments d'alliage, connus notamment pour améliorer la résistance à la corrosion et à la corrosion sous contrainte de certains alliages, ont été ajoutés à la composition chimique de la nuance de référence. Ceci a permis d'aborder sous différents aspects

l'étude de leur rôle sur la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C.

Un des éléments d'alliage dont l'influence sur la sensibilité aux phénomènes de fragilisation par l'hydrogène dans les alliages Fe-Mn-C a été étudiée est l'aluminium. De nombreuses études récentes ont montré son effet sur les mécanismes de déformation des aciers *TWIP* [Chin & al 01, Park & al 10] et son rôle bénéfique sur la résistance à la rupture différée [So & al 09, Guo & al 11]. De plus, étant données ses propriétés vis-à-vis des phénomènes de corrosion, il est particulièrement pertinent d'étudier l'influence de cet élément d'alliage sur les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et en particulier de corrosion sous contrainte.

Le cuivre constitue le second élément d'alliage dont l'effet sur la fragilisation par l'hydrogène est étudié ici. En effet, des études ont mis en évidence le rôle bénéfique du cuivre sur la sensibilité de différents alliages à la rupture différée [Toyoda & al 08] et également à la corrosion sous contrainte [Asawa & al 04]. Comme pour l'aluminium, l'ajout de cuivre semble être une voie intéressante pour l'amélioration de la résistance aux phénomènes de fragilisation par l'hydrogène des alliages austénitiques Fe-Mn-C.

La prochaine partie présente donc en détail les différentes nuances élaborées pour réaliser cette étude.

1.4. Elaboration des nuances de l'étude

Les alliages de l'étude sont particulièrement destinés au marché automobile pour la réalisation de pièces embouties. C'est la raison pour laquelle dans le cadre de cette étude, ils ont été produits directement sous la forme de tôles minces. Ces tôles sont mises en forme dans un laminoir expérimental, au centre de recherche ArcelorMittal de Maizières-Lès-Metz, à partir de lingots de 15 kg de dimensions initiales 125 mm x 60 mm x 240 mm. Le laminage est toujours réalisé dans le sens de la longueur du lingot. Ces lingots subissent un cycle thermique bien défini, présenté dans la partie suivante, qui permet d'obtenir la microstructure désirée.

Afin de répondre aux objectifs de cette étude, initialement, quatre nuances différentes d'acier austénitique Fe-Mn-C ont été élaborées afin d'étudier en particulier les effets du phosphore, du cuivre et de l'aluminium (cf. tableau 1-1). Quelle que soit la nuance, l'objectif est alors d'obtenir un alliage totalement austénitique. Ces quatre alliages de base sont les nuances dont les références sont 2101A, 2101C, 2102A, 2102C. Afin de faciliter la compréhension, elles sont respectivement nommées dans la suite du texte *REF*, *CU*, *AL sans P* et *AL*.

En plus de ces quatre nuances de base, trois autres nuances ont été élaborées afin d'approfondir la compréhension des mécanismes de diffusion de l'hydrogène et de l'influence de la microstructure sur cette diffusion, ainsi que l'étude de l'influence des précipités de vanadium, des ségrégations de phosphore et l'éventuel effet synergique de l'aluminium et du cuivre en solution solide sur la résistance à la FPH (cf. tableau 1-1). Elles sont référencées 1939D, 1630D et 2202C. La nuance 1939D, grâce à deux cycles thermiques différents, est présente avec deux tailles de grain différentes. Elles sont respectivement nommées dans la suite *REF sans V-PG* et *REF sans V-GG*. Les nuances 1630D et 2202C sont respectivement appelées *REF sans V sans P* et *CU+AL*.

Tableau 1-1 : Composition chimique des nuances de l'étude en % poids

Nuance	<i>REF</i>	<i>CU</i>	<i>AL sans P</i>	<i>AL</i>	<i>REF sans VPG</i>	<i>REF sans VGG</i>	<i>REF sans V sans P</i>	<i>CU+AL</i>	
Référence ArcelorMittal	2101A	2101C	2102A	2102C	1939D	1939D	1630D	2202C	
Eléments d'alliage (hors Fe) en %massique	C	0.6	0.595	0.64	0.635	0.585	0.585	0.57	0.598
	Mn	18.14	17.94	17.08	16.94	18.4	18.4	17.8	18.31
	Si	0.185	0.18	0.2	0.195	0.195	0.195		0.474
	P	0.032	0.031	0.005	0.037	0.032	0.032	0.005	0.031
	Al			1.55	1.55				0.28
	N	0.016	0.016			0.02	0.02		0.011
	Cu		1.69						1.736
	V	0.215	0.215	0.235	0.24				0.19

1.4.1. Les différentes étapes du procédé d'élaboration des aciers *TWIP*

La microstructure finale de ces nuances est obtenue grâce au processus d'élaboration décrit sur la figure 1-17. Les lingots bruts subissent plusieurs laminages à chaud à une température de l'ordre de 1180°C jusqu'à obtenir une épaisseur de 3 mm. Le réchauffage lors du laminage à chaud se fait sous atmosphère d'argon. La température de fin de laminage (TFL) est de 950°C. En fin de laminage, les lingots subissent une trempe à l'eau après un palier de refroidissement à l'air de 7 secondes. Les tôles obtenues sont alors décalaminées dans un bain d'acide chlorhydrique avant de subir un laminage à froid jusqu'à une épaisseur finale de 1,2 mm environ. La dernière étape consiste en un recuit afin d'obtenir une microstructure recristallisée et la précipitation de fins carbonitrides de vanadium dans les alliages contenant du vanadium. Ce recuit est réalisé sous argon dans un four AET[®] afin d'éviter une oxydation trop importante. En fin de recuit, le refroidissement se fait sous

hélium, cela permettant d'avoir une vitesse de refroidissement rapide (30°C/s). Dans les nuances *CU*, *AL* et *AL sans P*, les éléments cuivre et aluminium sont en solution solide dans la matrice à l'issue du cycle thermique réalisé.

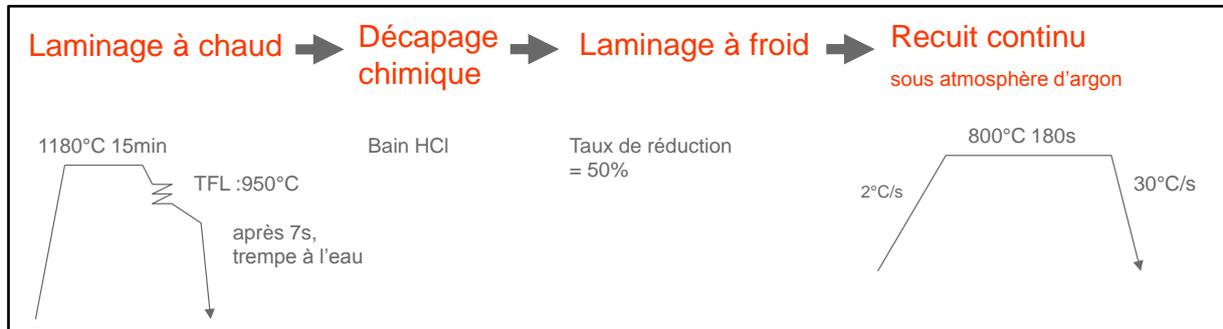


Figure 1-17 : Processus d'élaboration des nuances de l'étude

Le tableau 1-2 récapitule les conditions de recuit pour les différentes nuances de l'étude ainsi que les tailles de grain souhaitées. Pour les quatre nuances de base, les conditions du cycle thermique sont les mêmes. Cependant, pour les nuances sans vanadium (*REF sans V-PG*, *REF sans V-GG* et *REF sans V sans P*), les conditions sont différentes étant donnée l'absence de vanadium. En effet, la présence de précipités de vanadium ralentit la cinétique de croissance des grains au cours de la recristallisation [Scott & al 11]. Pour obtenir la même taille de grain pour les deux nuances avec et sans vanadium, il faut donc deux cycles thermiques différents. Pour la nuance *REF sans V-GG*, une température ainsi qu'un temps de recuit plus élevés permettent une croissance des grains plus importante.

Tableau 1-2 : Tableau récapitulatif des conditions de recuit des différentes nuances étudiées

Nuance	<i>REF</i>	<i>CU</i>	<i>AL sans P</i>	<i>AL</i>	<i>REF sans V-PG</i>	<i>REF sans V-GG</i>	<i>REF sans V sans P</i>	<i>CU+AL</i>
Référence ArcelorMittal	2101A	2101C	2102A	2102C	1939D	1939D	1630D	2202C
Température de recuit (°C)	800	800	800	800	680	900	680	750
Temps de recuit (s)	180	180	180	180	180	7200	180	180
Milieu de recuit	Argon							
Refroidissement	Hélium							
Taille de grain souhaitée	2 µm	2 µm	2 µm	2 µm	2 µm	20 µm	2 µm	2 µm

1.4.2. Métallurgie des aciers austénitiques Fe-Mn-C propres à l'étude

1.4.2.1. Manganèse

Les aciers austénitiques Fe-Mn-C, comme leur nom l'indique, ont une composition basée sur un mélange de fer, de manganèse et de carbone. Le rôle du manganèse, principal élément d'alliage des aciers *TWIP*, a déjà été brièvement présenté au paragraphe 1.1. De par ses propriétés gammagènes, c'est un élément essentiel à la stabilité de la structure austénitique après refroidissement au cours du processus d'élaboration (cf. fig. 1-4) [Kubaschewski 82, Allain 04].

D'autre part, il joue un rôle particulier vis-à-vis des mécanismes de déformation mis en jeu. En effet, le manganèse a une influence importante sur l'énergie de défaut d'empilement. La figure 1-18 présente des résultats expérimentaux provenant de trois études différentes sur l'effet du manganèse sur l'énergie de défaut d'empilement dans l'alliage Fe-Mn. Bien que la dispersion entre les différents résultats ne soit pas négligeable, on constate qu'il existe une teneur en manganèse pour laquelle la valeur de l'énergie de défaut d'empilement est minimale [Lee & al 00]. Nous avons vu au paragraphe 1.2.2 qu'une faible EDE était une condition nécessaire au maillage mécanique. Cependant, d'après les résultats de l'étude d'Allain, l'EDE ne doit pas être inférieure à 18mJ/m², valeur en dessous de laquelle la transformation martensitique ϵ apparaît [Allain 04]. Les teneurs en manganèse, ainsi que celles des autres éléments d'alliage (carbone, cuivre, aluminium) influençant l'EDE, doivent alors être judicieusement optimisées afin d'éviter ce type de transformation au cours de la déformation et de favoriser le maillage mécanique.

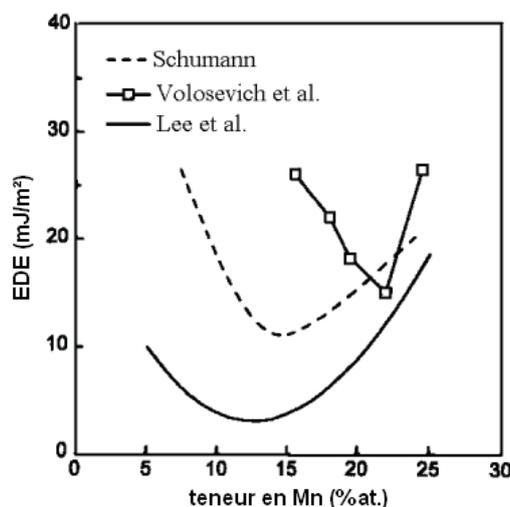


Figure 1-18 : Influence de la teneur en manganèse sur l'énergie de défaut d'empilement des alliages Fe-Mn [Lee & al 00]

Le manganèse a donc un rôle prépondérant vis-à-vis des très bonnes propriétés mécaniques des aciers *TWIP*. Cependant, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.3, il a un effet néfaste sur la résistance à la corrosion de ces aciers. La faible stabilité du manganèse vis-à-vis des phénomènes

d'oxydation en milieu aqueux entraîne une vitesse de dissolution très rapide de celui-ci [Zhang & Zhu 99, Opiela & al 09]. Nous étudierons cet aspect particulier en détail dans le chapitre 4.

1.4.2.2. Carbone

Il est connu que le carbone, présent en interstitiel dans la matrice austénitique, provoque un durcissement par solution solide de l'alliage [Cornette & al 05, Mujica & al 11].

D'autre part, les interactions dynamiques entre les atomes de carbone et le glissement des dislocations, connues sous le nom de vieillissement dynamique, ont été présentées dans certaines études concernant les aciers Hadfield, comme le mécanisme responsable du fort taux d'écroutissage des aciers austénitiques Fe-Mn-C [Dastur & al 81]. A l'écroutissage est alors associée une zone crénelée des courbes contrainte-déformation caractéristique du vieillissement dynamique. Dans son étude, Allain montre que ce phénomène de vieillissement dynamique, également connu sous le nom de mécanisme de type Portevin-Lechatelier, est dû à la diffusion du carbone dans la matrice et induit une faible sensibilité négative à la vitesse de déformation. Il a été mis en évidence sur la nuance Fe-22Mn-0,6C à gros grain (cf. fig. 1-19a) [Allain 04]. Cependant, dans leur étude, Allain et al ont mis en évidence que la contribution du vieillissement dynamique à l'écroutissage est en fait limitée en ce qui concerne le comportement de l'acier Fe-22Mn-0,6C. Le maclage mécanique reste alors le principal mécanisme expliquant le fort taux d'écroutissage et les caractéristiques mécaniques particulières de cet acier [Allain & al 08].

Dans leur étude sur la fabrication des aciers Fe-Mn-C, Guelton et al ont mis en évidence que l'importance du vieillissement dynamique était bien dépendante de la teneur en carbone. La figure 1-19b montre que les irrégularités de la courbe de traction caractéristiques du vieillissement dynamique disparaissent avec la diminution de la teneur relative en carbone. Cela est également associé à une diminution du durcissement [Guelton al 00].

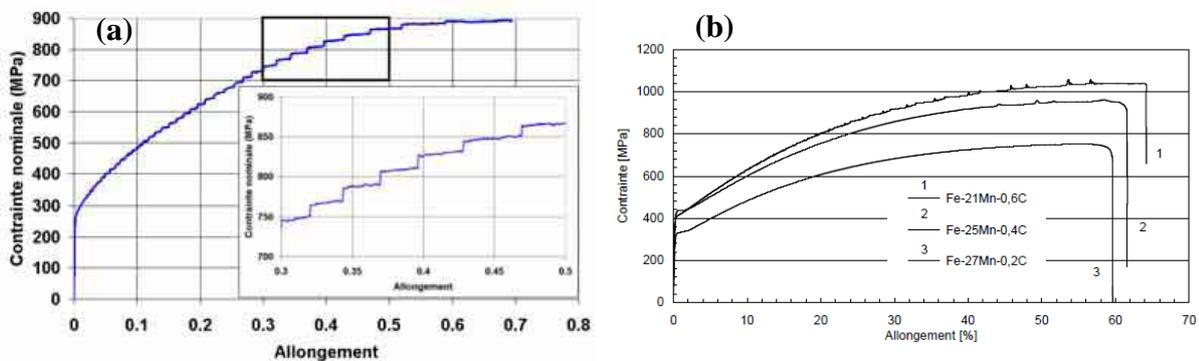


Figure 1-19 : (a) Courbe de traction conventionnelle de la nuance 22Mn0,6C à gros grain à température ambiante : Mise en évidence des instabilités caractéristiques d'un mécanisme de vieillissement dynamique [Allain 04] ; (b) Influence de la substitution du carbone au manganèse sur le vieillissement dynamique [Guelton & al 00]

D'autre part, étant donné sa grande solubilité dans l'austénite, le carbone est également utilisé comme un stabilisateur de la structure austénitique [Cornette & al 05]. En effet, comme cela a été dit au paragraphe 1.1.2., le carbone en insertion est de nature gammagène et permet donc d'éviter la transformation $\gamma \rightarrow \varepsilon$ (cf. fig. 1-5) [Allain 04]. En plus de sa contribution au durcissement par solution solide et son rôle dans le phénomène de vieillissement dynamique, le carbone permet donc de favoriser l'obtention d'une structure entièrement austénitique en fin de cycle thermique.

1.4.2.3. Azote

L'addition d'azote dans des proportions plus importantes que notre cas ($\sim 0,1\%$) peut se justifier par ses trois effets durcissant - durcissement par solution solide, par précipitation de nitrures et par affinement du grain induit par la précipitation – mais aussi par son effet indirect favorable sur l'écrouissage. Comme nous l'avons vu précédemment, l'écrouissage est contrôlé par la cinétique de maclage. En réduisant la taille des grains, par la dispersion d'une seconde phase, telle que AlN, on restreint la croissance des macles et on accroît l'écrouissage. En revanche, ici, la présence d'azote est plus subie que voulue. En effet, la solubilité de l'azote dans l'alliage liquide Fe-Mn augmente avec la teneur en manganèse [Guelton & al 98]. Dans notre cas, nous avons pu observer un cristal d'AlN sur un faciès de rupture (cf. fig. 1-20). Cependant la présence de ce type de précipités dans cet alliage n'est pas désirée et reste extrêmement rare, car ils entraînent la création de défauts lors de la coulée continue [Scott & Cugy 04]. C'est pour cette raison que, dans les nuances avec aluminium, la teneur en azote est minimisée (cf. tableau 1-1).

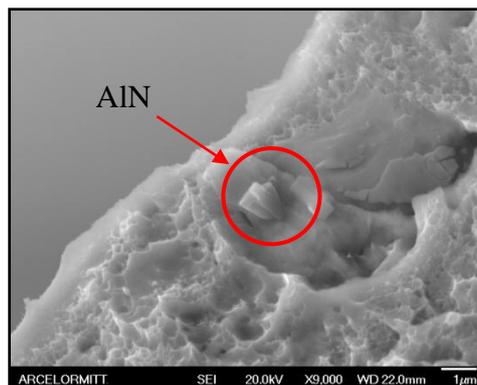


Figure 1-20 : Faciès de rupture d'un acier austénitique Fe-Mn-C-Al : Présence d'un précipité d'AlN

L'azote a une influence sur la cinétique de précipitation du vanadium dans les alliages Fe-Mn-C. Le diagramme TTP, présenté sur la figure 1-21, met en évidence que l'augmentation de la concentration d'azote élève le « nez » de la courbe (les VN sont moins solubles que les VC) et accélère la cinétique de précipitation du vanadium. Dans ce cas particulier, le « nez » de la courbe augmente de 750°C à 800°C et le temps nécessaire pour précipiter 50% de vanadium diminue de 650s à 100s [Scott & Cugy 04].

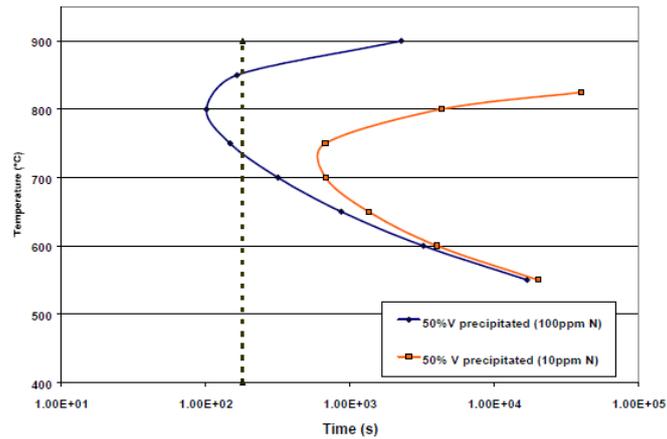


Figure 1-21 : Diagramme TTP calculé pour une précipitation de 50% de V(C, N) dans Fe-22Mn-0,2Si-0,6C-0,2C contenant 10 ppm et 100 ppm de N [Scott & Cugy 04]

1.4.2.4. Phosphore et soufre

Avec l'hydrogène, le phosphore et le soufre constituent la famille des impuretés les plus néfastes aux aciers.

Le phosphore et le soufre ont des coefficients de partage à la solidification très faibles. Ils sont alors rejetés au front de solidification et sont ségrégués très fortement jusqu'à former des phosphures et des sulfures. Dans le cas des aciers austénitiques Fe-Mn-C élaborés pour cette étude, la quantité de soufre présente dans l'alliage est de l'ordre de 50 ppm et entraîne la formation de sulfures de manganèse (MnS). À l'emploi, le soufre introduit une anisotropie de propriétés très contraignante pour les produits plats mécaniques. Dans certains cas, le soufre est un élément d'alliage recherché pour ses propriétés lubrifiantes permettant d'améliorer l'usinabilité. Le phosphore, lui est rarement souhaité car il durcit très fortement les aciers et les rend fragiles [Choné 04].

D'autre part, l'effet du phosphore sur la résistance à la corrosion des aciers apparaît tantôt comme positif, tantôt comme négatif. En effet, certaines études montrent un effet néfaste du phosphore [Kim & al 10] alors que d'autres mettent en évidence son effet bénéfique [Hashimoto & al 97, Townsend 01]. En revanche, il a clairement une influence négative sur la résistance à la fragilisation par l'hydrogène, notamment due au fait qu'il a tendance à ségréger aux joints de grain et à favoriser la décohésion de ces derniers [Craig 82, McMahon Jr. 01, Komazazki & al 03]. Dans de nombreux aciers CC et CFC, le soufre et le phosphore sont connus pour exacerber la sensibilité à la FPH du matériau.

1.4.2.5. Silicium

Tout comme le phosphore et le soufre, le silicium est connu pour son efficacité de durcissement en solution solide, en particulier dans les matrices ferritiques [Chapuis & al 99].

1.4.2.6. Vanadium

Nous avons précédemment vu que les cycles thermiques réalisés permettaient la précipitation de fins carbonitrides de vanadium dans certaines nuances. Ces précipités de vanadium ont deux objectifs principaux :

- durcissement structural [Scott & al 11],
- piégeage de l'hydrogène [Bao & al 08].

L'effet durcissant des précipités de vanadium dans les alliages austénitiques Fe-Mn-C est maintenant bien établi [El-Faramawy 05, Sagaradze & al 08]. Dans leur étude, Scott et al ont observé une diminution de la taille des grains de la tôle à froid (après recristallisation) avec l'augmentation du pourcentage de vanadium. L'addition de vanadium entraîne donc une amélioration des propriétés mécaniques de la tôle à froid. Par exemple, pour l'alliage Fe-22Mn-0,6C, un ajout de 0,4 % (massique) de vanadium entraîne une augmentation de la limite d'élasticité de 215 MPa. Cette augmentation est due à la combinaison entre un affinement des grains et un durcissement par précipitation. La figure 1-22 compare l'influence des précipités de vanadium sur cette augmentation de la limite d'élasticité avec l'influence des précipités de titane et de niobium. De plus, il a été démontré que la précipitation de carbures et nitrures de vanadium n'a pas d'influence sur l'écroutissage à faible déformation ($< 0,25$). C'est seulement à haute déformation ($> 0,3$) que les interactions des précipités avec les produits de déformation induisent une réduction de l'écroutissage [Scott & al 11].

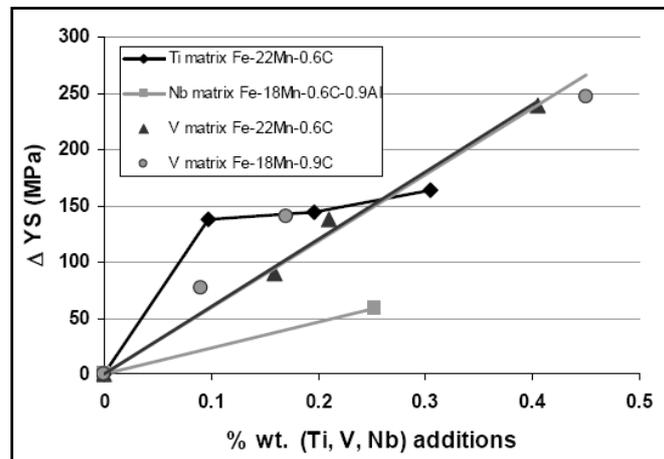


Figure 1-22 : Comparaison de l'augmentation de la limite d'élasticité dans les alliages Fe-(18-22)Mn-(0,6-0,9)C en fonction du pourcentage d'éléments d'addition (Ti, V, Nb) [Scott & al 11]

Concernant le rôle des précipités de vanadium vis-à-vis du piégeage de l'hydrogène, des études antérieures ont montré que l'ajout de vanadium sous la forme de précipités permet d'améliorer considérablement la résistance à la rupture différée des aciers austénitiques Fe-Mn-C [Scott & Cugy 04, Bao & al 08]. En effet, il semble alors que les carbures de vanadium jouent le rôle de pièges vis-à-vis de l'hydrogène présent dans le matériau à l'issue de l'élaboration. Cet aspect a été

approfondi ces dernières années dans le cadre d'une étude par diffusion de neutrons [Milbourn 09, Malard & al 12]. Malard et al ont particulièrement mis en évidence l'existence d'interactions entre l'hydrogène et les précipités de vanadium. Dans le cadre de ce projet, la nuance *REF* a été particulièrement étudiée. La distribution et le rayon moyen des précipités de vanadium, globalement équiaxes et intragranulaires, ont notamment été déterminés par l'utilisation de répliques MET (cf. fig. 1-23a et 1-23b). Le rayon moyen est de l'ordre de 3,9 nm (cf. fig. 1-23c). Une dissolution chimique sélective par *ICP* a indiqué que 1537 ppm massique de vanadium étaient précipités après recuit. Ce qui correspond à une fraction volumique de 0,23% de carbure de vanadium [Malard & al 12].

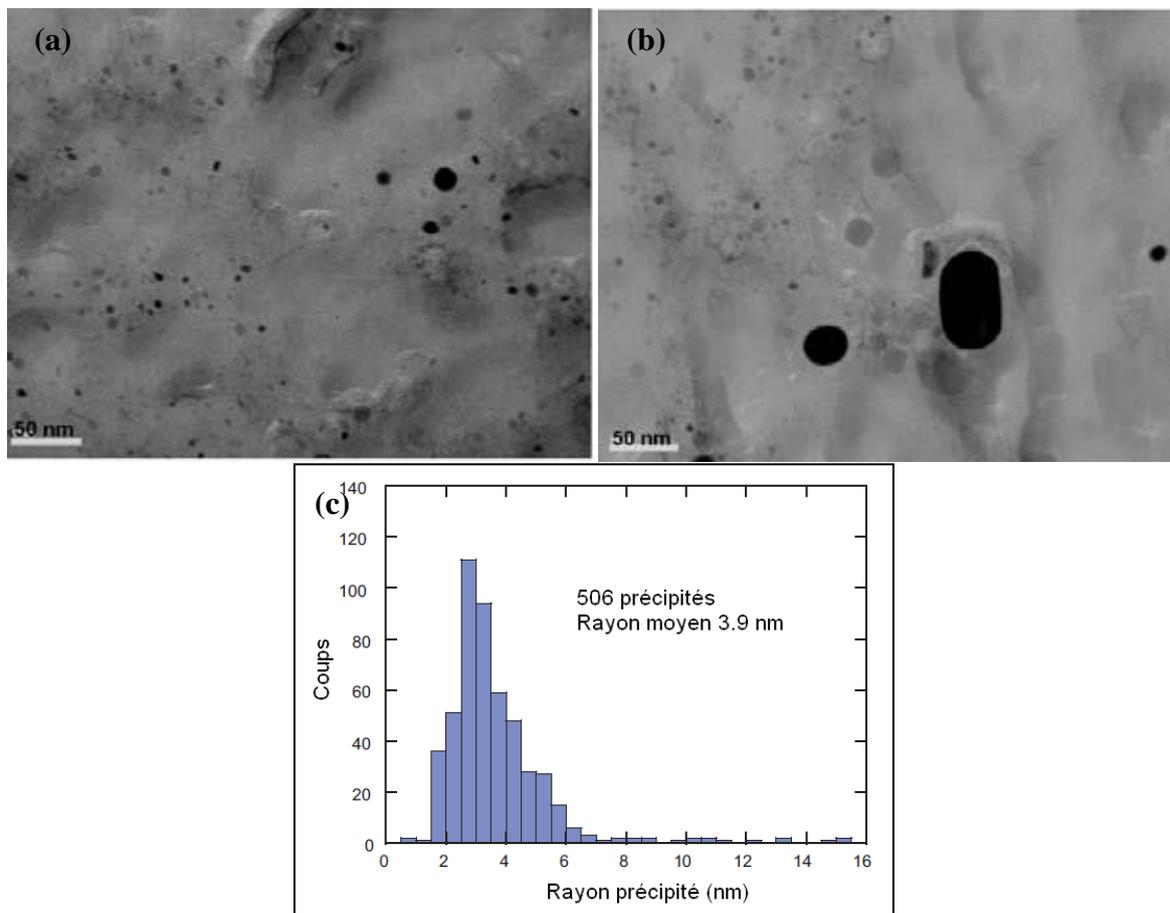


Figure 1-23 : Nuance *REF* : (a, b) Répliques MET montrant des précipités de vanadium en noir, (c) histogramme de tailles des précipités de vanadium provenant des répliques carbone [Malard & al 12]

En parallèle, B. Malard a également utilisé la technique *SANS* (*Small Angle Neutron Scattering*) pour caractériser la taille moyenne des précipités de vanadium dans les quatre nuances principales de cette étude. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1-3 ci-dessous. On constate que les résultats sur la nuance *REF* sont en accord avec ceux obtenus avec les répliques MET.

Tableau 1-3 : Caractérisation de la taille moyenne des précipités de vanadium dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C par SANS

Nuance	Rayon moyen SANS (nm)	Rayon moyen MET (nm)
<i>REF</i>	3.2	3.9
<i>CU</i>	3.5	**
<i>AL sans P</i>	3.7	**
<i>AL</i>	3.5	**

Il est clair que les précipités de vanadium interagissent avec l'hydrogène présent dans le matériau. Cependant, à ce jour, le mécanisme de piégeage de l'hydrogène par les carbures de vanadium n'est pas clairement identifié.

1.4.2.7. Cuivre

Dans ces aciers austénitiques Fe-Mn-C à l'état recristallisé, le cuivre est présent en solution solide dans la matrice. Dans les conditions du cycle thermique utilisé, le cuivre ne précipite pas et des analyses à la microsonde électronique ont montré qu'il est distribué de manière homogène en solution solide dans l'alliage.

La teneur en cuivre est une raison fréquente d'apparition de fissures à chaud sur les produits de coulée continue issus de filière électrique. Ce phénomène, connu sous le nom de "*liquid metal embrittlement*", est également appelé faïençage. A la surface de la tôle, pendant le laminage à chaud, le cuivre ne s'oxyde pas, se liquéfie et pénètre aux joints de grain, induisant une grande fragilité intergranulaire après refroidissement. Le manganèse augmentant la solubilité du cuivre dans les matrices austénitiques propres à notre étude, la composition riche en cuivre étudiée ne présente pas de problème de faïençage [Choné 04, Dumay 08].

En revanche, le cuivre est bien connu pour améliorer la résistance à la corrosion de la majorité des aciers [Lin & al 92, Geng & al 08, Hu & al 09, Jang & al 09]. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, étant donné son effet bénéfique sur la résistance aux phénomènes de corrosion sous contrainte de différents alliages [Asawa & al 04, Toyoda & al 08], le cuivre est un candidat sérieux pour répondre à la problématique de corrosion sous contrainte des aciers austénitiques Fe-Mn-C.

D'un point de vue du comportement mécanique, il a récemment été démontré que le cuivre avait une influence sur l'énergie de défaut d'empilement des aciers austénitiques Fe-Mn-C. En effet, la figure 1-24 montre que la présence de cuivre dans la matrice austénitique augmente l'EDE [Dumay 08].

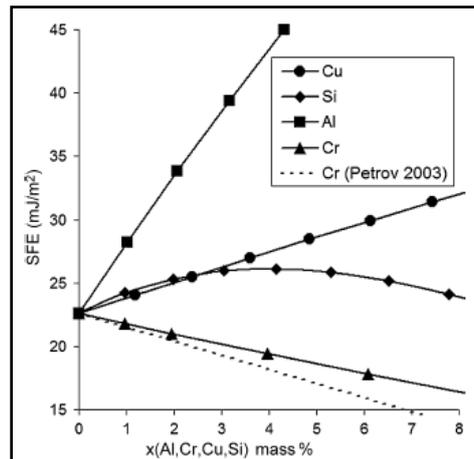


Figure 1-24 : Influence de la teneur massique en éléments d'alliage sur l'EDE d'un acier Fe-22Mn-0,6C [Dumay & al 08]

1.4.2.8. Aluminium

Comme le cuivre, l'aluminium ne précipite pas et des analyses à la microsonde électronique ont montré qu'il est distribué de manière homogène en solution solide dans l'alliage.

L'aluminium est également connu pour améliorer la résistance à la corrosion aqueuse des aciers. En particulier, certaines études mettent en évidence son effet bénéfique dans le cas des aciers austénitiques à forte teneur en manganèse [Zhang & al 99, Bobby Kannan & al 08, Opiela & al 09]. Dans la plupart des cas, l'addition d'aluminium favorise la passivation plutôt que la dissolution. Il améliore la résistance à la corrosion et forme alors un oxyde compact et stable. Alors que le manganèse a tendance à favoriser une vitesse de corrosion rapide de ces alliages Fe-Mn-C, l'aluminium a tendance à diminuer cette vitesse de corrosion en favorisant la passivation, en particulier en milieu aqueux chloruré. La figure 1-25, présentant les résultats obtenus par Zhang et al, montrent que la présence d'aluminium anoblit l'alliage (E_{corr} augmente) et entraîne une diminution de la vitesse de corrosion (I_{corr} diminue) [Zhang & al 99]. En fait, l'augmentation de la teneur en aluminium dans le film d'oxyde, associée à une diminution de la teneur en manganèse peut être expliquée par la dissolution préférentielle de l'oxyde instable de manganèse dans la solution. La diminution de la teneur en oxyde de manganèse entraînant alors l'amélioration de la stabilité du film d'oxyde, cela induit une meilleure résistance à la corrosion de l'alliage [Zhang & al 99, Opiela & al 09].

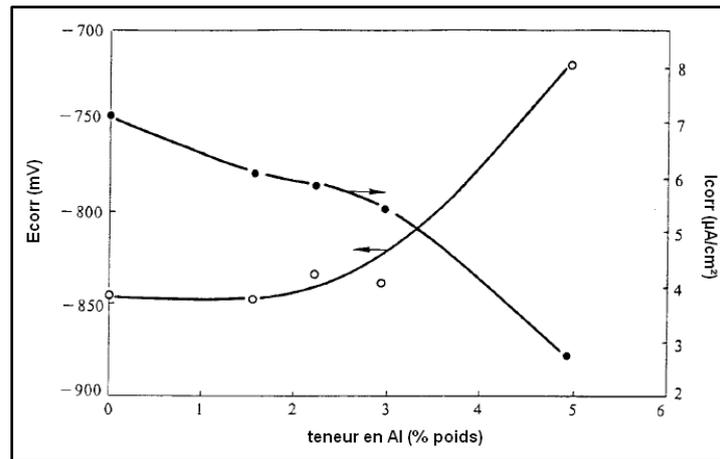


Figure 1-25 : Effet de la teneur en aluminium sur les valeurs de E_{corr} et I_{corr} d'un acier Fe-Mn-Al dans une solution Na_2SO_4 1 mol.l^{-1} [Zhang & al 99]

D'autre part, Golovanenko présente, dans son étude, l'aluminium comme un élément améliorant la résistance à la fragilisation par l'hydrogène, en particulier dans les aciers ferritiques [Golovanenko & al 78]. De plus, des études récentes ont montré son effet bénéfique sur la résistance à la rupture différée des aciers TWIP [So & al 09, Guo & al 11].

L'aluminium a une influence sur l'énergie de défaut d'empilement des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Comme avec le cuivre, l'énergie de défaut d'empilement augmente avec la teneur en aluminium, mais dans des proportions plus importantes (cf. fig. 1-24). Plusieurs auteurs ont récemment étudié cette influence de l'aluminium sur l'EDE [Kim & al 11, Chin & al 11, Hwang & al 11]. En fait, l'augmentation de l'EDE avec la teneur en aluminium, et dans une moindre mesure avec celle du cuivre, favorise le glissement dévié au détriment du glissement planaire. De plus, cette augmentation de l'EDE va également stabiliser l'austénite et fortement diminuer la possibilité de formation de martensite ϵ ou α' au cours de la déformation.

Comme le cuivre, l'ajout d'aluminium semble être une solution très prometteuse pour améliorer la résistance à la corrosion sous contrainte des aciers austénitiques Fe-Mn-C.

1.4.3. Caractérisation microstructurale

Afin de caractériser la microstructure des quatre nuances principales de l'étude, chacune des nuances a été observée au microscope électronique à balayage (MEB). Le protocole de préparation des échantillons, préalable à ces observations MEB, est détaillé dans la figure 1-26. Après l'obtention d'un état poli miroir grâce à un polissage au diamant $1 \mu m$, le polissage à l'OP-S permet de révéler la microstructure de l'acier. La figure 1-27 présente alors les images obtenues après observation au MEB en électrons rétrodiffusés.

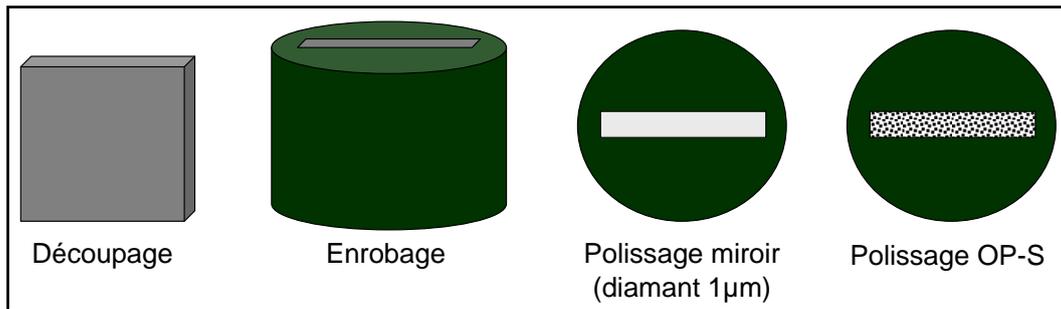


Figure 1-26 : Protocole de préparation des échantillons pour caractérisation de la taille des grains

La caractérisation de la taille de grain des différentes nuances a été réalisée par la méthode des intercepts grâce au système de traitement et d'analyse d'images Aphelion®. En se basant sur un certain nombre d'images, prises en coupe transverse perpendiculaire à la direction de laminage, pour chaque nuance, on obtient une valeur moyenne de la taille des grains dans les sens horizontal et vertical. On peut alors calculer une taille de grain moyenne. Ces différentes valeurs sont répertoriées dans le tableau 1-4.

Un diagramme de classe permet d'avoir une vision schématique de la dispersion de taille de grain (cf. fig. 1-28).

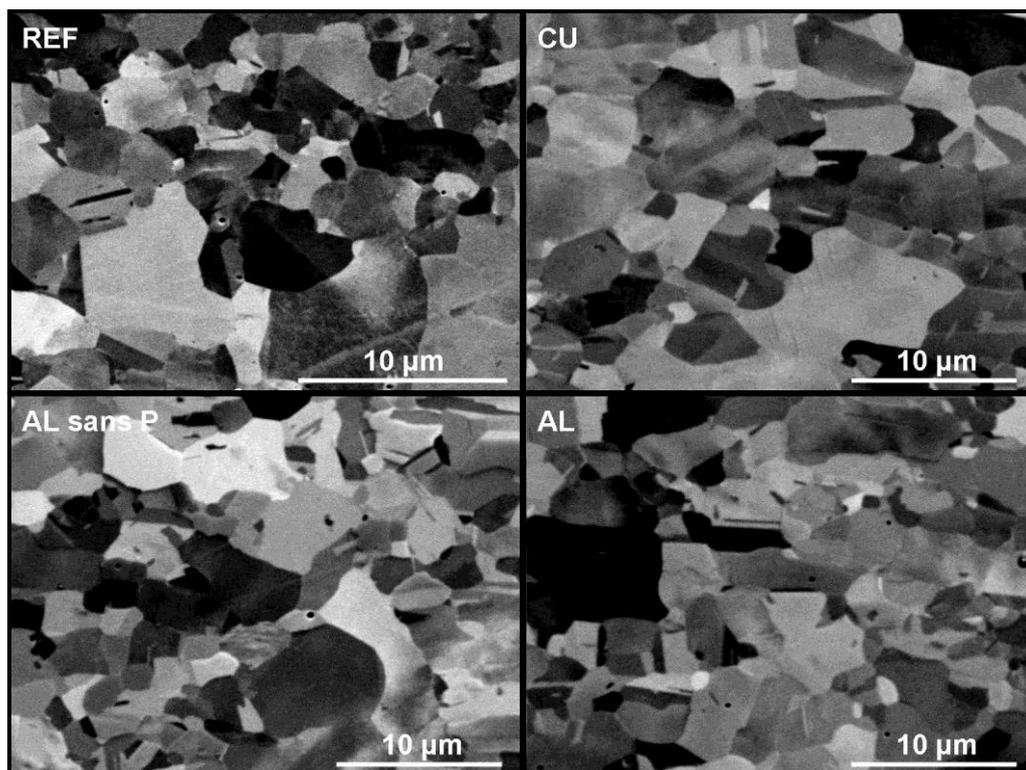


Figure 1-27 : Images MEB (électrons rétrodiffusés) de la microstructure des 4 nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C

Tableau 1-4 : Récapitulatif des mesures de tailles de grain des nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C étudiées

Nuance	REF	CU	AL sans P	AL	REF sans V PG	REF sans V GG
Nombre d'images analysées	5	4	5	5	3	5
Nombres d'intercepts V (verticale)	344	304	398	350	267	263
Taille de grain moyenne V (verticale)	1.59 μm ± 0.47	1.74 μm ± 0.57	1.71 μm ± 0.55	1.94 μm ± 0.61	1.58 μm ± 0.45	19.61 μm ± 6.78
Nombres d'intercepts H (horizontale)	295	210	276	236	252	224
Taille de grain moyenne H (horizontale)	1.82 μm ± 0.57	2.39 μm ± 0.90	2.31 μm ± 0.82	2.75 μm ± 1	1.67 μm ± 0.50	23.00 μm ± 7.47
Taille de grain moyenne d	1.7 μm	2.1 μm	2.0 μm	2.3 μm	1.6 μm	21.3 μm
Densité de joints de grain $f = 3/d$ (cm^2/cm^3)	17647	14286	15000	13043	18750	1408

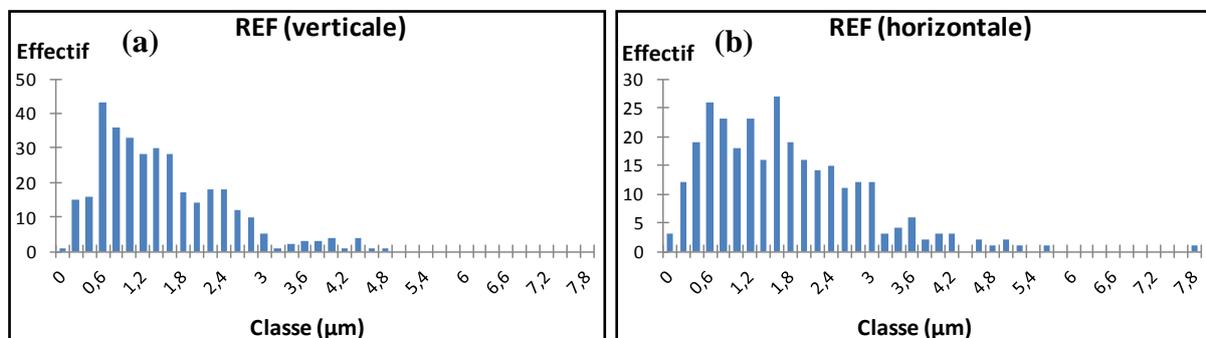


Figure 1-28 : Diagrammes de classe de taille de grain pour la nuance REF (a) dans le sens vertical et (b) dans le sens horizontal

Chaque microstructure présente une forte hétérogénéité de taille de grain, mais les tailles de grain des quatre microstructures sont sensiblement du même ordre de grandeur. On constate, quelle que soit la nuance, que les tailles de grain sont plus grandes dans le sens horizontal, qui correspond en fait au sens de laminage de la tôle. Même si le recuit permet de faire disparaître la majorité de la déformation due à l'étape de laminage à froid, ces grains légèrement allongés dans le sens du laminage ainsi que la présence de bandes de ségrégation, telles que dans la nuance Fe-22Mn-0,6C (cf. fig. 1-29), définissent clairement le sens de laminage [Scott & al 06].

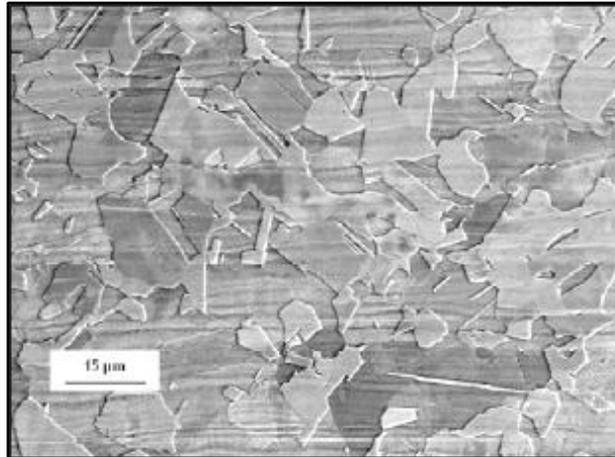


Figure 1-29 : Bandes de ségrégation dans la nuance Fe-22Mn-0,6C laminée à chaud et recuite [Scott & al 06]

Cependant, malgré un écart-type important dû à l'hétérogénéité de taille de grain (cf. fig. 1-27 et 1-28), on constate que les nuances avec cuivre et aluminium ont une taille moyenne de grain légèrement plus grande que la référence.

Dans le cas des nuances avec aluminium, cette croissance des grains plus importante peut être liée à l'absence d'azote. En effet, dans les nuances avec aluminium, la teneur en azote est quasi-nulle, afin d'éviter la formation d' AlN . En fait, on sait que la précipitation du vanadium ralentit la recristallisation et a fortiori entraîne une taille de grain plus petite par rapport à une nuance sans vanadium [Scott & al 11]. C'est pour cette raison que dans le cas de la nuance *REF sans V-PG*, la température de recuit est de $680^{\circ}C$ alors que dans le cas de la nuance *REF*, elle est de $800^{\circ}C$ (cf. tableau 1-2). Cette température plus basse dans le cas de la nuance *REF sans V-PG* permet de compenser l'absence d'effet des précipités de vanadium sur la cinétique de recristallisation pour obtenir une taille de grain du même ordre de grandeur que la nuance *REF* ($\sim 2 \mu m$). D'autre part, on sait que la présence d'azote accélère la cinétique de précipitation du vanadium dans les alliages Fe-Mn-C [Scott & Cugy 04]. Lorsque la teneur en azote diminue, il y a donc moins de précipités de vanadium et l'effet de freinage sur la croissance des grains associé est moins important. Cela peut expliquer que les nuances avec aluminium possèdent une taille de grain légèrement plus grande que la nuance *REF*. En revanche, l'effet du cuivre sur la croissance des grains n'est pas clairement identifié.

1.4.4. Caractérisation des propriétés mécaniques

1.4.4.1. Propriétés mécaniques mesurées en traction uniaxiale

Afin de caractériser les propriétés mécaniques, c'est-à-dire la limite d'élasticité R_e , la résistance mécanique R_m et l'allongement à rupture $A\%$ (cf. fig. 1-30), propres aux différentes

nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C étudiées, des essais de traction conventionnels ont été réalisés sur des éprouvettes plates normalisées, de dimensions 12,5 mm x 50 mm x 1,2 mm (cf. fig. 1-31).

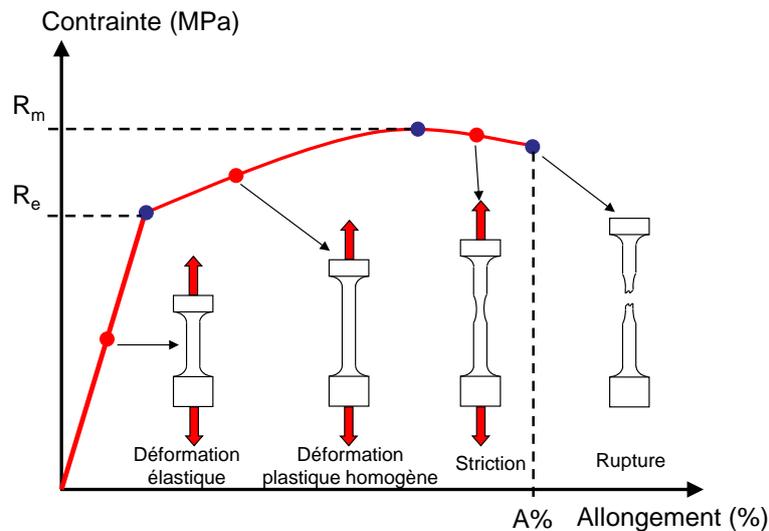


Figure 1-30 : Principe de l'essai de traction et définition des propriétés caractéristiques issues de la courbe de traction

Les éprouvettes ont été prélevées de telle sorte que l'axe de traction soit perpendiculaire au sens de laminage de la tôle (sens travers), ce qui correspond à la direction la plus défavorable vis-à-vis des propriétés mécaniques. Ces éprouvettes n'ont subi aucun traitement particulier après usinage (fraisage). Leur état de surface est donc brut de recuit et d'usinage. Deux essais par nuances ont été réalisés. Les courbes caractéristiques de ces essais sont présentées sur la figure 1-32 tandis que les valeurs représentatives des propriétés mécaniques en traction de ces nuances sont récapitulées dans le tableau 1-5.

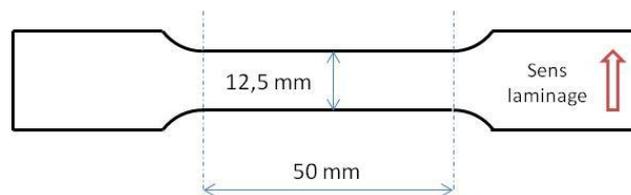


Figure 1-31 : Eprouvette plate pour essai de traction conventionnel, épaisseur 1,2 mm

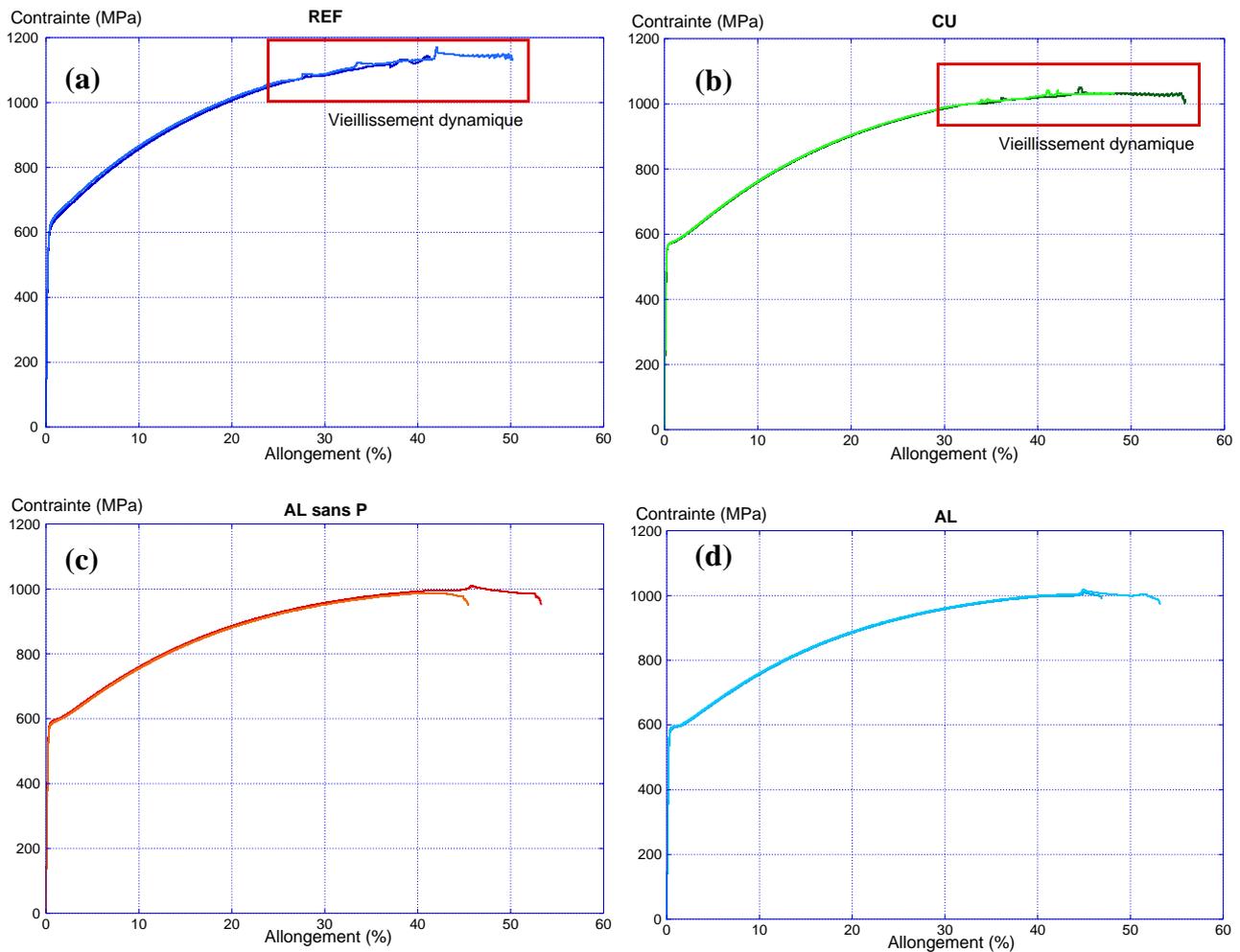


Figure 1-32 : Résultats des essais de traction conventionnels sur les nuances (a) REF, (b) CU, (c) AL sans P, (d)

AL

Tableau 1-5 : Caractéristiques mécaniques des quatre nuances principales de l'étude

Nuance		REF	CU	AL sans P	AL
Re (MPa)	1	606	566	584	584
	2	617	566	579	590
	Moy.	611	566	581	587
Rm (MPa)	1	1143	1051	998	1016
	2	1169	1043	988	1018
	Moy.	1156	1047	993	1017
A%	1	41,1*	55,4	52,9	46,5
	2	49,8	47,8	45	52,8
	Moy.	45	52	49	50

*éprouvette cassée en tête

On constate que les nuances avec cuivre et aluminium ont un R_e et un R_m légèrement plus faibles que la référence. La diminution de la valeur du R_e peut être due à l'augmentation de la taille de grain en présence de cuivre et d'aluminium (cf. §1.4.3). En effet, la taille de grain moyenne varie de 1,7 μm à 2 voire 2,3 μm suivant les nuances. A ce niveau de taille de grain très petite, étant donnée l'évolution de la loi de Hall & Petch, une faible variation de taille de grain peut entraîner une variation importante de la limite d'élasticité (cf. tableaux 1-4 et 1-5) [Armstrong & al 62, Scott & al 11]. On considère alors que la limite d'élasticité peut se décomposer en un terme de solution solide, σ_0 dû au carbone, un terme d'effet de taille de grain σ_{HP} (loi de Hall & Petch) et un terme de durcissement structural σ_{VC} , associé à la précipitation des carbures de vanadium. D'après Dumay, dans un acier Fe-Mn-C, on obtient [Dumay 08] :

$$\sigma_e = \sigma_0 + \sigma_{HP} + \sigma_{VC} \quad (1.2)$$

$$\text{où } \sigma_{HP} = \frac{a}{\sqrt{d}} \quad (1.3)$$

Avec d la taille de grain et $a = \alpha\mu\sqrt{b}$, où $\alpha = 0,4$ est le paramètre de résistance athermique moyenne de la forêt de dislocations, $\mu = 62 \text{ GPa}$ est le module de cisaillement et $b = 2,55 \text{ \AA}$ est la norme du vecteur de Burgers des dislocations parfaites. On obtient alors $a = 3,96.10^5 \text{ Pa.m}^{1/2}$. Dans sa thèse, Allain a estimé la contribution de la solution solide à $\sigma_0 = 240 \text{ MPa}$ dans la nuance Fe-22Mn-0,6C [Allain 04]. On suppose qu'elle est identique pour notre cas, étant donné qu'on a la même teneur en carbone. Le tableau 1-6 présente les valeurs des différentes contributions à la limite d'élasticité des différentes nuances de l'étude. Ces résultats confirment que l'augmentation de taille de grain moyenne avec l'addition de cuivre et d'aluminium diminue le terme lié à la loi de Hall & Petch. D'autre part, on constate que la contribution des précipités de vanadium au durcissement structural varie entre 50 et 88 MPa selon les nuances. Ces résultats semblent être en accord avec les résultats de l'étude de Scott et al (cf. fig. 1-22) [Scott & al 11].

Tableau 1-6 : Calcul des différentes contributions à la limite d'élasticité

Nuance	REF	CU	AL sans P	AL
R_e (MPa)	611	566	581	587
σ_0 (MPa)	240	240	240	240
σ_{HP} (MPa)	304	276	279	259
σ_{VC} (MPa)	67	50	62	88

D'autre part, comme le montre de récentes études sur les mécanismes de déformation des aciers TWIP, la diminution de la valeur de R_m peut être due au fait que le cuivre et l'aluminium augmentent l'énergie de défaut d'empilement de l'alliage [Chin & al 11, Dumay & al 08]. En effet,

l'augmentation de l'EDE va favoriser le glissement dévié au détriment du glissement planaire, entraînant alors une diminution du taux de consolidation.

La présence d'instabilités plastiques sur la courbe de traction de la nuance de référence (cf. fig. 1-32a) à partir d'un certain taux de déformation est un phénomène régulièrement observé dans l'étude du comportement mécanique des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Comme cela a déjà été dit au paragraphe 1.4.2.2, ces instabilités sont généralement associées aux phénomènes de vieillissement dynamique et à l'effet de Portevin-Le Chatelier [Allain & al 08, Kim & al 11]. Malgré une diminution des propriétés mécaniques, ce phénomène est toujours observable sur la courbe de la nuance au cuivre. En revanche, ces instabilités plastiques n'apparaissent plus dans le cas des nuances avec aluminium qui, d'après la figure 1-24, a une influence beaucoup plus importante sur l'EDE que le cuivre. Ces observations semblent être en accord avec l'étude de Kim, montrant que l'aluminium a tendance à diminuer la sensibilité des aciers *TWIP* au vieillissement dynamique [Kim & al 11]. Auparavant, Chapuis et al avaient déjà mis en évidence que la présence d'aluminium dans les alliages Fe-Mn-C inhibait le vieillissement dynamique. Pour exemple, ils avaient établi qu'une addition de 0,5% d'aluminium à l'acier Fe-25Mn-0,4C suffit à supprimer les irrégularités de contrainte dues au vieillissement dynamique [Chapuis & al 99].

1.4.4.2. Détermination du module d'Young

Le module d'Young de l'acier est généralement considéré comme une constante égale à 200 GPa. En réalité, il varie dans des proportions non négligeables suivant la composition chimique et les procédés d'élaboration des aciers. Il dépend aussi de l'anisotropie de l'acier c'est-à-dire du sens de prélèvement dans une même tôle. Il est donc indispensable de connaître sa valeur exacte afin d'optimiser le choix de la nuance à utiliser pour la fabrication de pièces structurales requérant des caractéristiques de rigidité imposées [Zani 00].

Les modules d'Young des quatre nuances de base de cette étude ont été déterminés par la méthode de mesure de fréquence de résonance d'éprouvettes de dimensions 50 mm x 10 mm x 1,2 mm. Le module d'élasticité de l'éprouvette est calculé, après mesure de sa fréquence de vibration, à l'aide de la formule suivante :

$$f_1 = \lambda \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (1.4)$$

avec f_1 la première fréquence de vibration libre de flexion, ρ la masse volumique, l la longueur de l'éprouvette, h son épaisseur et λ un coefficient.

Pour chaque nuance, les modules d'Young en sens travers (ST), sens long (SL) et à 45° ont été mesurés. Pour chaque direction, deux échantillons par nuance ont été testés. Les valeurs moyennes obtenues sont compilées dans le tableau 1-7.

Tableau 1-7 : Modules d'Young des quatre nuances principales de l'étude

Nuance	REF	CU	AL sans P	AL
<i>E – ST (MPa)</i>	204 000	204 000	196 600	201 400
<i>E – SL (MPa)</i>	190 000	189 000	188 900	185 600
<i>E – 45° (MPa)</i>	193 000	197 000	191 000	192 700

1.4.5. Récapitulatif

Le tableau 1-8 récapitule les différentes valeurs expérimentales caractérisant les propriétés microstructurales et mécaniques des quatre principales nuances d'aciers austénitiques Fe-Mn-C propres à l'étude.

Tableau 1-8 : Synthèse des propriétés microstructurales et mécaniques des aciers de l'étude

	Nuance	REF	CU	AL sans P	AL
Microstructure	Structure cristallographique	CFC	CFC	CFC	CFC
	Taille de grain	1.7 µm	2.1 µm	2.0 µm	2.3 µm
	Précipités de carbure de vanadium	3.2 nm	3.5 nm	3.7 nm	3.5 nm
	Energie de Défaut d'Empilement <i>[Dumay & al 08, Kim & al 11]</i>	13 ± 3 mJ.m ⁻²	~17 mJ.m ⁻²	30 ± 10 mJ.m ⁻²	30 ± 10 mJ.m ⁻²
Propriétés mécaniques	<i>Re</i>	611 MPa	566 MPa	581 MPa	587 MPa
	<i>Rm</i>	1156 MPa	1047 MPa	993 MPa	1017 MPa
	<i>A%</i>	45 %	52 %	49 %	50 %
	<i>E – ST</i>	204 000 MPa	204 000 MPa	196 600 MPa	201 400 MPa

Ce chapitre nous a tout d'abord permis de présenter le mécanisme de déformation particulier de ces alliages austénitiques, appelé maillage et dépendant de l'énergie de défaut d'empilement. Au niveau de leurs microstructures, ces quatre nuances de base présentent une taille de grain (~ 2 µm) ainsi qu'une taille de précipité de carbure de vanadium (~ 3,5 µm) du même ordre de grandeur. On note

une influence de l'aluminium et du cuivre sur l'énergie de défaut d'empilement et également sur les propriétés mécaniques de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C. Nous verrons dans les chapitres suivants de ce manuscrit l'influence de ces éléments d'addition sur la diffusion de l'hydrogène dans ces aciers, sur leur résistance à la corrosion aqueuse et sur leur résistance aux phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et sur les mécanismes associés. Le prochain chapitre présente, dans un premier temps les techniques et protocoles expérimentaux qui ont permis d'aborder ces différents aspects de l'étude, ainsi que la préparation des échantillons utilisés à ces fins.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre détaille les différentes méthodes de préparation des échantillons ainsi que les diverses techniques expérimentales de caractérisation utilisées. La première partie présente tout d'abord les protocoles de préparation des différents types d'échantillons. Elle expose également les techniques expérimentales associées à l'étude des mécanismes de diffusion de l'hydrogène et ses isotopes dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C, de la cinétique d'oxydation de ces alliages et de l'influence de l'hydrogène sur leurs propriétés mécaniques. Nous présenterons également dans ce chapitre les techniques de caractérisation de surface, telles que le *SIMS* (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), la spectrométrie *XPS* (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) et *Auger*, et la *SDL* (*Spectroscopie à Décharge Luminescente*). Ces techniques nous ont permis d'étudier la diffusion de l'hydrogène, la composition du film d'oxyde formé et l'influence des éléments d'addition sur celui-ci ainsi que les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C.

2.1. Préparation des échantillons et protocoles expérimentaux

2.1.1. Réalisation et préparation des échantillons

Quel que soit le type d'essai, l'étape de préparation des échantillons est capitale. Cette section présente les protocoles de préparation des échantillons propres à chaque manipulation expérimentale.

2.1.1.1. Échantillons pour chargements cathodiques et immersions au potentiel libre

L'introduction d'hydrogène (ou de deutérium) dans les matériaux nécessite une bonne préparation préalable de la surface afin d'éviter qu'un mauvais état de surface ou des pollutions altèrent le processus d'absorption de l'hydrogène au sein de l'échantillon [*Brass & al 00-1*]. Que ce soit pour les chargements cathodiques ou pour les immersions au potentiel libre, les échantillons utilisés pour ces deux tests sont préparés rigoureusement selon le même protocole. Deux étapes sont alors nécessaires afin d'obtenir l'échantillon dans les dimensions et l'état de surface souhaités.

A la suite du processus d'élaboration présenté au paragraphe 1.4.1, les plaques recuites obtenues sont de dimensions 150 mm x 130 mm x 1,2 mm. Les plaques sont découpées à l'aide d'une tronçonneuse de précision PRESI® MECATOME T201A afin d'obtenir des échantillons de dimensions 11 mm x 11 mm x 1,2 mm. Les échantillons sont alors polis afin d'obtenir un état de surface poli miroir sur les deux faces principales. Le processus de polissage se décompose selon le protocole détaillé dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Protocole de polissage des échantillons

Phase	1 - Ebauche	2 - Prépolissage	3 - Finition
Papier	SiC 1200	SiC 2400 & 4000	Drap + pâte diamantée 3 μm & 1 μm
Vitesse de rotation plateau		120 tr/min	
Force appliquée	1,5 daN	1,5 daN	0 daN*
Temps/face	120 s	2 x 180 s	60s

*correspond à la valeur programmée sur la polisseuse. En réalité, il existe une force appliquée sur l'échantillon

Les tranches sont polies à la main avec les papiers abrasifs *SiC* de grain 1200, puis 2400, puis 4000. A la fin de chaque étape de polissage, les échantillons sont rincés à l'eau puis à l'éthanol avant d'être séchés rapidement à l'air pour éviter l'oxydation. A la fin de ce protocole de polissage, ils sont plongés dans une solution 50% éthanol + 50% acétone. Le cristalliseur contenant les échantillons est placé dans un bac à ultrasons pendant 5 min, cela permettant un nettoyage final des surfaces de ces échantillons. Ces derniers sont alors stockés dans un dessiccateur afin de les protéger de l'humidité et d'éviter qu'ils s'oxydent.

2.1.1.2. Echantillons pour tests voltampérométriques

La campagne de tests de voltampérométrie linéaire, dont le protocole expérimental sera présenté au paragraphe 2.1.4 de ce chapitre, nécessite un type d'échantillon bien particulier. En effet, il est important de connaître les dimensions précises de la surface en contact avec la solution aqueuse. Il est également nécessaire d'établir un contact électrique entre l'échantillon plongé dans la solution aqueuse et le potentiostat permettant d'obtenir les mesures de courant et de potentiel au cours de l'essai.

Les échantillons utilisés pour ce test sont de dimensions 10 mm x 10 mm x 1,2 mm. Ces échantillons sont soudés à l'étain à un câble électrique en cuivre puis enrobés dans une résine thermodurcissable (cf. fig. 2-1a et 2-1b). Ils sont ensuite polis à la main avec les papiers abrasifs *SiC* de grain 1200, puis 2400, puis 4000.

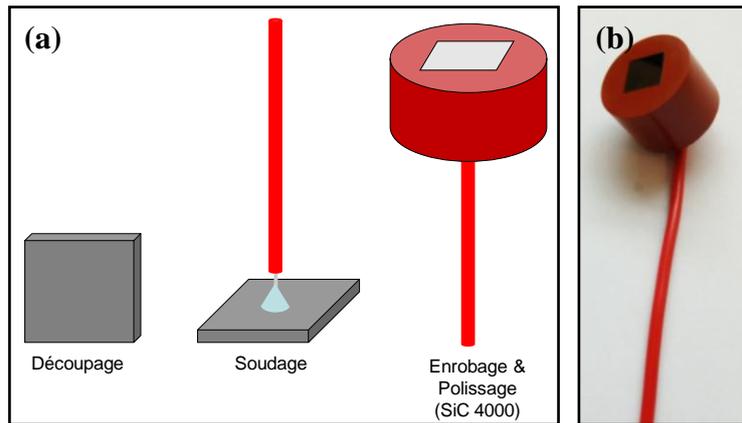


Figure 2-1 : Préparation des échantillons pour le test voltampérométrique : (a) Procédure de mise en œuvre et (b) photographie de l'échantillon prêt pour l'essai

2.1.1.3. Echantillons pour tests de perte de masse

Pour ces tests de perte de masse, les échantillons ont subis une préparation différente des autres types de tests. Les plaques d'acier austénitique Fe-Mn-C recuites ont simplement subis une desquamation. Cette étape consiste à décaper la tôle par immersion dans une solution HCl à 18% contenant un inhibiteur de corrosion (3,5 g/L de HMTA : HexaMethyleneTetrAmine). Cette opération permet de dissoudre la couche d'oxyde formée au cours du traitement thermique de recuit. Ces plaques sont ensuite découpées afin d'obtenir des échantillons de dimensions 65 mm x 40 mm x 1,2 mm.

2.1.1.4. Eprouvettes de traction

Les éprouvettes de traction utilisées dans le cadre de l'étude des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C ont une géométrie particulière et sont préparées selon un protocole rigoureux permettant d'obtenir un état de surface compatible avec les critères suivants :

- éviter que des défauts de surface ou des pollutions altèrent le processus d'absorption de l'hydrogène au sein de l'échantillon [*Brass & al 00-1*] ;
- obtenir un état de surface reproductible quelle que soit la nuance et éviter que le comportement mécanique des éprouvettes soit dépendant de la qualité de l'état de surface de celles-ci ;
- pouvoir réaliser des observations des faciès de rupture au MEB après essais.

Ces éprouvettes de traction sont usinées par électro-érosion dans les plaques recuites issues du processus d'élaboration et de dimensions 150 mm x 130 mm x 1,2 mm. Elles sont de dimensions 23

mm x 6 mm x 1,2 mm et sont prélevées de telle sorte que le sens de traction soit perpendiculaire au sens de laminage (cf. fig. 2-2).

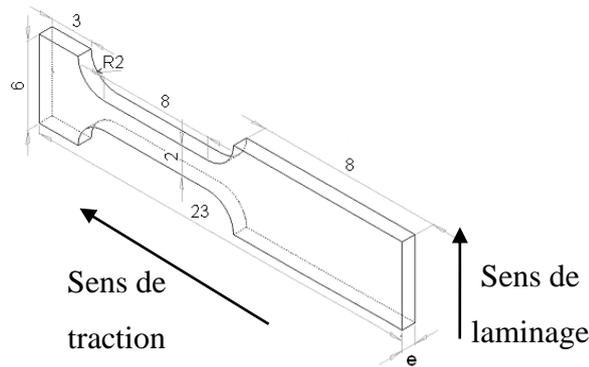


Figure 2-2 : Schéma du type d'éprouvette de traction utilisée, $e = 1\text{mm}$

Les deux faces principales sont alors polies selon le même protocole que les échantillons utilisés pour les chargements cathodiques et les immersions au potentiel libre (cf. §2.1.1.1). Les faces secondaires, appelées aussi tranches, sont polies à la main avec les papiers abrasifs *SiC* de grain 1200, puis 2400, puis 4000. A la fin de cette étape de polissage, les échantillons sont rincés à l'éthanol puis plongés dans un cristalliseur contenant une solution 50% éthanol + 50% acétone, placé dans le bac à ultrasons pendant 5 min, cela permettant un nettoyage des surfaces de ces échantillons. Ces éprouvettes sont alors stockées dans un dessiccateur afin de les protéger de l'humidité et d'éviter qu'elles s'oxydent.

2.1.1.5. Eprouvettes de traction entaillées pour analyses Auger

Ces éprouvettes utilisées dans le cadre de l'étude par spectrométrie *Auger* des phénomènes de ségrégation aux joints de grain sont préparées selon le même protocole que les éprouvettes de traction présenté au paragraphe 2.1.1.4. Elles sont de dimensions 26,5 mm x 4 mm x 1,2 mm et sont prélevées de telle sorte que le sens de traction soit perpendiculaire au sens de laminage (cf. fig. 2-3). De plus, elles présentent une entaille de 0,8 mm de profondeur et 0,36 mm de largeur, destinée à localiser la rupture dans le plan d'analyse du spectromètre.

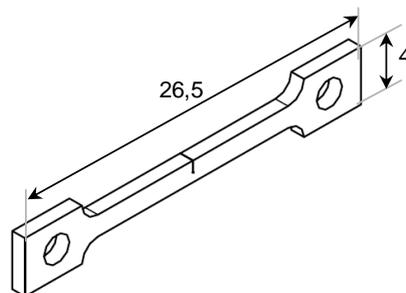


Figure 2-3 : Schéma du type d'éprouvette utilisée pour les analyses Auger

2.1.2. Chargement cathodique en deutérium

A température ambiante et jusqu'à 80°C, le deutérium peut être introduit par électrolyse avec désaération par bullage de gaz inerte. Les solutions utilisées sont le plus souvent des solutions d'acide sulfurique ou de soude [Brass & al 00-1]. Dans le cas présent, nous utilisons une solution de soude deutérée NaOD à 0,1 M. Cette solution est obtenue à partir d'eau deutérée à forte concentration en deutérium (99,96%). L'usage de poisons dans la solution aqueuse (As₂O₃ par exemple) est largement répandu dans le but d'augmenter la fraction d'hydrogène qui pénètre dans le matériau aux dépens de celle qui se recombine en hydrogène moléculaire à la surface [McCright 77]. Cependant, nous avons choisi de ne pas utiliser de poison dans notre solution de soude deutérée. En effet, l'utilisation de poisons, au même titre que l'application de densités de courant cathodique trop élevées ne sont pas recommandables dans la mesure où de trop grandes concentrations en hydrogène dans les premières couches métalliques peuvent provoquer la formation de défauts, tels que des fissures ou des cloques, ou bien une hydruration du matériau sur des distances qui dépendent de la durée du chargement [Iino 85, Brass & al 00-1].

De plus, sachant que la diffusion de l'hydrogène dans les matrices austénitiques est très lente (cf. §1.3), nous avons décidé de réaliser ces chargements cathodiques à une température de 80°C en vue d'augmenter la profondeur affectée par l'absorption d'hydrogène par rapport à un chargement à 20°C. Comme nous le verrons en détail au paragraphe 3.2.2, cela permet également de minimiser l'impact d'une désorption à température ambiante (~20°C) dans la chambre d'analyse du SIMS sur la mesure du profil de diffusion du deutérium (cf. fig. 3-11). Dans ce contexte, le choix de la durée de chargement égale à 15 min est également détaillé au paragraphe 3.2.2.

Comme son nom l'indique, ce chargement est réalisé sous polarisation cathodique. Nous avons alors choisi une densité de courant cathodique à appliquer à la surface de l'échantillon $J = 10$ mA/cm². Le tracé de la courbe intensité-potentiel, présentée figure 2-4, dans un milieu NaOH à 0,1 M à la température choisie de 80°C permet de vérifier que nous sommes bien dans des conditions de polarisation/protection cathodique.

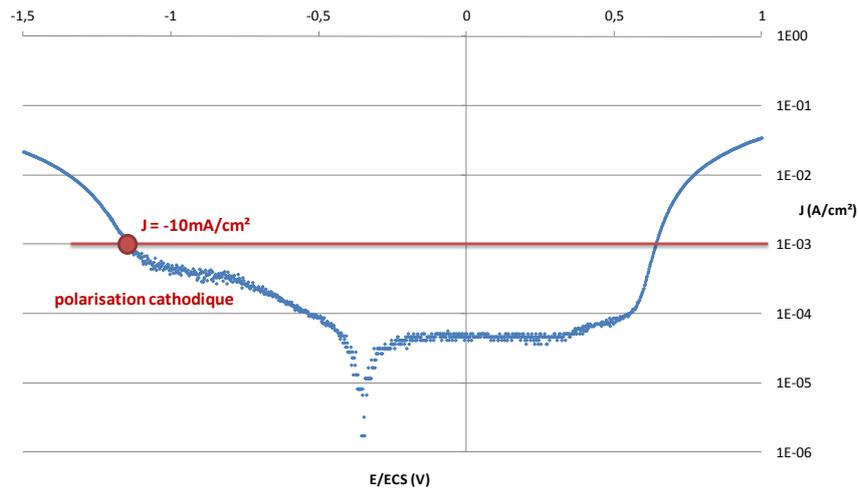


Figure 2-4 : Courbe intensité-potential de la nuance de référence de l'étude dans une solution NaOH 0,1 M à 80°C

Les conditions de chargement cathodique en deutérium, dont le montage expérimental associé est présenté figure 2-5, sont donc les suivantes :

- échantillons polis miroir (diamant 1 μm),
- solution NaOD 0,1 M, à une température de 80°C, désaérée par bullage d'argon,
- densité de courant cathodique, $J = 10 \text{ mA/cm}^2$,
- durée de chargement, $t = 15 \text{ min}$.

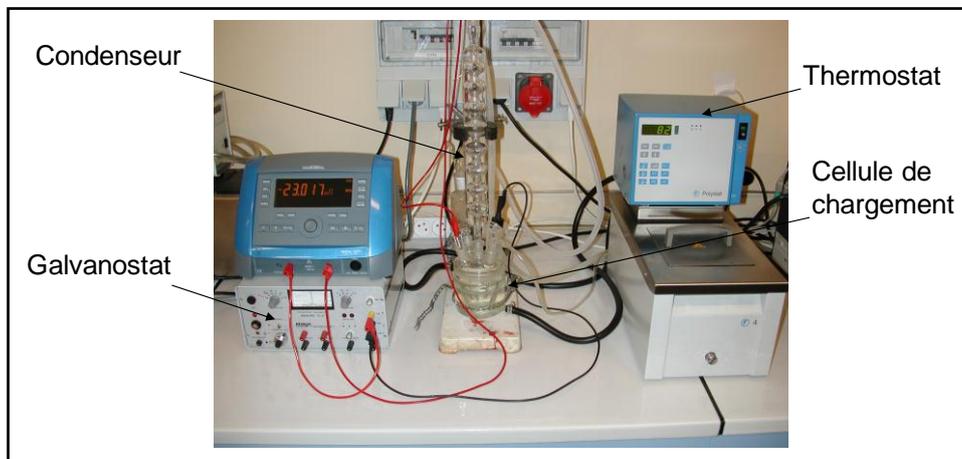


Figure 2-5 : Montage expérimental pour le chargement cathodique en deutérium

Ces conditions expérimentales ont été déterminées afin d'obtenir une profondeur de diffusion du deutérium dans le matériau permettant de caractériser la majorité du profil de diffusion par analyse SIMS dans un temps d'analyse raisonnable. Comme nous l'avons dit au paragraphe 1.3, en se basant sur le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans des aciers inoxydables austénitiques à 80°C [Brass & al 00-2], nous avons estimé une profondeur de diffusion du deutérium de l'ordre de 10 μm après 15 minutes de chargement dans ces conditions (cf. §3.2.2). Cela est donc tout à fait convenable en vue d'une analyse SIMS.

La figure 2-6 présente un schéma détaillé de la cellule de chargement. La liaison entre le galvanostat et l'échantillon est assurée par la soudure d'un fil de cuivre sur l'échantillon. Cette dernière est ensuite recouverte d'une couche de vernis Lacomite[®], afin d'éviter toute interaction électrochimique entre la zone soudée et la solution de soude, au cours du chargement cathodique. La contre-électrode permettant d'appliquer la densité de courant est une électrode de platine.

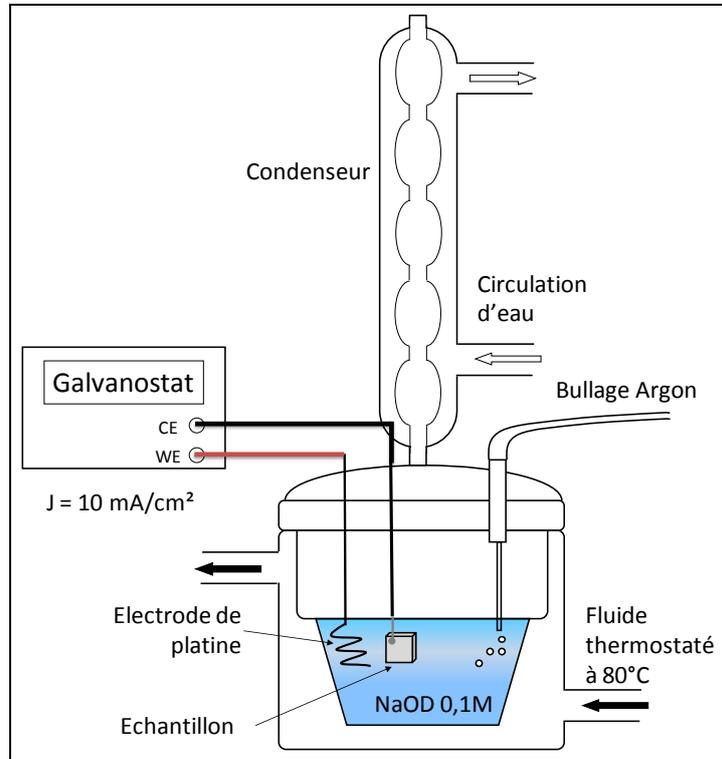


Figure 2-6 : Schéma de la cellule de chargement cathodique

Une fois l'hydrogène introduit, des précautions doivent être prises afin d'éviter sa redésorption des échantillons avant analyse [Brass & al 00-1]. C'est pour cette raison que les échantillons sont stockés dans l'azote liquide (-196°C) dans l'attente d'être analysés. La structure austénitique des aciers de l'étude est normalement stable à cette température.

2.1.3. Chargement en bain de sels fondus

L'introduction d'hydrogène dans des matériaux dans lesquels la mobilité de l'hydrogène est faible à température ambiante, comme c'est le cas dans les structures austénitiques de cette étude, peut être réalisée par voie cathodique, jusqu'à 300°C environ, par électrolyse de l'eau de cristallisation dans un mélange de sels fondus (solide à température ambiante) constitué de sulfate acide de sodium et de sulfate acide de potassium. Comme dans le cas des chargements cathodiques à 80°C, les échantillons doivent être trempés rapidement dans un milieu à basse température à la fin du chargement pour éviter une redésorption de l'hydrogène lors du refroidissement. Ce type de

chargement est difficile à réaliser pendant des durées longues du fait de l'évolution de la composition du bain [Brass & al 00-1].

Les chargements cathodiques à 80°C ont été principalement utilisés afin d'établir un profil de diffusion du deutérium dans les échantillons dans le but d'effectuer ensuite, par analyses *SIMS* des mesures de coefficient de diffusion. Dans ce cas précis, il n'était pas nécessaire d'obtenir une étendue de profil de deutérium supérieure à la dizaine de microns. D'autres types de caractérisation expérimentale, tels que les essais de traction suivis d'analyses *Auger*, nécessitent d'obtenir un profil d'hydrogène dans l'échantillon nettement plus étendu afin d'avoir une zone de rupture intergranulaire exploitable plus importante pour la caractérisation des ségrégations intergranulaires. C'est pour cette raison que nous avons également utilisé le chargement en bain de sels fondus à une température de 150°C.

Dans le cas d'aciers austénitiques Fe-Ni-Cr, comme pour tous les alliages métalliques, la variation du coefficient de diffusion de l'hydrogène avec la température s'exprime par une loi d'Arrhenius. Pour les aciers austénitiques Fe-Ni-Cr type 304 et 316, la loi proposée est la suivante [Brass & al 00-2] :

$$D = 5,8 \times 10^{-3} e^{\left(\frac{-53800}{RT}\right)} \quad (2.1)$$

Où D le coefficient de diffusion en cm^2/s , R la constante des gaz parfaits et T la température en K. Le tableau 2-2 présente l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température dans le cas de ces aciers pris comme référence en l'absence de données précises concernant les aciers *TWIP*. On peut également estimer la profondeur de diffusion de l'hydrogène dans l'échantillon x par un calcul simple basé sur la solution de l'équation de Fick, que nous détaillerons au chapitre 3, à savoir $x = 4\sqrt{Dt}$. Le chargement en bain de sels fondus à 150°C permet alors d'obtenir une profondeur hydrogénée conséquente en un temps relativement réduit. Pour comparaison, en utilisant le chargement cathodique à 80°C, il aurait fallu un temps de chargement de plus de 120 heures pour obtenir la même distance de diffusion.

Tableau 2-2 : Calcul des coefficients de diffusion et estimation des profondeurs de diffusion pour les différentes conditions de chargement

Température	Coefficient de diffusion D	Temps de chargement t	Profondeur de diffusion x
20°C	$1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	15 min	1,5 μm
80°C	$6,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	15 min	9,6 μm
150°C	$1,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	6 h	212 μm

Ce chargement est réalisé sous polarisation cathodique. Sur la base de travaux antérieurs [Chêne & al 98], nous avons alors choisi un potentiel cathodique à appliquer à la surface de l'échantillon $E = -1000 \text{ mV}/_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$. Les conditions de chargement potentiostatique en hydrogène, dont le montage expérimental associé est présenté figure 2-7, sont donc les suivantes :

- échantillons polis miroir (diamant 1 μm , tranches avec papier SiC 4000),
- solution $\text{KHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, à une température de 150°C ,
- potentiel, $E = -1000 \text{ mV}/_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$,
- durée de chargement, $t = 6 \text{ h}$.

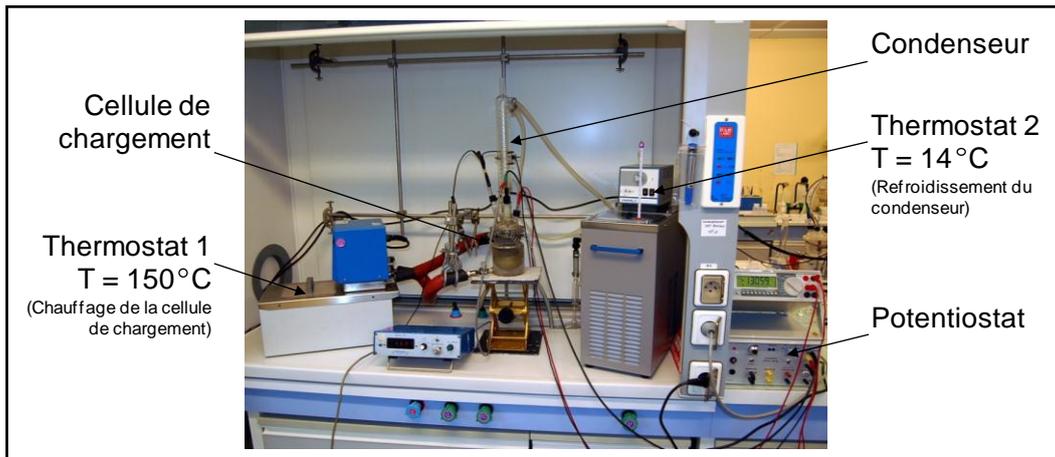


Figure 2-7 : Montage expérimental pour le chargement potentiostatique en bain de sels fondus

Ces conditions expérimentales permettent d'obtenir une profondeur de diffusion de l'hydrogène dans le matériau d'environ $210 \mu\text{m}$ (cf. tableau 2-2).

La figure 2-8 présente un schéma détaillé de la cellule de chargement. La liaison entre le potentiostat et l'échantillon est réalisée par la soudure du fil de cuivre sur l'échantillon. Cette dernière est ensuite recouverte d'une couche de pâte élastomère silicone Rhodorsil[®], afin d'éviter toute interaction électrochimique entre l'échantillon et la solution. Une contre-électrode en platine et une électrode de référence en argent permettent d'appliquer le potentiel souhaité.

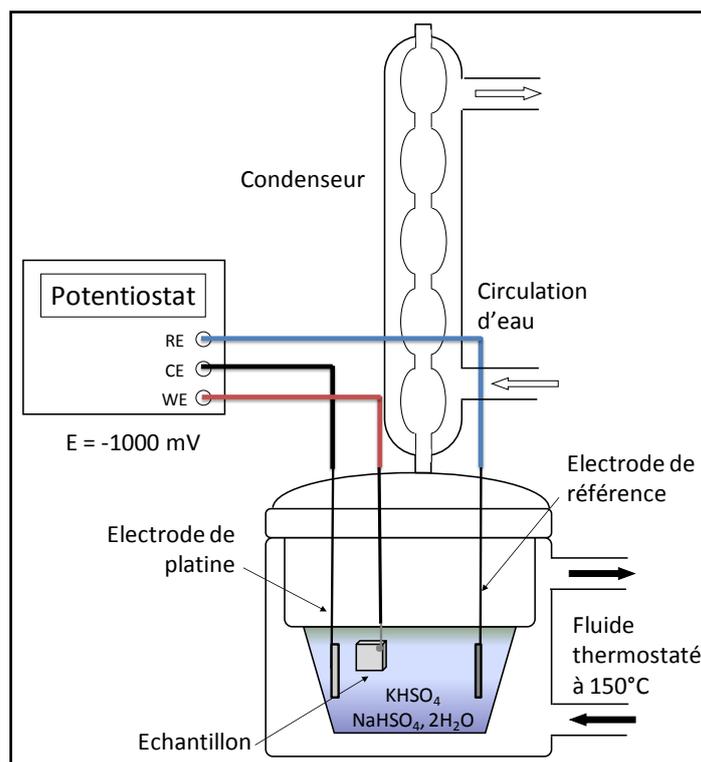


Figure 2-8 : Schéma de la cellule de chargement en bain de sels fondus

A la suite du chargement, comme dans le cas des chargements cathodiques à 80°C, les échantillons sont stockés dans l'azote liquide dans l'attente d'être analysés.

2.1.4. Tests de voltampérométrie linéaire

La voltampérométrie linéaire est un des tests électrochimiques permettant d'étudier les phénomènes de corrosion en milieu aqueux. Cette technique simple et rapide permet la caractérisation macroscopique de la corrosion. En plus de fournir une estimation de la valeur du potentiel de corrosion correspondant au couple matériau/milieu étudié, cette expérience permet de caractériser le courant de corrosion initial associé.

Ce test consiste à appliquer, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (matériau à étudier) et une électrode de référence. On mesure alors le courant qui s'établit entre l'électrode de travail et une contre-électrode (cf. fig. 2-9). Dans notre cas, on impose une variation linéaire du potentiel en fonction du temps, des potentiels cathodiques (réduction) vers les potentiels anodiques (oxydation). On obtient alors une courbe de polarisation potentiocinétique.

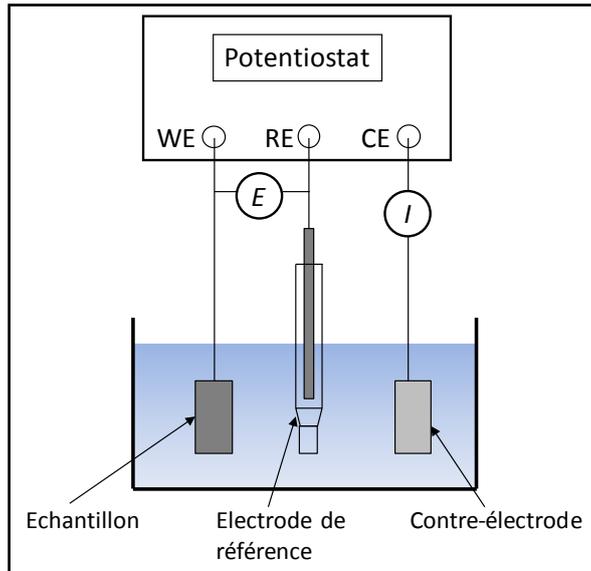


Figure 2-9 : Schéma du dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiocinétique

Des essais de voltampérométrie linéaire ont donc été réalisés afin d'étudier le comportement électrochimique des aciers austénitiques Fe-Mn-C dans une solution aqueuse de NaCl à 50 g/L et une solution aqueuse de Na₂SO₄ à 50 g/L. La solution aqueuse de NaCl à 5% massique est une solution couramment utilisée dans l'industrie automobile pour caractériser la résistance à la corrosion des tôles d'acier. C'est pour cette raison que nous avons utilisé ce type de solution. Par la suite, nous avons également utilisé la solution aqueuse de Na₂SO₄ à 5% massique afin de s'abstraire des effets des ions chlorures sur le processus d'oxydation de l'acier. La figure 2-10 présente le montage expérimental utilisé pour réaliser ces essais et il est composé de :

- une électrode de référence au calomel saturée (ECS),
- une électrode de travail : l'échantillon (présenté au §2.1.1.2),
- une contre-électrode en platine.

Le test est réalisé avec un potentiostat/galvanostat GAMRY[®].

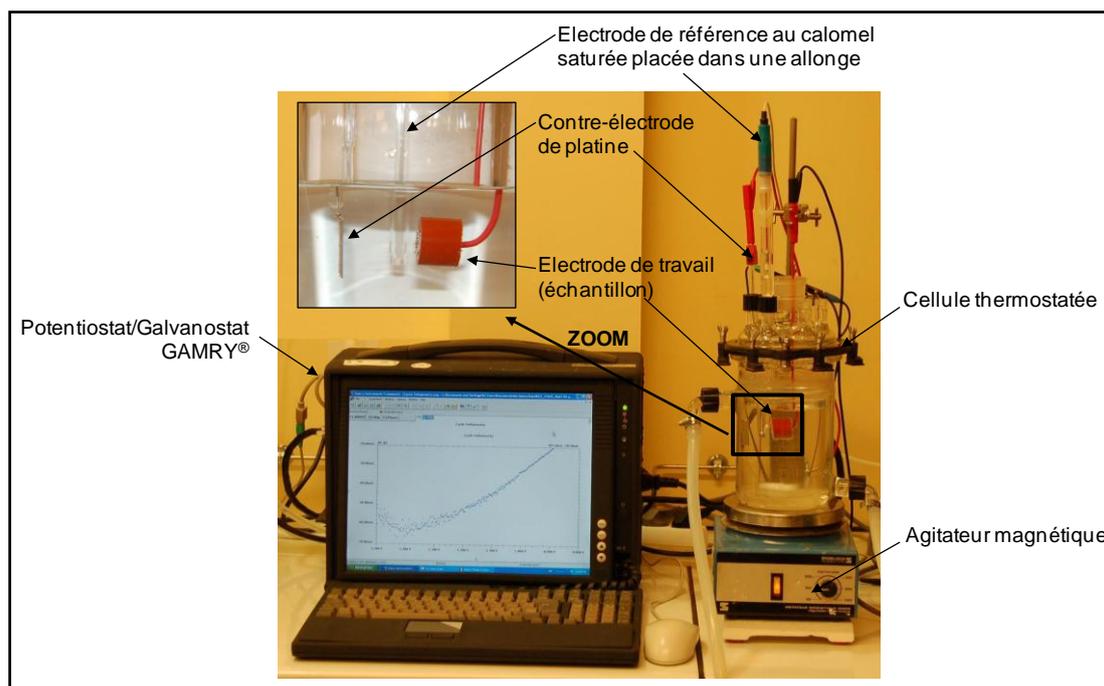


Figure 2-10 : Montage expérimental pour le test de voltampérométrie linéaire

Afin d'étudier la cinétique d'oxydation de ces alliages dans différentes conditions, nous avons défini pour chaque solution, Na_2SO_4 et NaCl , trois pH permettant de simuler trois types de milieu différents (cf. fig. 2-11).

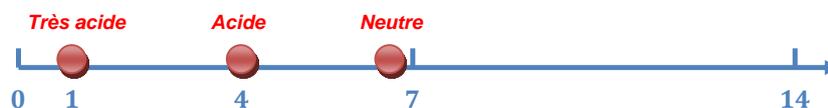


Figure 2-11 : Gamme de pH de l'étude

La solution Na_2SO_4 à 5% massique est réalisée en mélangeant 100 g de sulfate de sodium décahydraté (à 99% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) à 2 L d'eau permutée ($R = 18,2 \text{ M}\Omega$). Cela permet d'obtenir une solution Na_2SO_4 à 5% à pH 6.

- L'ajustement du pH à une valeur de 1 est réalisé à l'aide d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 d'une concentration de 3 M ;
- L'ajustement du pH à une valeur de 4 est réalisé à l'aide d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,05 M ;
- La solution à un pH de 6 correspond à la solution dans laquelle aucun ajout de H_2SO_4 n'est réalisé.

Concernant la solution NaCl à 5% massique, elle est réalisée en mélangeant 100 g de chlorure de sodium (à 99,8% NaCl) à 2 L d'eau permutée ($R = 18,2 \text{ M}\Omega$). Cela permet d'obtenir une solution NaCl à 5% à un pH de 6,5.

- L'ajustement du pH à une valeur de 1 est réalisé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl d'une concentration de 6 M ;
- L'ajustement du pH à une valeur de 4 est réalisé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,05 M ;
- La solution à un pH de 6,5 correspond à la solution dans laquelle aucun ajout de H₂SO₄ n'est réalisé.

La cellule est thermostatée à une température de 25°C et la solution, non désaérée, est agitée.

Dès que l'échantillon est immergé dans la solution, le test démarre et se déroule selon le protocole suivant :

- 1) conditionnement pendant 15 s à un potentiel $E_0 = -1,8$ V/ECS ;
- 2) variation du potentiel de $E_0 = -1,8$ V/ECS à $E_f = 0$ V/ECS. La vitesse de balayage est de 1 mV/s.

2.1.5. Tests de perte de masse

Les tests de perte de masse permettent de caractériser la vitesse de corrosion du matériau dans des conditions particulières contrôlées (milieu, température, temps d'immersion). Dans le cadre de cette étude, des tests d'immersion au potentiel libre ont été mis en œuvre dans le but de quantifier la perte de masse au cours du temps, et donc la perte d'épaisseur des différentes nuances, au cours du processus de corrosion. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- échantillons non polis, préparés dans les conditions décrites au paragraphe 2.1.1.3 ;
- la cellule dans laquelle les échantillons sont immergés est à température ambiante ;
- la solution utilisée est une solution de NaCl à 5% massique, non désaérée. Le pH est ajusté à 7 ;
- plusieurs temps d'immersion ont été choisis : 3, 12, 20 et 30 jours.

La mesure de perte d'épaisseur de chaque échantillon immergé a été réalisée selon le protocole suivant :

- 1) mesure de la masse ($m_{initiale}$) et des dimensions de l'échantillon (épaisseur initiale $e_{initiale}$) avant immersion ;
- 2) après immersion, mesure de la masse de l'échantillon après desquamation (m_{finale}) : la couche d'oxyde formée est dissoute par immersion dans une solution HCl à 18% contenant un inhibiteur de corrosion (3,5 g/L de HMTA) ;
- 3) la perte d'épaisseur est calculée à partir de la mesure de perte de masse :

$$\Delta e = \left(\frac{m_{initiale} - m_{finale}}{m_{initiale}} \right) \cdot e_{initiale} \quad (2.2)$$

2.1.6. Tests d'immersion au potentiel libre en milieu aqueux

Afin de caractériser la couche d'oxyde formée en milieu aqueux et d'étudier les mécanismes d'absorption et de diffusion de l'hydrogène associés au processus de corrosion des aciers austénitiques Fe-Mn-C, des tests d'immersion au potentiel libre, en milieu **non deutéré** et **deuté**, ont été réalisés. Ces essais ont donc trois objectifs principaux :

- caractériser la composition de la couche d'oxyde formée au cours du processus d'oxydation des aciers austénitiques Fe-Mn-C en milieu Na_2SO_4 5% à pH 4 et l'influence des éléments d'addition sur celle-ci ;
- caractériser la prise d'hydrogène au cours du processus d'oxydation des aciers austénitiques Fe-Mn-C en milieu Na_2SO_4 5% à pH 4 et l'influence des éléments d'addition sur celle-ci ;
- caractériser la diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde et dans la matrice métallique.

Pour cela, trois tests différents ont été mis en place. Les échantillons produits durant ces tests ont ensuite été étudiés par différentes techniques de caractérisation. Des analyses *SDL* et *XPS* ont été réalisées pour déterminer la composition de la couche d'oxyde formée et des analyses *SIMS* pour caractériser l'absorption du deutérium, issu du milieu corrosif, dans le matériau corrodé.

2.1.6.1. Tests d'immersion « simple »

Ce test consiste à réaliser une immersion de 24 h, à température ambiante, d'un échantillon d'acier austénitique Fe-Mn-C dans une solution Na_2SO_4 5% à pH 4 non deutérée ou deutérée **non désaérée** (cf. fig. 2-12a). Pour cela, on utilise le porte-échantillon présenté sur la figure 2-12b. Nous avons conçus des porte-échantillons spécifiques en plexiglas[®] afin d'obtenir une croissance de couches d'oxyde à la surface des échantillons d'acier austénitique Fe-Mn-C dans des conditions contrôlées et reproductibles.

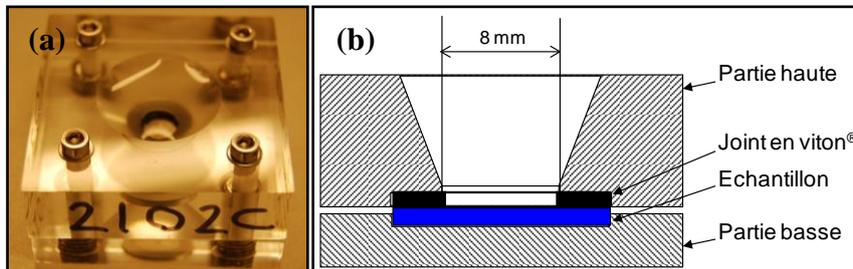


Figure 2-12 : (a) Test d'immersion en cours, (b) Schéma du porte-échantillon utilisé pour les tests d'immersion au potentiel libre

La solution Na_2SO_4 5% à pH 4 **non deutérée** est réalisée selon le protocole décrit au paragraphe 2.1.4.

La solution Na_2SO_4 5% à pH 4 **deutérée** est réalisée à l'aide d'une solution d'eau deutérée à 99,96% selon le protocole suivant :

- 1) Le mélange de 1,5 g de sulfate de sodium décahydraté (à 99% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) à 30 mL d'eau deutérée à 99,96% permet d'obtenir une solution Na_2SO_4 5% deutérée à un pH de 7,1.
- 2) L'ajustement du pH à une valeur de 4 est réalisé à l'aide d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,05 M (~0,4 mL).

La teneur finale en deutérium de la solution obtenue est égale à 95,6%. Le volume de solution utilisée pour chaque immersion est de l'ordre de 3 mL. Le joint en viton[®] permet d'assurer l'étanchéité du système et de contrôler avec précision la surface d'échantillon au contact de la solution aqueuse. Elle est identique pour tous les tests d'immersion quelle que soit la nuance.

A la fin de l'immersion, l'échantillon est rincé à l'eau, à l'éthanol puis à l'acétone. Lors de cette étape de nettoyage, une couche pulvérulente présente à la surface de l'échantillon est éliminée avec du papier absorbant. Dans le cas d'une immersion en milieu non deutéré, l'échantillon est stocké dans un dessiccateur. Dans le cas d'une immersion en milieu deutéré, l'échantillon est stocké dans l'azote liquide dans l'attente d'être analysé par SIMS.

2.1.6.2. Tests d'immersions « séquencées »

Afin de caractériser l'absorption et la diffusion du deutérium à travers la couche d'oxyde formée puis dans la matrice métallique, ce test est constitué de deux séquences distinctes utilisant deux solutions différentes ; une solution Na_2SO_4 5% à pH 4 deutérée non désaérée et une solution Na_2SO_4 5% à pH 4 non deutérée non désaérée, dont les préparations sont présentées au paragraphe 2.1.6.1. Ce test d'immersions « séquencées » se déroule, comme son nom l'indique, en deux séquences :

- **séquence 1** - *Formation d'un film d'oxyde* : immersion dans Na_2SO_4 5% à pH 4 non deutérée pendant 24 h, à température ambiante (~25°C) ;
- **séquence 2** - *Diffusion du deutérium dans le film d'oxyde formé et la matrice* : immersion dans Na_2SO_4 5% à pH 4 deutérée pendant 4 h, à température ambiante (~25°C).

A la fin de la deuxième séquence, l'échantillon est rincé à l'eau, à l'éthanol puis à l'acétone. Lors de cette étape de nettoyage, la couche pulvérulente présente à la surface de l'échantillon est supprimée avec du papier absorbant, de la même façon que dans le cas des tests d'immersion « simple ». L'échantillon est alors stocké dans l'azote liquide dans l'attente d'être analysé par SIMS.

2.1.7. Essais de traction

L'objectif est ici de caractériser la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène (FPH) des aciers austénitiques Fe-Mn-C par des essais de traction sous polarisation cathodique et des essais de traction au potentiel libre comparés à des essais de traction à l'atmosphère ambiante faisant office d'essais témoins. Le programme d'essais est fondé sur l'utilisation de mini-éprouvettes de traction, dont la préparation est présentée au paragraphe 2.1.1.4, qui après exposition in situ peuvent être directement analysées à l'aide du microscope électronique à balayage (*MEB*).

2.1.7.1. Essais de traction témoins

Le but de ces essais est de caractériser les propriétés mécaniques des nuances de l'étude par des essais de traction d'éprouvettes de dimensions correspondantes au schéma de la figure 2-2, dont le protocole de préparation est présenté au paragraphe 2.1.1.4. La machine de traction utilisée (cf. fig. 2-13) est une machine T.S.R.[®] de capacité 2000 daN et utilisant un capteur de force de capacité 1000 daN. L'échantillon d'épaisseur de l'ordre de 1 mm est poli miroir (cf. §2.1.1.4). Ces essais témoins sont réalisés à l'air à 25°C (cf. fig. 2-14). Deux vitesses de traction ont été testées :

- $v_1 = 8 \cdot 10^{-4}$ mm/s ($\dot{\epsilon}_{\text{init}} = 1 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹),
- $v_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ mm/s ($\dot{\epsilon}_{\text{init}} = 5 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹).

Pour chaque nuance, au moins deux essais pour chaque vitesse de traction ont été réalisés.

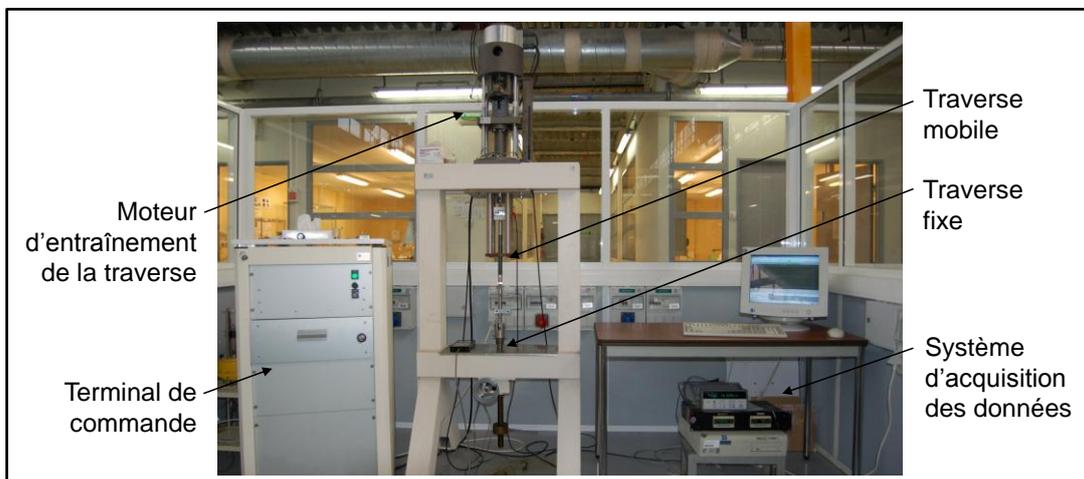


Figure 2-13 : Vue d'ensemble de la machine de traction utilisée pour les essais mécaniques

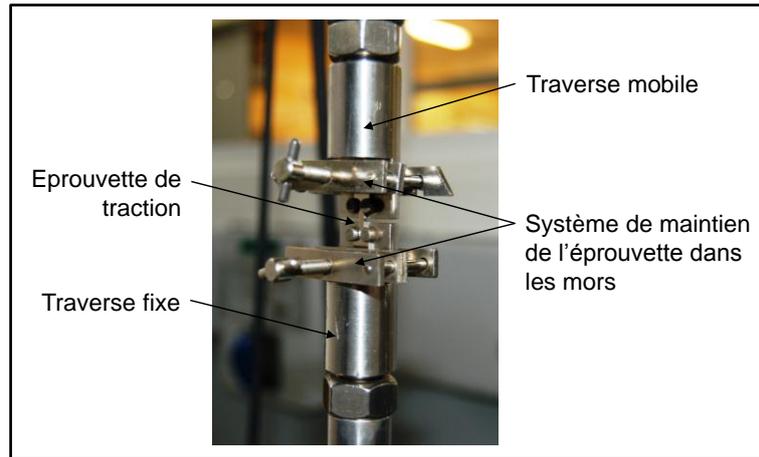


Figure 2-14 : Mise en place de l'éprouvette de traction pour un essai témoin

2.1.7.2. Essais de traction sous polarisation cathodique

L'objectif de ces essais de fragilisation par l'hydrogène (FPH) est l'évaluation de la sensibilité à la FPH des différentes nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C et la caractérisation du rôle des interactions hydrogène/déformation dans le mécanisme d'endommagement. Les éprouvettes ne sont pas préhydrogénées mais l'hydrogénation est réalisée in situ. L'hydrogénation en volume de ce type d'éprouvettes de traction (cf. §2.1.1.4) est difficile à température ambiante en raison du faible coefficient de diffusion de l'hydrogène dans ces alliages (cf. chap. 3). C'est pour cette raison que l'on a choisi de faire des essais in situ en imposant, à la surface de l'échantillon, une activité d'hydrogène constante pendant toute la durée de l'essai de traction. Pour ce type d'essai (cf. fig. 2-15), les conditions expérimentales sont donc les suivantes :

- l'échantillon d'épaisseur de l'ordre de 1 mm est poli miroir (diamant 1 μ m, tranches avec papier SiC 4000) ;
- traction sous polarisation cathodique dans une solution NaOH 0,1 M non désaérée à 25°C, densité de courant : 10 mA/cm² ;
- ces essais sous polarisation cathodique sont réalisés à deux vitesses de traction (cf. §2.1.7.1) ;
- l'essai de traction démarre directement après la mise sous polarisation cathodique de l'éprouvette. Pour chaque nuance, trois essais pour chaque vitesse de traction ont été réalisés.

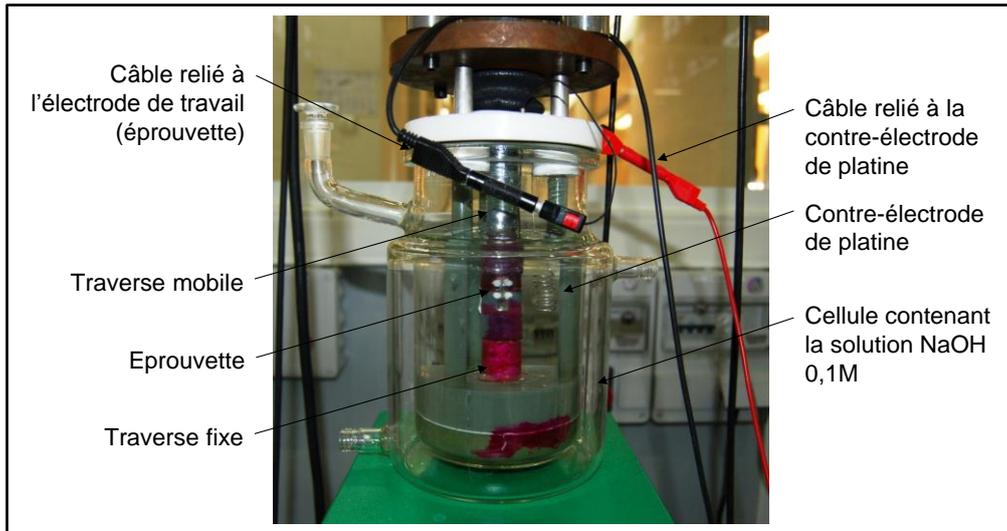


Figure 2-15 : Montage expérimental pour l'essai de traction sous polarisation cathodique

2.1.7.3. Essais de traction au potentiel libre

Avec ces essais, il s'agit de caractériser la sensibilité à la FPH du matériau exposé au potentiel libre dans un milieu aqueux. Dans ce cas, l'hydrogène absorbé et diffusant dans le matériau est issu de la réaction cathodique associée au processus de corrosion. Les conditions de ce type d'essai (cf. fig. 2-16) sont les suivantes :

- l'échantillon d'épaisseur de l'ordre de 1 mm est poli miroir (diamant $1\mu\text{m}$, tranches avec papier *SiC* 4000) ;
- traction au potentiel libre dans une solution Na_2SO_4 5% à pH 4 non désaérée à 25°C ;
- 1 vitesse de traction : $v_I = 8.10^{-4}$ mm/s ;
- l'essai de traction démarre directement après l'immersion au potentiel libre de l'éprouvette.

Pour chaque nuance, trois essais ont été réalisés.

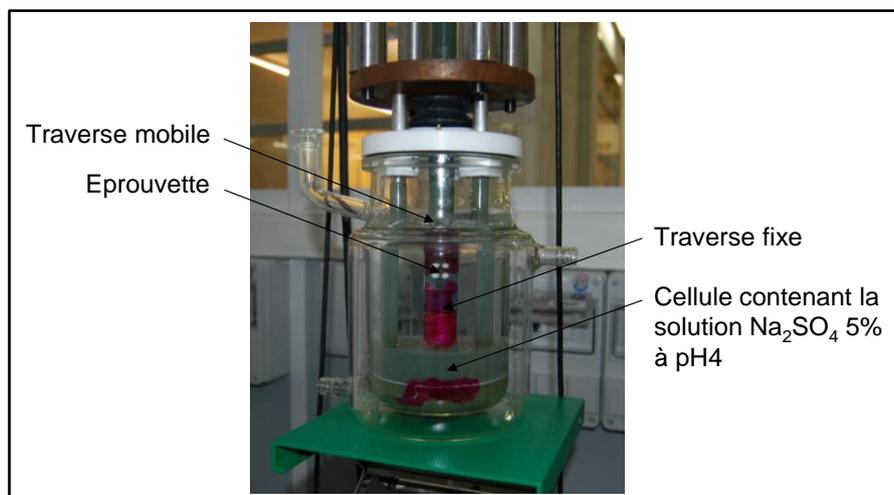


Figure 2-16 : Montage expérimental pour l'essai de traction au potentiel libre

Pour l'ensemble de ces essais in situ, l'utilisation, pour la cellule d'essai, de revêtements protecteurs et de mors en céramique permet d'éviter tout couplage électrique ou électrochimique entre l'éprouvette et le dispositif de sollicitation mécanique dans le milieu aqueux.

2.2. Etude des mécanismes de diffusion de l'hydrogène : Spectrométrie de masse d'Ions Secondaires (SIMS)

Afin de caractériser la diffusion du deutérium dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C et l'influence des éléments d'addition sur cette diffusion, les échantillons sont exposés à deux milieux deutérés distincts dans des conditions différentes permettant d'obtenir des grandeurs caractéristiques différentes :

- le chargement cathodique en deutérium est utilisé afin d'étudier les mécanismes de diffusion du deutérium dans la matrice métallique ;
- l'immersion au potentiel libre en milieu aqueux deutéré est utilisée afin de caractériser l'absorption et la diffusion de deutérium associées au processus de corrosion.

Pour analyser le deutérium introduit dans les échantillons au cours des chargements cathodiques ainsi que lors des tests d'immersion au potentiel libre, nous avons utilisé la technique d'analyse SIMS.

2.2.1. Principe général

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires est un procédé d'analyse de surface qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions primaires d'une énergie de 0,5 à 10 keV. La surface de l'échantillon est alors pulvérisée, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition (élémentaire, isotopique ou moléculaire) de la surface de l'échantillon [Darque-Ceretti & al 98].

Une installation SIMS comporte un spectromètre de masse qui sépare les ions négatifs et positifs présents selon le rapport de leur masse m_i sur leur charge électrique q_i . Les spectromètres de masse permettent de distinguer non seulement différents éléments ionisés, mais aussi les isotopes d'un même élément. Une telle résolution sert, par exemple, à étudier la croissance des films d'oxyde ou comme dans notre cas à suivre la diffusion d'un élément dans l'alliage, en utilisant des isotopes comme marqueur [Landolt 93].

Dans le cas de notre étude, cette technique présente un intérêt tout particulier car elle permet un traçage isotopique de l'hydrogène avec du deutérium. L'introduction du deutérium dans le matériau étudié permet de s'abstraire de deux phénomènes parasites importants rencontrés lors de l'analyse

SIMS de l'hydrogène. Elle permet d'une part d'éviter un fort bruit de fond sur le signal 1H qui est associé à la présence d'hydrogène résiduel dans l'ultravide de la chambre d'analyse *SIMS* ; d'autre part, elle permet de bien distinguer l'hydrogène résiduel préexistant dans le matériau étudié de l'hydrogène (deutérium) effectivement introduit dans le matériau au cours de l'essai.

2.2.2. Emission d'ions secondaires

Lorsqu'un ion possédant une énergie de 1 keV percute la surface d'un solide, deux phénomènes peuvent alors se produire. Soit une collision élastique transforme l'ion incident en ion rétrodiffusé, soit l'ion incident pénètre dans le solide et subit plusieurs collisions, élastiques et inélastiques (cf. fig. 2-17). Dans une zone proche de la surface, il perd ainsi progressivement son énergie cinétique au profit des atomes heurtés qui, à leur tour, transmettent à leurs voisins une partie de l'énergie acquise, déclenchant ainsi des collisions en cascade. Un certain nombre d'atomes situés à la surface acquiert assez d'énergie pour quitter le solide. On observe alors l'émission d'atomes isolés, d'ions et d'amas atomiques. Quelques-unes de ces particules éjectées sont ionisées, sous forme d'ions positifs ou négatifs, appelés ions secondaires. En ordre de grandeur, elles ne constituent que 1% de la matière émise par l'échantillon [Landolt 93].

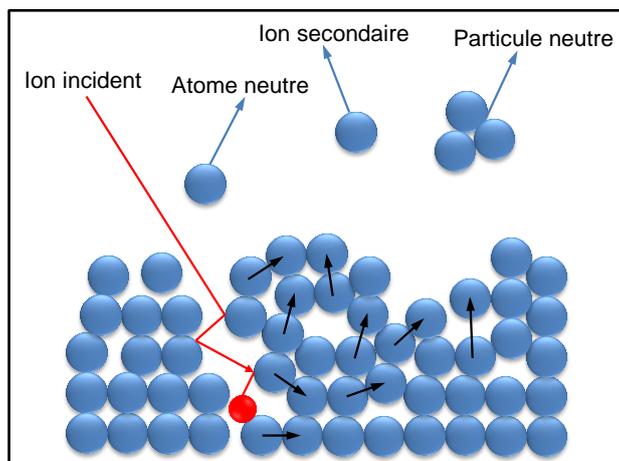


Figure 2-17 : Collisions élastiques et inélastiques provoquant l'émission d'atomes et d'ions secondaires [Landolt 93]

2.2.3. Conditions expérimentales

L'analyse par émission secondaire des matériaux solides est basée sur le bombardement des échantillons par un faisceau d'ions primaires qui est focalisé en une sonde sur la surface de cet échantillon. Le faisceau primaire subit une double déflexion périodique, qui assure le balayage de la surface par la sonde suivant deux directions perpendiculaires. Le but principal de ce balayage est d'obtenir, en régime dynamique, une érosion homogène de la surface. Le balayage primaire définit l'aire balayée qui limite donc, avec la profondeur affectée, le volume perturbé par le faisceau

primaire. En régime dynamique, la détection par le spectromètre de masse de la partie ionisée des espèces pulvérisées a lieu en fonction du temps d'érosion, qui représente une mesure de la profondeur érodée depuis la surface [Darque-Ceretti & al 98].

Dans le cadre de notre étude, les analyses ont été réalisées avec un spectromètre CAMECA® IMS3/4F, au laboratoire CNRS GeMac de Meudon. Nous avons uniquement utilisé un faisceau d'ions primaires Cs⁺. Le césium qui cède facilement un électron, privilégie alors la formation d'ions négatifs. Dans le cadre de notre étude, ce sont ces conditions analytiques qui conviennent le mieux pour la détection du deutérium sous forme D⁻. Le niveau de vide dans la chambre est compris entre 1.10⁻⁹ et 2.10⁻⁹ Torr. La dynamique de mesure est de l'ordre de 7 nm/décade. Malgré ses qualités en sensibilité, cette technique présente l'inconvénient d'avoir une vitesse d'abrasion dépendant de l'orientation cristallographique des grains par rapport à l'angle d'incidence du faisceau d'ions primaires. De plus, la rugosité de surface initiale a également une influence sur la résolution des analyses en profondeur.

Selon le type d'échantillon à analyser, hydrogéné par chargement cathodique ou oxydé par immersion au potentiel libre, les conditions d'analyse utilisées sont différentes. Le tableau 2-3 présente les conditions expérimentales en fonction du type d'échantillon. Comme cela est précisé dans le paragraphe 3.2.2, il est important de noter que le temps de vieillissement à température ambiante de l'échantillon, de l'ordre de la demi-heure, correspondant à la durée de mise en place de l'échantillon dans le porte-échantillon ainsi qu'à la mise sous vide de la chambre d'analyse, a été le même pour tous les échantillons analysés par SIMS.

Tableau 2-3 : Récapitulatif des conditions d'analyse SIMS en fonction du type d'échantillon

Type d'échantillon	Ions primaires	Intensité du faisceau (nA)	Surface balayée (µm ²)	Diaphragme d'analyse (µm)
Chargement cathodique	Cs ⁺	50	100 x 100	30
Immersion au potentiel libre	Cs ⁺	10	150 x 150	30

A l'issue de l'analyse, la profondeur du cratère est mesurée à l'aide d'un profilomètre Veeco® Dektar 8. Cela permet alors d'obtenir la vitesse d'abrasion et de convertir l'axe des abscisses en profondeur (cf. §3.2.1).

2.3. Caractérisation du film d'oxyde formé en milieu aqueux

2.3.1. Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)

Compte tenu de sa facilité de mise en œuvre et de son large domaine d'utilisation, la spectrométrie à décharge luminescente *SDL*, ou *GD-OES* (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*), a connu un essor important au cours de la dernière décennie dans les domaines de l'automobile, de la métallurgie et de l'énergie principalement [Hocquaux 97]. C'est une technique d'analyse directe employée pour l'analyse de concentrations élémentaires et la réalisation de profils de concentrations dans des échantillons solides.

2.3.1.1. Principe

Un équipement de *SDL* se compose d'une lampe à décharge connectée à une alimentation électrique, d'un spectromètre optique et d'un système d'acquisition, de traitement et de stockage des données. L'échantillon à analyser (qui doit être plan) est plaqué contre la cathode, généralement une électrode en cuivre (cf. fig. 2-18a). La décharge appliquée entre l'anode et l'échantillon (cathode) provoque une érosion de la surface de ce dernier. Les atomes éjectés sont alors excités par un plasma d'Argon, et leur retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de photons d'énergie caractéristique. Chaque longueur d'onde, caractéristique d'un élément spécifique, est ensuite reçue par des photomultiplicateurs, ce qui permet de quantifier la composition élémentaire de l'échantillon. La lumière négative (cf. fig. 2-18b) est la zone au sein de laquelle les collisions ou interactions entre particules se traduisent par l'excitation des atomes ou ions qui émettent un photon caractéristique en retombant à leur niveau fondamental. Cette zone est la source de lumière utilisée en *SDL*. Au cours du temps, la surface d'origine de l'échantillon subit une érosion. Ainsi, la variation de l'intensité lumineuse d'une raie caractéristique d'un élément de la cathode en fonction du temps d'érosion est représentative de la distribution en profondeur de cet élément dans la cible concernée [Laude & Chapon 06].

Il faut cependant noter que, pour chaque élément analysé, le signal caractéristique est représentatif de la structure électronique de l'élément ; par conséquent cette technique ne permet pas une analyse isotopique. Elle n'a donc pas été exploitée pour l'analyse de l'hydrogène dans nos matériaux car des phénomènes parasites similaires à ceux signalés pour l'analyse *SIMS* de l'hydrogène (cf. §2.2.1) peuvent perturber l'analyse *SDL* de l'hydrogène dans les matériaux.

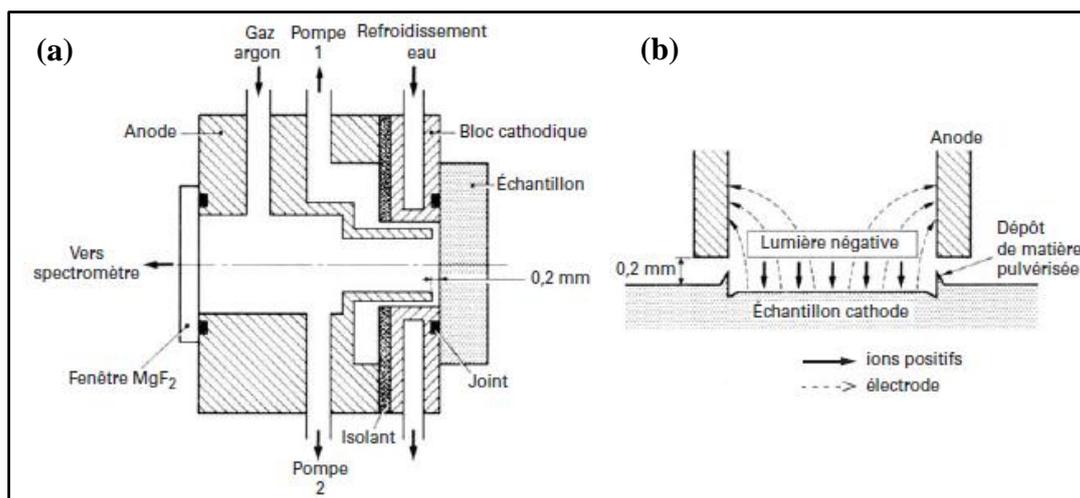


Figure 2-18 : (a) Schéma de principe de la lampe à décharge de Grimm et (b) détail de l'espace anode-cathode
[Laude & Chapon 06]

2.3.1.2. Conditions expérimentales

Des analyses *SDL* ont donc été réalisées afin de caractériser les films d'oxyde obtenus suite aux tests d'immersion au potentiel libre (cf. §2.1.6.1). Elles ont été effectuées au Laboratoire Réactivité des Surfaces et Interfaces (LRSI) du CEA de Saclay, sur un spectromètre GD Profiler 2 de HORIBA®. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- un pompage différentiel permet de réaliser un vide primaire ($< 10^2$ Pa) d'une part dans la chambre anodique, d'autre part dans l'espace inter-électrode ;
- la lampe fonctionne sous pression partielle d'argon, gaz monoatomique choisi pour son efficacité dans l'érosion cathodique et son bas potentiel d'ionisation ;
- le diamètre de la zone analysée est de 4 mm.

A l'issue de l'analyse, la profondeur du cratère est mesurée à l'aide d'un rugosimètre Mahr® Pertho Concept. Cela permet alors d'obtenir la vitesse d'abrasion et de convertir l'axe des temps d'érosion en profondeur (cf. chap. 4).

2.3.2. Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X, appelés communément *XPS*, est une technique d'analyse de surface basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact d'un rayon X d'énergie connue de l'ordre du keV. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé cette technique afin de caractériser la spéciation chimique de la couche d'oxyde au cours des tests d'immersion au potentiel libre des aciers austénitiques Fe-Mn-C.

2.3.2.1. Principe

Le principe de base de l'*XPS* est l'effet photoélectrique qui est l'un des processus de l'interaction des photons avec les électrons de cœur des atomes. A température ambiante, les électrons contenus dans le métal ont une mobilité suffisante pour assurer la conductivité électrique de celui-ci mais ne peuvent s'échapper du réseau cristallin. L'apport d'énergie par irradiation à l'aide d'un rayonnement électromagnétique permet de provoquer le départ de certains de ces électrons. Cet effet photoélectrique consiste alors en la transition d'un électron dans un état lié vers un état électronique non lié. Il ne se produit que lorsque l'énergie $h\nu$ du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron sur son orbitale atomique [Minh Duc 98]. Les figures 2-19a et 2-19b représentent le principe de l'effet photoélectrique sur lequel est basée la technique *XPS*.

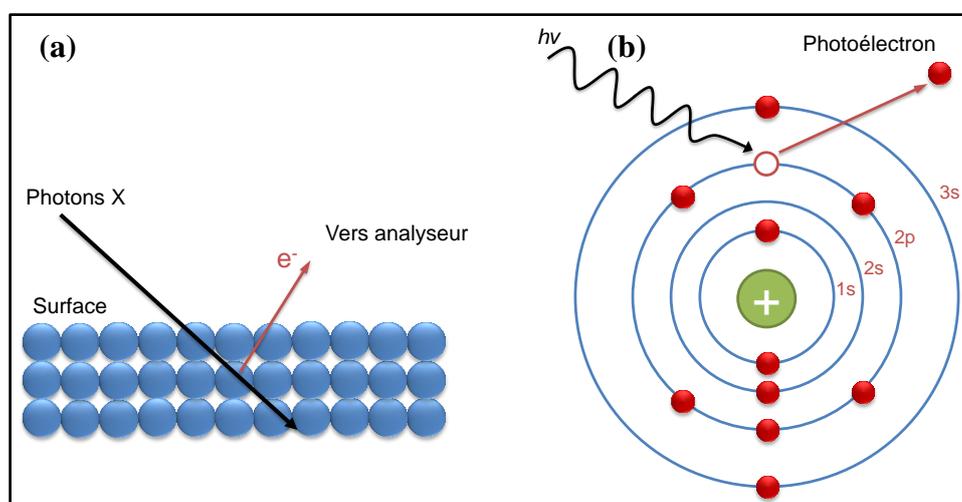


Figure 2-19 : (a) Schéma de principe de l'*XPS*, (b) Photoionisation d'un atome : effet photoélectrique

La mesure de l'énergie cinétique E_c des photoélectrons permet d'obtenir le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. Ce spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation de conservation de l'énergie d'Einstein [Minh Duc 98] :

$$h\nu = E_{cinétique} + E_{liaison} \quad (2.3)$$

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur. L'émission des électrons de cœur donne les pics essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome, alors que l'information chimique, c'est-à-dire essentiellement le degré d'oxydation, est tirée des petits déplacements des pics correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence. On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de l'ordre de quelques nanomètres, par comparaison avec des spectres connus. La méthode permet la détection de tous les éléments, à l'exception de l'hélium et malheureusement de l'hydrogène, qui ne disposent pas de niveaux de cœur spécifiques. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres *XPS* normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

Dans certains cas, il est également possible de réaliser une érosion ionique de la surface afin d'évaluer la variation de la forme du spectre en fonction de la profondeur.

2.3.2.2. Conditions expérimentales

Dans le cadre de notre étude, les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre Thermo[®] Escalab 250Xi au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) du CEA de Saclay. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- vide dans la chambre d'analyse de l'ordre de 10^{-11} mbar,
- source aluminium $K\alpha$ monochromaté,
- surface d'analyse de $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$,
- énergie de passage de 20 eV,
- érosion réalisée sur une surface de $1\ \text{mm}^2$ à l'aide d'un faisceau d'ions argon avec une énergie de 1 keV.

2.4. Effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et la rupture

2.4.1. Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage a permis, dans le cadre de l'étude, l'observation des faciès de rupture à la suite des essais de traction. Ces examens ont été réalisés à l'aide du MEB FEG Carl Zeiss[®] Ultra 55 du Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) au CEA de Saclay. Les images ont été réalisées avec l'utilisation du détecteur d'électrons secondaires avec une tension de 15 kV.

2.4.2. Spectroscopie des électrons Auger

La spectroscopie des électrons Auger (AES) est une technique d'analyse de surface qui permet d'identifier les éléments constituant les toutes premières couches atomiques de la surface des solides avec une très bonne résolution latérale de quelques nanomètres et une limite de détection de quelques dizaines d'atomes identiques. Nous avons utilisé cette technique d'analyse afin de caractériser la composition chimique des surfaces intergranulaires et de mettre en évidence d'éventuelles ségrégations d'éléments tels que le phosphore associées aux phénomènes de FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C.

2.4.2.1. Principe

Le principe de l'AES repose sur le mécanisme de l'effet *Auger* avec l'émission d'électrons ayant des énergies cinétiques caractéristiques des éléments dont ils sont issus. Un électron incident émis par le canon à électrons vient percuter un électron de la couche *1s*. L'éjection de cet électron entraîne une perte d'énergie compensée par la transition d'un électron d'un niveau supérieur (couche *2s*). On a alors une émission d'un rayonnement qui entraîne le départ de l'électron *Auger* (cf. fig. 1-20). Chaque électron *Auger* émis est le résultat de transitions définies et répertoriées. L'effet *Auger* est un effet non radiatif impliquant trois niveaux électroniques qui, dès lors que la lacune électronique est créée, entre en compétition avec l'émission radiative d'un photon X n'impliquant que deux niveaux électroniques [Cazaux 07].

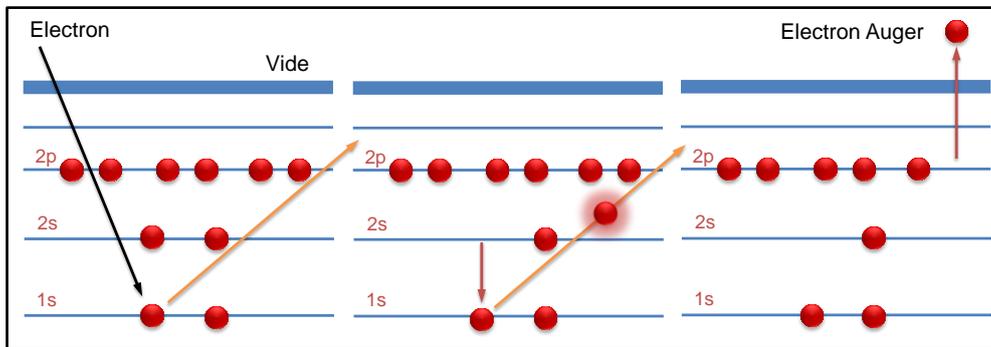


Figure 2-20 : Principe de l'émission *Auger*

2.4.2.2. Conditions expérimentales

Les analyses *Auger* ont été réalisées au laboratoire de Caractérisation des Microstructures de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. L'enceinte ultravide Riber-Cameca (pression $< 5.10^{-10}$ mbar) est équipée d'un canon à électrons VG, d'un analyseur Mac3, d'un canon d'abrasion et d'un détecteur d'électrons secondaires pour l'imagerie. Elle contient également le dispositif de traction in situ utilisé pour notre étude. Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes :

- La vitesse de déformation pour l'essai de traction est $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,
- La source est un canon FEG : 10 kV, 5 nA, $\Phi = 150 \text{ nm}$,
- Pour la détection, l'analyseur hémisphérique est incliné à 45° ,

Les spectres sont réalisés en mode « constant retard ratio » avec CRR = 2,5, un pas de 0,5 eV et un temps de comptage de 100 ms.

**3. DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LES ACIERS
AUSTENITIQUES FE-MN-C**

Il a été mis en évidence au premier chapitre de ce manuscrit que les aciers austénitiques Fe-Mn-C étaient sensibles à la rupture différée et à la corrosion sous contrainte et qu'un des principaux acteurs de ces deux processus d'endommagement est l'hydrogène. A travers ces deux phénomènes particulièrement néfastes, l'hydrogène apparaît comme un élément fragilisant, d'où l'expression *fragilisation par l'hydrogène*. La sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène (FPH) d'un matériau est fortement dépendante de l'aptitude de l'hydrogène à pénétrer et ségréger dans le matériau, donc de sa cinétique de diffusion dans le métal. Comme nous l'avons dit précédemment (cf. §1.3), il n'existe pas de données expérimentales concernant la diffusion de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C. Cette première partie de l'étude a donc pour objectif d'étudier le transport de l'hydrogène dans les alliages Fe-Mn-C, ainsi que l'éventuelle influence de la microstructure et des éléments d'addition sur la diffusion de l'hydrogène dans ces aciers.

Dans un premier temps, nous allons présenter quelques caractéristiques générales de l'hydrogène et son comportement dans les matériaux métalliques. Les mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C de l'étude seront ensuite étudiés en détails, avant de caractériser l'influence de la microstructure et de la composition chimique de l'alliage sur la diffusion de l'hydrogène.

3.1. Généralités sur l'hydrogène dans les matériaux métalliques

3.1.1. L'hydrogène dans les matériaux métalliques

3.1.1.1. Quelques caractéristiques de l'hydrogène

Le rayon atomique de l'hydrogène est du même ordre de grandeur que la taille des sites interstitiels du réseau métallique. Cela lui permet d'entrer facilement en solution solide d'insertion dans le fer et les aciers. Les sites privilégiés sont les sites tétraédriques pour la structure cubique centrée (CC) et les sites octaédriques pour la structure cubique faces centrées (CFC). Malgré sa petite taille, son volume molaire relativement élevé indique que son introduction dans le fer induit une distorsion notable du réseau qui pourra conduire à la formation de défauts dans le matériau. De par sa taille, sa masse et l'existence d'une forte densité de sites interstitiels disponibles, la mobilité de l'atome d'hydrogène est très grande dans les aciers [Brass & al 00-2]. Le tableau 3-1 récapitule les principales caractéristiques de l'hydrogène.

Tableau 3-1 : Quelques grandeurs caractéristiques relatives à l'hydrogène [Brass & al 00-2]

Données physiques		
Isotopes : Hydrogène ^1H , Deutérium, ^2H , Tritium ^3H		
Masse molaire : $\text{H}_2 = 2,016 \text{ g}$		
$1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 = 5,38 \cdot 10^{19} \text{ atomes}$		
$d_{\text{M-H}} \sim 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$	$d_{\text{H-H}} \sim 0,74 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$	$r_{\text{H}} \sim 0,53 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$
Volume molaire partiel : $V_{\text{H}} = 2 \text{ cm}^3/\text{mol}$		
Diffusivité : $D_{\text{H}}(\text{Fe}\alpha) \sim 9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 20°C		
Taille des sites interstitiels		
$\text{Fe}\alpha \text{ (cc)}$	Sites tétraédriques : $r_i \sim 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$	
	Sites octaédriques : $r_i \sim 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$	
$\text{Fe}\gamma \text{ (cfc)}$	Sites tétraédriques : $r_i \sim 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$	
	Sites octaédriques : $r_i \sim 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$	
r_{H} : rayon atomique de l'hydrogène r_i : rayon des sites interstitiels d : distance interatomique		

L'hydrogène est en fait le seul élément pour lequel les vitesses de diffusion sont directement mesurables à température ambiante. L'aptitude de l'hydrogène interstitiel à transférer tout ou partie de sa charge électronique aux atomes proches voisins est à l'origine de son rôle particulier sur la cohésion des réseaux métalliques et notamment son effet fragilisant. Cette modification de la structure électronique locale des atomes du métal, combinée à une augmentation de la distance interatomique, affecte directement les forces de cohésion du réseau. Dans le cas des métaux de transition tels que le fer, cet effet se traduit par une diminution des forces de cohésion [Chêne 09].

D'après le tableau 3-1, la dimension des sites interstitiels de la maille élémentaire de l'austénite (CFC) est supérieure à celle des sites du fer α (CC). Cela implique que la solubilité de l'hydrogène dans l'austénite est beaucoup plus importante que dans le fer α [Brass & al 00-2, Nagumo 04]. Cependant, le coefficient de diffusion de l'hydrogène est plus grand dans la ferrite que dans l'austénite [Habashi & Galland 82, Ronevich & al 08].

3.1.1.2. Transfert de l'hydrogène à l'interface métal/environnement hydrogène

Dans le cadre de cette étude, comme cela a déjà été dit, outre l'hydrogène absorbé au cours des différentes étapes du processus d'élaboration du matériau (coulée, recuit,...), la corrosion est un

phénomène entraînant une absorption d'hydrogène conséquente dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C.

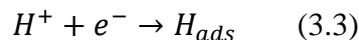
En effet, tout mécanisme de corrosion électrochimique implique l'existence à l'interface électrolyte-électrode de réactions anodique et cathodique couplées. Dans un environnement source de protons, tel que les milieux aqueux, la réaction cathodique a une très forte probabilité de conduire à un dégagement d'hydrogène à la surface de la cathode selon les réactions de décharge suivantes [Brass & al 00-2] :



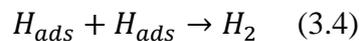
L'oxyde superficiel peut cependant, en fonction de sa stabilité et de ses propriétés électroniques, jouer un rôle notamment sur le transfert électronique au travers de la double couche et par conséquent sur l'absorption d'hydrogène. Le film d'oxyde peut également avoir un effet barrière vis-à-vis de l'hydrogène et diminuer la vitesse de diffusion de celui-ci [Yen 99]. La vitesse de réaction est alors fonction de la surtension par rapport au potentiel thermodynamique du couple H^+/H_2 , caractéristique des conditions d'essais et du métal [Chêne 09].

Les processus de décharge cathodique de l'hydrogène et l'absorption d'hydrogène associée dépendent de différents paramètres tels que la nature de l'électrolyte (pH, pureté, teneur en oxygène dissous), de la nature et de l'état structural du métal (courant d'échange, hétérogénéités chimiques ou structurales sur la surface : films superficiels, impuretés, défauts), des conditions de polarisation (densité de courant et surtension par rapport au potentiel thermodynamique du couple H^+/H_2). L'absorption d'hydrogène peut être définie par trois étapes, présentées sur la figure 3-1, et associées à la décharge cathodique de l'hydrogène [Brass & al 00-2] :

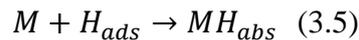
- le transfert électronique au travers de la double couche et l'adsorption chimique :



- la recombinaison des atomes adsorbés qui conduit au dégagement d'hydrogène gazeux :



- la pénétration dans le métal :



Avec H_{ads} l'hydrogène adsorbé et H_{abs} l'hydrogène absorbé.

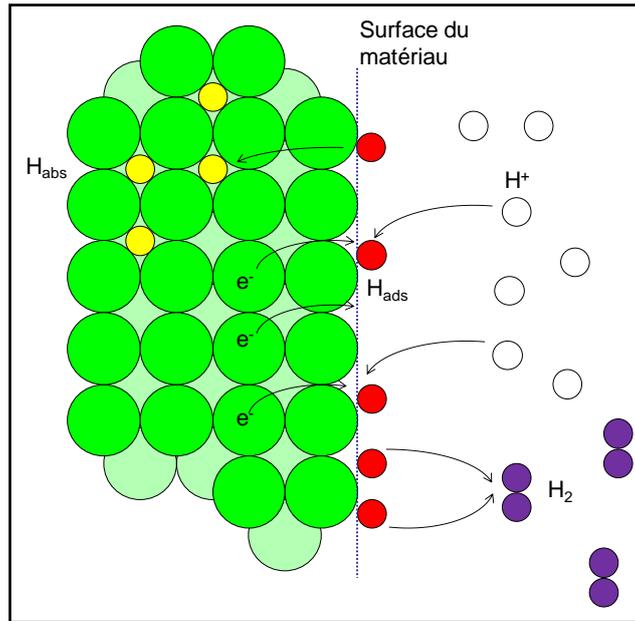


Figure 3-1 : Représentation schématique du mécanisme de décharge cathodique d'hydrogène

L'état de surface a une influence non négligeable sur l'adsorption et l'absorption d'hydrogène dans le métal. En effet, la présence de défauts ponctuels (lacunes), linéaires (dislocations) et/ou plans (interfaces, joints de grain,...) et d'autres espèces à la surface du matériau ainsi que l'orientation cristallographique de surface modifie l'énergie de liaison nécessaire à l'adsorption des molécules d'hydrogène en subsurface. Les défauts de surface offrent également des sites supplémentaires pour l'adsorption d'espèces en contact avec la surface du métal [El Alami 07]. En ce qui concerne le rôle d'impuretés présentes en surface, certains composés, à base d'arsenic ou de soufre, sont considérés comme promoteurs de l'absorption d'hydrogène dans les métaux. Ces composés, appelés communément « poisons », ralentissent la recombinaison de l'hydrogène atomique adsorbé en hydrogène moléculaire et favorise alors la pénétration de l'hydrogène en insertion dans le métal [Ly 09]. Cependant, comme expliqué au chapitre 2, ce type de composé n'a pas été utilisé pour la réalisation des solutions de chargement cathodique dans le cadre de cette étude. Nous ne détaillerons donc pas plus l'utilisation de ces catalyseurs d'hydrogénation ici.

3.1.1.3. Diffusion de l'hydrogène dans les matériaux métalliques

Du fait de sa faible solubilité, l'hydrogène diffuse dans le fer selon les mécanismes classiques d'hétérodiffusion à dilution infinie. Il est alors possible de modéliser la diffusion de l'hydrogène en appliquant la loi de Fick et en l'intégrant en fonction des conditions aux limites [Philibert 85, Brass & al 00-2] :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.6)$$

Avec J le flux d'hydrogène ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), D le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), c la concentration en hydrogène et x la distance selon la direction de diffusion (cm).

La mobilité de l'hydrogène dans les métaux est alors caractérisée par un coefficient de diffusion qui, dans un système cubique, vérifie la relation :

$$D = \beta a^2 \Gamma_s \quad (3.7)$$

Avec β un coefficient fonction du site interstitiel intervenant dans la diffusion, a le paramètre de maille et Γ_s la fréquence de saut [Brass & al 00-2].

La variation du coefficient de diffusion avec la température s'exprime par une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) \quad (3.8)$$

Avec ΔH_m l'enthalpie de migration.

Une autre grandeur permet de caractériser la diffusion de l'hydrogène dans les métaux : le coefficient de perméabilité : $P = S.D$ avec S la solubilité de l'hydrogène. Il permet de caractériser le flux stationnaire d'hydrogène mesuré au travers d'une paroi de géométrie connue dans des conditions données de température et de pression d'hydrogène imposée sur la face d'entrée [Brass & al 00-2].

Dans le réseau cristallin des métaux, l'hydrogène occupe normalement des positions interstitielles octaédriques ou tétraédriques (cf. fig. 3-2). Les sites octaédriques des mailles cubiques à faces centrées (CFC) possèdent une symétrie plus élevée que ceux des mailles cubiques centrées (CC), où la distance entre deux atomes voisins est plus petite selon un axe. L'occupation, par l'atome interstitiel, d'un site de symétrie élevée est plus favorable d'un point de vue énergétique, car elle perturbe moins le réseau. De fait, la solubilité de l'hydrogène est plus élevée dans le fer γ (austénite) que dans le fer α (ferrite) [Landolt 93]. Cependant, la figure 3-3 montre que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer α est nettement plus élevé que dans le fer γ , quelle que soit la température [Brass & al 00-2].

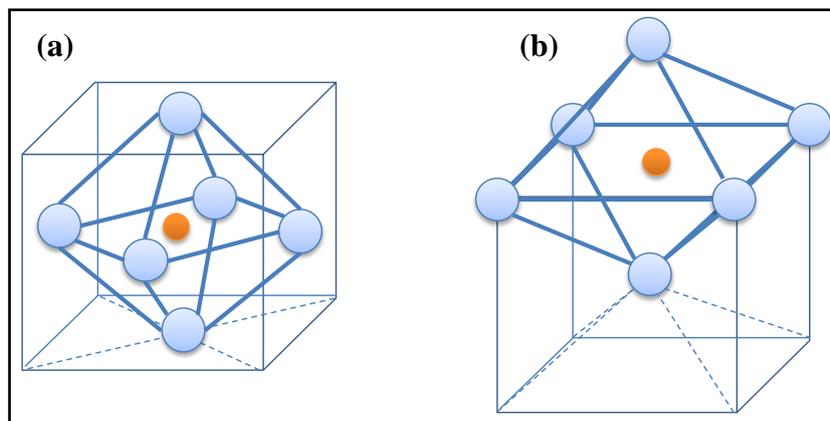


Figure 3-2 : Positions interstitielles octaédriques dans (a) une maille cubique à faces centrées et (b) une maille cubique centrée [Landolt 93]

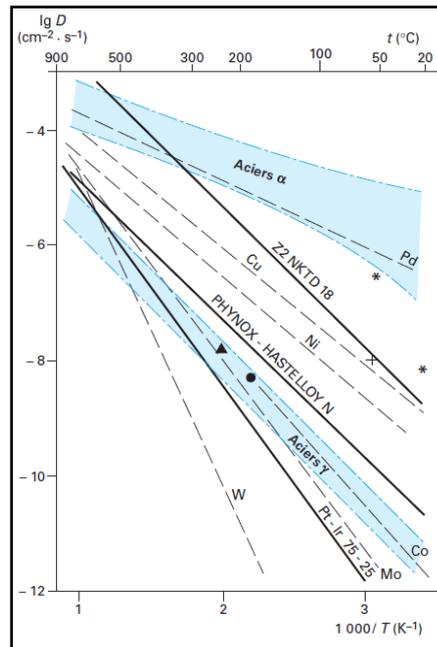


Figure 3-3 : Evolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans différents métaux et alliages industriels en fonction de la température [Brass & al 00-1]

La diffusion de l'hydrogène se fait donc par sauts au hasard entre les différentes positions interstitielles du réseau, avec un temps de résidence très court pour les atomes d'hydrogène diffusant. Cela nécessite une énergie d'activation, appelée aussi enthalpie de migration, afin de passer le col énergétique entre deux sites (cf. fig. 3-4).

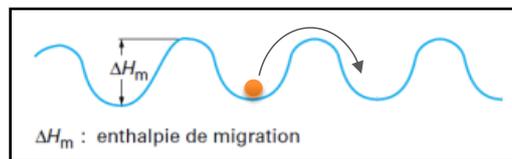


Figure 3-4 : Schématisation de la diffusion réticulaire de l'hydrogène [Moro 09]

Cependant, il existe d'autres formes de transport de l'hydrogène. En effet, les phénomènes de courts-circuits de diffusion associés à la présence de défauts linéaires (dislocations) ou planaires (joints de grain) interviennent fréquemment sur le processus de diffusion de l'hydrogène dans les alliages métalliques [Brass & al 00-2]. Ces phénomènes sont peu ou pas observés dans les structures ferritiques (fer α), dans lesquelles le coefficient de diffusion réticulaire de l'hydrogène est très élevé (cf. fig. 3-3). En revanche, des phénomènes de courts-circuits de diffusion le long des joints de grain ont été mis en évidence à température ambiante dans certaines structures austénitiques, telles que le nickel pur [Brass & Chanfreau 96] ou les aciers inoxydables [Calder & al 73]. Ce phénomène sera discuté plus en détails, au paragraphe 3.2.4 de ce chapitre. De même, les phénomènes de courts-circuits le long des structures de dislocations [Brass & Chêne 06] et de transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles [Louthan & al 72, Chêne & al 81, Chêne & Brass 99] ont également été mis en évidence dans ces structures CFC peu perméables à l'hydrogène.

Alors que les courts-circuits de diffusion ont la particularité d'accélérer le transport de l'hydrogène dans l'alliage, un autre phénomène caractéristique de l'interaction entre l'hydrogène et la microstructure du matériau perturbe le transport de l'hydrogène : le piégeage.

3.1.1.4. Piégeage de l'hydrogène

Comme cela a été présenté dans la partie précédente, la diffusion de l'hydrogène occupant les sites interstitiels d'un cristal parfait est réticulaire. Cependant, en réalité les alliages ne présentent jamais une structure cristallographique parfaite et la présence de défauts dans celle-ci est inévitable. Ces défauts, s'ils ont une énergie d'interaction avec l'hydrogène plus élevée que celles des sites interstitiels du réseau, provoquent une localisation préférentielle de l'hydrogène et sont appelés « pièges » [Ly 09]. Toutes hétérogénéités microstructurales telles que des carbures, des inclusions non métalliques, des lacunes ou la présence de phases particulières telles que l'austénite résiduelle ou des lattes de martensites peuvent jouer le rôle de piège vis-à-vis de l'hydrogène dans l'alliage. De plus, dans certains cas, les joints de grain et les dislocations peuvent également être des pièges pour l'hydrogène (cf. fig. 3-5) [Ohmisawa & al 03].

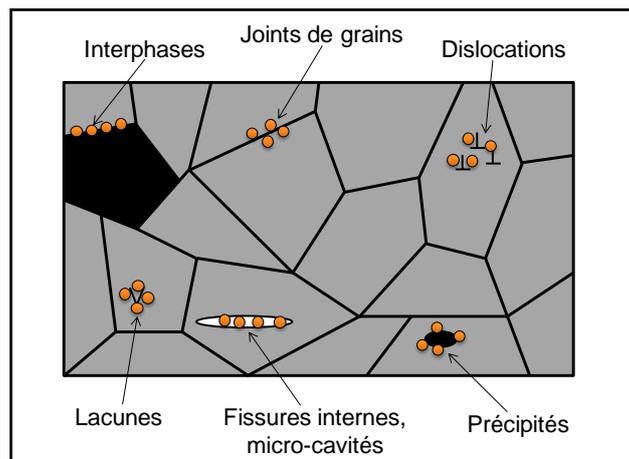


Figure 3-5 : Représentation schématique des sites de piégeage de l'hydrogène dans un alliage métallique [Moro 09]

Le piégeage a pour origine l'existence d'une force de transport externe qui modifie la probabilité de saut dans une direction donnée ou d'une perturbation locale du réseau qui modifie la fréquence de saut [Pressouyre 79]. Du point de vue thermodynamique, un site de piégeage peut être considéré comme un site au niveau duquel l'hydrogène pourra diminuer son potentiel chimique (cf. fig. 3-6). Du point de vue cinétique, l'équilibre entre l'hydrogène occupant un site de piégeage (H_p) et l'hydrogène dans un site interstitiel (H_r) est défini par des constantes de vitesse de piégeage (k_i) et de dépiégeage (k_d). La probabilité de saut dans le sens de dépiégeage sera réduite et la diffusion en présence de piège sera ralentie ($k_d < k_i$) [Brass & al 00-2].

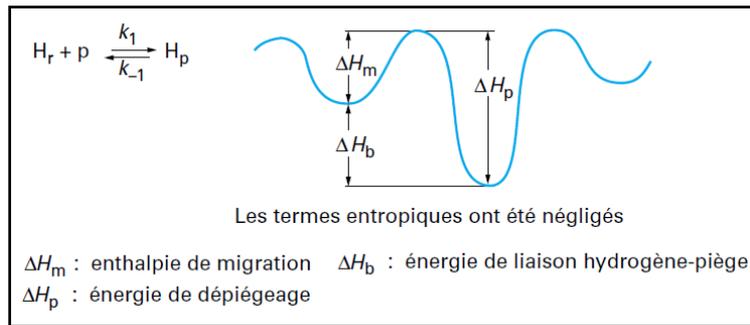


Figure 3-6 : Représentation schématique des niveaux d'énergie associés à un site du réseau (H_r) et un site de piégeage (H_p) [Brass & al 00-2]

Différents critères sont utilisés afin de classifier les différents types de piège [Brass & al 00-2] :

- la localisation du piégeage : en volume ou à la surface ;
- son origine : électronique, chimique ou élastique ;
- l'existence ou non d'une interaction à longue distance entre le piège et l'atome interstitiel : pièges attractif, physique ou mixte ;
- la valeur de l'énergie d'interaction hydrogène-piège : Une forte énergie d'activation caractérise les pièges « irréversibles » (probabilité de dépiégeage quasi nulle). Pour les pièges « réversibles », d'énergie plus faible, il existe un équilibre entre les atomes d'hydrogène qui occupent le piège et les sites du réseau ;
- la taille du défaut : ponctuel (atome interstitiel, lacune...), linéaire (dislocation), planaire (interface entre phases, joint de grain...) ou volumique (microporosité, fissure...).

3.1.2. Introduction à l'étude de la diffusion de l'hydrogène par traçage isotopique du deutérium

Pour caractériser par analyse *SIMS* l'absorption et la diffusion de l'hydrogène dans ces aciers dans des conditions température/temps d'hydrogénation données, il est nécessaire de s'abstraire des effets parasites associés à l'hydrogène présent dans la chambre d'analyse *SIMS* et préexistant dans le métal. Pour cela, nous avons introduit du deutérium dans les échantillons (cf. §2.1.1.1) et réalisé, par analyse *SIMS*, un profil en profondeur du deutérium introduit. Diverses études ont montré l'efficacité de ce moyen d'étude de la diffusion de l'hydrogène par traçage isotopique dans le cas de la plupart des matériaux métalliques, tels que les aciers [Frank & al 82, Brass & Chêne 95], les alliages de Nickel [Chêne & al 98] ou les alliages d'aluminium [Rozenak & al 06]. De plus, on constate que le traçage isotopique est souvent associé au *SIMS*, qui est une technique d'analyse de surface permettant de distinguer les différences de masse des isotopes. Le deutérium, noté 2H ou *D*, est un isotope de l'hydrogène. Son noyau atomique possède un proton et un neutron, d'où un nombre de masse égal à 2. Etant donné la variation de masse non négligeable entre l'hydrogène et le

deutérium, il est justifié de penser que cette différence va avoir une influence non négligeable sur le coefficient de diffusion de ces deux éléments dans l'acier. Frank et al ont étudié ce phénomène d'effet de masse et ont mis en évidence l'existence d'un ratio entre les coefficients de diffusion du deutérium (D_D) et de l'hydrogène (D_H) dans un acier au carbone classique SAE-1010 de structure CC, quelle que soit la température, tel que [Frank & al 58] :

$$D_H = (1,37 \pm 0,02). D_D \quad (3.9)$$

La figure 3-7a représente alors la variation des coefficients de diffusion du deutérium et de l'hydrogène dans cet acier en fonction de la température. Katz et al ont mis en évidence cet effet isotopique pour deux métaux CFC, le cuivre et le nickel (figure 3-7b) [Katz & al 71]. D'autre part, les résultats de l'étude de Frank et al indiquent que, quel que soit le mécanisme de diffusion, la différence de coefficients de diffusion pour l'hydrogène et le deutérium est le résultat de l'effet de masse et est invariante avec la température [Frank & al 58].

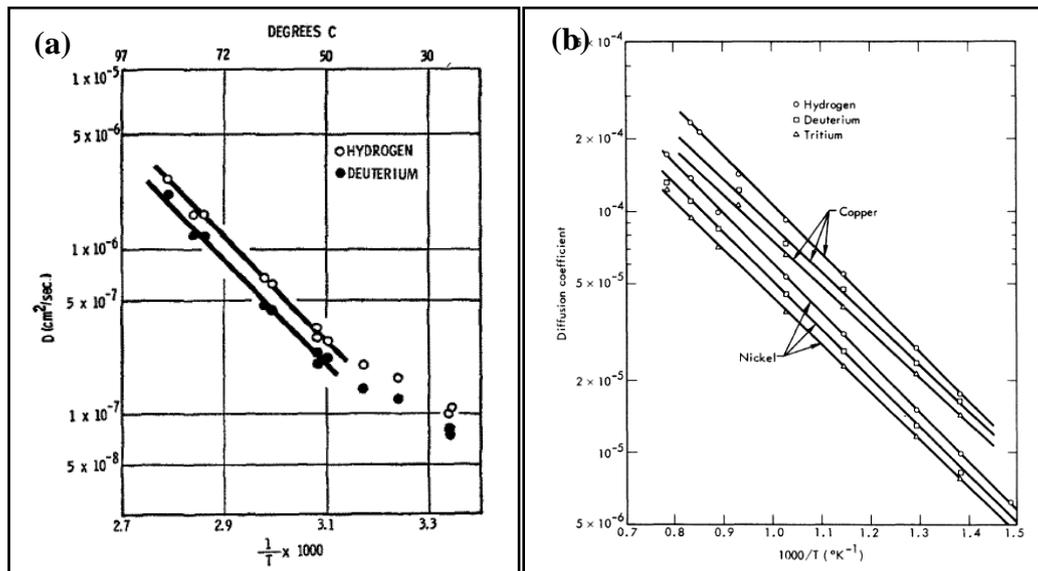


Figure 3-7 : Effet isotopique sur la diffusion : (a) Courbe de $\ln(D)$ tracée en fonction de $(1/T) \times 1000$ pour l'hydrogène et le deutérium dans l'acier SAE-1010 [Frank & al 58], (b) Courbes d'Arrhenius de la diffusion de H_2 , D_2 , T_2 dans le cuivre et le nickel [Katz & al 71]

Pour notre étude, nous avons donc mesuré le coefficient de diffusion du deutérium dans l'alliage qui est, à un facteur constant près, représentatif de celui de l'hydrogène. Le deutérium est introduit dans les échantillons par chargement cathodique intensiostatique, selon le mode opératoire présenté dans le chapitre précédent (cf. §2.1.2).

3.2. Etude de la diffusion de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C

Comme cela a déjà été présenté précédemment, pour étudier la diffusion de l'hydrogène dans ces alliages austénitiques, nous avons appliqué la technique d'analyse SIMS au profilage du

deutérium dans ces aciers. Le principe du SIMS est détaillé dans le chapitre précédent (cf. §2.2.1). Cette section présente tout d'abord le protocole de traitement des données SIMS et la théorie permettant de déterminer les coefficients de diffusion du deutérium dans ces aciers. Enfin, nous verrons l'influence de la microstructure et de la composition chimique de l'alliage sur cette diffusion.

Le lecteur souhaitant plus de détails concernant le sujet pourra se référer à l'ouvrage de Philibert traitant de la diffusion de matière dans les solides [Philibert 85].

3.2.1. Détermination du profil de diffusion du deutérium dans l'acier austénitique Fe-18Mn-0,6C

L'analyse SIMS permet d'obtenir un profil "brut" représentatif de l'évolution du signal caractéristique d'éléments de différentes masses, 1H , 2D , ^{12}C , ^{16}O , ^{18}O , ^{56}Fe ..., en fonction du temps d'abrasion. Comme cela est présenté au paragraphe 2.2.3, nous avons travaillé sous ions primaires Cs^+ et analysé des ions secondaires négatifs. Ce sont ces conditions analytiques qui conviennent alors le mieux pour la détection du deutérium sous forme D^- . Malheureusement, étant donnée son affinité électronique nulle, le manganèse ne produit pas d'ions secondaires Mn^- et dans ces conditions, il n'est pas détectable. C'est pour cette raison que nous n'avons pas pu suivre l'évolution du signal caractéristique de l'élément ^{55}Mn . En plus du deutérium et des éléments d'alliage, le signal de l'hydrogène, provenant de l'environnement de la chambre d'analyse ou préexistant dans le matériau, est enregistré (cf. fig. 3-8a) pour corriger le signal brut du deutérium du bruit de fond du deutérium naturel grâce au rapport d'abondance isotopique $[D]/[H] = 1,5 \cdot 10^{-4}$, où $[D]$ et $[H]$ représentent les concentrations respectives en 2D et en 1H . L'analyse d'un échantillon témoin non chargé de la nuance REF nous a permis de vérifier la pertinence de cette valeur (cf. fig. 3-8b). En effet, dans nos conditions expérimentales, on obtient une valeur moyenne du rapport isotopique $[D]/[H] = 1,34 \cdot 10^{-4}$, très proche de la valeur théorique connue.

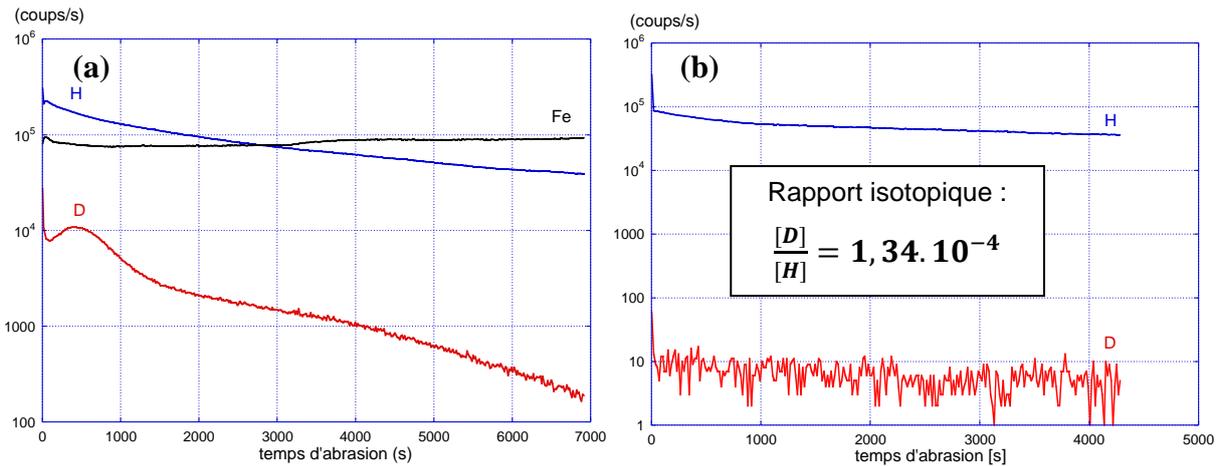


Figure 3-8 : (a) Données SIMS brutes des profils de $[Fe]$, $[H]$ et $[D]$ dans la nuance $Fe-18Mn-0,6C$ après deutération de 15 min à $80^{\circ}C$, (b) Profils de $[H]$ et $[D]$ dans la nuance $Fe-18Mn-0,6C$ non chargée en deutérium. La première étape du traitement des données brutes est donc de soustraire cette part de deutérium venant de l'hydrogène préexistant au signal de deutérium introduit volontairement. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur différents échantillons entre eux, le signal de deutérium est normalisé par rapport au signal du fer dans la matrice. A l'issue de l'analyse, la profondeur du cratère est mesurée à l'aide d'un profilomètre (cf. fig. 3-9a). La surface de fond de cratère présente une rugosité dépendante de la taille des grains de l'échantillon et de leur orientation cristallographique. Dans notre cas, le diaphragme d'analyse ayant une taille de $30\ \mu m$ et la taille de grain étant de l'ordre de $2\ \mu m$, ces conditions sont statistiquement suffisantes pour nous permettre de nous affranchir des effets d'abrasion préférentiels de certaines orientations cristallographiques. Pour chaque cratère, trois mesures de ce type sont réalisées afin d'obtenir une profondeur de cratère moyenne. Cela permet alors de calculer la vitesse d'abrasion moyenne et de convertir le temps d'abrasion en profondeur. Dans les conditions d'analyse utilisées ici (cf. tableau 2-3), cette vitesse d'abrasion moyenne est $v = 2,1 \pm 0,1\ nm/s$. La figure 3-9b présente une image prise au MEB du fond de ce cratère.

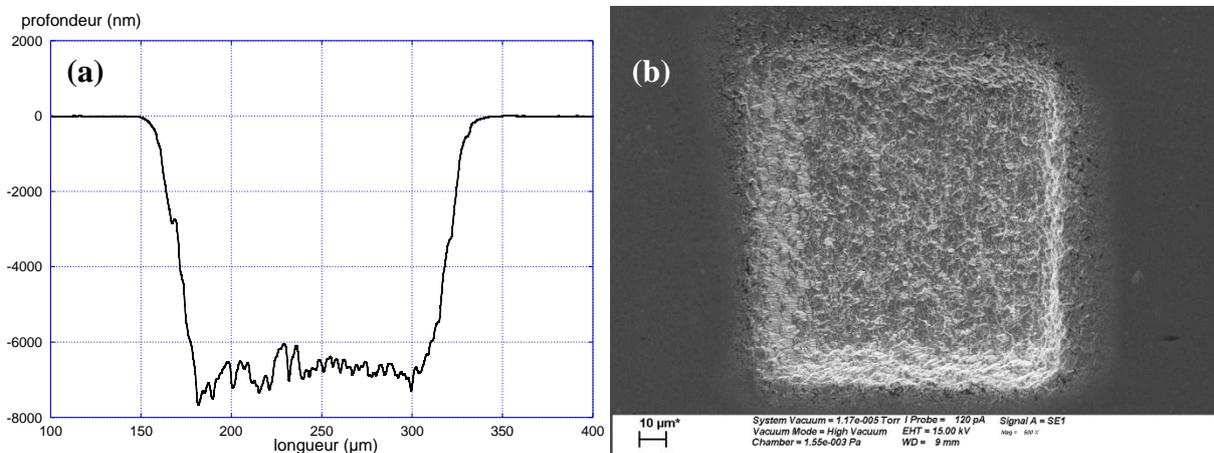


Figure 3-9 : Caractérisation de la profondeur du cratère à l'issue de l'analyse SIMS : (a) Profil de profondeur du cratère, (b) image MEB du cratère

Finalement, les profils normalisés sont représentés par le tracé de $[D]_{corr}$ en fonction de la profondeur de pénétration z , avec $[D]_{corr}$ calculé selon la relation suivante :

$$[D]_{corr} = \frac{[D] - 1,34 \cdot 10^{-4} [H]}{[Fe]} \quad (3.10)$$

Où $[H]$, $[D]$ et $[Fe]$ sont les intensités de signal caractéristiques des concentrations des masses 1, 2 et 56 respectivement. La figure 3-10 représente le profil de $[D]_{corr}$ dans la nuance Fe-18Mn-0,6C appelée également REF.

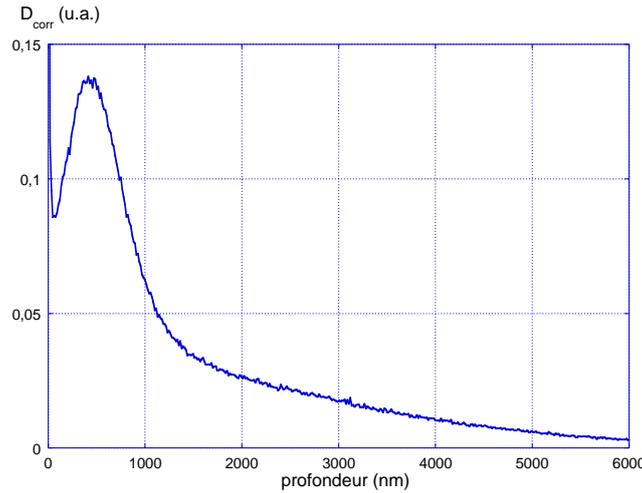


Figure 3-10 : Profil de concentration du deutérium dans la nuance Fe-18Mn-0,6C après deutération de 15 min à 80°C

3.2.2. Influence des conditions expérimentales sur la diffusion du deutérium

Afin de pouvoir caractériser la totalité du profil de diffusion du deutérium par analyse SIMS dans un temps raisonnable, des conditions expérimentales cohérentes, présentées dans le chapitre précédent (cf. §2.1.2.), ont été déterminées. Etant donné ce qui a été présenté au paragraphe 3.1.1.3 et notamment l'équation 3.8 définissant le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau D , il est clair que le profil de concentration du deutérium ainsi que la valeur de D va fortement dépendre de la température à laquelle est réalisé le chargement cathodique en deutérium. Dans un premier temps, nous avons donc évalué l'influence de cette température sur le profil de concentration du deutérium dans la nuance REF. Les figures 3-11a et b présentent les profils de concentration du deutérium après un chargement de 15 min à 25°C et à 80°C. On remarque que le profil établi après un chargement à 25°C présente un niveau maximum plus bas, et il est moins étendu et beaucoup plus sensible au bruit de fond que celui obtenu après un chargement à 80°C. On constate que, quelle que soit la température de chargement, le vieillissement à l'ambiante a une influence sur le profil de concentration du deutérium. Cependant, étant donné la faible quantité de deutérium absorbée au cours d'un chargement à 25°C comparée à celle absorbée à 80°C, il apparaît que la forme du profil obtenu après un chargement à 25°C est très sensible à ce vieillissement, alors

que la forme du profil obtenu dans le cas du chargement à 80°C y est quasiment insensible. Le vieillissement aura donc une influence beaucoup plus importante sur les coefficients de diffusion calculés avec les profils obtenus après chargement à 25°C que ceux à 80°C. En définitive, le profil obtenu après un chargement à 25°C semble moins exploitable que le profil à 80°C. A la vue de ces résultats, nous avons donc opté pour une température de chargement de 80°C.

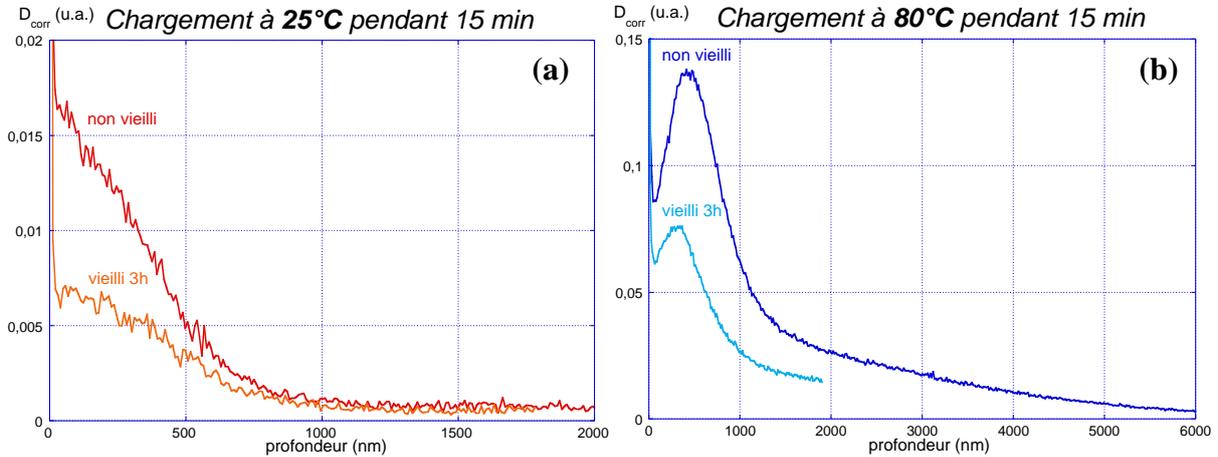


Figure 3-11 : Influence de la température de chargement et du vieillissement sur le profil de concentration du deutérium dans la nuance Fe-18Mn-0,6C : (a) chargement à 25°C pendant 15 min, (b) chargement à 80°C pendant 15 min

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.3, étant donné l'absence de données concernant la diffusion de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C, nous avons supposé que le comportement de ces alliages vis-à-vis de la diffusion de l'hydrogène était sensiblement équivalent à celui des aciers inoxydables austénitiques. A 80°C, d'après Brass et al, le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans une matrice austénitique de ce type est $D_{app} = 6,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ [Brass & al 00-2]. Afin d'estimer une profondeur de diffusion théorique, on utilise la solution de l'équation de Fick présentée en détail au paragraphe suivant (équation 3.14). On calcule alors la profondeur x à laquelle la concentration en hydrogène est $c(x) = 5 \cdot 10^{-3} \cdot c_s$. D'après l'équation 3.14, on obtient :

$$\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 5 \cdot 10^{-3}$$

La profondeur de diffusion théorique, telle que $c(x) = 5 \cdot 10^{-3} \cdot c_s$, est alors définie par :

$$x = 4\sqrt{Dt} \quad (3.11)$$

Le tableau 3-2 présente l'influence du temps de chargement sur cette valeur de profondeur de diffusion théorique. La figure 3-12 confirme que dans notre cas, la profondeur de diffusion du deutérium augmente avec le temps de chargement. Le profil obtenu pour un temps de chargement à 80°C de 15 minutes est amplement suffisant pour caractériser la diffusion du deutérium dans ces alliages austénitiques Fe-Mn-C.

Tableau 3-2 : Influence du temps de chargement à 80°C sur la profondeur de diffusion de l'hydrogène dans l'acier Fe-18Mn-0,6C

Temps de chargement à 80°C (min)	Profondeur de diffusion théorique (µm)
15	9,6
60	19,2

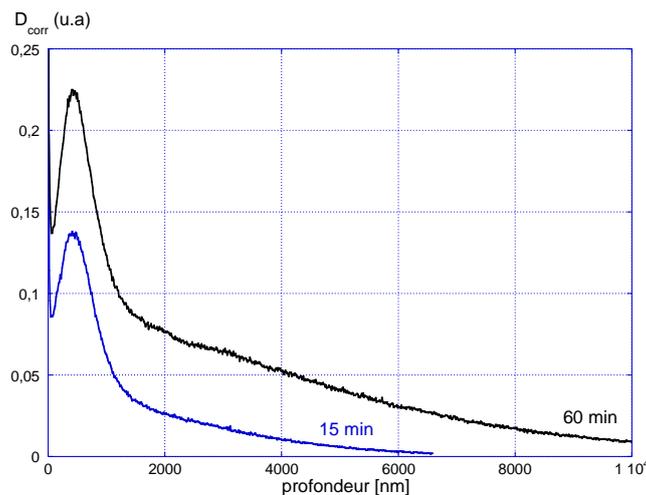


Figure 3-12 : Influence du temps de chargement à 80°C sur le profil de concentration du deutérium dans la nuance Fe-18Mn-0,6C

Il est important de noter que le profil défini comme « non vieilli » sur la figure 3-11b, et qui correspond également au profil « non vieilli » sur la figure 3-13, correspond en fait au profil de concentration en deutérium dans un échantillon ayant subi un temps de vieillissement correspondant au temps de mise en place de l'échantillon dans le porte-échantillon du SIMS et au temps de mise sous vide de la chambre d'analyse. Au total, ce temps de vieillissement correspond à environ une demi-heure. Cependant, nous avons porté une attention particulière lors des analyses SIMS au fait que cette durée de vieillissement à température ambiante soit la même pour tous les échantillons avant le démarrage de l'analyse. C'est pour cette raison que nous définissons les échantillons ayant uniquement subi ce temps de vieillissement comme « non vieillis ». Ce temps de vieillissement semble être à l'origine de l'appauvrissement en surface, caractérisé par la partie de la courbe entre 0 et 400 nm, observé sur les figures 3-11b, 3-12 et 3-13.

De plus, la figure 3-13 met en évidence l'influence non négligeable, malgré le coefficient de diffusion très faible de l'hydrogène dans la matrice austénitique, d'un temps de vieillissement à température ambiante sur le profil de diffusion du deutérium. Sur les temps de vieillissement de 2 h et 3 h (cf. fig. 3-13a), l'effet prépondérant observé sur les profils SIMS est la désorption du deutérium à travers la surface de l'échantillon qui entraîne une diminution importante de la valeur

de concentration maximale en deutérium et une translation de l'ensemble du profil vers les faibles valeurs. Sur les temps de vieillissement plus long de 10 h et 27 h (cf. fig. 3-13b), en plus de cet effet dû à la désorption du deutérium, on constate un étalement du profil de concentration dans la profondeur de l'échantillon, qui caractérise la diffusion du deutérium dans la matrice à température ambiante. Cependant, étant donné la faible valeur du coefficient de diffusion volumique à température ambiante dans les matrices austénitiques, l'évolution importante des profils de concentration du deutérium que l'on observe sur la figure 3-13 ne sont sûrement pas dus uniquement à la diffusion volumique, mais également à une diffusion rapide du deutérium dans des courts-circuits. Nous étudierons ces phénomènes au paragraphe 3.2.4 de ce chapitre.

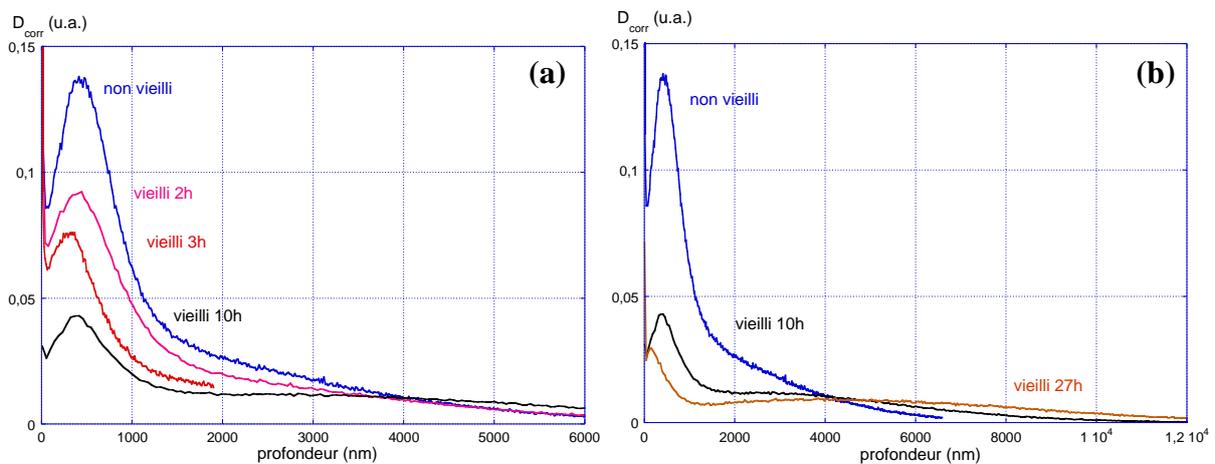


Figure 3-13 : (a, b) Influence du temps de vieillissement à 25°C sur le profil de concentration du deutérium dans la nuance Fe-18Mn-0,6C après un chargement de 15 min à 80°C

Tout d'abord, ces résultats mettent en évidence l'intérêt du chargement cathodique à une température de 80°C permettant de limiter l'influence du vieillissement à température ambiante. Dans un second temps, ils montrent l'intérêt du stockage des échantillons à basse température dans l'azote liquide après chargement, cela permettant d'éviter une désorption du deutérium trop importante avant analyse SIMS. Enfin, toujours dans l'optique de minimiser la désorption du deutérium notamment dans la chambre d'analyse pendant la mise sous vide, nous avons également choisi de monter un seul échantillon à la fois dans le porte-échantillon du SIMS. Pour chaque échantillon analysé, nous avons porté une attention particulière à ce que le temps de vieillissement à l'ambiante avant analyse soit de l'ordre de la demi-heure. Ces différents points nous ont permis d'établir le protocole expérimental détaillé au chapitre 2 de ce manuscrit afin d'étudier dans les meilleures conditions possibles la diffusion du deutérium dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C.

3.2.3. Caractérisation de la diffusion volumique

3.2.3.1. Solution de l'équation de diffusion de Fick

Comme déjà précisé dans la section 3.1.1.3, étant donné les propriétés de l'hydrogène, il est possible de modéliser la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux métalliques grâce à l'équation de Fick. Considérant qu'on se situe dans le cas d'un système unidirectionnel, le mouvement de l'hydrogène dans le matériau est caractérisé par un flux d'atomes $J(x)$. On définit $c(x, t)$ la concentration d'atomes d'hydrogène, exprimée en nombre d'atomes ou de moles par unité de volume. En présence d'un gradient de concentration $\partial c/\partial x$, on admet qu'il s'établit un flux d'atomes dans le sens décroissant du profil de concentration, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant (cf. fig. 3-14). Cette loi, définie par l'équation 3.6 (cf. §3.1.1.3.), dite loi de Fick, est formellement identique à la loi de Fourier pour l'écoulement de la chaleur et à la loi d'Ohm pour l'écoulement des charges électriques [Philibert 85].

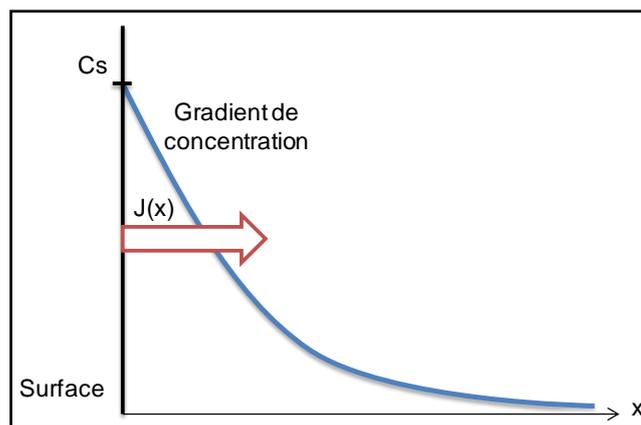


Figure 3-14 : Diffusion unidirectionnelle à partir de la surface

En régime non permanent, lorsque le flux en chaque point varie avec le temps, ce qui correspond à notre cas, l'équation de Fick est complétée par une équation de bilan, appelée également équation de continuité [Philibert 85] :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.12)$$

L'équation générale de la diffusion est donc une équation aux dérivées partielles du second ordre :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.13)$$

Afin d'obtenir une solution de l'équation de diffusion correspondant à nos conditions expérimentales, nous nous plaçons dans le cas **d'une diffusion dans un solide semi-infini où la concentration superficielle est supposée constante**. Chanfreau, dans son travail de thèse, a notamment mis en évidence par des essais de perméation sur des échantillons de Nickel que, sous densité de courant imposée, la concentration d'hydrogène en surface était constante [Chanfreau

92]. On fait donc l'hypothèse que c'est le cas également pour les alliages de l'étude. Les conditions initiales et aux limites sont alors les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{A } t = 0, \quad x > 0 \quad c(x, 0) = c_0 = 0 \\ \forall t > 0, \quad x = 0 \quad c(0, t) = c_s \end{aligned}$$

La résolution de l'équation 3.13 dans ces conditions permet d'obtenir la solution de l'équation de Fick caractérisant la concentration d'hydrogène en tout point du profil de diffusion :

$$\frac{c}{c_s} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.14)$$

Où *erfc* est la fonction erreur complémentaire, *D* le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), *c* la concentration en hydrogène, *c_s* la concentration en surface de l'éprouvette, *x* la distance selon la direction de diffusion (cm) et *t* le temps de chargement (s).

3.2.3.2. Détermination du coefficient de diffusion volumique

La modélisation du profil de diffusion du deutérium obtenu par *SIMS* à l'aide de la solution de l'équation de Fick nous permet de déterminer le coefficient de diffusion du deutérium dans l'alliage *Fe-18Mn-0,6C* (cf. fig. 3-15). Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.2.2, la partie de la courbe entre 0 et 400 nm, représentative d'un appauvrissement en proche surface, est attribuée à la désorption du deutérium, après deutération, notamment dans la chambre d'analyse *SIMS* pendant la mise sous vide.

On constate que la courbe correspondant à la solution de l'équation de Fick (en rouge sur la figure 3-15) ne s'ajuste pas à la totalité du profil de diffusion (en bleu). En fait, l'ajustement de la première partie du profil, entre 500 et 1000 nm, caractérise la diffusion du deutérium dans le volume, c'est-à-dire dans les grains. Grâce à cela, on obtient le coefficient de diffusion du deutérium en volume, à 80°C : $\mathbf{D_{vol} = 3,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}}$.

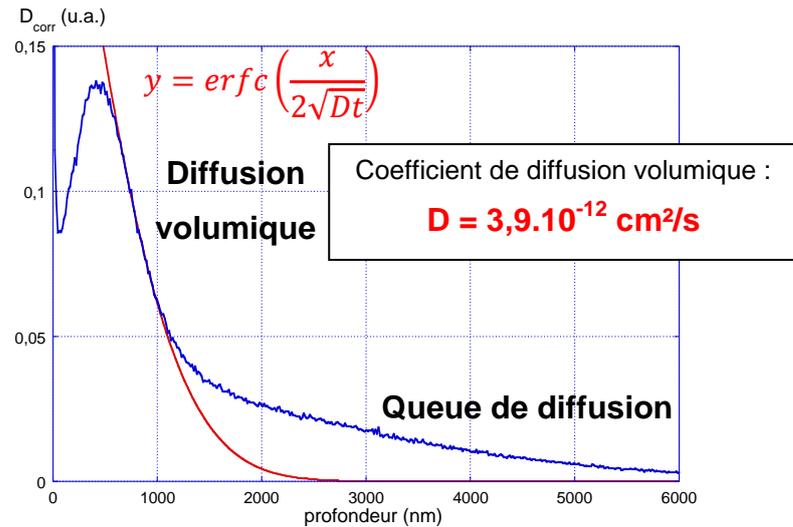


Figure 3-15 : Ajustement du profil de concentration du deutérium dans la nuance Fe-18Mn-0,6C avec la solution de l'équation de diffusion de Fick

On sait que la valeur du coefficient de diffusion volumique de l'hydrogène à 80°C dans les aciers austénitiques inoxydables Fe-Ni-Cr est de l'ordre de $6,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, c'est-à-dire environ 16 fois plus élevé que le coefficient de diffusion calculé dans le cas des aciers austénitiques Fe-Mn-C [Calder & al 73, Brass & al 00-2]. On pourrait associer cette différence à un effet isotopique. Cependant, nous avons vu au paragraphe 3.1.2 que le rapport entre le coefficient de diffusion de H et de D était de 1,37 [Frank & al 58]. Ce facteur n'explique donc pas à lui seul l'écart observé ici entre le coefficient de diffusion d'un acier austénitique Fe-Ni-Cr et celui d'un acier austénitique Fe-Mn-C. Il semble donc que la diffusion de l'hydrogène soit plus lente dans les matrices Fe-Mn-C que dans les matrices Fe-Ni-Cr.

Dans leur étude, Ismer et al ont montré, grâce à une étude ab initio, que la présence de manganèse augmente le paramètre de maille du réseau cristallin d'un acier austénitique, ce qui entraîne une réduction de la valeur d'enthalpie de migration et augmente la mobilité des atomes d'hydrogène [Ismer & al 10]. Nos résultats semblent donc aller à l'encontre des conclusions de l'étude d'Ismer et al, car on voit que le coefficient de diffusion dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C est plus faible que celui dans les aciers austénitiques inoxydables Fe-Ni-Cr. Cependant, d'après Robertson, le coefficient de diffusion de l'hydrogène à 80°C dans le nickel pur est de l'ordre de $3,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ [Robertson 73]. Etant donné la diffusion rapide de l'hydrogène dans le nickel pur, on peut supposer que la présence de nickel dans un acier austénitique a une influence plus importante que le manganèse sur l'augmentation de la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans celui-ci. Etant donné l'absence de données dans la littérature, à notre connaissance, concernant la diffusion de l'hydrogène dans le manganèse, nous n'avons malheureusement pas pu comparer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel et le manganèse afin de confirmer cette hypothèse.

La dernière partie du profil, au-delà de 1500 nm, caractérise alors un mode de diffusion différent de la diffusion volumique. Cette « queue de diffusion » correspond à la diffusion le long des courts-circuits [Philibert 85, Mishin & al 97]. Nous verrons dans la partie suivante la nature de ces courts-circuits et la façon de caractériser la diffusion de l'hydrogène dans ces derniers.

3.2.4. Caractérisation de la diffusion dans les courts-circuits

Par opposition à la diffusion dans un milieu tridimensionnel considéré comme idéal, les parties d'un matériau de dimensionnalité réduite (d'ordre 2 ou 1), telles que les surfaces (externes ou internes), les interfaces de tous types (joints de grain, sous-joints, interphases,...) et les dislocations, sont appelées « milieux limités ». Ces milieux limités sont alors considérés comme des défauts qui peuvent jouer le rôle de « courts-circuits » par rapport à la diffusion en volume, que nous avons caractérisé précédemment [Philibert 85].

Le cœur des dislocations et les interfaces constituent les courts-circuits internes les plus fréquents. Cependant, ici, nous travaillons sur la diffusion de l'hydrogène dans une structure entièrement austénitique recuite et non déformée. Nous supposons que la densité de dislocations, de l'ordre de 10^{14} m/m³ dans le matériau recuit non déformé [Collet 09], a une influence négligeable par rapport à la densité de joints de grain, de l'ordre de $1,5 \cdot 10^6$ m²/m³ (cf. tableau 1-4), sur les phénomènes de diffusion. D'autre part, il ne subsiste pas de phases, à la suite du processus thermique, autre que la phase austénitique majoritaire qui pourraient entraîner la présence d'interphases jouant le rôle de courts-circuits (cf. chap. 1). En fait, dans les alliages de l'étude, le seul type de court-circuit pouvant jouer un rôle sur la diffusion de l'hydrogène est le **joint de grain**. Les joints de grain ont effectivement déjà été identifiés comme des courts-circuits pour la diffusion de l'hydrogène dans les alliages CFC [Calder & al 73, Brass & Chanfreau 95, Chêne 09]. De plus, étant donné la faible taille de grain de ces alliages Fe-Mn-C, nous verrons qu'ils ont une importance particulière sur les mécanismes de diffusion de l'hydrogène.

3.2.4.1. Le modèle de Fisher

Le traitement classique de la diffusion le long des joints de grain est fondé sur le modèle établi par Fisher [Fisher 51]. L'interface correspondant au joint de grain est assimilée à une tranche d'épaisseur δ où le coefficient de diffusion vaut $D_{GB} > D_{vol}$ (cf. fig. 3-16). Une donnée importante est la distance entre ces courts-circuits, c'est-à-dire la taille moyenne des grains d [Philibert 90]. En accord avec Fisher, il est raisonnable de définir une largeur du joint de grain équivalente à l'épaisseur de deux couches atomiques, telle que $\delta = 0,5$ nm [Fisher 51, Mishin & al 97].

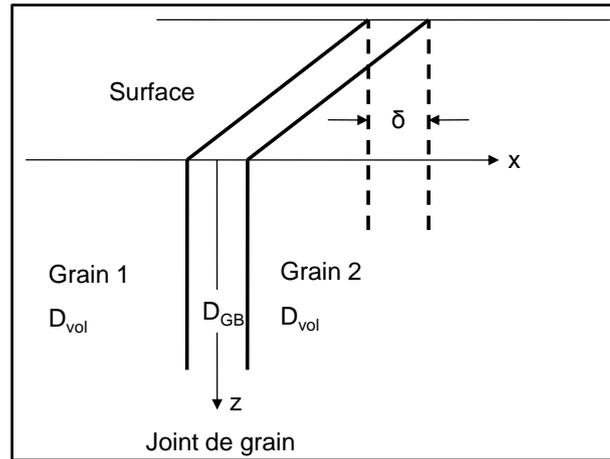


Figure 3-16 : Modèle de Fischer pour les joints de grain [Philibert 95]

3.2.4.2. Régime diffusionnel : La classification de Harrison

Nous avons déterminé précédemment le profil expérimental de concentration du deutérium en fonction de la profondeur. Afin de pouvoir caractériser la diffusion dans les courts-circuits, définis par le modèle de Fisher, on fait l'hypothèse d'une diffusion unidirectionnelle à partir d'une concentration de surface constante dans un échantillon polycristallin. Suivant les valeurs des paramètres structuraux et la température, on distingue trois régimes diffusionnels, désignés habituellement par les lettres A, B et C selon la classification de Harrison [Harrison 61, Philibert 85]. C'est la première classification établie pour les polycristaux et elle reste aujourd'hui la plus largement utilisée. Selon le régime dans lequel on se situe, on peut alors extraire du profil de concentration différentes caractéristiques de la diffusion.

➤ Régime A

Ce régime est généralement observé dans les cas limités de hautes températures, et/ou de très longs recuits, et/ou de petites tailles de grain. Dans ces conditions, la pénétration volumique est bien supérieure à la taille du réseau des courts-circuits (cf. fig. 3-17) [Mishin & al 97] :

$$\sqrt{Dt} \gg d \quad (3.15)$$

Dans ce cas, on peut alors calculer un coefficient de diffusion apparent donné par la relation de Hart [Hart 57] :

$$D_{app} = (1 - f)D_{vol} + fD_{GB} \quad (3.16)$$

Où f est la fraction volumique de courts-circuits. Pour un polycristal, f peut être prise égale à $3\delta/d$ [Philibert 90].

➤ Régime C

C'est le cas opposé au régime A. Lorsque la température diminue et/ou le temps de recuit est réduit, on se trouve dans la situation où la diffusion volumique est bloquée et la diffusion peut seulement se faire le long des joints de grain (cf. fig. 3-17). Dans ce régime, nous avons [Mishin & al 97] :

$$\sqrt{Dt} \ll d \quad (3.17)$$

Ici, la pénétration volumique est négligeable devant les dimensions transversales du court-circuit. Le flux de diffusion est pratiquement contenu dans des canaux constitués par les joints de grain, sans diffusion latérale sensible. Ce régime est très intéressant, car il fournit directement une mesure de D_{GB} [Philibert 85]. Malheureusement, il ne correspond pas aux conditions expérimentales de notre étude.

➤ Régime B

C'est le cas intermédiaire et classique dans les études de diffusion intergranulaire. Ce régime est défini mathématiquement par la condition suivante [Philibert 85] :

$$\delta \ll \sqrt{Dt} < \frac{d}{2} \quad (3.18)$$

Comme dans le régime A, la diffusion le long des joints de grain s'effectue simultanément avec la diffusion volumique. Cependant ici, les domaines de diffusion volumique des joints de grain voisins ne se recouvrent pas totalement [Mishin & al 97]. Comme le montre la figure 3-18, il se produit simultanément une diffusion en volume à partir de la surface et une diffusion dans les courts-circuits ainsi qu'une diffusion latérale à partir de ceux-ci vers le volume [Philibert 85].

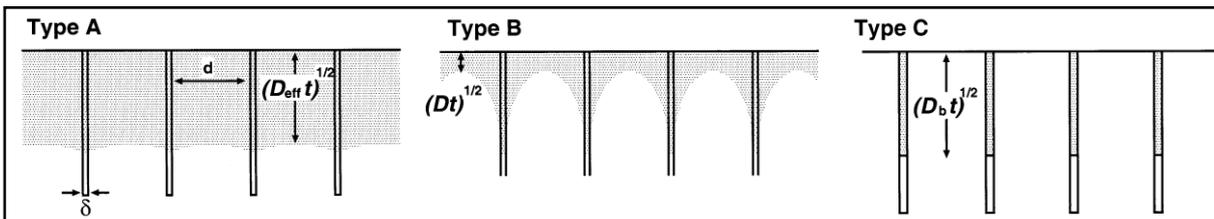


Figure 3-17 : Illustration schématique des cinétiques de diffusion de types A, B et C selon la classification de Harrison [Mishin & al 97]

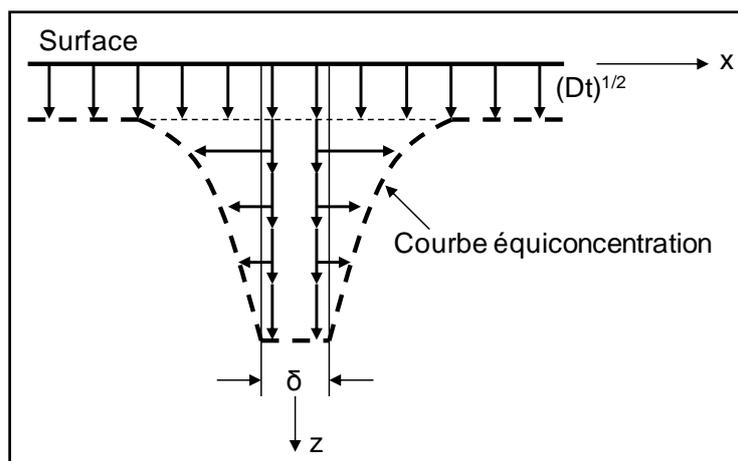


Figure 3-18 : Diffusion intergranulaire en régime B [Philibert 85]

Dans notre cas, avec $D = D_{vol} = 3,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ (cf. §3.2.3.2) et $t = 15 \text{ min}$, et avec une taille de grain $d \sim 2 \mu\text{m}$, on obtient :

$$\sqrt{Dt} = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$$

$$\delta = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$$

$$\frac{d}{2} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$$

Ces données expérimentales vérifient donc l'équation 3.18. Ce qui signifie que l'on se trouve dans le cas du régime B.

3.2.4.3. Solution analytique : Solution exacte de Whipple et approximation de Le Claire

Selon le modèle de Fisher (cf. §3.2.4.1), durant le temps de chargement cathodique, les atomes de deutérium diffusent depuis la surface de l'échantillon de deux façons : directement dans les grains et, plus rapidement, le long des joints de grain. Une partie des atomes qui diffusent le long des joints de grain va diffuser dans le volume adjacent au joint, ce qui augmente la zone de diffusion volumique autour du joint (cf. fig. 3-18) [Mishin & al 97]. Le problème devient alors bidimensionnel et le processus de diffusion est décrit par un couple d'équations tel que :

Pour la diffusion dans les grains,

$$\frac{\partial c_{vol}}{\partial t} = D_{vol} \left(\frac{\partial^2 c_{vol}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{vol}}{\partial z^2} \right), \quad |x| > \frac{\delta}{2} \quad (3.19)$$

Pour la diffusion dans la tranche intergranulaire,

$$\frac{\partial c_{GB}}{\partial t} = D_{GB} \frac{\partial^2 c_{GB}}{\partial z^2} + \frac{2D_{vol}}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=\delta/2}, \quad |x| < \frac{\delta}{2} \quad (3.20)$$

L'équation 3.19 correspond en fait à l'équation de Fick classique, définie précédemment par la relation 3.12 pour le cas d'une diffusion unidirectionnelle. Cette équation simple a alors été transposée à un cas bidimensionnel dans le plan (x,z) . Concernant l'équation 3.20, le premier terme du second membre est le terme habituel de divergence du flux suivant la direction de pénétration z , alors que le second terme exprime la diffusion latérale de la tranche vers les grains [Philibert 85].

Pour le cas de notre étude, où la concentration de surface est supposée constante (cf. §3.2.3.1), une solution exacte des équations 3.19 et 3.20 donnant l'expression de la concentration c a été publiée par Whipple [Whipple 54]. On définit les variables réduites η , ξ et β telles que :

$$\eta = \frac{z}{\sqrt{D_{vol}t}}, \quad \xi = \frac{(x-\delta/2)}{\sqrt{D_{vol}t}}, \quad \beta = \frac{D_{GB} s(\delta/2)}{D_{vol} \sqrt{D_{vol}t}},$$

Avec t le temps de chargement, δ l'épaisseur du joint de grain et s le facteur de ségrégation. La solution exacte de Whipple peut alors être écrite sous la forme :

$$c(x, z, t) = c_1(\eta) + c_2(\xi, \eta, \beta) \quad (3.21)$$

Où c_1 , qui correspond au terme de diffusion en volume à partir de la surface, est la solution de l'équation de Fick 3.13, telle que :

$$c_1(\eta) = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta}{2} \right) \quad (3.22)$$

Et c_2 , dont l'expression est détaillée ci-après, correspond au terme de diffusion en volume à partir des courts-circuits. Un troisième terme correspondant à la diffusion dans les courts-circuits existe, mais il est généralement négligeable [Philibert 85]. Comme nous l'avons vu dans la partie 3.2.3.2., c'est la première partie du profil de concentration qui permet de caractériser le coefficient de diffusion volumique. Afin de caractériser le coefficient de diffusion dans les joints de grain, il est nécessaire d'utiliser le paramètre β introduit par Le Claire et défini ci-dessus [Le Claire 51]. Comme on le voit sur la figure 3-19, les courbes équiconcentration ont une forme d'autant plus aiguë que β est grand. Afin de pouvoir distinguer les contributions c_1 et c_2 sur un profil de concentration, il faut donc que β soit assez élevé.

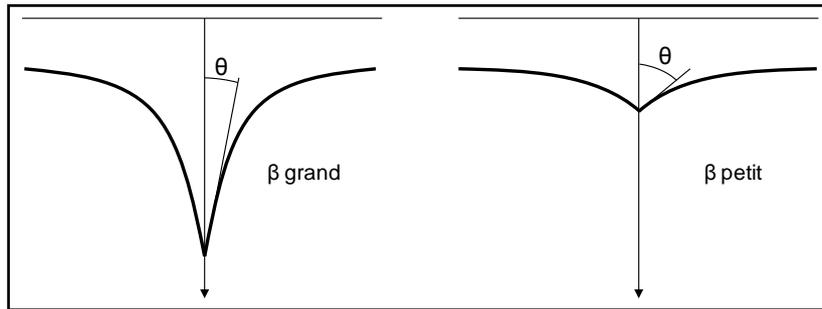


Figure 3-19 : Effet du paramètre β sur la forme de contours d'égale concentration [Le Claire 63]

En utilisant ces différents paramètres, la solution approximative de l'équation 3.19 obtenue par Fisher est alors [Fisher 51] :

$$c(\eta, \xi, \beta) = c_0 \exp(-\pi^{1/4} \eta \beta^{-1/2}) \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi}{2}\right) \quad (3.23)$$

Cette relation est applicable uniquement lorsque η est suffisamment grand pour que la contribution de la diffusion volumique ne soit pas négligeable. L'intégration de l'équation 3.23 par rapport à ξ donne l'expression de la concentration moyenne \bar{c} dans le cas de la solution approximative de Fisher [Le Claire 63] :

$$\bar{c}(\eta, \xi) \propto c_0 \exp(-\pi^{1/4} \eta \beta^{-1/2}) \quad (3.24)$$

D'autre part, lorsque le rapport D_{GB}/D_{vol} est très grand, la solution exacte de Whipple peut s'écrire [Kaur & al 95] :

$$c(\eta, \xi, \beta) = c_1(\eta) + c_2(\xi, \eta, \beta)$$

$$c(\eta, \xi, \beta) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) + c_0 \frac{\eta}{2\pi^{1/2}} \int_1^\infty \exp\left(\frac{-\eta^2}{4\sigma}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma-1}{\beta} + \xi\right)\right] \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \quad (3.25)$$

Où σ correspond à la variable d'intégration.

En fait, durant l'analyse SIMS, on mesure la concentration moyenne de deutérium en fonction de la profondeur. On peut déduire une expression analytique de la concentration moyenne \bar{c} dans une section dz d'aire unité à la profondeur z , telle que [Kaur & al 95] :

$$\bar{c}(z, t) = \frac{1}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} c(x, z, t) dx \quad (3.26)$$

Où le paramètre α définit une dimension, telle que dans le cas d'un polycristal, $\alpha = d/2$ avec d la taille de grain. Dans le cas de la solution exacte de Whipple, l'expression de la concentration moyenne est donc donnée par :

$$\bar{c}(\eta, \beta) = c_1(\eta) + \bar{c}_2(\eta, \beta) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) + \frac{c_0 \sqrt{D_{vol} t}}{d} \frac{4\eta}{\pi^{1/2}} \int_1^\infty \exp\left(\frac{-\eta^2}{4\sigma}\right) \left\{ \frac{1}{\pi^{1/2}} \exp(-V^2) - \operatorname{Verfc}(V) \right\} \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \quad (3.27)$$

Où $V = \frac{\sigma-1}{2\beta}$.

3.2.4.4. Détermination du coefficient de diffusion aux joints de grain

La solution exponentielle de Fisher, reportée dans l'équation 3.24, suggère que le profil de pénétration $\bar{c}(z)$ tracé tel que $\ln(\bar{c}) = f(z)$ devrait être une droite. Le coefficient directeur de cette droite permet alors de déterminer le produit $s\delta D_{GB}$, tel que :

$$s\delta D_{GB} = \left(-\frac{\partial \ln(\bar{c})}{dz} \right)^{-2} \left(\frac{4D_{vol}}{t} \right)^{1/2} \left(\frac{\partial \ln(\bar{c})}{d(\eta\beta^{-1/2})} \right)^2 \quad (3.28)$$

Lorsqu'on utilise la solution exacte de Whipple, c'est le tracé de $\ln(\bar{c}) = f(z^n)$, avec différentes valeurs de n qui permet d'obtenir une droite. Dans ce cadre, Le Claire a mis en évidence que le meilleur ajustement est obtenu pour $n = 6/5$ [Le Claire 63] :

$$s\delta D_{GB} = \left(-\frac{\partial \ln(\bar{c})}{dz^{6/5}} \right)^{-5/3} \left(\frac{4D_{vol}}{t} \right)^{1/2} \left(\frac{\partial \ln(\bar{c})}{d(\eta\beta^{-1/2})^{6/5}} \right)^{5/3} \quad (3.29)$$

L'utilisation de la solution exacte de Whipple permet alors d'obtenir un résultat d'une meilleure précision. Pour $\beta > 10$, $\frac{\partial \ln(\bar{c})}{d(\eta\beta^{-1/2})^{6/5}}$ est pratiquement indépendant de $\eta\beta^{-1/2}$ dès que ce dernier paramètre est supérieur à 3 [Philibert 90]. Dans ces conditions, on a donc :

$$\frac{\partial \ln(\bar{c})}{d(\eta\beta^{-1/2})^{6/5}} = 0,78 \quad (3.30)$$

La solution approximative de Whipple-Le Claire utilisable dans notre cas pour caractériser D_{GB} est donc :

$$s\delta D_{GB} = 0,66 \left(\frac{4D_{vol}}{t} \right)^{1/2} \left(-\frac{\partial \ln(\bar{c})}{dz^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (3.31)$$

Le profil de diffusion du deutérium dans l'échantillon est donc formé de deux parties principales, présentées sur la figure 3-20a [Mishin & al 97] :

- *une partie en proche surface*, correspondant à la diffusion directe dans le volume à partir de la surface. Cette partie est utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion volumique ;

- une queue de diffusion, correspondant à la diffusion simultanée dans les joints de grain et dans le volume à partir des joints. Cette queue devient une droite lorsque le profil est tracé tel que $\ln(\bar{c}) = f(z^{6/5})$. Le coefficient directeur de cette droite est alors utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grain.

La figure 3-20b présente le tracé de $\ln(c) = f(z^{6/5})$ à l'aide des données expérimentales caractérisant le profil de diffusion du deutérium dans la nuance Fe-18Mn-0,6C (cf. fig. 3-10).

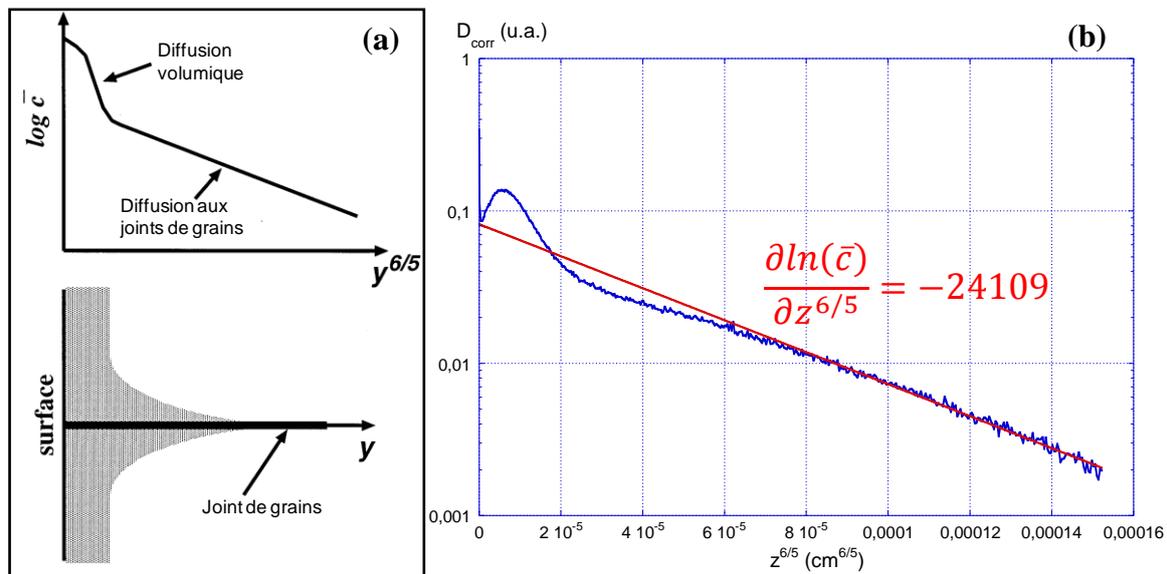


Figure 3-20 : (a) Forme schématique du profil de pénétration typique en présence de diffusion aux joints de grain [Mishin & al 97], (b) Profil $\ln(c) = f(z^{6/5})$ utilisé pour caractériser la diffusion aux joints de grain de la nuance Fe-18Mn-0,6C

Un ajustement linéaire de la queue du profil de la figure 3-20b permet d'obtenir le coefficient directeur de la droite, $\frac{\partial \ln(\bar{c})}{\partial z^{6/5}} = -24109$. Grâce à l'équation 3.31, on obtient alors pour la nuance Fe-18Mn-0,6C :

$$sD_{GB} = 8,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Avec s , le facteur de ségrégation. Depuis la découverte des phénomènes de diffusion aux joints de grain, l'influence de la ségrégation sur cette diffusion a également été étudiée étant donné le rôle souvent prédominant des phénomènes de ségrégation aux joints de grain notamment sur le comportement mécanique des matériaux. Cependant, nous n'avons pas identifié ce facteur s pour les alliages de cette étude. La diffusion aux joints de grain sera donc caractérisée dans la suite de ce manuscrit par le produit sD_{GB} .

Enfin, on peut également calculer le paramètre β . Pour la nuance Fe-18Mn-0,6C, $\beta = 9,3$. Nous sommes donc bien dans le cas d'un β grand, c'est-à-dire $\beta \geq 10$. Ce résultat confirme que dans notre cas, l'utilisation de l'approximation de Whipple-Le Claire définie par l'équation 3.31 est légitime.

Le tableau 3-3 récapitule les valeurs de coefficients de diffusion volumique et aux joints de grain ainsi que du paramètre β pour les deux analyses réalisées sur la nuance *Fe-18Mn-0,6C*. On peut alors estimer la dispersion des résultats entre deux profils de diffusion obtenus sur deux échantillons différents de la nuance *Fe-18Mn-0,6C* chargés et analysés dans les mêmes conditions.

Tableau 3-3 : Récapitulatif des coefficients de diffusion du deutérium à 80°C dans l'acier *Fe-18Mn-0,6C*

Analyse	D_{vol} à 80°C (cm ² /s)	sD_{GB} à 80°C (cm ² /s)	β
1	$3,9 \cdot 10^{-12}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$	9,3
2	$5,4 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	10
moyenne	$4,7 \pm 0,8 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \pm 0,4$

La comparaison de ces résultats expérimentaux avec des valeurs de la littérature montre une relativement bonne cohérence entre la valeur de sD_{GB} obtenue dans cette étude et les valeurs de sD_{GB} pour l'hydrogène dans le nickel (cf. tableau 3-4) ainsi qu'entre les valeurs de D_{vol} dans le matériau de l'étude et dans les aciers austénitiques inoxydables [Robertson 73, Calder & al 73, Harris & Latanision 91, Brass & Chanfreau 96, Brass & al 00-2]. Cependant, même si tous ces matériaux sont de structure CFC, les écarts de valeur que l'on observe dans le tableau 3-4 semblent montrer que les coefficients de diffusion dépendent également de la composition chimique et de la microstructure du matériau. Pour exemple, nous avons notamment vu précédemment (cf. §3.2.3.2) que Ismer et al avaient montré numériquement que la présence de manganèse dans un acier austénitique modifiait la mobilité de l'hydrogène dans celui-ci [Ismer & al 10].

Tableau 3-4 : Comparaison des coefficients de diffusion du D/H à 80°C dans la nuance de référence et d'autres métaux

Matériau	D_{vol} (cm ² /s)	sD_{GB} (cm ² /s)
D dans <i>Fe-18Mn-0,6C</i>	$4,7 \pm 0,8 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-7}$
H dans le Nickel [Robertson 73, Harris & Latanision 91, Brass & Chanfreau 96]	$6,2 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
H dans les aciers austénitiques inoxydables [Calder & al 73, Brass & al 00-2]	$6,4 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-3}$

Au cours de cette étude, il a été mis en évidence que, dans l'alliage *Fe-18Mn-0,6C*, la diffusion de l'hydrogène et ses isotopes est caractérisée par des phénomènes de courts-circuits de diffusion par les joints de grain, tels que $sD_{GB} \sim 10^4 \cdot D_{vol}$. Il semble alors que la densité de courts-circuits, c'est-à-dire la taille de grain, joue un rôle prépondérant dans la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau. Cet aspect est étudié dans la prochaine section de ce chapitre.

3.2.5. Influence de la taille de grain sur le comportement de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C

Afin de pouvoir étudier l'influence de la taille de grain sur la diffusion de l'hydrogène dans les alliages de l'étude, c'est la nuance sans vanadium qui a été utilisée. L'absence de vanadium permet d'obtenir, grâce à deux cycles thermiques différents (cf. §1.4.1), deux nuances ayant la même composition avec deux tailles de grain différentes sans précipitation de carbures de vanadium. Les échantillons sont chargés en deutérium dans les mêmes conditions que la nuance *REF* étudiée dans la section précédente. La nuance *REF sans V-PG* a une taille de grain de l'ordre de 2 μm , correspondant à une densité de joints de grain de l'ordre de $1,9 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$, alors que la nuance *REF sans V-GG* a une taille de grain de l'ordre de 20 μm , correspondant à une densité de joints de grain de l'ordre $1,4 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

La figure 3-21 présente les profils de diffusion du deutérium dans ces deux nuances après traitement des données de l'analyse *SIMS*. Pour chaque nuance, deux profils ont été réalisés sur deux échantillons différents chargés en deutérium et analysés par *SIMS* dans les mêmes conditions. Malgré une certaine dispersion, cela permet de mettre en évidence une bonne reproductibilité des résultats.

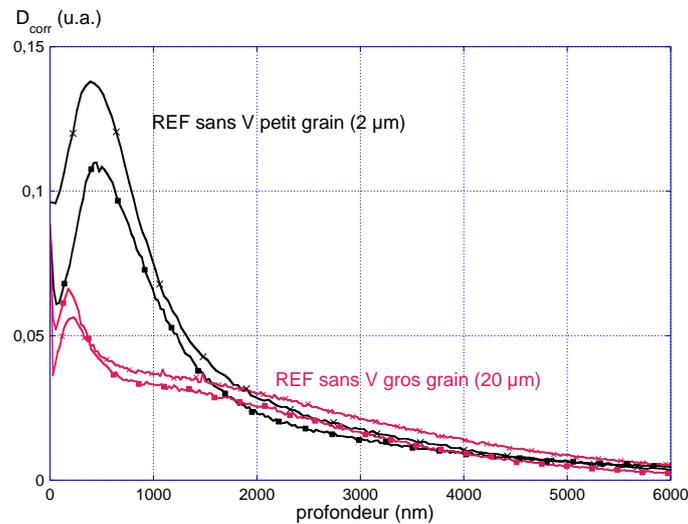


Figure 3-21 : Influence de la taille de grain sur le profil de concentration du deutérium (deutération de 15 min à 80°C)

On constate que la forme de ces profils de concentration est clairement influencée par la taille de grain. Les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grain ont été calculés selon la procédure présentée précédemment. Malgré une dispersion non négligeable, les valeurs présentées dans le tableau 3-5 montrent que D_{vol} et sD_{GB} sont indépendants de la taille de grain. De plus, tout comme dans la nuance de référence, pour ces deux nuances sans vanadium, $sD_{GB} \sim 10^4 \cdot D_{vol}$.

Tableau 3-5 : Compilation des coefficients de diffusion à 80°C calculés pour les nuances REF, REF sans V-PG et REF sans V-GG

Nuance	Analyse	D_{vol} à 80°C (cm ² /s)	sD_{GB} à 80°C (cm ² /s)	β
REF Fe-18Mn-0,6C	1	$3,9 \cdot 10^{-12}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$	9,3
	2	$5,4 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	10
	Moyenne	$4,7 \pm 0,8 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \pm 0,4$
REF sans V- PG	1	$7,2 \cdot 10^{-12}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	14,7
	2	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	7,6
	Moyenne	$6,5 \pm 0,7 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \pm 1 \cdot 10^{-7}$	$11,1 \pm 3,6$
REF sans V- GG	1	$6,0 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	9,1
	2	$2,2 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	14,3
	Moyenne	$4,1 \pm 1,9 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \pm 0,5 \cdot 10^{-7}$	$11,7 \pm 2,6$

En fait, la quantité de deutérium absorbée et sa distribution dans l'alliage dépendent de la densité de courts-circuits, c'est-à-dire la densité de joints de grain. Dans le cas de la nuance à petit grain, la forte densité de joints de grain favorise la diffusion des joints de grain vers le volume du grain. Dans le système d'équations de Fick (cf. §3.2.4.3.) selon le modèle de Fisher, cette diffusion des joints de grain vers le grain est caractérisée par le second terme du second membre de l'équation

$$3.20, \frac{2D_{vol}}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=\delta/2}$$

Dans les conditions d'hydrogénation utilisées ici (80°C, 15 min), l'étendue du profil de deutérium est limitée à quelques microns (~8-10 µm). Cette distance de pénétration se situe entre la taille de grain de la nuance à petit grain (2 µm) et celle de la nuance à gros grain (20 µm). Ces conditions semblent favoriser la diffusion volumique du deutérium en proche surface de la nuance à petit grain. Comme le montre la figure 3-22, la diffusion rapide dans les joints de grain, dont la densité est très forte, entraîne la présence d'une quantité importante de deutérium dans ces joints de grain dont une partie va ensuite diffuser dans le volume du grain. Etant donné la petite taille des grain, la concentration de deutérium dans ces derniers en proche surface va alors rapidement augmenter jusqu'à saturation. De plus, lorsqu'on prend en compte la taille de la surface analysée par SIMS ($\Phi = 30\mu\text{m}$) en comparaison des tailles de grain des deux nuances, il apparaît, en accord avec les profils expérimentaux (cf. fig. 3-21), qu'un signal de deutérium plus intense sera enregistré en proche surface de la nuance à petit grain. En effet, alors que dans le cas de la nuance à gros grain, le diaphragme d'analyse de 30 µm permet d'analyser une zone équivalente à un peu plus de 2 grains,

dans le cas de la nuance à petit grain la surface analysée est équivalente à plus de 200 grains hydrogénés en volume.

Dans le cas de la nuance à gros grain, la fraction de joints de grain est beaucoup plus faible. Comme cela est schématisé sur la figure 3-23, étant donné que la densité de joints de grain est nettement plus faible, la diffusion des joints de grain vers le grain a une influence nettement moins importante sur la diffusion en volume en proche surface. Cette influence de la taille de grain peut être vérifiée d'après la solution analytique obtenue précédemment (cf. équation 3.27). En effet, on a vu dans la section précédente (cf. §3.2.4.3.), que dans le cas d'une source constante, la concentration moyenne est définie par l'équation 3.27. D'après cette solution analytique, la concentration $\bar{c}_2(\eta, \beta)$ est inversement proportionnelle à la taille de grain d . La contribution de la diffusion des joints de grain vers le grain va alors diminuer lorsque la taille de grain augmente. Les résultats expérimentaux que l'on a obtenus (cf. fig. 3-21) sont donc bien en adéquation avec la solution analytique théorique. Dans le cas de la nuance à petit grain, la forte densité de courts-circuits augmente la concentration due à la diffusion en volume à partir de ces courts-circuits. En revanche, dans le cas de la nuance à gros grain, la concentration due à la diffusion en volume à partir des courts-circuits est beaucoup plus faible, d'où une concentration moyenne d'autant plus faible.

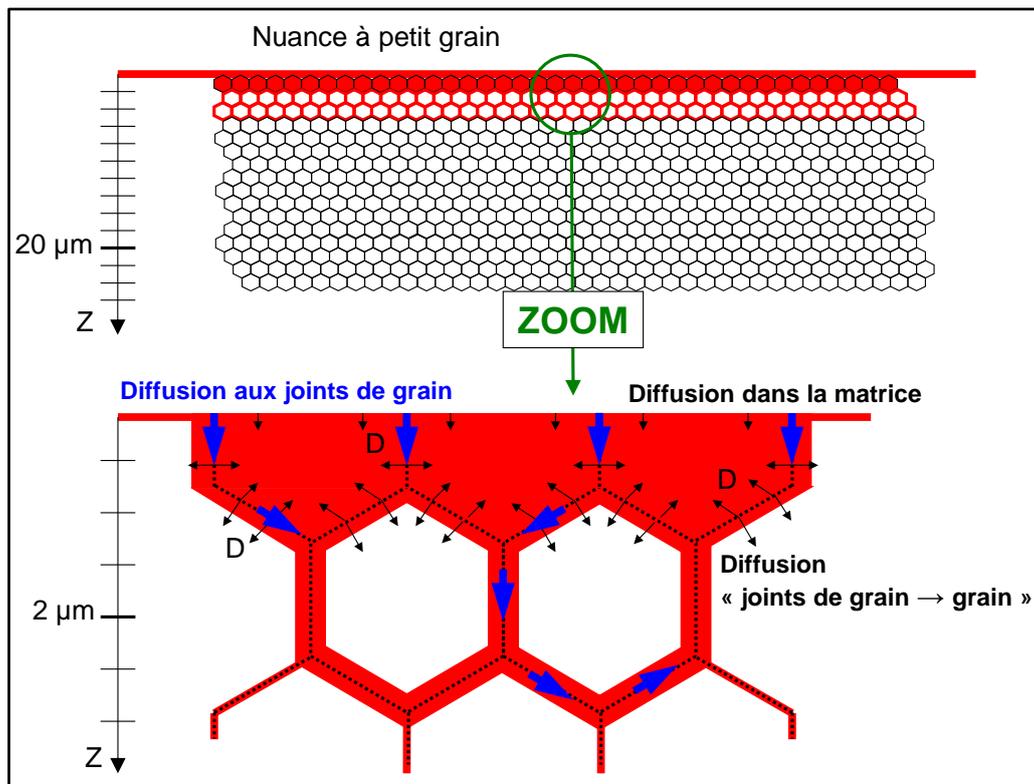


Figure 3-22 : Schématisation du mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le cas de la nuance à petit grain

REF sans V-PG

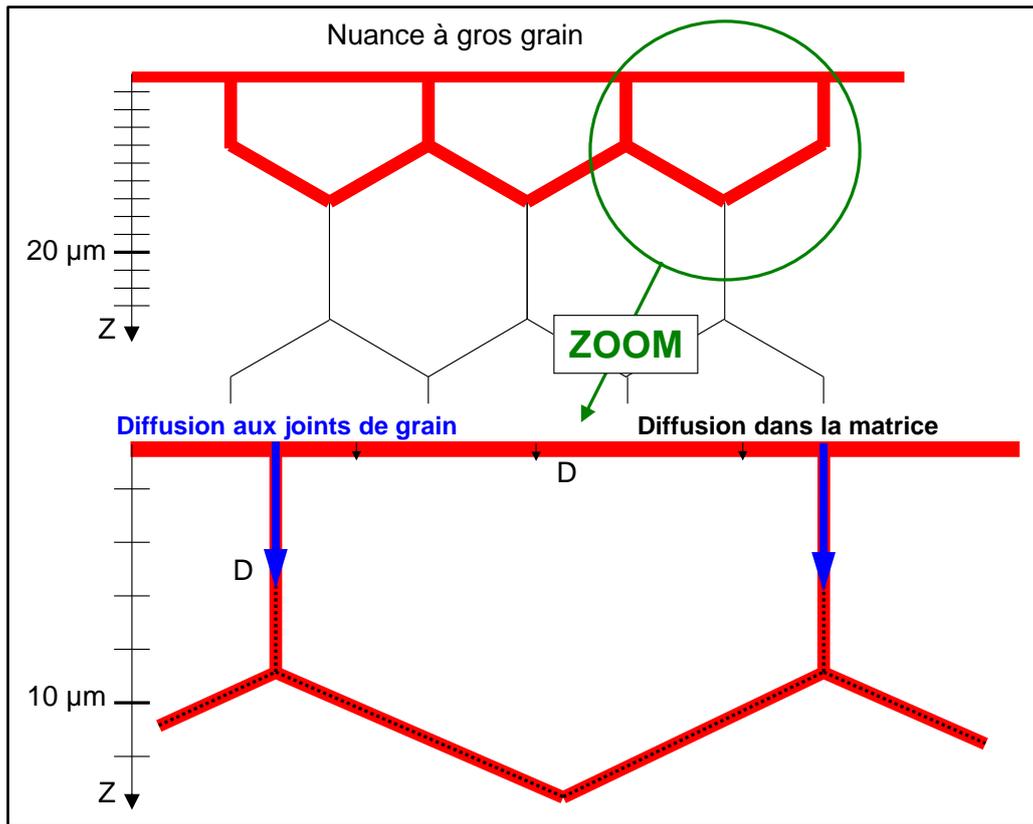


Figure 3-23 : Schématisation du mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le cas de la nuance à gros grain

REF sans V-GG

En plus de la taille de grain, d'autres caractéristiques de l'alliage, telles que la composition chimique peuvent avoir une influence sur les phénomènes d'adsorption/absorption, de diffusion et/ou de solubilité de l'hydrogène dans le matériau. C'est ce que nous allons détailler dans la partie suivante.

3.2.6. Influence des éléments d'addition sur le comportement de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C

Afin d'étudier le rôle éventuel des différents éléments d'alliage (vanadium, cuivre, aluminium, phosphore) sur l'absorption et la diffusion de deutérium dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C, la caractérisation des profils de deutérium a été réalisée après chargement dans les mêmes conditions que la nuance de référence (80°C, 15 min) sur les nuances *REF sans V-PG*, *CU*, *AL sans P* et *AL* (cf. chap. 1). Les conditions de vieillissement des échantillons à l'ambiante permettant de limiter les phénomènes de désorption ainsi que les conditions d'analyse *SIMS* sont les mêmes que pour les autres nuances dont les résultats ont été présentés précédemment.

3.2.6.1. Influence du vanadium

La figure 3-24 présente les profils de concentration du deutérium dans les nuances *REF* et *REF sans V-PG*. Les profils sont sensiblement identiques et les valeurs de coefficient de diffusion reportées dans le tableau 3-5 montrent qu'il n'y a pas d'effet du vanadium, sous forme de précipités de carbure de vanadium, sur la diffusion du deutérium ni dans la matrice, ni dans les joints de grain.

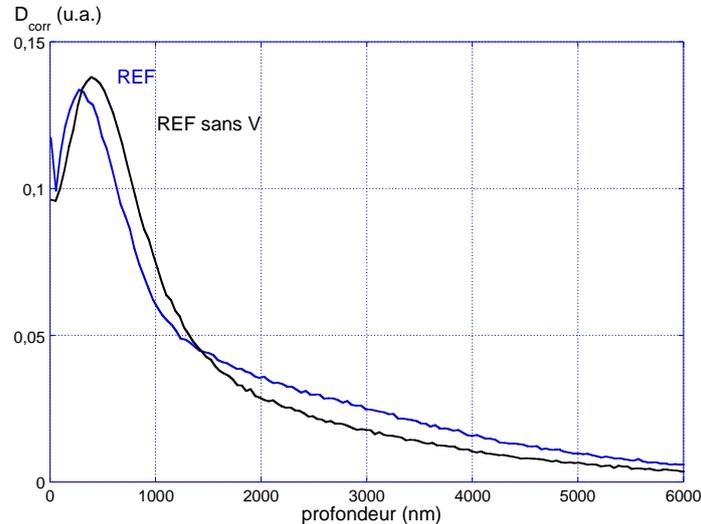


Figure 3-24 : Influence du vanadium sur le profil de concentration du deutérium (deutération de 15 min à 80°C)
 En revanche, les figures 3-25a et 3-25b qui montrent l'évolution des profils présentés sur la figure 3-24 après des temps de vieillissement de 27 heures et de 10 jours mettent en évidence une influence éventuelle de la présence de carbures de vanadium sur la quantité de deutérium désorbée. En effet, que ce soit après un vieillissement de 27 heures (cf. fig. 3-25a) ou de 10 jours (cf. fig. 3-25b), on observe que le profil de concentration du deutérium dans la nuance *REF* est toujours plus élevé que celui dans la nuance *REF sans V*. Cela signifie que la quantité de deutérium présente dans l'échantillon, tout du moins en proche surface, après vieillissement est plus importante lorsque celui-ci contient des précipités de vanadium. On a vu au paragraphe 1.4.2.6 que Malard et al ont mis en évidence l'existence d'interactions entre l'hydrogène et les précipités de carbure de vanadium dans ces alliages austénitiques Fe-Mn-C [Malard & al 12]. Les résultats présentés ici semblent confirmer l'existence de ces phénomènes de piégeage de l'hydrogène par ces précipités, même si leur énergie de piégeage paraît faible. On constate alors qu'ils n'influent pas sur la cinétique d'absorption sous les fortes activités associées au chargement cathodique en hydrogène (cf. tableau 3-5), mais qu'ils ralentissent la cinétique de désorption au cours du vieillissement.

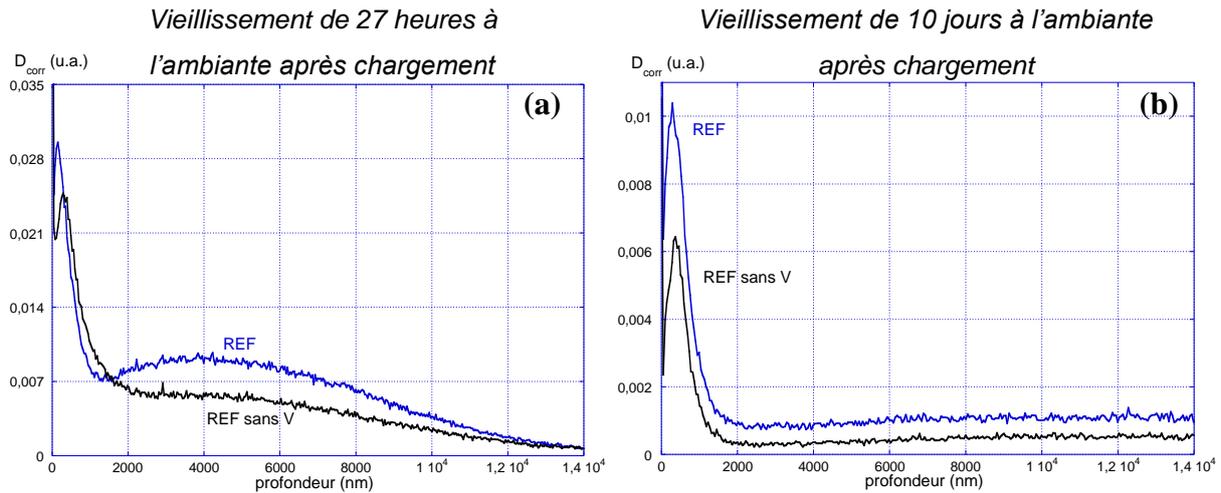


Figure 3-25 : Influence du vanadium sur la désorption du deutérium au cours du vieillissement à l'ambiante : Profils de concentration du deutérium dans les nuances REF et REF sans V après des temps de vieillissement (a) de 27 heures et (b) de 10 jours après chargement

3.2.6.2. Influence du cuivre et de l'aluminium

La figure 3-26 présente les profils de concentration du deutérium dans les nuances REF, CU, AL sans P et AL. L'évolution comparée des profils suggère que les éléments d'addition ont un effet non négligeable sur les phénomènes d'absorption/désorption du deutérium dans ces alliages et a priori également sur la contribution respective de la diffusion en volume et aux joints de grain. Cependant, le tableau 3-6 montre que les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grain sont indépendants de la composition chimique de l'alliage.

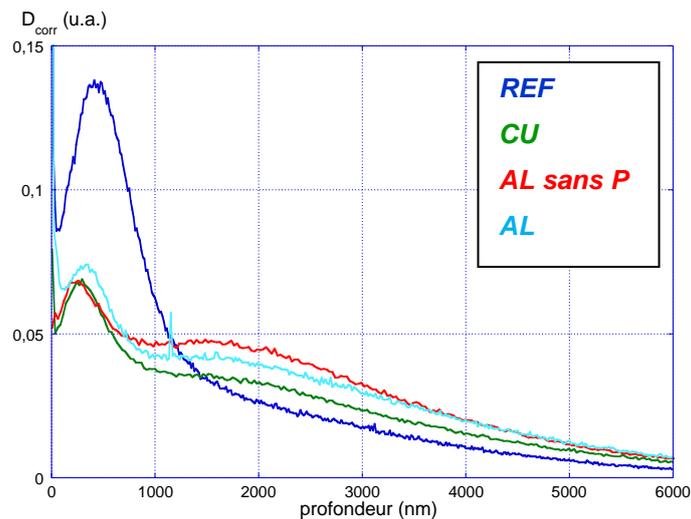


Figure 3-26 : Influence des éléments d'addition sur le profil de concentration du deutérium (deutération de 15 min à 80°C)

La figure 3-26 semble indiquer une influence importante de la présence de cuivre et d'aluminium dans l'alliage sur la diffusion du deutérium. D'une part, ces éléments d'addition semblent diminuer la contribution volumique sans entraîner de variation de la valeur du coefficient de diffusion

volumique. D'autre part, ils semblent favoriser la diffusion aux joints de grain sans influencer non plus sur la valeur du coefficient de diffusion associé (cf. tableau 3-6).

Afin d'expliquer cette influence du cuivre et de l'aluminium, en solution solide dans ces alliages Fe-Mn-C, sur les phénomènes d'absorption/diffusion du deutérium, deux hypothèses sont alors envisageables. Ces éléments d'addition peuvent avoir :

- soit un effet surfacique sur les mécanismes d'absorption du deutérium,
- soit un effet volumique sur la diffusion et/ou la solubilité du deutérium.

Tableau 3-6 : Compilation des coefficients de diffusion à 80°C calculés pour les nuances REF, CU, AL sans P et

<i>AL</i>				
Nuance	Analyse	D_{vol} à 80°C (cm ² /s)	sD_{GB} à 80°C (cm ² /s)	β
<i>REF</i> <i>Fe-18Mn-0,6C</i>	1	$3,9 \cdot 10^{-12}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$	9,3
	2	$5,4 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	10
	Moyenne	$4,7 \pm 0,8 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \pm 0,4$
<i>CU</i>	1	$5,1 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	8
	2	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	16,2
	Moyenne	$8,6 \pm 3,5 \cdot 10^{-12}$	$4,6 \pm 3,5 \cdot 10^{-7}$	$12,1 \pm 4,1$
<i>AL sans P</i>	1	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	4,1
	2	***	***	***
	Moyenne	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	4,1
<i>AL</i>	1	$5,4 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	8
	2	$7,6 \cdot 10^{-12}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	8,4
	Moyenne	$6,5 \pm 1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \pm 0,2$

Certaines études ont mis en évidence les faibles diffusivité et perméabilité de l'hydrogène dans le cuivre [Rudd & al 61, DeWulf & Bard 85, Chen & Wu 92]. Chen et Wu ont notamment mis en évidence l'influence d'une couche de cuivre sur la diffusion de l'hydrogène dans un acier ferritique. Plus la couche de cuivre est épaisse, plus la diffusivité et la perméabilité de l'hydrogène diminue. Il faut cependant noter que nous sommes ici dans un cas bien particulier. Le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans les matrices ferritiques est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-7} cm²/s à température ambiante [Chen & Wu 92, Brass & al 00-2], alors qu'il est de l'ordre de 10^{-9} cm²/s à température ambiante dans la structure CFC du cuivre [DeWulf & Bard 85]. Dans ces conditions, il est prévisible que la présence d'un film de cuivre en surface d'un échantillon d'acier ferritique diminue les caractéristiques de diffusion de l'hydrogène dans celui-ci. Dans le cas d'une matrice austénitique telle que celle de nos alliages, étant données les faibles valeurs de coefficient de

diffusion de l'hydrogène que l'on connaît pour les alliages de nickel ou les aciers inoxydables austénitiques [Brass & al 00-2] ainsi que les valeurs que l'on a obtenu pour les alliages Fe-Mn-C de notre étude, $D_{vol} \sim 10^{-12}$ cm²/s et $D_{GB} \sim 10^{-7}$ cm²/s, l'influence d'un film superficiel de cuivre, également de structure CFC, risque d'être peu significative. Il n'existe pas à notre connaissance de données sur l'influence du cuivre en solution solide sur la diffusion de l'hydrogène dans des aciers austénitiques. Il semble qu'elle soit faible, au moins pour de faibles teneurs en cuivre (< 2%), d'après les valeurs de coefficient de diffusion rapportées dans le tableau 3-6 pour la nuance CU.

Concernant un éventuel effet surfacique du cuivre, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'étude mettant en évidence un effet du cuivre sur les mécanismes d'adsorption/absorption de l'hydrogène dans les aciers austénitiques en condition de chargement cathodique. De plus, nous avons tracé les courbes de polarisation, présentées sur la figure 3-27, des quatre nuances de l'étude dans une solution de NaOH 0,1 M à 80°C. On peut voir que dans les conditions de chargement qu'on applique, à une densité de courant cathodique de 10 mA/cm², il n'y a pas de différence significative de comportement entre les différentes nuances. Le cuivre ne semble donc pas avoir d'effet sur la cinétique de décharge cathodique de l'hydrogène en surface.

La diminution de la contribution volumique (cf. fig. 3-26) ne semble donc pas être due à un effet surfacique du cuivre sur les mécanismes de décharge de l'hydrogène dans ces conditions de chargement cathodique en milieu soude.

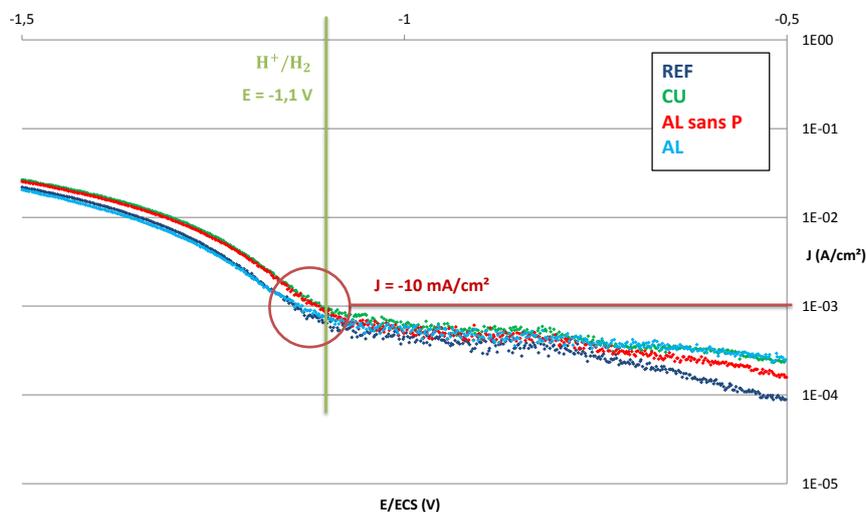


Figure 3-27 : Courbes de polarisation dans NaOH 0,1 M à 80°C des quatre nuances de base de l'étude

Dans la littérature, on trouve que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'aluminium, également de structure CFC, à température ambiante est de l'ordre de 10^{-7} cm²/s [Schlüter & al 93, Young & Scully 98]. Cela caractérise une diffusion rapide de l'hydrogène dans l'aluminium. Ce comportement ne renforce pas l'hypothèse selon laquelle la présence d'aluminium dans la matrice austénitique de l'alliage de l'étude pourrait ralentir la diffusion de l'hydrogène dans celui-ci. De plus, comme cela a été dit précédemment (cf. tableau 3-6), les valeurs des coefficients de diffusion

obtenus expérimentalement ne semblent pas dépendre de la teneur en aluminium. Comme pour le cuivre, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'étude mettant en évidence un effet de l'aluminium sur les mécanismes d'adsorption/absorption de l'hydrogène dans les aciers austénitiques en condition de chargement cathodique. Comme pour le cuivre, les courbes de polarisation, présentées sur la figure 3-27, montrent que l'aluminium n'a pas d'effet marqué sur la décharge cathodique de l'hydrogène à la surface des aciers austénitiques Fe-Mn-C.

En revanche, la présence d'aluminium et de cuivre pourrait avoir un effet sur la solubilité de l'hydrogène dans l'alliage. Dans leur étude, Scully et al ont notamment répertorié différentes valeurs de solubilité de l'hydrogène dans l'aluminium obtenues par différents auteurs. A 25°C, sous 1 atmosphère H₂, la solubilité apparente de l'hydrogène dans l'aluminium pur varie entre $5,9 \cdot 10^{-7}$ et $9,6 \cdot 10^{-13}$ ppm massique selon les auteurs [Scully & al 00]. Même si la dispersion de ces résultats est importante, ils caractérisent une solubilité très faible de l'hydrogène dans l'aluminium, en particulier lorsqu'on compare ces valeurs à la solubilité de l'hydrogène sous 1 atmosphère H₂ dans des aciers austénitiques inoxydables qui est de l'ordre de 0,35 ppm massique à température ambiante [Brass & al 00-2]. D'autre part, il semble que la solubilité de l'hydrogène dans le cuivre est faible [Thomas 67, McLellan 73]. Il est donc possible que l'ajout de cuivre en solution solide dans un acier diminue la solubilité de l'hydrogène dans celui-ci.

Le travail de Fromm et Jehn répertorie les lois de solubilité de différents éléments, et notamment de l'aluminium, du cuivre, du fer γ et du manganèse (cf. tableau 3-7) [Fromm & Jehn 84]. On constate que l'hydrogène a une solubilité très importante dans le manganèse en comparaison de celle dans le fer γ . En revanche, comme on l'a déjà dit précédemment, ces résultats montrent que l'hydrogène a une solubilité très faible dans l'aluminium et le cuivre. En se basant sur ces données de solubilité de l'hydrogène dans ces différents éléments, on peut faire l'hypothèse que la présence de manganèse dans le matériau de l'étude (18% massique), en plus de favoriser la stabilité de la phase austénitique à température ambiante (cf. §1.1.2), augmente la solubilité de l'hydrogène dans celle-ci. En revanche, la présence d'aluminium (1,5% massique) et de cuivre (1,7% massique) en solution solide peut entraîner la diminution de la solubilité de l'hydrogène dans ces alliages austénitiques et expliquer la diminution de la contribution volumique au profil de concentration de deutérium obtenu par analyse SIMS (cf. fig. 3-26).

Tableau 3-7 : Solubilité de l'hydrogène dans différents métaux [Fromm & Jehn 84]

Elément	Solubilité C_H (%at.) sous une pression $p(H_2) = 1$ atm. en fonction de la température T (K)
Aluminium	$\log(C_H) = -3300T - 0,51$
Cuivre	$\log(C_H) = -2426T - 0,27$
Fer γ	$\log(C_H) = -1490T - 0,40$
Manganèse α	$\log(C_H) = 133T - 1,4$

Concernant le rôle du cuivre et de l'aluminium sur le comportement de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C, les différents résultats de l'étude ainsi que ceux présentés dans la littérature semblent indiquer que la présence de ces éléments tend à diminuer la solubilité de l'hydrogène dans ces alliages [Thomas 67, McLellan 73, Fromm & Jehn 84, Scully & al 00]. Ce point reste cependant à approfondir notamment par une campagne de mesure de la solubilité de l'hydrogène dans ces différentes nuances d'aciers austénitiques Fe-Mn-C permettant de quantifier l'influence du cuivre et de l'aluminium sur cette solubilité.

3.3. Conclusion

Cette étude de la diffusion de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C, basée sur l'utilisation de la technique de traçage isotopique du deutérium par analyse SIMS, a permis de caractériser les mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans ces alliages. En effet, les résultats montrent que le comportement de l'hydrogène dans ces aciers de structure CFC est caractérisé par une diffusion volumique lente et une diffusion rapide via des courts-circuits, c'est-à-dire les joints de grain. Le modèle de Fisher et la solution exacte de Whipple de l'équation de Fick associée à l'approximation de Le Claire ont permis de distinguer ces deux modes de diffusion et de déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grain. Il est plus élevé de 4 ordres de grandeur que le coefficient de diffusion en volume. La diffusion préférentielle de l'hydrogène aux joints de grain risque donc de contrôler la cinétique d'absorption/désorption de l'hydrogène dans ces aciers et de favoriser la fragilisation intergranulaire du matériau hydrogéné.

Dans ces conditions, la densité de courts-circuits de diffusion, liée à la taille de grain de l'alliage, joue un rôle important sur la cinétique d'hydrogénation. Cela explique que, pour des temps courts d'hydrogénation, la concentration moyenne d'hydrogène mesurée à la surface de la nuance à petit grain est plus élevée que pour la nuance à gros grain.

Enfin, bien que nous n'ayons pas mesuré d'influence des carbures de vanadium sur les valeurs de coefficient de diffusion de l'hydrogène dans ces alliages, que ce soit en volume ou aux joints de

grain, les analyses *SIMS* réalisées semblent confirmer l'existence de phénomènes de piégeage de l'hydrogène par ces précipités.

D'autre part, alors que le cuivre et l'aluminium modifient la forme du profil de concentration du deutérium, cette étude révèle qu'ils n'ont pas d'influence sur les valeurs des coefficients de diffusion en volume et aux joints de grain. L'hypothèse privilégiée pour expliquer cet effet des éléments d'addition sur le profil de concentration est leur rôle éventuel sur la solubilité de l'hydrogène dans ces aciers austénitiques Fe-Mn-C. Cela reste cependant à confirmer par des mesures de la solubilité de l'hydrogène dans ces nuances.

Le prochain chapitre de ce manuscrit traite des phénomènes de corrosion en milieu aqueux de ces alliages. Nous verrons alors l'influence des éléments d'addition vis-à-vis de la résistance à la corrosion ainsi que sur les mécanismes d'absorption d'hydrogène au cours de celle-ci.

4. PHENOMENES DE CORROSION EN MILIEU AQUEUX DES ACIERS AUSTENITIQUES FE-MN-C

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte est un phénomène indissociable de la corrosion. Résultant d'interactions chimiques, électrochimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement, la corrosion est extrêmement néfaste pour les structures métalliques. Ce mode de dégradation doit être pris au sérieux et étudié, car au-delà des conséquences directes qu'il peut avoir sur le comportement des pièces en service, il peut favoriser la présence d'hydrogène à la surface du métal. Cela revêt une importance toute particulière dans notre étude concernant le rôle de l'hydrogène dans les mécanismes de corrosion sous contrainte des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Dans ce contexte, après une introduction générale concernant la corrosion de ces aciers, ce chapitre présente les résultats d'une étude destinée à caractériser leur cinétique d'oxydation et la composition des couches d'oxyde formées en milieu aqueux contrôlé. Nous aborderons l'influence des éléments d'addition sur la composition chimique de la couche d'oxyde ainsi que sur l'absorption d'hydrogène associée au processus de corrosion.

4.1. Introduction : sensibilité à la corrosion aqueuse des aciers austénitiques Fe-Mn-C

Tous les matériaux métalliques usuels sont élaborés à partir de matières naturelles dans lesquelles les éléments métalliques se trouvent à l'état oxydé. Les matériaux métalliques sont donc dans un état métastable. Les phénomènes de corrosion correspondent à un endommagement associé à l'interaction entre les matériaux métalliques et un environnement agressif. Les réactions d'oxydo-réduction associées ont lieu à l'interface matériau métallique/environnement agressif et elles sont spécifiques de chaque couple matériau/milieu. Elles font obligatoirement intervenir un conducteur électronique (le matériau métallique) et un conducteur ionique (la solution représentative de l'environnement agressif). Il s'agit donc de réactions électrochimiques [Rameau 90].

Afin de caractériser la cinétique d'oxydation des aciers austénitiques Fe-Mn-C et l'éventuel effet des éléments d'addition (cuivre, aluminium, phosphore, cf. §1.4), deux types d'essais ont été mis en œuvre :

- des essais physiques d'immersion au potentiel libre (évolution de la perte de masse),
- des mesures électrochimiques.

Ces deux types d'essais constituent deux méthodes différentes de caractérisation de la cinétique de corrosion de l'alliage dans des conditions différentes. Dans un premier temps, nous allons rappeler quelques bases de cinétique électrochimique permettant de comprendre et de décrire les phénomènes mis en jeu dans le cas des aciers de l'étude.

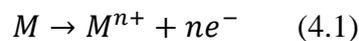
4.1.1. Généralités : aspects électrochimiques de la corrosion aqueuse

Comme nous l'avons dit précédemment, la corrosion est un mode de dégradation des matériaux régit par des réactions électrochimiques bien particulières dépendant de différents paramètres. Afin de clarifier les mécanismes électrochimiques mis en jeu et les paramètres caractéristiques des phénomènes de corrosion des aciers dans le cadre de notre étude, un rappel des bases d'électrochimie essentielles à celle-ci est disponible en annexe 1.

Au cours de la corrosion, il se produit essentiellement deux réactions :

- une réaction d'oxydation, ou anodique,
- une réaction de réduction, ou cathodique.

En milieu acide, la réaction anodique, caractérisant l'oxydation de l'espèce métallique M mise en jeu, est :



Selon les propriétés du milieu aqueux, la réaction cathodique, quant à elle, peut prendre différentes formes résumées dans l'annexe 1.

Un des paramètres importants caractérisant la corrosion d'un matériau est son potentiel de corrosion, dans un milieu donné. Ce potentiel est une grandeur complexe qui résulte de l'évolution d'un système électrochimique mixte constitué d'une réaction d'oxydation (équation 4.1) et d'une réaction de réduction (cf. annexe 1). Ce potentiel est donc compris entre les deux potentiels d'équilibre des couples en présence. Le tableau 4-1 récapitule les valeurs de potentiel standard et d'équilibre des différentes réactions cathodiques et anodiques envisageables en fonction de la nuance et du pH. Dans notre cas, on considère l'activité égale à la concentration de l'espèce. On prend l'activité des solides égale à 1, l'activité des gaz égale à la pression et la concentration en cations égale à 10^{-6} M.

La vitesse de corrosion est limitée par la réaction partielle la plus lente. En milieu acide (pH 1), elle est contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges à l'interface métal-électrode. En revanche, en milieu neutre ou faiblement acide (pH 4 et 6), elle est essentiellement contrôlée par le transport de masse de l'oxygène. Les détails des mécanismes régissant ces étapes limitantes sont disponibles en annexe 1.

Tableau 4-1 : Calcul des potentiels des réactions cathodiques et anodiques en fonction du pH

		Solution Na ₂ SO ₄ 5% ou NaCl 5% aérée à température ambiante			
		E ⁰ /ECS (V)	E _{eq} /ECS (V)		
		[Girault 01]	pH 1	pH 4	pH 6
Réactions cathodiques	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	0,984	0,92	0,74	0,62
	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	-0,245	-0,30	-0,48	-0,60
	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	0,095		-0,09	
	$Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + e^-$	-0,086		-0,09	
Réactions anodiques	$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0,685		-0,87	
	$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$	0,526		0,53	
	$Mn \leftrightarrow Mn^{2+} + 2e^-$	-1,425		-1,60	
	$Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3e^-$	-1,915		-2,04	

La figure 4-1 récapitule les réactions anodiques et cathodiques contrôlant la cinétique de corrosion en fonction du milieu. Sur ces figures, la forme de la courbe correspondant à la réaction d'oxydation du métal est arbitraire. Dans notre cas, il existe trois types de milieu, présentés en annexe 1.

- Milieu très acide contenant de l'oxygène dissous (pH 1) : La réaction de réduction des protons est la réaction cathodique principale qui contrôle la corrosion. La réduction de l'oxygène est, dans ce cas, négligeable (cf. fig. 4-1a).
- Milieu acide contenant de l'oxygène dissous (pH 4) : Même si la réaction de réduction des protons est encore présente, la corrosion est contrôlée par la réduction de l'oxygène (cf. fig. 4-1b).
- Milieu neutre ou faiblement acide contenant de l'oxygène dissous (pH 6) : La corrosion est majoritairement contrôlée par la réduction de l'oxygène (cf. fig. 4-1c).

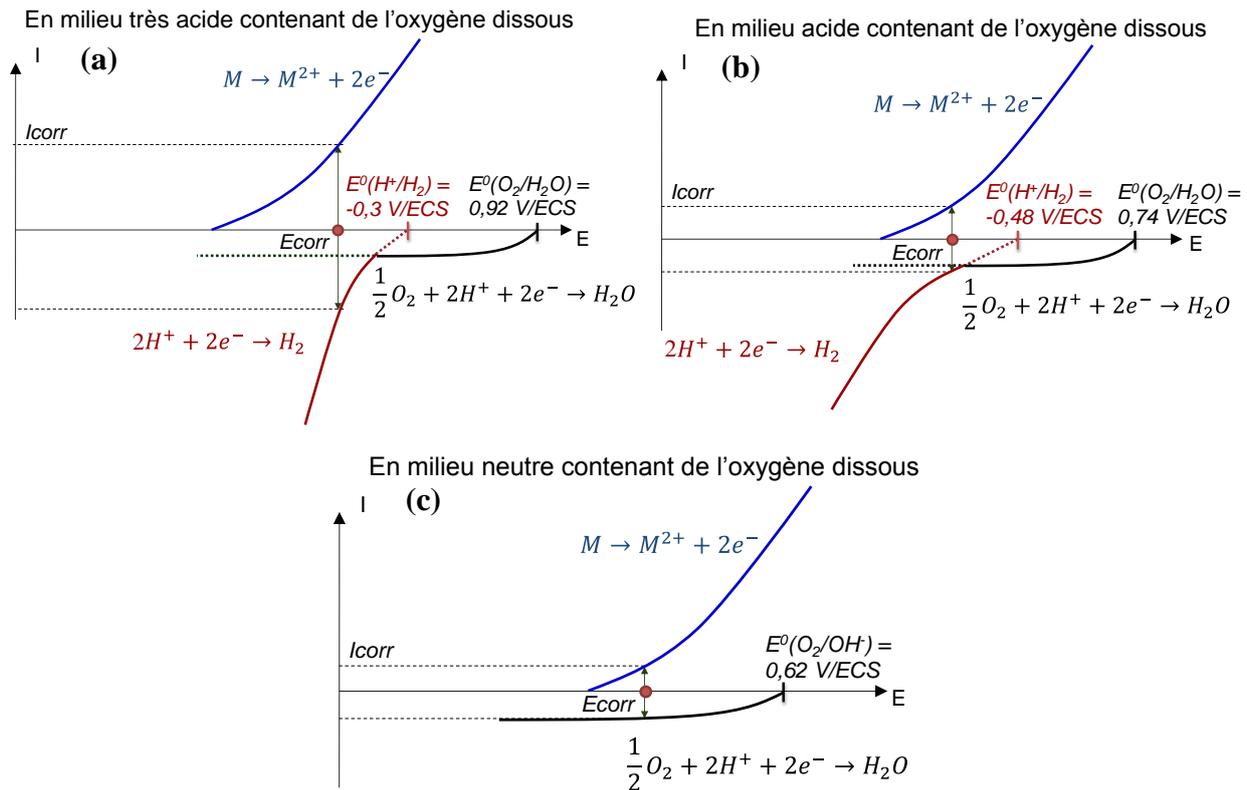


Figure 4-1 : Schématisation des réactions en présence au cours du mécanisme de corrosion (a) en milieu très acide contenant de l'oxygène dissous, (b) en milieu acide contenant de l'oxygène dissous et (c) en milieu neutre contenant de l'oxygène dissous

La corrosion peut se manifester sous différents aspects. L'annexe 1 présente la classification des types de corrosion les plus régulièrement rencontrés proposée par Fontana [Fontana 87]. Les aciers austénitiques Fe-Mn-C sont particulièrement sensibles à la corrosion uniforme, à la corrosion galvanique et caverneuse dans certains cas et évidemment à la corrosion sous contrainte, qui est l'objet principal de cette étude.

4.1.2. La corrosion aqueuse des aciers austénitiques Fe-Mn-C

Dans la littérature, on trouve de nombreuses études sur le comportement vis-à-vis de la corrosion en milieu aqueux des aciers austénitiques Fe-Mn-Al. En effet, pour des raisons stratégiques et économiques, le développement de ces alliages Fe-Mn-Al en substitution des aciers austénitiques conventionnels Fe-Cr-Ni a été un sujet d'intérêt dans le champ d'étude des matériaux métalliques [Shih & al 93, Chang & al 95, Zhu & Zhang 98, Bobby Kannan & al 08, Opiela & al 09].

Dans ces aciers austénitiques à fort taux de manganèse, c'est justement cet élément, réputé pour s'oxyder facilement, qui affaiblit l'alliage vis-à-vis de la corrosion. En effet, le manganèse a un potentiel standard très faible ($E^0(Mn^{2+}/Mn) = -1,425 \text{ V/ECS}$) et une faible capacité à se passiver. Il forme un film d'oxyde de manganèse instable qui favorise la diminution de E_{corr} et l'augmentation

de I_{corr} , ce qui est évidemment très néfaste vis-à-vis de la résistance à la corrosion [Zhang & Zhu 99]. Zhu et Zhang ont notamment montré dans leur étude cet effet du manganèse sur le courant et le potentiel de corrosion dans des solutions de Na_2SO_4 à 1 mol/L et de NaCl à 3,5% non désaérées (cf. fig. 4-2) [Zhu & Zhang 98].

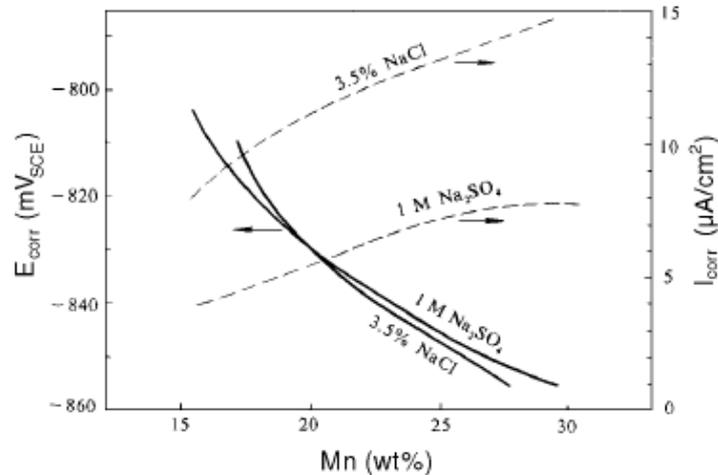


Figure 4-2 : Effet de la teneur en manganèse sur I_{corr} et E_{corr} d'alliages Fe-Mn dans Na_2SO_4 à 1 mol/L et de NaCl à 3,5% [Zhu & Zhang 98]

Les références citées ci-dessus ont largement étudié le comportement en corrosion des alliages Fe-Mn-Al dans différents milieux, notamment dans des solutions de NaCl. Il apparaît dans ces études que l'aluminium, dont les teneurs varient entre 2 et 10% massique selon les cas, améliore la résistance à la corrosion de ces alliages grâce à sa forte capacité à passiver, à l'image du chrome dans les aciers inoxydables. L'aluminium est alors censé améliorer la capacité de passivation de l'acier par la formation d'un film d' Al_2O_3 [Shih & al 93, Zhu & Zhang 98, Zhang & Zhu 99]. D'autre part, le cuivre est connu pour améliorer la résistance à la corrosion des aciers [Lin & al 92, Geng & al 08, Hu & al 09, Jang & al 09]. En revanche, il existe peu d'études de l'effet du cuivre sur la corrosion des aciers austénitiques à fort taux de manganèse. Hu et al ont notamment mis en évidence, comme dans la plupart des aciers, que le cuivre, pour une teneur de 0,8% massique, améliore la résistance à la corrosion en milieu chloruré de l'acier Fe-14Mn-5Si-9Cr-5Ni [Hu & al 09].

Nous verrons au cours de ce chapitre le rôle que peuvent avoir l'aluminium et le cuivre dans le cas des alliages de cette étude.

4.2. Etude préliminaire : cinétique d'oxydation des aciers austénitiques Fe-Mn-C en milieu aqueux

4.2.1. Influence des éléments d'addition sur la corrosion en milieu aqueux (NaCl 5% pH 7)

Dans un premier temps, des tests d'immersion ont été réalisés dans le but d'évaluer la perte de masse en fonction du temps d'immersion et a fortiori de déterminer la vitesse de corrosion moyenne de l'alliage en milieu NaCl 5% à pH 7 à température ambiante et l'éventuel effet des éléments d'addition sur celle-ci. Le paragraphe 2.1.5 présente le protocole expérimental utilisé afin d'obtenir la perte d'épaisseur associée à chaque temps d'immersion pour chaque nuance. La figure 4-3 présente la variation de la perte d'épaisseur en fonction du temps d'immersion pour chacune des nuances étudiées. Le tableau 4-2 présente les valeurs de vitesses de corrosion moyenne (dissolution + oxydation) de chaque nuance calculées dans ces conditions d'immersion à partir des courbes de la figure 4-3.

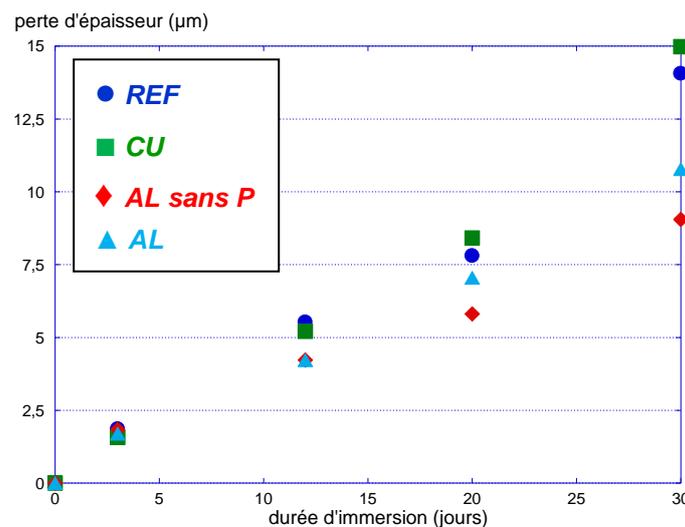


Figure 4-3 : Influence des éléments d'addition sur l'évolution de la perte d'épaisseur de l'acier austénitique Fe-Mn-C en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 5% non désaérée, à 25°C, pH 7

Tableau 4-2 : Influence des éléments d'addition sur la vitesse de corrosion moyenne dans NaCl 5% à pH 7 à 25°C

V_{corr} (mm/an)	REF	CU	AL sans P	AL
Entre 0 et 3 jours	0,23	0,19	0,22	0,16
Entre 3 et 20 jours	0,13	0,15	0,08	0,11
Entre 20 et 30 jours	0,23	0,24	0,12	0,13

Il convient de rappeler que pour ces conditions de pH, la cinétique d'oxydation de l'acier est essentiellement contrôlée par l'oxygène dissous (cf. fig. 4-1c), car la réaction associée est prédominante par rapport à la réaction de réduction des protons. Le tableau 4-2 montre qu'après 3 jours d'immersion au potentiel libre, la nuance *CU* présente une vitesse de corrosion moyenne légèrement plus faible que la nuance *REF*. En revanche, entre 3 et 20 jours, on constate que la vitesse de corrosion de cette nuance contenant du cuivre se corrode au moins aussi rapidement que la nuance de référence (cf. tableau 4-2). En effet, sur cette partie du graphique (cf. fig. 4-3), les évolutions des nuances *REF* et *CU* sont quasi identiques et leurs vitesses de corrosion sont sensiblement égales. Après 20 jours d'immersion, la vitesse de corrosion de la nuance *CU* augmente et reste sensiblement équivalente à celle de la nuance *REF*. Le cuivre semble entraîner une faible diminution de la vitesse de corrosion dans les premiers jours de corrosion au potentiel libre, puis il n'a ensuite plus d'influence sur la vitesse de corrosion moyenne dans ces conditions d'immersion au potentiel libre. Il est probable que la présence de cuivre ralentisse la cinétique de corrosion dans un premier temps. Lorsqu'une couche d'oxyde conséquente s'est formée à la surface du métal (à partir de 3 jours d'immersion), le cuivre n'a plus d'effet bénéfique sur la vitesse de corrosion.

En revanche, le comportement des nuances avec aluminium est différent. Au cours des trois premiers jours, la vitesse de corrosion de la nuance *AL sans P* est sensiblement équivalente à celle de la nuance *REF* (cf. tableau 4-2), alors que la nuance *AL* a une vitesse de corrosion plus faible. Entre 3 et 20 jours d'immersion, les nuances avec aluminium présentent une vitesse de corrosion plus faible et se différencient des deux autres nuances avec une perte d'épaisseur moins importante. Cet écart s'accroît pour des durées d'immersion supérieures à 20 jours. Alors que la vitesse de corrosion des nuances *REF* et *CU* augmente fortement après 20 jours d'immersion, la vitesse de corrosion des nuances *AL* et *AL sans P* augmente très peu. Ce comportement est probablement lié à la formation d'un film passif enrichi en aluminium qui permet de ralentir la cinétique d'oxydation de l'alliage. En revanche, alors que le phosphore semblait diminuer la vitesse de corrosion après 3 jours, on constate que sa présence augmente légèrement la vitesse de corrosion de la nuance *AL* par rapport à la nuance *AL sans P* entre 3 et 20 jours d'immersion (cf. fig. 4-3). Il est possible que le fait que le phosphore diminue la cinétique de corrosion de la nuance *AL* dans les premiers jours d'oxydation ait un effet néfaste sur la formation d'un éventuel film passif due à la présence d'aluminium. Cet effet entraînerait alors une diminution de la résistance à la corrosion de la nuance *AL* entre 3 et 20 jours d'immersion, due à un film d'oxyde moins protecteur que dans le cas de la nuance *AL sans P*. Entre 20 et 30 jours d'immersion, il semble que les nuances *AL* et *AL sans P* aient la même cinétique de corrosion (cf. tableau 4-2).

Ces essais mettent en évidence une influence bénéfique de l'élément aluminium sur la vitesse de corrosion aux temps d'immersion longs et une influence néfaste du phosphore dans les mêmes nuances. La diminution de la cinétique d'oxydation de l'alliage avec aluminium, comme le montre la figure 4-3, est probablement due à la formation d'un film d'oxyde passif plus protecteur. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que le phosphore semble être particulièrement néfaste pour la formation de ce film. En revanche, le cuivre semble avoir un effet bénéfique sur la vitesse de corrosion dans les premiers jours, qui disparaît pour des temps plus longs.

4.2.2. Influence des éléments d'addition sur le comportement électrochimique en milieu aqueux (Na₂SO₄ 5%)

Les essais par immersion ne donnent pas d'indication sur les mécanismes réactionnels et s'avèrent parfois extrêmement longs. Les essais électrochimiques n'ont pas ces inconvénients. De plus, ils permettent d'obtenir une information sur la vitesse de corrosion uniforme [Landolt 93]. Le comportement électrochimique des matériaux métalliques est généralement caractérisé par le biais de deux méthodes expérimentales distinctes :

- l'extrapolation des droites de Tafel,
- la mesure de la résistance de polarisation.

Dans notre cas, nous avons réalisé des tests de voltampérométrie linéaire. Ce test consiste à mesurer la variation de la densité de courant circulant entre l'échantillon et une contre-électrode en fonction du potentiel imposé à l'échantillon via une électrode de référence. Le protocole et les conditions expérimentales utilisés pour réaliser ces tests ont été détaillés au paragraphe 2.1.4. A pH très acide, l'extrapolation des droites de Tafel, détaillée en annexe 1, permet de caractériser la cinétique des réactions de corrosion. A pH faiblement acide ou neutre, la corrosion est majoritairement contrôlée par la réduction de l'oxygène. Dans ces conditions, la méthode de Tafel ne s'applique plus.

Les figures 4-4a, 4-4b et 4-4c présentent les courbes de polarisation (ou courbes intensité-potentiel) des quatre nuances principales de l'étude dans Na₂SO₄ 5% non désaérée respectivement à pH 6, pH 4 et pH 1. Les figures 4-4d, 4-4e et 4-4f présentent les courbes de polarisation des quatre mêmes nuances dans NaCl 5% non désaérée respectivement à pH 6,5, pH 4 et pH 1.

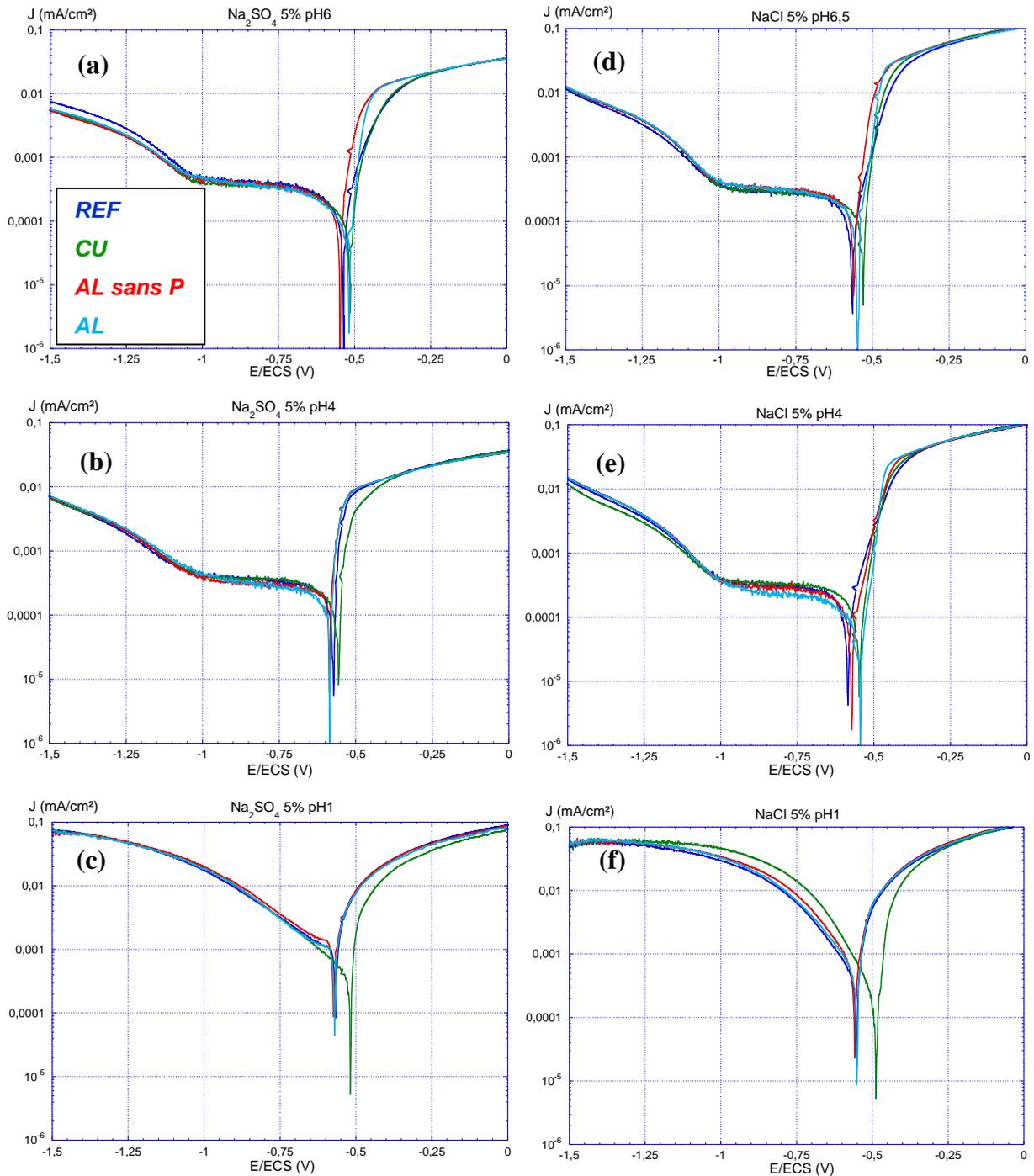
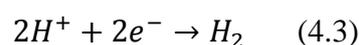
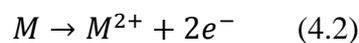


Figure 4-4 : Courbes intensité-potentiel des nuances REF, CU, AL sans P et AL dans Na₂SO₄ 5% non désaérée à (a) pH 6, (b) pH 4 et (c) pH 1 et dans NaCl 5% non désaérée à (d) pH 6,5, (e) pH 4 et (f) pH 1

A pH très acide (cf. fig. 4-4c et 4-4f), les courbes de polarisation obtenues ressemblent fortement à la courbe de polarisation théorique présentée en annexe 1. On se situe alors dans le cas où la corrosion est contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges anodiques ou cathodiques à l'interface métal-électrolyte (cf. annexe 1). Dans ce milieu, les réactions d'oxydation et de réduction sont respectivement définies par les équations suivantes :



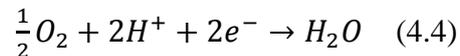
Avec $M = Fe$ ou Mn , en première approximation.

On peut alors directement utiliser la méthode de Tafel pour obtenir le courant de corrosion et le potentiel de corrosion (cf. annexe 1). Dans ces conditions de pH très acide (pH 1), la réaction de réduction de l'hydrogène (cf. équation 4.3) contrôle la cinétique de corrosion de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C (cf. fig. 4-1a). De l'examen de ces deux courbes (cf. fig. 4-4c et 4-4f), il ressort que :

- les trois nuances *REF*, *AL sans P* et *AL* ont un comportement similaire dans les deux milieux, les courbes étant quasi superposées ;
- seules les courbes obtenues avec la nuance *CU* montrent un décalage significatif du potentiel de corrosion vers des potentiels plus nobles et un courant de corrosion plus faible.

Le décalage du potentiel peut s'expliquer par le potentiel standard élevé du couple Cu^{2+}/Cu égal à 0,095 V/ECS.

A pH neutre ou faiblement acide, que ce soit dans Na_2SO_4 5% (fig. 4-4a et 4-4b) ou dans $NaCl$ 5% (fig. 4-4d et 4-4e), on n'observe pas de différences de comportement significatives entre les quatre nuances. De plus, à ces valeurs de pH en milieu non désaéré, le courant de corrosion est directement lié à la vitesse de diffusion de l'oxygène (cf. fig. 4-1b et 4-1c). A pH 4, malgré un pH acide, deux réactions cathodiques sont en concurrence : La réduction des protons (cf. équation 4.3) et la réduction de l'oxygène dissous définie par l'équation suivante :



A pH 6, on est également en présence d'oxygène dissous et l'équation 4.4 devient la réaction de réduction dominante. Comme cela est expliqué en annexe 1, la partie cathodique de la courbe est caractérisée par une zone où le courant est quasi-constant, appelée palier de diffusion. Ce palier est caractéristique de la réaction où le transport de matière, c'est-à-dire la diffusion de l'oxygène, est limitant. La valeur du courant associée à ce palier correspond au courant limite de réduction de l'oxygène égal au courant de corrosion (cf. fig. 4-5). Les réactions mises en jeu sont différentes à pH 4 et 6 par rapport à pH 1 et la présence d'oxygène dissous dans le milieu modifie la partie cathodique des courbes de polarisation. A pH 1, le courant de corrosion est identifié grâce à la méthode de Tafel (cf. annexe 1). A pH 4 et 6, le courant de corrosion correspond au courant limite de diffusion de l'oxygène identifié directement sur la courbe intensité-potentiel (cf. fig. 4-5). Les tableaux 4-3 et 4-4 répertorient les valeurs de J_{corr} et E_{corr} en fonction du pH dans la solution $NaCl$ 5% et dans la solution Na_2SO_4 5%.

On remarque que la présence du palier de diffusion de l'oxygène n'a quasiment pas d'influence sur la valeur du potentiel de corrosion des alliages (cf. tableaux 4-3 et 4-4). On confirme l'effet

bénéfique du cuivre sur le potentiel de corrosion à pH 4 et 6 (cf. tableaux 4-3 et 4-4), même si celui-ci est nettement moins marqué qu'à pH 1.

A pH faiblement acide ou neutre, le courant de corrosion, égal au courant limite de diffusion de l'oxygène, est dépendant de la concentration en oxygène dans le milieu. Il dépend donc de la nature de l'électrolyte, des conditions d'aération et hydrodynamiques et de la température. Afin de pouvoir comparer l'effet des éléments d'alliages, les essais ont été réalisés dans des conditions similaires de température et d'agitation.

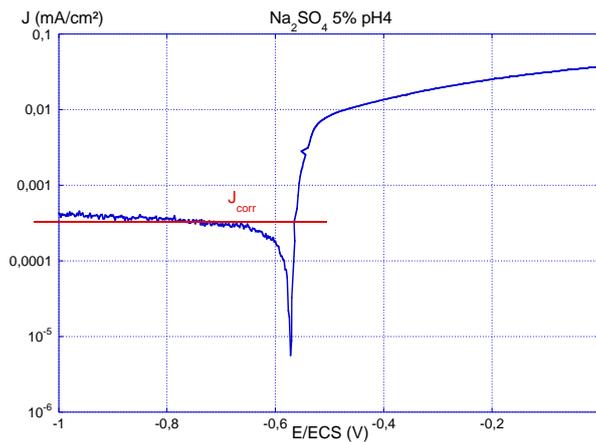


Figure 4-5 : Courbe intensité-potential de la nuance REF dans Na₂SO₄ 4% à pH 4

Tableau 4-3 : Evolution de E_{corr} et J_{corr} en fonction du pH dans NaCl 5% à 25°C

NaCl 5%						
Nuance	E_{corr} (mV/ECS)			J_{corr} (μ A/cm ²)		
	pH 1	pH 4	pH 6,5	pH 1	pH 4	pH 6,5
REF	-553	-587	-565	694	293	280
CU	-488	-547	-527	391	337	271
AL sans P	-558	-573	-562	998	297	313
AL	-552	-548	-549	811	217	309

Tableau 4-4 : Evolution de E_{corr} et J_{corr} en fonction du pH dans Na₂SO₄ 5% à 25°C

Na ₂ SO ₄ 5%						
Nuance	E_{corr} (mV/ECS)			J_{corr} (μ A/cm ²)		
	pH 1	pH 4	pH 6	pH 1	pH 4	pH 6
REF	-567	-577	-537	813	390	410
CU	-518	-557	-514	424	368	349
AL sans P	-572	-587	-549	904	317	393
AL	-569	-588	-517	676	322	328

Les valeurs de courant de corrosion obtenues pour les différentes nuances dans les différentes conditions (cf. tableaux 4-3 et 4-4) nous permettent de calculer une vitesse de corrosion associée, exprimée en mm/an, grâce à la loi de Faraday :

$$v_{corr} (mm/an) = \frac{3,27 \cdot 10^{-3} \cdot j_{corr}}{\rho} \cdot \frac{M}{n} \quad (4.5)$$

Avec j_{corr} la densité de courant de corrosion en $\mu A/cm^2$, ρ la masse volumique égale à $7,83 \text{ g/cm}^3$, M la masse molaire en g/mol et n le nombre de charges. Etant donnée la forte réactivité du fer et du manganèse, on considère que les dissolutions de ces deux éléments ont une influence sur la vitesse de corrosion de ces aciers. Cependant, les masses molaires de ces deux éléments sont très proches ($M_{Fe} = 56 \text{ g/mol}$ et $M_{Mn} = 55 \text{ g/mol}$) et le nombre de charges est le même pour les deux réactions d'oxydation (cf. équation 4.2). On peut donc considérer uniquement la dissolution anodique du fer, dont la masse molaire est 56 g/mol pour notre calcul. Le nombre de charges associées à la réaction anodique est égal à 2. Le tableau 4-5 récapitulant les valeurs de v_{corr} pour les différentes nuances en fonction du milieu et du pH nous permet d'avoir un ordre de grandeur de la vitesse de corrosion initiale des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Pour comparaison, la vitesse de corrosion moyenne de la nuance *REF* après trois jours d'immersion dans NaCl 5% à pH neutre calculée au paragraphe 4.2.1 est égale à $0,23 \text{ mm/an}$ (cf. tableau 4-2). La vitesse de corrosion initiale de la nuance *REF* dans NaCl 5% à pH neutre est égale à $3,3 \text{ mm/an}$ (cf. tableau 4-5), soit environ 14 fois plus élevée. Dans le cas de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C, la vitesse de corrosion initiale calculée grâce à la loi de Faraday est donc plus grande que la vitesse de corrosion moyenne obtenue grâce aux essais de perte de masse. Ces résultats semblent démontrer la capacité de la couche d'oxyde à « protéger » l'alliage contre la corrosion. Dans le cas des essais de perte de masse, le film d'oxyde formé en surface peut avoir un effet barrière limitant le transfert de masse. Cela entraînant un courant limite plus faible que dans le cas des essais de voltampérométrie et donc une vitesse de corrosion plus faible. Ce courant limite n'est donc plus limité uniquement par la diffusion de l'oxygène, mais également par le transport des espèces dans le film d'oxyde.

Dans le cas de ces tests de polarisation, c'est la nuance *CU* qui présente la vitesse de corrosion la plus faible, en particulier à pH très acide. Dans le cas des nuances avec aluminium, la présence de phosphore diminue la vitesse de corrosion initiale, en particulier à pH acide (cf. tableaux 4-3 et 4-4).

Tableau 4-5 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du milieu non désaéré pour les différentes nuances de l'étude

Nuance	v_{corr} (mm/an)					
	Na ₂ SO ₄ 5%			NaCl 5%		
	pH 1	pH 4	pH 6	pH 1	pH 4	pH 6,5
<i>REF</i>	9,5	4,6	4,8	8,1	3,4	3,3
<i>CU</i>	5	4,3	4,1	4,6	4	3,2
<i>AL sans P</i>	10,6	3,7	4,6	11,7	3,5	3,7
<i>AL</i>	7,9	3,8	3,8	9,5	2,5	3,6

Quelle que soit la nuance, le potentiel de corrosion est faiblement dépendant du pH de la solution (cf. tableaux 4-3 et 4-4). Cela montre que la nature de la réaction cathodique dominante a peu d'effet sur E_{corr} . De plus, on constate que la nature de la solution n'influe pas sur la valeur du potentiel de corrosion. Il est également important de noter un effet significatif de l'addition de cuivre puisque la nuance au cuivre est plus noble que les autres nuances, en particulier à pH 1.

Concernant le courant de corrosion, les tableaux 4-3 et 4-4 montrent qu'il est clairement dépendant du pH, sauf pour la nuance *CU*, pour laquelle le courant de corrosion à pH 1 est du même ordre de grandeur qu'à pH 4 et 6. Pour les trois autres nuances, on a quasiment la même valeur de courant de corrosion à pH 4 et 6, alors qu'à pH 1, il est au moins deux fois plus élevé.

Finalement, les effets des éléments d'addition sont clairement identifiables dans le cas du milieu Na₂SO₄ 5%. La nuance au cuivre présente le courant de corrosion le plus faible associé au potentiel de corrosion le plus noble ; cet effet étant amplifié à pH 1. D'autre part, il apparaît que l'aluminium semble avoir un caractère passivant permettant de diminuer la vitesse de corrosion moyenne de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C (cf. fig. 4-3). En revanche, la présence de phosphore semble diminuer la capacité de passivation de la nuance avec aluminium. Ce qui explique la diminution du courant initial (cf. tableaux 4-3 et 4-4). Cela induisant une corrosion plus active du matériau dans le temps (cf. fig. 4-3). Cette étude de cinétique d'oxydation des aciers austénitiques Fe-Mn-C a donc permis de mettre en évidence les effets bénéfiques de certains éléments addition, tels que le cuivre et l'aluminium, et les effets néfastes d'autres, tels que le phosphore dans nos conditions d'essais. La problématique est maintenant de savoir comment se comporte ces éléments d'addition au cours du mécanisme d'oxydation et dans quelles mesures ils influent sur la croissance et la composition du film d'oxyde ainsi que sur la prise d'hydrogène associée. Pour cela, il est important de pouvoir caractériser la composition de la couche d'oxyde formée à la surface de ces aciers ainsi que

l'absorption d'hydrogène associée au processus de corrosion. C'est l'objet de la prochaine partie de ce chapitre.

4.3. Caractérisation et influence du film d'oxyde formé au cours de la corrosion aqueuse

La caractérisation du film d'oxyde formé ainsi que de l'absorption d'hydrogène associée au processus de corrosion a été réalisée dans le milieu Na_2SO_4 5% à pH 4 et à pH 1. Le choix de ce milieu permet de s'affranchir des éventuels phénomènes de piqûration associés à la présence d'ions chlorure dans la solution. De plus, l'étude électrochimique n'a pas montré de comportement significativement différent selon la nature du milieu (chloruré ou sulfaté).

4.3.1. Analyse de la composition du film d'oxyde

4.3.1.1. Caractérisation macroscopique de l'oxyde formé en milieu aqueux

Afin de caractériser la composition de la couche d'oxyde formée au cours du processus de corrosion par différentes méthodes d'analyse de surface, des tests d'immersion au potentiel libre en milieu Na_2SO_4 5% ont été réalisés. Le protocole expérimental relatif à ces tests est présenté au paragraphe 2.1.6. La figure 4-6 présente les profils obtenus par *SDL* caractérisant la composition (en %_{massique}) en fonction de la profondeur des couches d'oxyde des quatre nuances de l'étude après immersion de 24 h dans une solution Na_2SO_4 5% à pH 4. Les profils de concentration quantifiés présentés sur la figure 4-6 (exprimés en %_{massique}) sont obtenus connaissant la composition chimique de base de chaque nuance et grâce à des courbes d'étalonnage obtenues sur les principaux éléments d'alliage. Cela permet d'établir la relation entre l'intensité de lumière mesurée pour un élément, le rendement de pulvérisation associé et sa concentration dans le matériau. Les profils de concentration représentés correspondent aux proportions relatives des différents éléments d'alliage sans tenir compte de la teneur en oxygène. La variation de la concentration en oxygène est représentée sur un deuxième axe et nous permet notamment d'évaluer l'épaisseur du film d'oxyde.

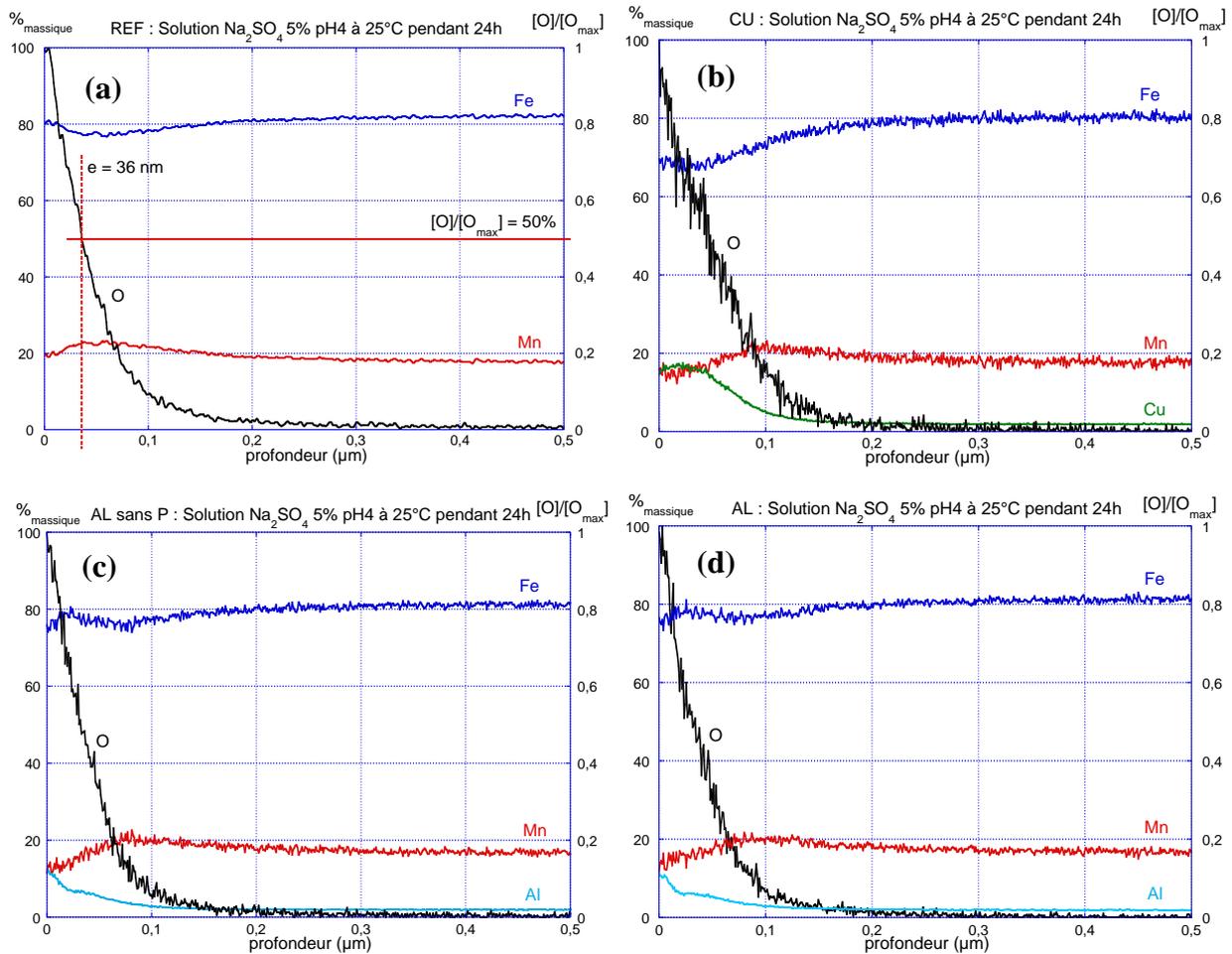


Figure 4-6 : Profils *SDL* de concentration caractérisant les couches d'oxyde obtenues après 24 h d'immersion à 25°C dans une solution Na₂SO₄ 5% à pH 4 pour les nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C (a) REF, (b) CU, (c) AL sans P et (d) AL

Afin d'évaluer l'épaisseur du film d'oxyde formé à la surface de chaque nuance, on fait l'hypothèse que l'interface oxyde/métal se situe à 50% du niveau maximum du signal d'oxygène (cf. fig. 4-6a). On obtient alors les valeurs d'épaisseur de film d'oxyde présentées dans le tableau 4-6.

Tableau 4-6 : Influence des éléments d'addition sur l'épaisseur du film d'oxyde formé après 24 h d'immersion à 25°C dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 à 25°C

Nuance	REF	CU	AL sans P	AL
Epaisseur (nm)	36	46	33	33

Les résultats du tableau 4-6 montrent la même tendance que les résultats obtenus suite aux tests de perte de masse dans NaCl 5% à pH7 (cf. §4.2.1). En effet, les nuances avec aluminium présentent la couche d'oxyde la plus fine, alors que la nuance avec cuivre possède quant à elle la plus épaisse.

Par ailleurs, la figure 4-6a met en évidence un appauvrissement en fer associé à un enrichissement en manganèse à l'interface entre l'oxyde et le métal dans le cas de la nuance de référence. Ce phénomène est également observé dans le cas des trois autres nuances, mais dans des proportions différentes. Etant donné les potentiels standards des couples Fe²⁺/Fe (-0,685 V/ECS) et Mn²⁺/Mn (-

1,425 V/ECS), le manganèse va s'oxyder pour une activité d'oxygène plus faible que le fer. Il est donc logique de voir un enrichissement en manganèse proche de l'interface avec le métal, car c'est ici que l'activité d'oxygène due au milieu oxydant est la plus faible.

D'autre part, les deux résultats marquants de ces analyses *SDL* après immersion dans Na_2SO_4 5% à pH 4 sont :

- un enrichissement en cuivre de la couche d'oxyde de la nuance *CU*,
- un enrichissement en aluminium de la couche d'oxyde des nuances *AL* et *AL sans P*.

Afin de confirmer si ces différents résultats, en particulier les enrichissements en cuivre et aluminium dans les couches d'oxyde, sont également discernables dans un milieu plus acide, nous avons réalisé le même type d'immersion pendant 24 h dans une solution Na_2SO_4 5% à pH 1, suivi également d'analyses *SDL*. Les résultats sont présentés sur les figures 4-7a, 4-7b, 4-7c et 4-7d. Le tableau 4-7 présente les valeurs d'épaisseurs de film d'oxyde obtenues dans le cas de ces immersions à pH 1. Il est à noter que tous ces résultats, que ce soit à pH 4 ou à pH 1, ont été confirmés par une deuxième campagne d'immersions et d'analyses *SDL* réalisées dans des conditions identiques.

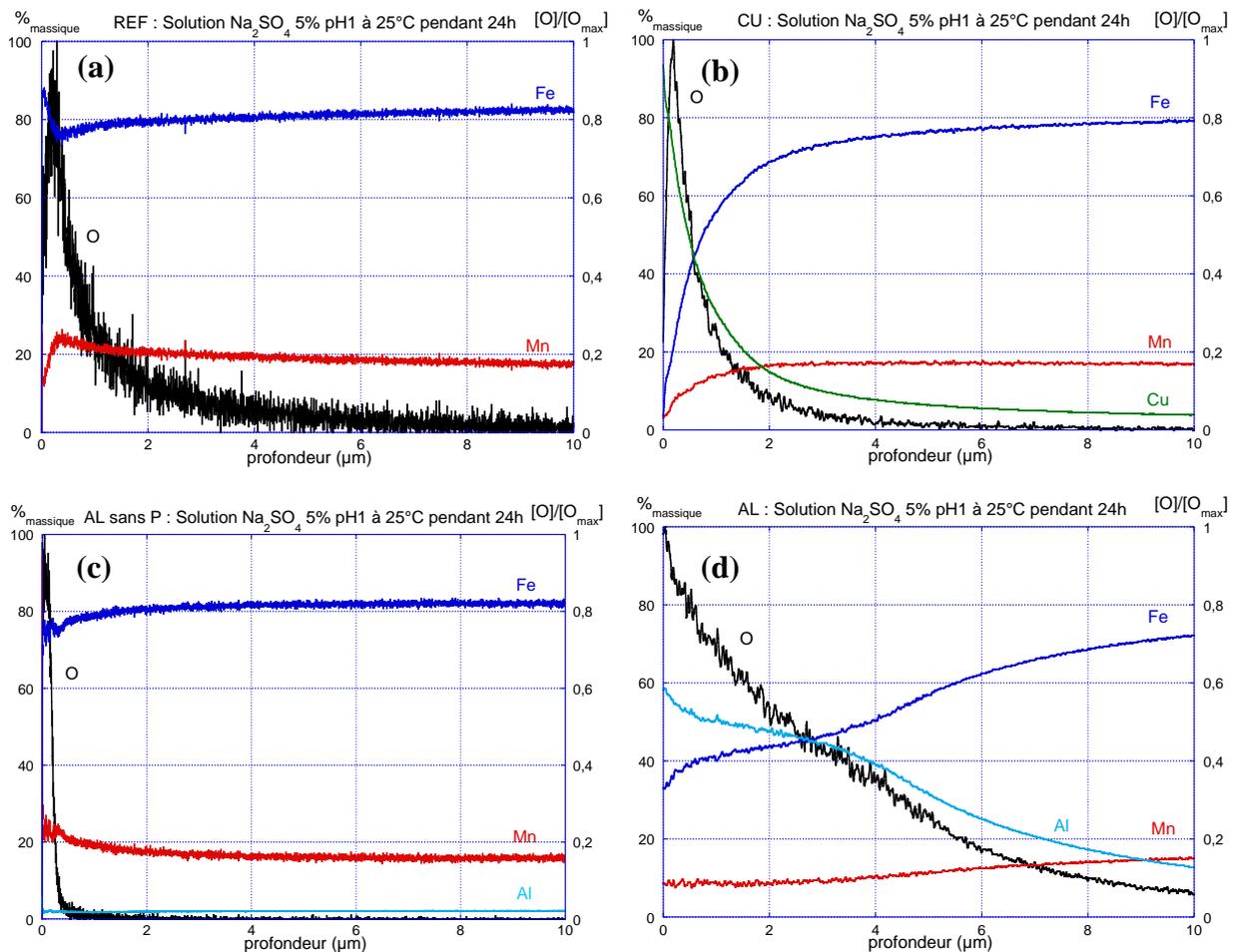


Figure 4-7 : Profils SDL de concentration caractérisant les couches d'oxyde après 24 h d'immersion à 25°C dans une solution Na_2SO_4 5% à pH 1 des nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C (a) REF, (b) CU, (c) AL sans P et (d) AL

Tableau 4-7 : Influence des éléments d'addition sur l'épaisseur du film d'oxyde formé après 24 h d'immersion à 25°C dans Na_2SO_4 5% à pH 1 à 25°C

Nuance	REF	CU	AL sans P	AL
Epaisseur (nm)	489	544	192	2312

Les figures 4-7a, 4-7b, 4-7c et 4-7d ainsi que les résultats du tableau 4-7 montrent qu'à pH 1, la couche d'oxyde formée est beaucoup plus épaisse qu'à pH 4. De plus, on constate qu'à pH 1 comme à pH 4, la nuance CU forme une couche d'oxyde plus épaisse que la référence alors qu'elle est plus fine pour la nuance AL sans P. Contrairement aux résultats obtenus à pH 4, les immersions à pH 1, pour lesquelles la cinétique de corrosion est contrôlée par la réaction cathodique associée à l'hydrogène, mettent en évidence des différences très importantes de composition et d'épaisseur des couches d'oxyde formées à la surface des nuances AL et AL sans P.

Concernant la nuance de référence (cf. 4-7a), on constate que l'extrême surface de la couche d'oxyde est enrichie en fer et appauvrie en manganèse sur une profondeur d'environ 200 nm. La

couche d'oxyde présente ensuite un enrichissement en manganèse associé à un appauvrissement en fer. Ce phénomène de double couche avait également été observé sur le profil *SDL* après immersion à pH 4, figure 4-6a, mais il est beaucoup moins marqué.

La figure 4-8 présente des images, prises au microscope électronique à balayage à différents grossissements, des couches d'oxyde formées à la surface des différentes nuances exposées dans les solutions Na_2SO_4 5% à pH 4 (grossissement X500) et à pH 1 (grossissement X50) avant analyse par *SDL*. La nuance de référence et la nuance avec cuivre, après immersion à pH 4, présentent des couches d'oxyde dont la morphologie est relativement similaire. A pH 1, l'aspect de la couche d'oxyde de la nuance *REF* présente une tendance au recouvrement des phénomènes de corrosion localisée. Dans le cas de la nuance *CU*, ces phénomènes de corrosion localisée sont moins nombreux et donc plus marqués. Concernant les nuances avec aluminium, l'aspect des couches d'oxyde est encore différent. A pH 4, les surfaces paraissent peu endommagées, même si la couche d'oxyde de la nuance *AL* semble un peu plus détériorée que celle de la nuance *AL sans P*. A pH 1, la différence est nette. Alors que la couche d'oxyde de la nuance *AL sans P* apparaît peu endommagée et compacte, la couche d'oxyde de la nuance *AL* est craquelée, traduisant l'existence d'un film d'oxyde épais et non protecteur, en accord avec la figure 4-7d.

Alors qu'à pH 4, le phosphore semble avoir peu d'effet sur la morphologie et la composition chimique des couches d'oxyde de la nuance contenant de l'aluminium (cf. fig. 4-6c et 4-6d), il semble exacerber fortement la corrosion à pH 1. Par ailleurs, les essais de perte de masse à pH neutre ont également montré un effet néfaste du phosphore sur la résistance à la corrosion de l'alliage contenant de l'aluminium (cf. §4.2.1). En milieu très acide et dans une moindre mesure à pH neutre, la présence de phosphore semble donc altérer l'effet bénéfique de l'aluminium. La très forte sensibilité à la corrosion à pH 1 de l'alliage contenant de l'aluminium et du phosphore (cf. fig. 4-7d et 4-8) semble indiquer que l'effet néfaste du phosphore est étroitement associé à la présence d'aluminium dans l'alliage. Comme nous l'avons déjà dit au paragraphe 4.2, cela est probablement dû à un effet néfaste du phosphore sur le caractère passivant de l'aluminium.

Enfin, le comportement particulier du cuivre, qui semble avoir un effet défavorable sur la corrosion au potentiel libre, nécessite une étude plus approfondie. L'enrichissement en cuivre de la surface est bien marqué, mais il est important de connaître son état (métallique ou oxydé) dans l'oxyde pour pouvoir émettre des hypothèses quant à son rôle dans les mécanismes de corrosion, d'absorption d'hydrogène et de corrosion sous contrainte. C'est l'objectif de la prochaine section. D'autre part,

les résultats que nous venons de présenter ici seront discutés en détails dans la dernière section de ce chapitre.

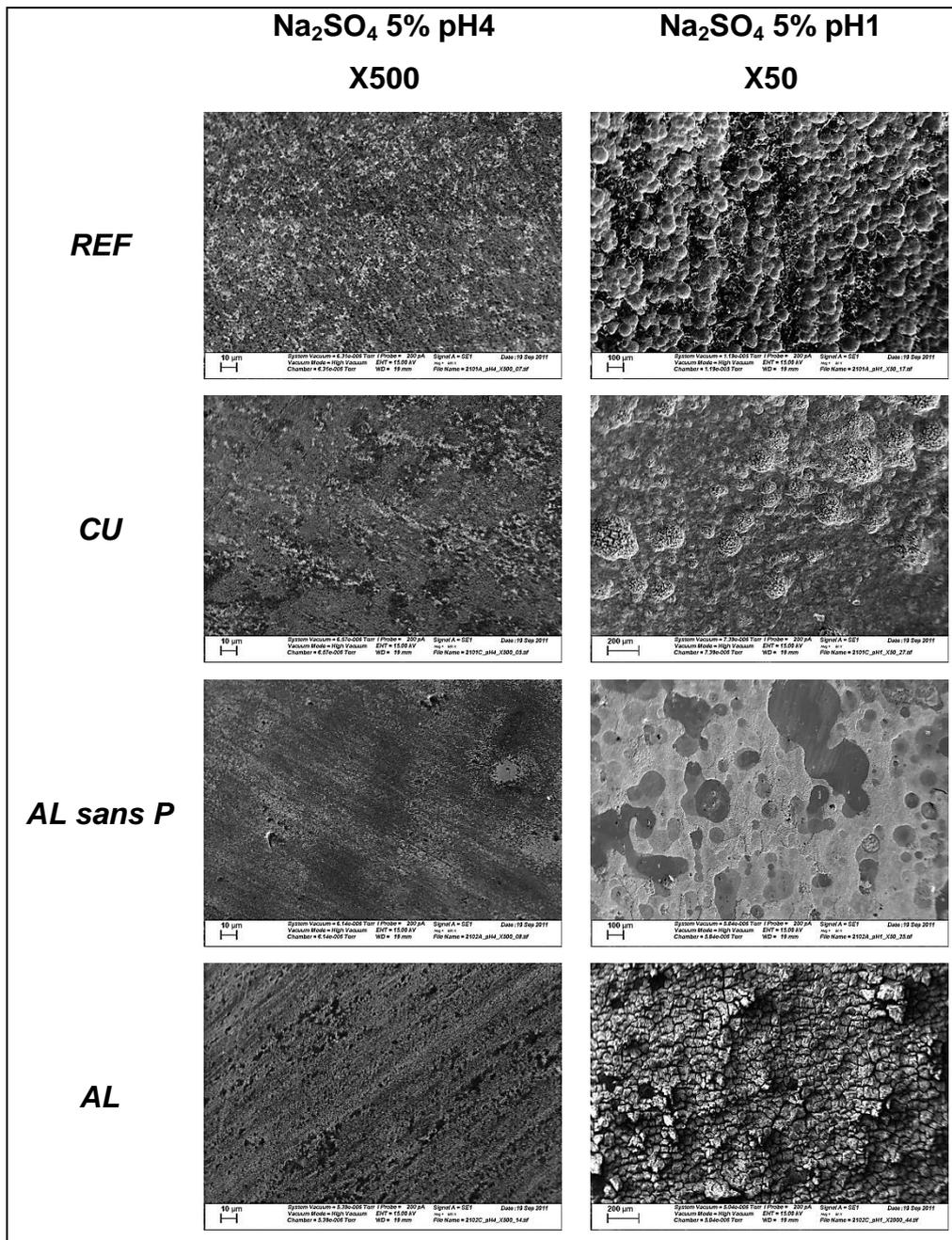


Figure 4-8 : Images MEB des couches d'oxyde formées à la surface des différentes nuances de l'étude après 24 h d'immersion à 25°C dans les solutions Na₂SO₄ 5% à pH 4 et à pH 1

4.3.1.2. Caractérisation fine du film d'oxyde de la nuance CU

Nous avons mis en évidence dans le paragraphe précédent que la couche d'oxyde formée à la surface de la nuance *CU* en milieu Na₂SO₄ 5% à pH 4 était enrichie en cuivre. Afin de caractériser la forme chimique du cuivre dans cette couche d'oxyde, une campagne d'analyse XPS a été réalisée. Comme dans le cas des analyses *SDL*, la couche d'oxyde à analyser est formée au cours d'une immersion au potentiel libre de l'échantillon dans une solution de Na₂SO₄ 5% à pH 4 selon le

protocole détaillé au paragraphe 2.1.6.1. Les conditions expérimentales des analyses XPS sont, quant à elles, présentées au paragraphe 2.3.2.

Dans le cas présent, les formes chimiques sous lesquelles il est possible de retrouver le cuivre sont le cuivre métallique Cu , l'oxyde de cuivre I Cu_2O et l'oxyde de cuivre II CuO . Selon nos conditions expérimentales, il est très peu probable d'être en présence d'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ [Pourbaix 63]. De plus, ces analyses XPS n'ont pas mis en évidence cette forme chimique du cuivre. L'inconvénient lié à l'analyse XPS du cuivre est que les formes Cu et Cu_2O ont des énergies de liaisons très proches et sont donc difficilement différenciables. Afin de pouvoir les distinguer, il est nécessaire d'analyser les énergies cinétiques des pics Auger. Concernant la forme CuO , elle est clairement identifiable, car sa présence est associée à un pic satellite sur le spectre du cuivre [Biesinger & al 10].

Afin de pouvoir identifier les différentes formes chimiques du cuivre en présence dans la couche d'oxyde de la nuance CU , une étape préliminaire a consisté à caractériser les spectres de référence de ces trois formes du cuivre.

- Cu (0) : Analyse d'un échantillon de cuivre pur. Une érosion avec un faisceau d'ions argon a été préalablement effectuée afin d'analyser une surface exempte d'éventuelles contaminations (cf. fig. 4-9a et 4-9b).
- CuO (II) : Analyse d'une poudre d'oxyde de cuivre CuO (cf. fig. 4-9c et 4-9d).
- Cu_2O (I) : Analyse de l'échantillon de cuivre pur oxydé à l'air à 350°C pendant 1 h 30 (cf. fig. 4-9e et 4-9f).

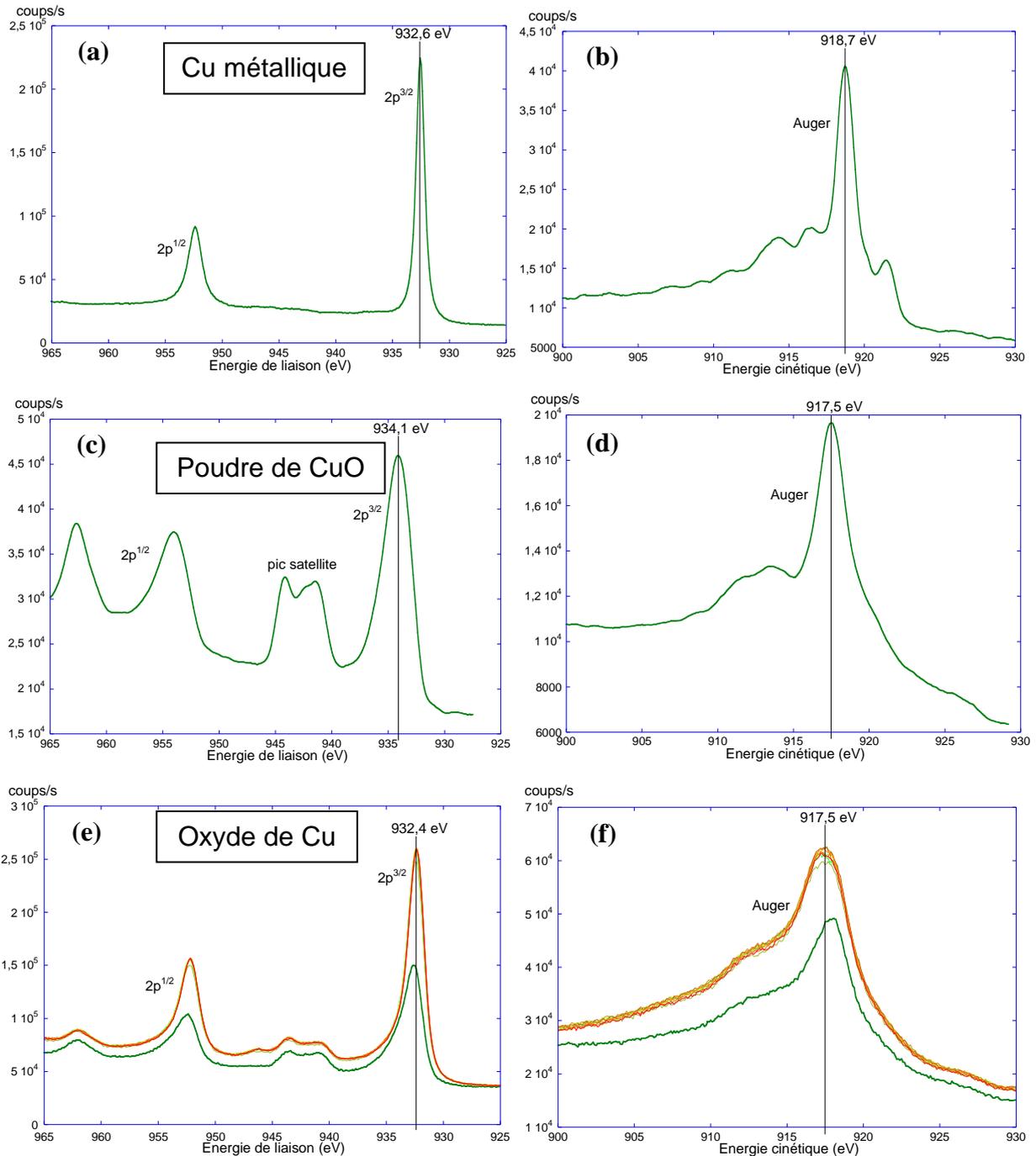


Figure 4-9 : Spectres XPS caractérisant les pic 2p^{3/2} et pic Auger (a, b) du cuivre métallique, (c, d) de la poudre de CuO et (e, f) de l'oxyde de cuivre formé sur du cuivre pur oxydé à l'air à 350°C pendant 1 h 30

Dans le cas du cuivre métallique (cf. fig. 4-9a et 4-9b), la valeur du pic 2p^{3/2}, avec une énergie de 932,6 eV, correspond bien aux valeurs de la littérature [Biesinger & al 10]. D'autre part, les spectres caractérisant la poudre de CuO (cf. fig. 4-9c et 4-9d) mettent bien en évidence la présence de pics satellites caractéristiques du CuO. Les figures 4-9e et 4-9f présentent les spectres caractérisant l'échantillon de cuivre pur oxydé à l'air. En fait, dans le cas de cet échantillon, une analyse a été faite en surface de l'échantillon (spectre vert foncé) puis d'autres analyses ont été faites après différents temps d'érosion. Etant donné les valeurs d'énergies des pics 2p^{3/2} (cf. fig. 4-

9e) et Auger (cf. fig. 4-9f), et même si la présence de pics satellites sur la figure 4-9e montre qu'il y a probablement une proportion de CuO dans la couche d'oxyde, celle-ci est majoritairement formée de Cu_2O . De plus, une analyse quantitative des pourcentages atomiques correspondant au pic $2p^{3/2}$ du cuivre et au pic $1s$ de l'oxygène confirme la présence majoritaire de Cu_2O dans la couche d'oxyde (cf. fig. 4-10). Au total, dix analyses ont été réalisées avec un temps d'érosion de 15 s entre chaque analyse. Nous avons effectué cette opération afin de déterminer si l'érosion de l'échantillon par le faisceau d'ions argon provoquait une réduction du Cu_2O en Cu . Les figures 4-9e et 4-9f montrent qu'il n'y a pas d'évolution de forme chimique du cuivre pendant l'érosion. Il n'y a donc pas formation de Cu à partir du Cu_2O présent dans la couche d'oxyde. Ces résultats démontrent donc que la technique XPS nous permet de différencier les différentes formes chimiques du cuivre (Cu , Cu_2O et CuO) sans que l'érosion entraîne une modification de celles-ci.

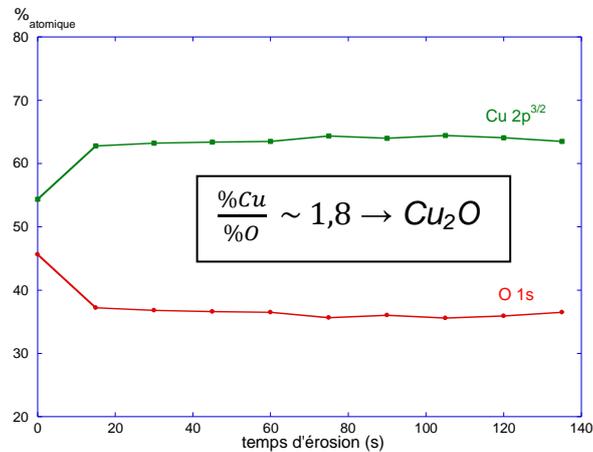


Figure 4-10 : Quantification des pourcentages atomiques correspondant au pic $2p^{3/2}$ du cuivre et au pic $1s$ de l'oxygène en fonction du temps d'érosion dans la couche d'oxyde formée sur du cuivre pur oxydé à l'air à $350^{\circ}C$ pendant 1 h 30

Les figures 4-11a et 4-11b représentent les spectres XPS caractérisant l'oxyde formé à la surface de la nuance CU après immersion dans une solution Na_2SO_4 5% à pH 4 pendant 24 h. Le spectre en vert foncé correspond à l'analyse de la surface de l'oxyde et les autres spectres, du vert vers le rouge, mettent en évidence l'influence de l'érosion. L'érosion de 15 s entre chaque analyse avec une énergie de 1 keV concerne une surface de 1 mm^2 . Pour des raisons de lisibilité, la figure 4-11 ne présente pas la totalité des spectres enregistrés. Le pas entre chaque spectre de la figure 4-11 est alors de 75 s.

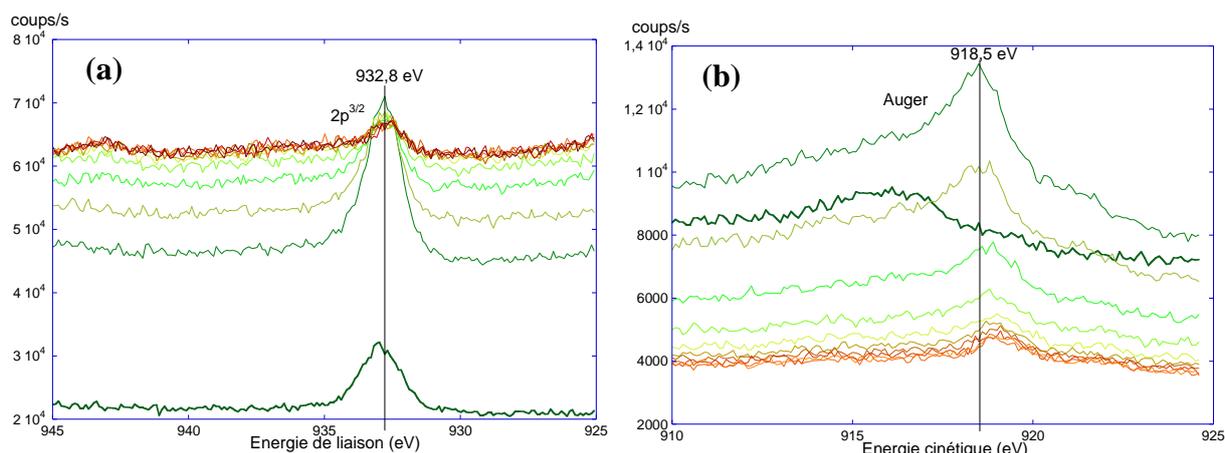


Figure 4-11 : Spectres XPS de la nuance CU après 24 h d’immersion dans une solution Na₂SO₄ 5% à pH 4 : (a) pic 2p^{3/2} et (b) pic Auger

On remarque tout d’abord sur la figure 4-11a que le spectre ne présente pas de pics satellites. La couche d’oxyde ne contient donc pas de CuO. L’énergie du pic 2p^{3/2}, égale à 932,8 eV est très proche de la valeur du pic du Cu. Cependant, comme nous l’avons mis en évidence précédemment, étant donnée la proximité avec la valeur du pic du Cu₂O, l’analyse du pic Auger est indispensable. On constate que le pic Auger caractérisant la surface du film d’oxyde (en vert foncé) est décalé vers les valeurs d’énergie cinétique plus faibles. Cela démontre que la surface du film contient probablement une quantité d’oxyde de cuivre. L’énergie des pics Auger des autres spectres, égale à 918,5 eV, correspond alors au niveau d’énergie du cuivre métallique. De plus, le calcul du paramètre Auger, égal à la valeur calculée dans le cas du cuivre pur et très proche de celle de la littérature, confirme que le cuivre est bien sous forme métallique dans l’oxyde. Le tableau 4-8 récapitule les différentes valeurs d’énergie des pics 2p^{3/2} et Auger du cuivre ainsi que celles de la nuance CU de l’étude.

Tableau 4-8 : Récapitulatif des valeurs d’énergies des pics du Cu 2p^{3/2}, Auger et du paramètre Auger calculé

Composé		Cu 2p ^{3/2} (eV)	Cu Auger (eV)	Paramètre Auger* (eV)
Cu	[Biesinger & al 10]	932,61	**	1851,23
	Notre étude	932,6	918,7	1851,3
Cu ₂ O	[Biesinger & al 10]	932,43	**	1849,19
	Notre étude	932,4	917,5	1849,9
CuO	[Biesinger & al 10]	933,57	**	1851,49
	Notre étude	934,1	917,5	1851,6
Nuance CU		932,8	918,5	1851,3

*paramètre Auger = E_i(Cu 2p^{3/2}) + E_c(Cu Auger)

La figure 4-12 présente les profils caractérisant la composition en pourcentage atomique en fonction du temps d'érosion, obtenus en quantifiant les pics $2p^{3/2}$ des différentes formes du fer, du manganèse et du cuivre. Ces profils confirment clairement les résultats *SDL* présentés dans le paragraphe précédent. La couche d'oxyde est enrichie en cuivre et ce cuivre est sous forme métallique. De plus, la figure 4-12 montre que la teneur en Mn_{oxyde} en surface est sensiblement plus grande que la teneur en $Mn_{métal}$ dans la matrice, alors que la teneur en Fe_{oxyde} est nettement plus faible que la teneur en $Fe_{métal}$ dans la matrice. Etant donné les potentiels d'équilibre des réactions d'oxydation du manganèse (-1,60 V/ECS) et du fer (-0,87 V/ECS), ces résultats confirment l'oxydation préférentielle du manganèse dans ces aciers austénitiques Fe-Mn-C.

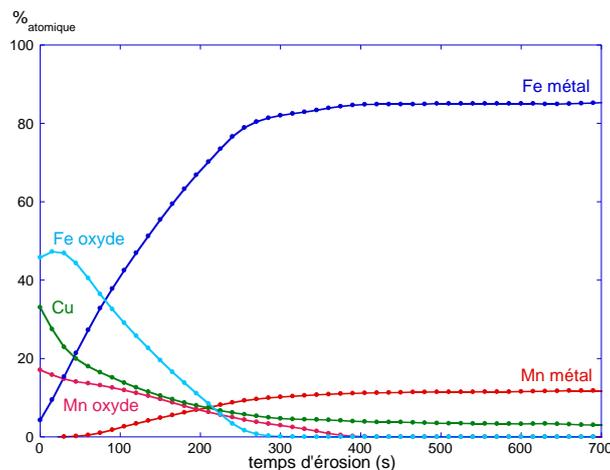


Figure 4-12 : Quantification des pourcentages atomiques correspondant aux pics $2p^{3/2}$ du fer (métal et oxyde), du manganèse (métal et oxyde) et du cuivre en fonction du temps d'érosion dans la nuance CU après 24 h d'immersion dans une solution Na_2SO_4 5% à pH 4

Ces campagnes d'analyses *SDL* et *XPS* des couches d'oxyde formées à la surface des différentes nuances ont mis en évidence trois points principaux :

- le cuivre, sous forme métallique dans la couche d'oxyde, n'a pas d'effet passivant,
- l'aluminium a un effet passivant et sa présence permet de protéger l'alliage vis-à-vis de la corrosion généralisée,
- la présence de phosphore dégrade les propriétés du film protecteur formé en présence d'aluminium.

Ces trois points seront discutés en détails ultérieurement. Dans la prochaine partie de ce chapitre, nous allons étudier l'influence de la composition de ces couches d'oxyde sur l'absorption d'hydrogène associée au processus de corrosion.

4.3.2. Influence du film d'oxyde sur l'absorption d'hydrogène au cours de la corrosion

Afin d'étudier les mécanismes d'absorption et de diffusion de l'hydrogène associés au processus de corrosion, des tests d'immersion au potentiel libre en milieu deutéré ont été réalisés. Le protocole expérimental de ces tests est détaillé au paragraphe 2.1.6 de ce manuscrit. Des analyses SIMS ont ensuite été effectuées afin de caractériser l'absorption du deutérium, issu du milieu corrosif, dans le matériau oxydé.

4.3.2.1. Caractérisation de l'absorption d'hydrogène au cours de la corrosion

L'analyse SIMS réalisée, dont les conditions expérimentales sont détaillées dans la section 2.2, permet de caractériser le profil d'intensité en coups/seconde des différents éléments (1H , 2D , ^{13}C , ^{16}O , ^{18}O , ^{56}Fe) en fonction du temps d'érosion. La figure 4-13a présente ces profils dans le cas de la nuance de référence après immersion dans Na_2SO_4 5% à pH 4 deutéré, à 25°C, pendant 24 h. Ces profils sont caractéristiques tout d'abord de la composition du film d'oxyde formé à la surface de l'échantillon puis de la matrice métallique de l'alliage. La première étape de traitement de ces données est d'identifier l'interface entre l'oxyde et le métal puis de convertir l'axe des abscisses en profondeur. Pour caractériser l'interface oxyde/métal, on applique le même principe que dans le cas des analyses SDL. On fait l'hypothèse que cette interface se situe à 50% du niveau maximum du signal d'oxygène. Etant donné le niveau d'oxygène très élevé lors de l'analyse de la couche d'oxyde, les ions secondaires du signal ^{16}O sont détectés via une cage de Faraday. Lorsque le niveau de signal diminue, les ions secondaires sont détectés par le multiplicateur d'électrons et cela entraîne une discontinuité du profil d'oxygène ^{16}O (cf. fig. 4-13a). Etant donnée cette discontinuité du signal ^{16}O , nous avons choisi d'utiliser le signal ^{18}O comme signal de référence pour l'oxygène. Il représente exactement la variation du signal ^{16}O à un coefficient multiplicateur près, dépendant de l'abondance isotopique naturelle.

Comme dans le cas du traitement des profils de diffusion du deutérium au paragraphe 3.2.1, on détermine la profondeur du cratère à l'aide d'un profilomètre (cf. fig. 4-14). De la même manière, pour chaque cratère, trois mesures de ce type sont réalisées afin d'obtenir une profondeur de cratère moyenne. Cela permet alors de calculer la vitesse d'abrasion moyenne sur l'ensemble de l'analyse.

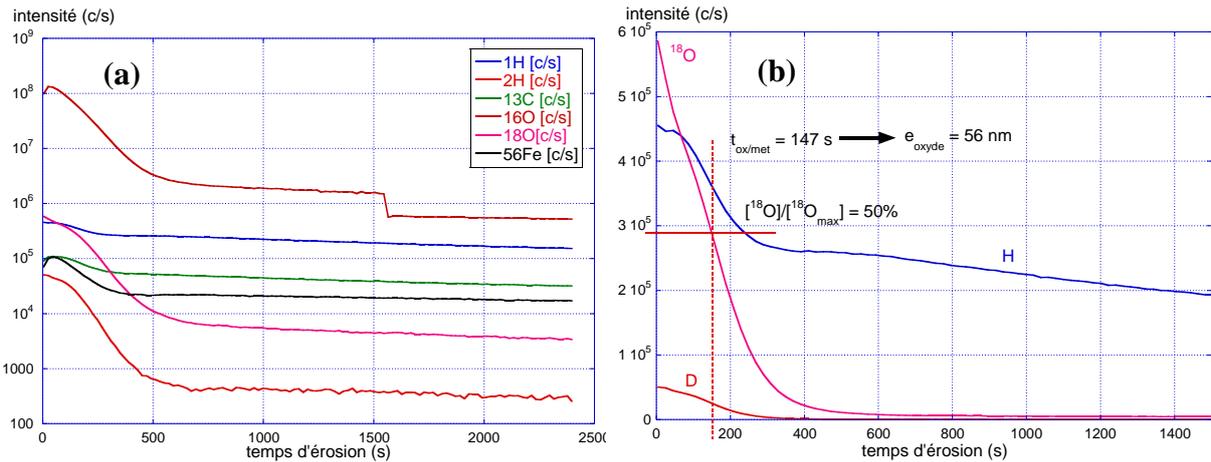


Figure 4-13 : (a) Profils SIMS bruts caractérisant la distribution des différents éléments (¹H, ²D, ¹³C, ¹⁶O, ¹⁸O, ⁵⁶Fe) en fonction du temps d'érosion dans le cas de la nuance REF après immersion dans Na₂SO₄ 5% pH 4 deutéré à 25°C pendant 24 h, (b) détermination de l'interface oxyde/métal dans le cas de la nuance REF

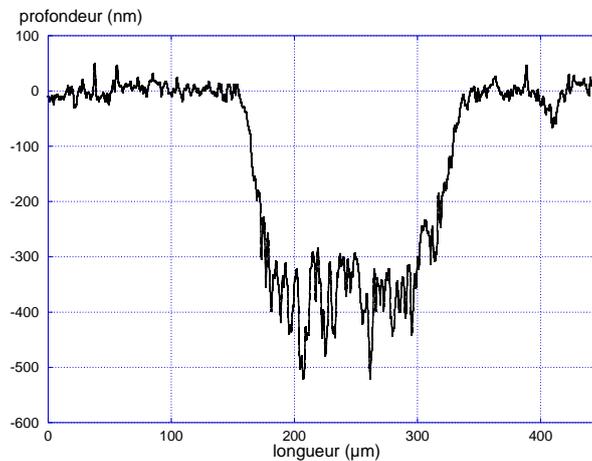


Figure 4-14 : Caractérisation de la profondeur du cratère à l'issue de l'analyse SIMS grâce à un profilomètre. Cependant, ici, la conversion directe du temps d'abrasion en profondeur à l'aide de cette vitesse moyenne n'est pas possible, car les vitesses d'abrasion dans l'oxyde et dans le métal sont différentes et cela fausserait l'estimation de l'épaisseur du film ainsi que la forme des profils. Il nous a donc fallu déterminer la vitesse d'abrasion dans l'oxyde en réalisant un profil SIMS uniquement dans l'oxyde. Pour cela, nous avons réalisé un profil SIMS sur un échantillon de la nuance REF avec une couche d'oxyde plus épaisse. Nous avons également réalisé un profil complet sur cet échantillon (cf. courbes bleues sur fig. 4-15a). On obtient alors les valeurs de vitesses d'abrasion suivantes :

$$v_{oxyde} = 0,38 \text{ nm/s}$$

$$v_{moyenne} = 0,21 \text{ nm/s}$$

Après avoir identifié le temps d'érosion correspondant à l'interface oxyde/métal (cf. fig. 4-13b), on peut calculer la vitesse d'érosion dans le métal $v_{m\acute{e}tal}$, ainsi que l'épaisseur du film d'oxyde e_{oxyde} , grâce aux relations suivantes :

$$v_{moyenne} = \frac{t_{ox/mét}}{t_{total}} v_{oxyde} + \frac{t_{total} - t_{ox/mét}}{t_{total}} v_{métal} \quad (4.6)$$

$$v_{métal} = 0,14 \text{ nm/s}$$

$$e_{oxyde} = t_{ox/mét} \cdot v_{oxyde} \quad (4.7)$$

Dans le cas de la nuance de référence, correspondant à la figure 4-13, cela nous permet d'estimer l'épaisseur du film d'oxyde égale à 56 nm. Cette valeur est sensiblement différente de celle obtenue par *SDL* qui était de 36 nm (cf. §4.3.1.1). Il faut cependant noter que l'analyse *SIMS* a un caractère beaucoup plus local (cratère de 150 µm x 150 µm) que l'analyse *SDL* (cratère Ø 4 mm); par conséquent les profils *SIMS* peuvent être beaucoup plus sensibles à l'hétérogénéité d'épaisseur du film d'oxyde visualisée sur les images de la figure 4-8 (cf. §4.3.1.1).

Comme on peut le voir sur la figure 4-13b, il existe une exacerbation significative du signal d'hydrogène dans le film d'oxyde, qui est probablement due à une différence de rendement d'ionisation entre le film d'oxyde et l'alliage. Afin de pouvoir obtenir des signaux caractérisant les quantités réelles d'espèces en présence, il est nécessaire de s'abstraire de cette exacerbation en la quantifiant. Pour cela, nous avons réalisé un recuit à 325°C pendant 5 h de l'échantillon de la nuance *REF* utilisé précédemment pour la détermination des différentes vitesses d'érosion. Cette opération a alors permis de faire désorber l'hydrogène issu de la corrosion présent dans la matrice et dans l'oxyde. On suppose alors que le signal d'hydrogène mesuré par analyse *SIMS* à la suite de ce recuit est caractéristique uniquement de l'hydrogène issu de l'environnement de la chambre d'analyse. La figure 4-15a présente les signaux d'hydrogène (traits pleins) et d'oxygène (traits discontinus) avant (en bleu) et après (en rouge) le recuit de désorption. On peut donc calculer un coefficient d'exacerbation k , défini tel que :

$$k = \frac{[H]_{max/oxyde}}{[H]_{métal}} \quad (4.8)$$

$$k = 27$$

Où $[H]_{max/oxyde}$ et $[H]_{métal}$ correspondent au niveau d'hydrogène maximum dans l'oxyde et au niveau d'hydrogène dans le métal. Etant donné que l'on suppose des rendements d'ionisation similaires de l'hydrogène et du deutérium, on peut alors appliquer ce coefficient au signal de deutérium pour corriger son exacerbation dans l'oxyde. En se basant sur la relation 3.10 déterminée dans le chapitre précédent, on définit le signal de deutérium corrigé D_{corr} , tel que :

$$[D]_{corr} = \frac{[D] - 1,34 \cdot 10^{-4} [H]}{[Fe]_{matrice}} \times \frac{1}{1 + (k-1) \frac{[^{18}O]}{[^{18}O]_{max/oxyde}}} \quad (4.9)$$

La figure 4-15b représente alors le profil de diffusion du deutérium corrigé D_{corr} dans la nuance de référence après 24 h d'immersion en milieu Na₂SO₄ 5% pH 4 deutéré à 25°C, ainsi que le profil d'oxygène qui nous a permis de déterminer l'interface oxyde/métal.

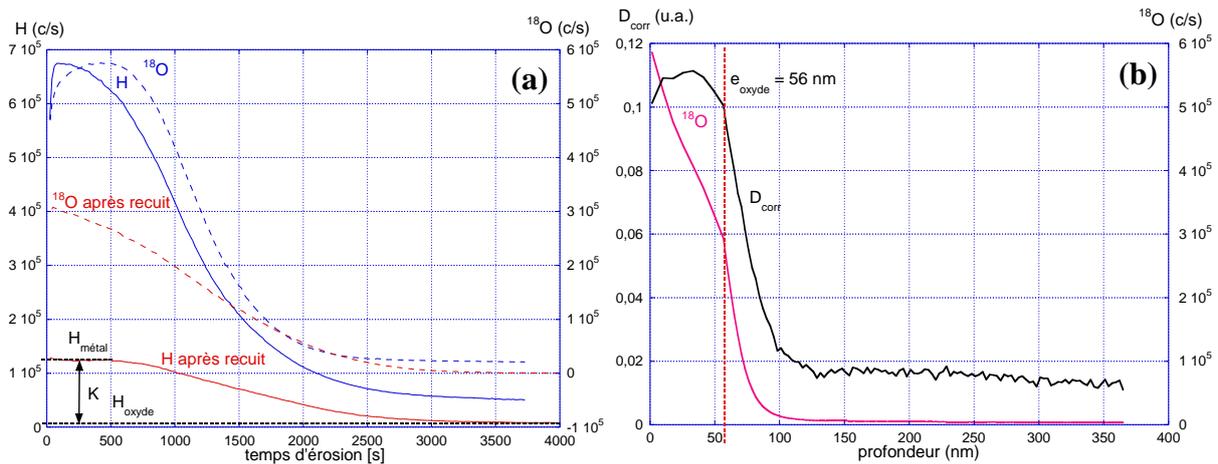


Figure 4-15 : (a) Profils SIMS de ^1H et ^{18}O dans le cas de la nuance REF immergée (en bleu) et immergée puis recuite (en rouge) : Détermination du coefficient d'exacerbation de l'hydrogène dans l'oxyde, (b) Profils de concentration de deutérium D_{corr} et ^{18}O dans la nuance REF après 24 h d'immersion au potentiel libre dans Na_2SO_4 5% à pH 4 deutéré à 25°C

La figure 4-15b montre qu'une quantité non négligeable de deutérium est absorbée au cours du processus de corrosion dans la couche d'oxyde et dans la matrice métallique. Comparé à la matrice métallique, on observe un fort enrichissement en deutérium de la couche d'oxyde.

L'échantillon de référence oxydé a été vieilli à température ambiante pendant 48 h. La figure 4-16a présente l'influence de ce vieillissement sur le profil de deutérium dans l'échantillon. Tout d'abord, on remarque que ce vieillissement ne semble pas avoir d'influence significative sur la quantité de deutérium accumulée dans la couche d'oxyde. En effet, les différences que l'on observe dans la première partie du profil entre l'état non vieilli et l'état vieilli concernant le niveau maximum de deutérium dans la couche d'oxyde ainsi que l'épaisseur de la couche d'oxyde sont probablement dues à l'hétérogénéité de la couche d'oxyde plutôt qu'à un effet du vieillissement. Cependant, concernant le niveau de concentration du deutérium dans la matrice métallique, on constate que le vieillissement de l'échantillon a entraîné une diminution de la quantité de deutérium absorbé. En fait, au cours du vieillissement, si l'on suppose dans un premier temps que la couche d'oxyde joue un rôle de barrière à la désorption du deutérium, le deutérium présent dans la matrice métallique peut continuer à diffuser dans la matrice métallique. Cela permet d'expliquer un niveau de deutérium plus faible dans la matrice métallique dans la zone analysée près de l'interface oxyde/métal.

Nous avons alors réalisé des tests d'immersions séquentées afin de pouvoir mettre en évidence l'influence éventuelle d'une couche d'oxyde préexistante, formée au cours d'une première séquence, sur l'absorption et la diffusion de deutérium de la deuxième séquence. Le protocole expérimental de ces tests est détaillé dans le chapitre 2.1.6.2. La figure 4-16b représente le profil de D_{corr} à l'issue de ce test d'immersions séquentées, comparé au profil de D_{corr} à l'issue du test

d'immersion simple, réalisés sur les nuances *REF*. Par rapport aux résultats des essais d'immersion simple séquence (en bleu), l'épaisseur du film d'oxyde de la nuance *REF* est sensiblement du même ordre de grandeur (cf. fig. 4-16b). Cela montre que la deuxième séquence d'immersion de 4 h a un faible effet sur la croissance de la couche d'oxyde. En revanche, la figure 4-16b met en évidence qu'une quantité significative de deutérium a été absorbée dans l'alliage. Ces essais démontrent que la quantité de deutérium absorbée au cours d'une immersion de 4 h à travers une couche d'oxyde formée après 24 h d'immersion (en rouge) est nettement moins importante que la quantité de deutérium absorbée au cours d'une immersion de 24 h d'un échantillon non oxydé (en bleu). Cependant, le fait qu'une quantité significative de deutérium soit absorbée dans la matrice métallique au cours de la deuxième séquence semble montrer que l'effet barrière de la couche d'oxyde issue de la première séquence sur l'absorption et la diffusion du deutérium est limité.

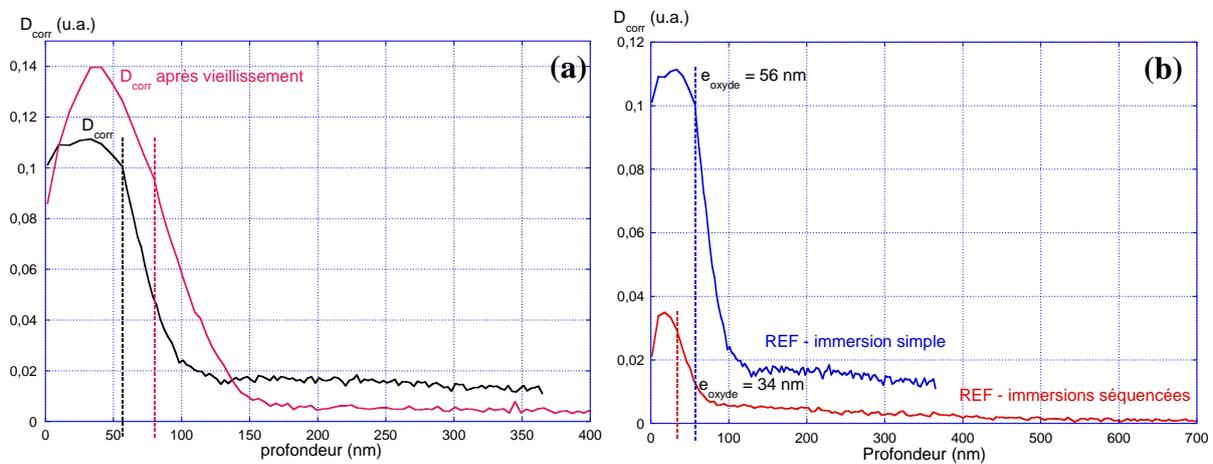


Figure 4-16 : (a) Influence d'un vieillissement de 48 h à température ambiante sur le profil de D_{corr} dans la nuance *REF*, les lignes pointillées représentent les interfaces oxyde/métal, (b) Profils de diffusion de deutérium D_{corr} après immersions séquentielles au potentiel libre dans Na_2SO_4 5% pH 4 non deutéré pendant 24 h puis dans Na_2SO_4 5% à pH 4 deutéré pendant 4 h (en rouge) et après 24 h d'immersion simple au potentiel libre dans Na_2SO_4 5% à pH 4 deutéré (en bleu) à 25°C

Dans cette section, nous avons mis en évidence, grâce au traçage isotopique de l'hydrogène à l'aide du deutérium et de l'analyse *SIMS*, qu'une quantité significative de deutérium était absorbée au cours du processus de corrosion de l'acier austénitique Fe-Mn-C exposé au potentiel libre à une solution aérée de Na_2SO_4 5% à pH 4. De plus, nous avons vu que l'oxyde formé avait un effet barrière limité sur la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage. L'objet du prochain paragraphe est de faire la synthèse des résultats de l'étude entreprise pour caractériser l'influence des éléments d'addition sur l'absorption d'hydrogène au cours du processus de corrosion.

4.3.2.2. Effet des éléments d'addition sur l'absorption d'hydrogène au cours de la corrosion

Après avoir détaillé le protocole de traitement des données SIMS brutes et mis en évidence les phénomènes d'absorption et de diffusion du deutérium au cours du processus de corrosion dans le cas de la nuance REF, nous pouvons maintenant comparer le comportement des différentes nuances de l'étude vis-à-vis de l'absorption de deutérium dans ces conditions expérimentales. La figure 4-17 présente les profils de diffusion du deutérium dans les différentes nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C étudiées après 24 h d'immersion dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 deutéré à 25°C. Pour chaque nuance, les interfaces oxyde/métal ont été déterminées grâce au profil correspondant de l'oxygène. Deux échantillons de chaque nuance oxydés dans les mêmes conditions ont été analysés par SIMS, afin d'étudier la reproductibilité de ces résultats. Les valeurs d'épaisseurs des films d'oxyde associés sont répertoriées dans le tableau 4-9. Comme cela a été dit précédemment, les dispersions que l'on observe sont probablement dues au caractère local de l'analyse SIMS qui par conséquent est très sensible à l'hétérogénéité d'épaisseur du film d'oxyde. Malgré ces dispersions, le comportement de chaque nuance est globalement reproductible.

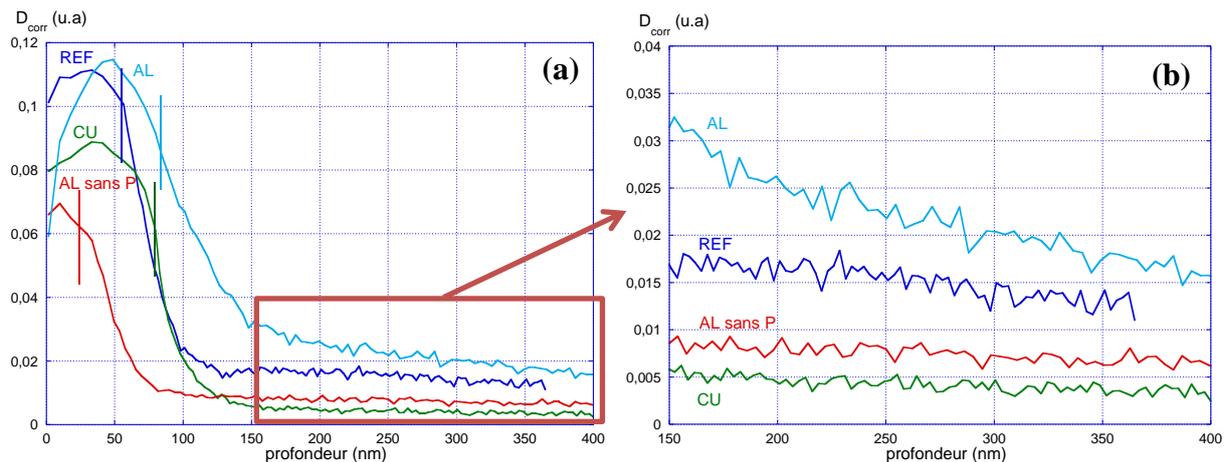


Figure 4-17 : Influence des éléments d'addition sur le profil de deutérium D_{corr} dans l'acier austénitique Fe-Mn-C après 24 h d'immersion dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 deutéré à 25°C : (a) profil général et (b) zoom sur le profil dans la matrice, les traits verticaux représentent les interfaces oxyde/métal pour chaque nuance

Tableau 4-9 : Influence des éléments d'addition sur l'épaisseur du film d'oxyde formé après 24 h d'immersion dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 deutéré à 25°C

Nuance		REF	CU	AL sans P	AL
Epaisseur (nm)	Analyse 1	56	76	23	83
	Analyse 2	46	53	21	69

Comme pour les essais de perte de masse (cf. fig. 4-3) et les tests d'immersion au potentiel libre suivis d'analyse SDL (cf. fig. 4-6 et 4-7), les résultats de ces analyses SIMS montrent que la nuance au cuivre s'oxyde au moins autant que la nuance de référence. En revanche, malgré un film d'oxyde

légèrement plus épais que la nuance *REF*, on remarque que les niveaux de deutérium dans la couche d'oxyde (cf. fig. 4-17a) et dans la matrice (cf. fig. 4-17b) de la nuance *CU* sont nettement plus bas que dans la nuance *REF*. La présence de cuivre, sous forme métallique, dans la couche d'oxyde semble diminuer la quantité d'hydrogène absorbé dans l'alliage au cours de la corrosion.

Le rôle de l'aluminium est totalement différent. Nous avons vu précédemment, notamment grâce aux tests de perte de masse (cf. §4.2.1) ainsi qu'aux résultats d'analyses *SDL* (cf. §4.3.1.1), que la présence d'aluminium protège l'alliage contre la corrosion et permet notamment de diminuer sa vitesse de corrosion moyenne. Dans le cas de ces analyses *SIMS*, on constate que la nuance *AL* a le film d'oxyde le plus épais. De plus, ces analyses mettent également en évidence un effet néfaste du phosphore, car la nuance *AL sans P* possède le film d'oxyde le plus fin (cf. fig. 4-17 et tableau 4-9), alors que les analyses *SDL* des couches d'oxyde formées en milieu Na_2SO_4 5% à pH 4 ne montrent aucune influence du phosphore sur l'épaisseur du film d'oxyde (cf. fig. 4-6c et 4-6d). Cependant, il faut prendre ces résultats avec précaution, car comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, le caractère très local de l'analyse *SIMS* ne permet pas de rendre compte de la globalité du film d'oxyde, contrairement à la *SDL*, et elle est donc beaucoup plus sensible à l'hétérogénéité de celui-ci. Dans le cas de la nuance *AL sans P*, on voit que la diminution de la vitesse de corrosion (cf. tableaux 4-2 et 4-5), et donc de la vitesse de réduction, due à la présence d'aluminium entraîne une diminution de l'absorption d'hydrogène dans l'alliage. Dans le cas de la nuance *AL*, étant donné que le phosphore semble diminuer l'effet protecteur de l'aluminium, il augmente la cinétique de corrosion et donc l'absorption d'hydrogène. Il est également envisageable que le phosphore ait un effet « poison » sur la recombinaison de l'hydrogène à la surface et favorise son absorption dans le matériau.

Ces analyses *SIMS* des couches d'oxyde formées en milieu deutéré nous ont permis de montrer que la corrosion des aciers austénitiques Fe-Mn-C entraînait une absorption significative de deutérium dans l'alliage. Les tests de perte de masse, les tests de polarisation ainsi que les analyses *SDL* et *XPS* nous avaient permis de proposer certaines hypothèses concernant le rôle des éléments d'addition sur la corrosion de ces aciers. Les résultats de ces analyses *SIMS* semblent alors confirmer ces hypothèses. La dernière partie de ce chapitre va nous permettre de faire le bilan.

4.4. Discussion

4.4.1. Rôle du cuivre

Les tests de voltampérométrie linéaire ont mis en évidence que la présence de cuivre diminue la vitesse de corrosion initiale et augmente le potentiel de corrosion, en particulier en milieu très acide (pH 1). De nombreuses études, sur différents types d'aciers, ont montré que l'ajout de cuivre entraînait une amélioration de la résistance à la corrosion de différents types d'aciers, particulièrement en milieu acide [Lin & al 92, Pardo & al 07, Geng & al 08, Jang & al 09]. Jang et al ont mis en évidence, par des tests de polarisation potentiodynamique en milieu acide chloruré, que la densité de courant de corrosion diminuait quand la teneur en cuivre dans un acier faiblement allié augmentait [Jang & al 09]. Dans le cas d'aciers austénitiques inoxydables, plusieurs études ont montré l'influence bénéfique du cuivre sur la résistance à la piqûration [Pardo & al 07] et sur la passivation [Lin & al 92]. Lin & al ont notamment fait l'hypothèse que la présence de cuivre à la surface de l'échantillon oxydé favorise l'adsorption d'oxygène et améliore la capacité de passivation des aciers austénitiques inoxydables [Lin & al 92]. Pardo & al ont mis en évidence que l'enrichissement en cuivre de la surface d'un acier austénitique inoxydable au cours de la corrosion en milieu chloruré supprime la dissolution anodique et ralentit la cinétique de piqûration [Pardo & al 07]. Geng & al ont montré dans leur étude que l'ajout de cuivre dans des aciers martensitiques inoxydables diminuait la vitesse de corrosion et augmentait le potentiel de corrosion [Geng & al 08].

Ces différentes études concernent des matériaux différents des aciers austénitiques Fe-Mn-C et ne sont donc pas directement transposables à notre cas. Nos résultats montrent un rôle du cuivre bien particulier sur la corrosion des aciers austénitiques Fe-Mn-C.

Cet effet bénéfique apparaît clairement en milieu très acide (cf. fig. 4-4 et tableaux 4-3 et 4-4). A pH 1, la cinétique de corrosion est contrôlée par la réaction de réduction des protons. Dans ces conditions, la présence de cuivre pourrait diminuer le courant d'échange et a fortiori ralentir la vitesse de corrosion initiale (cf. tableau 4-5). En revanche, à pH neutre et en milieu aéré, les résultats des tests de voltampérométrie et des tests d'immersion au potentiel libre montrent que le cuivre ne joue plus son rôle bénéfique (cf. fig. 4.3, 4-4a et 4-4b). Ces résultats suggèrent que l'effet bénéfique du cuivre en milieu très acide est associé à un fort enrichissement de la surface en cuivre qui, de par son caractère noble, pourrait être présent sous forme métallique. A pH 1, le fer et le manganèse se corrodent très probablement sous la forme M^{n+} [Pourbaix 63]. Cette dissolution préférentielle du fer et du manganèse peut donc provoquer un fort enrichissement de la surface en cuivre, qui ne se dissout pas ou très peu. La présence de cuivre en surface pourrait alors favoriser

une diminution du courant de corrosion en milieu acide en déplaçant le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles. Cet effet bénéfique est moins net à pH faiblement acide ou neutre, lorsque la corrosion est pilotée par le courant limite de la réaction cathodique associée à la présence d'oxygène. A pH 4 ou 6, il se forme probablement des hydroxydes de manganèse et de fer qui sont solides et qui limitent le recouvrement en cuivre de la surface. L'effet sur le potentiel de corrosion est donc moindre.

La figure 4-18 présente les aspects des surfaces des échantillons après 30 jours d'immersion dans la solution de NaCl 5% à pH neutre et après desquamation (cf. §2.1.5).

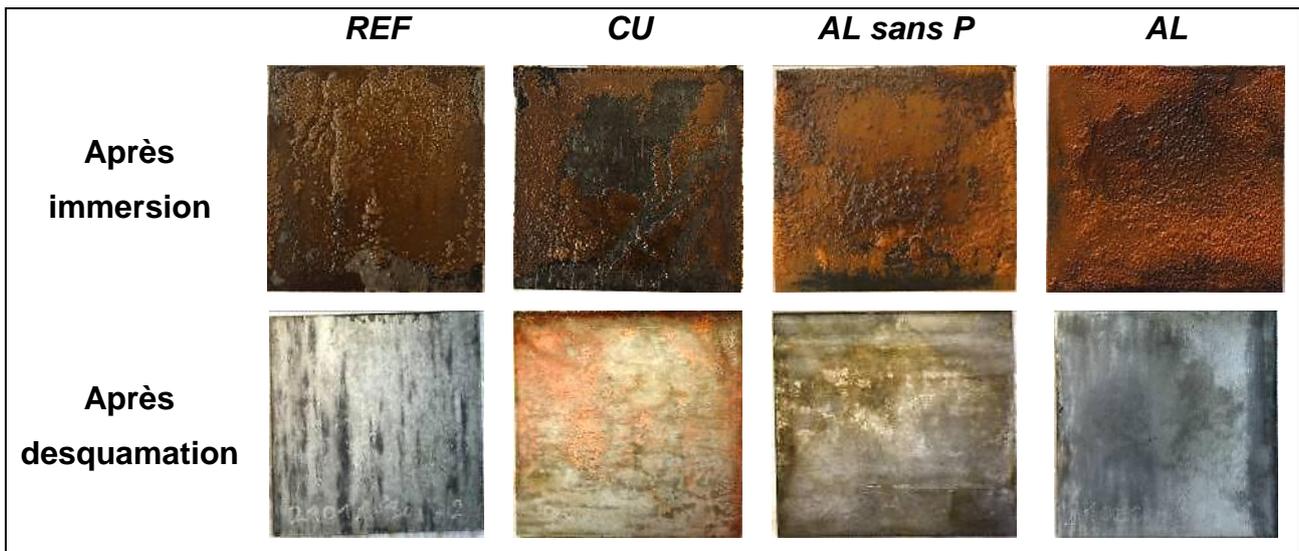


Figure 4-18 : Aspect de la couche d'oxyde après immersion dans NaCl 5% à pH 7 pendant 30 jours et après desquamation

On constate que la surface de la nuance *CU*, après dissolution de la couche d'oxyde, présente un aspect différent des autres nuances. Elle semble être recouverte d'un dépôt de couleur « cuivrée ». Il est probable que ce dépôt soit du cuivre sous forme métallique. En effet, une hypothèse de mécanisme envisagée est que, durant le processus d'oxydation, une partie du cuivre reste sous forme métallique dans la couche d'oxyde formée. Durant l'étape de dissolution de cette couche d'oxydation par desquamation, le cuivre, métallique ou non, pourrait passer en solution sous forme ionique et se redéposer alors sur la surface du métal. Plusieurs études concernant différents types d'aciers contenant du cuivre ont mis en évidence la présence de cuivre sous forme métallique dans la couche d'oxyde [Raja & al 99, Asawa & al 04, Toyoda & al 08]. La caractérisation fine de la composition de la couche d'oxyde par *SDL* et *XPS* nous a permis de confirmer cette hypothèse dans le cadre de notre étude.

Le paragraphe 4.3.1.1 présente les résultats des analyses *SDL* réalisées. A pH 4, dans le cas de la nuance *CU* (cf. fig. 4-6b), les analyses *SDL* montrent un appauvrissement en fer de l'oxyde plus marqué, associé également à un appauvrissement en manganèse à la surface de l'oxyde. Cela est

corrélé à un fort enrichissement en cuivre de la couche d'oxyde. La présence importante de cuivre dans la couche d'oxyde n'est alors pas due à une diffusion du cuivre de la matrice vers la surface et dans la couche d'oxyde. En effet, étant donnée la réactivité des différentes espèces vis-à-vis de l'oxydation (cf. tableau 4-1), on associe, comme nous l'avons dit précédemment, cet enrichissement local à une dissolution préférentielle des espèces fer et manganèse. Dans cette hypothèse, la surface s'enrichirait en cuivre métallique [Raja & al 99, Asawa & al 04, Toyoda & al 08]. Les analyses XPS montrent alors clairement que, dans notre cas, le cuivre présent dans la couche d'oxyde est bien sous forme métallique (cf. §4.3.1.2). Etant donné son caractère plus noble par rapport au fer et au manganèse, sa présence favorise la formation d'une « pile électrochimique » dans laquelle le cuivre est alors le siège d'une réaction cathodique et le fer et le manganèse celui d'une réaction anodique. Cette pile peut amplifier la corrosion qui est, dans ce milieu faiblement acide non désaéré, pilotée par l'aération de la solution. D'ailleurs, dans le cas de la nuance au cuivre, la couche d'oxyde est sensiblement plus épaisse que pour les autres nuances. Comme l'ont déjà montré les tests de perte de masse (cf. §4.2.1), le cuivre n'a pas d'influence bénéfique sur la vitesse de corrosion moyenne (oxydation + dissolution) de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C, en milieu non désaéré à pH neutre ou faiblement acide, et sa présence aurait même tendance à accélérer le processus de corrosion (cf. fig. 4-3). Cela confirme que la présence de cuivre ne protège pas l'alliage contre la corrosion, mais entraîne une oxydation et une dissolution préférentielles du fer et du manganèse. Cela induit une couche d'oxyde sensiblement équivalente à la nuance REF, mais fortement enrichie en cuivre métallique.

A pH 1, cette nuance CU présente le même comportement qu'à pH 4, mais dans des proportions plus importantes. En effet, les analyses SDL montrent que la surface de la couche d'oxyde n'est quasiment composée que de cuivre (cf. fig. 4-7b). Afin d'évaluer la quantité d'éléments dissous au cours de la corrosion à pH 1, des analyses par ICP-AES ont été réalisées sur les solutions Na₂SO₄ 5% à pH 1 mises au contact des différents nuances d'acier austénitique Fe-Mn-C. Le tableau 4-10 présente les résultats de ces analyses. A pH 1, le fer et le manganèse se dissolvent fortement et il reste très peu de ces espèces à la surface de l'échantillon. On voit alors que la quantité de cuivre dissoute est très faible. Ces résultats confirment que le phénomène de « pile électrochimique » entraînant une dissolution préférentielle du fer et du manganèse se produit également à pH 1. De plus, d'après les tests de voltampérométrie linéaire, dans le cas de la nuance CU dans Na₂SO₄ 5% à pH 1, $E_{corr} = -518$ mV/ECS (cf. tableau 4-4). On sait que le potentiel d'équilibre du couple Cu²⁺/Cu est égal à -0,09 V/ECS, alors que ceux des couples Fe²⁺/Fe et Mn²⁺/Mn sont respectivement égaux à -0,87 V/ECS et -1,60 V/ECS (cf. tableau 4-1). Etant donné la valeur d' E_{corr} dans ces conditions et les valeurs de potentiel d'équilibre des différentes réactions, cela confirme que le fer et le

manganèse se dissolvent préférentiellement alors que le cuivre ne s'oxyde pas ou peu et reste probablement majoritairement sous forme métallique à pH 1, comme à pH 4. Les observations faites sur la figure 4-8, présentant l'aspect des couches d'oxyde après immersion, semblent confirmer cette hypothèse concernant la formation d'une pile électrochimique due à la présence de cuivre métallique à la surface de l'oxyde formé. En effet, ce film de cuivre métallique formé à la surface de l'oxyde étant hétérogène, il permettrait alors la protection des zones fortement enrichies en cuivre, mais accentuerait dans le même temps la corrosion localisée des zones appauvries en cuivre par phénomène de « pile électrochimique ».

Tableau 4-10 : Caractérisation des quantités d'espèces en solution (en µg/mL) par analyses ICP des solutions Na₂SO₄ 5% à pH 1 après immersion de 24 h

	Fe	Mn	Al	Cu
<i>REF</i>	10500	2300	< 0,001	< 0,001
<i>CU</i>	10450	2310	< 0,001	8,1
<i>AL sans P</i>	800	145	11,7	< 0,001
<i>AL</i>	10900	2270	100	< 0,001

Le paragraphe 4.3.2.2 a démontré, dans le cadre d'analyses *SIMS*, que la présence de cuivre diminuait significativement l'absorption d'hydrogène dans l'alliage au cours de la corrosion. Une première hypothèse est que le cuivre, présent sous forme métallique dans la couche d'oxyde, ait un effet barrière quant à la diffusion de l'hydrogène dans la matrice métallique de l'acier. Différentes études ont montré que le cuivre pur avait une faible perméabilité à l'hydrogène [Rudd & al 60, DeWulf & Bard 85]. Comme cela a été dit au chapitre 3, Chen & al ont notamment mis en évidence que la présence d'une couche de cuivre métallique à la surface d'un échantillon d'acier ferritique diminue la perméation et la diffusivité effective de l'hydrogène à travers cet échantillon [Chen & al 92]. L'autre hypothèse quant à l'influence du cuivre sur les mécanismes d'absorption de l'hydrogène au cours de l'oxydation est que le cuivre métallique présent dans le film d'oxyde limiterait le transfert d'hydrogène à l'interface liquide-solide en modifiant ses mécanismes de décharge et de recombinaison. En particulier, le cuivre métallique pourrait catalyser la recombinaison de l'hydrogène en surface, limitant ainsi son absorption dans le métal. Kato et al ont montré que la couche « noire » qui se forme sur les alliages Fe-Cu en milieu H₂SO₄ favorise la réaction de recombinaison de l'hydrogène en hydrogène moléculaire et provoque une importante diminution du flux de perméation d'hydrogène [Kato & al 84]. De plus, de récentes études ont mis en évidence le rôle d'une couche de cuivre métallique de 1-2 µm d'épaisseur redéposée à la surface d'un acier enrichi en cuivre lors de son immersion en milieu HCl. Il se traduit également par une diminution de la perméabilité à l'hydrogène de l'acier et une augmentation de sa résistance au

phénomène de rupture différée. Dans ce cas, le cuivre présent dans la couche d'oxyde semble alors inhiber la corrosion et l'absorption d'hydrogène associée [Toyoda & al 11-2].

Dans notre cas, un rôle barrière de diffusion du cuivre au niveau de l'oxyde paraît peu probable. En effet, la figure 4-17 montre que le niveau de deutérium dans l'oxyde de la nuance *CU* est sensiblement le même que dans celui de la nuance *REF*. L'oxyde ne semble pas avoir d'effet sur la diffusion du deutérium. De plus, nous avons vu au paragraphe 4.3.2.1 que ce n'est pas le cas pour la nuance *REF* (cf. fig. 4-16b). Ce n'est donc probablement pas le cas non plus pour la nuance *CU*. En revanche, comme nous l'avons déjà dit au paragraphe 4.3.2.2, la quantité de deutérium qui est absorbée dans l'alliage est nettement plus faible dans le cas de la nuance *CU*. Cette observation semble être cohérente avec le fait que le cuivre métallique présent dans l'oxyde favorise la recombinaison de l'hydrogène sous forme moléculaire, ce qui diminue son absorption dans le métal. Ce mécanisme est alors cohérent avec le phénomène de « pile électrochimique » décrit précédemment.

En définitif, le cuivre n'améliore pas la résistance à la corrosion généralisée des aciers austénitiques Fe-Mn-C, mais sa présence sous forme métallique dans la couche d'oxyde permet de favoriser la recombinaison moléculaire de l'hydrogène et donc de diminuer la part d'hydrogène absorbée.

4.4.2. Rôle de l'aluminium

Les tests de polarisation ne mettent pas en évidence d'effet bénéfique de l'aluminium sur le potentiel de corrosion (cf. tableaux 4-3 et 4-4). On constate que sa présence diminue le courant de corrosion en particulier en milieu Na_2SO_4 5% (cf. tableau 4-4). Cependant, la nuance *AL sans P* présente toujours le plus fort courant de corrosion, en particulier à pH 1. Cela montre que l'effet de l'aluminium sur la vitesse de corrosion, entraînant la formation d'un film protecteur, est moins significatif en présence de phosphore. Les tests de perte de masse montrent également cet effet néfaste du phosphore (cf. fig. 4-3 et tableau 4-2). Le tableau 4-2 montre que la vitesse de corrosion moyenne après 3 jours d'immersion est plus faible en présence de phosphore. Or, après 20 jours d'immersion, c'est la nuance sans phosphore qui a la vitesse de corrosion moyenne la plus faible. En fait, la présence de phosphore semble ralentir l'oxydation importante due à la présence d'aluminium en début de corrosion et peut donc diminuer l'effet protecteur associé. Concrètement, il est possible que la présence de phosphore augmente la surtension cathodique, ce qui entraîne la diminution du courant cathodique et donc ralentit la cinétique de corrosion initiale (cf. fig. 4-19).

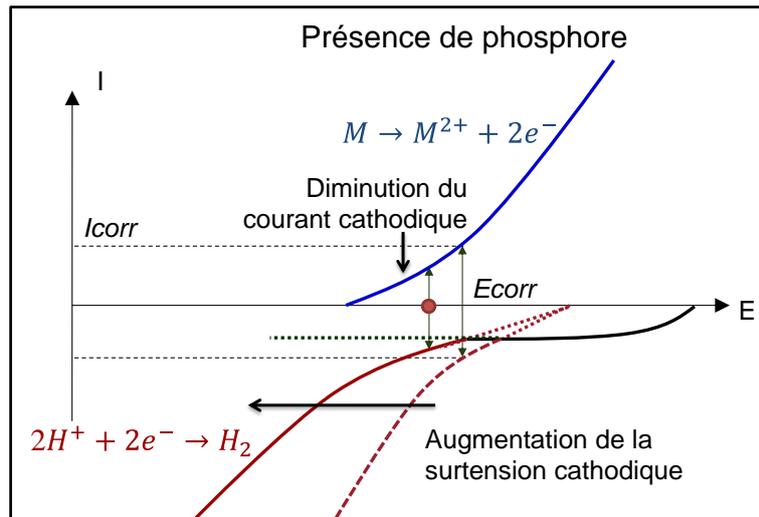


Figure 4-19 : Influence de la présence de phosphore sur la cinétique de corrosion

Contrairement au cuivre, ce sont les essais de perte de masse qui mettent en valeur l'influence de l'aluminium sur la vitesse de corrosion moyenne de l'acier (cf. fig. 4-3). En effet, dans le cas de ces essais, ce sont les nuances contenant de l'aluminium qui présentent les pertes de masse les plus faibles (cf. fig. 4-3 et tableau 4-2). Dans la littérature, plusieurs études mettent en évidence la capacité de l'aluminium à former un film passif à la surface d'aciers austénitiques Fe-Mn, même si cette capacité à passiver est moins importante que celle du chrome dans le cas des aciers austénitiques inoxydables classiques type 316 et dépend du milieu corrosif [Tsai & al 87, Zhang & Zhu 99]. Zhang et Zhu ont notamment étudié l'influence de l'aluminium sur les mécanismes de corrosion d'aciers austénitiques Fe-25Mn-0,15C (cf. fig. 4-2). Ils ont montré que le manganèse, avec sa faible électronégativité et sa faible capacité à la passivation, tend à diminuer E_{corr} et à augmenter I_{corr} . L'aluminium, grâce à sa forte capacité à la passivation, formerait un film de Al_2O_3 stable et permet d'augmenter E_{corr} et diminuer I_{corr} . Dans cette étude, ce phénomène de passivation est observé pour des teneurs en aluminium de l'ordre de 5% massique [Zhang & Zhu 99]. Dans notre cas, étant donné la faible teneur en aluminium (1,5% massique), il semble logique que les tests de polarisation n'aient pas mis en évidence de phénomène de passivation. En revanche, les résultats de tests de perte de masse montrent que l'aluminium a un effet sur la dissolution du métal et la croissance de la couche d'oxyde (cf. fig. 4-3 et tableau 4-2). Après 3 jours d'immersion, on voit que la nuance *AL sans P* se corrode autant que la nuance *REF*. A partir de 20 jours d'immersion, la vitesse de corrosion de la nuance *AL sans P* est plus faible que la nuance *REF*. Comme nous l'avons dit, la diminution de la vitesse de corrosion de la nuance contenant de l'aluminium à pH 7 en milieu aéré pourrait résulter d'un effet de passivation associé à l'enrichissement en aluminium de la couche d'oxyde, qui a été mis en évidence par les analyses *SDL* (cf. §4.3.1.1).

En effet, les analyses *SDL* réalisées montrent un enrichissement en aluminium dans la couche d'oxyde (cf. fig. 4-6c et 4-6d), toutefois moins important que celui en cuivre (cf. fig. 4-6b). Cet enrichissement en aluminium est localisé à l'extrême surface du film d'oxyde. Sous cet enrichissement en aluminium, à partir de l'interface oxyde/métal, on retrouve alors le même type de profil que la nuance de référence. On a déjà vu que l'aluminium a tendance à former une couche passive à la surface de certains aciers [Tsai & al 87, Zhang & Zhu 99]. La figure 4-20 montre que dans le cas de ces nuances avec aluminium, le niveau du signal d'oxygène est plus élevé en surface que dans les nuances de référence et avec cuivre. Cette augmentation du niveau d'oxygène dans la couche d'oxyde confirme la présence en surface d'un nouvel oxyde associé à l'aluminium. Dans ce cas, l'enrichissement en aluminium observé (cf. fig. 4-6c et 4-6d) correspond probablement à la présence d'un oxyde enrichi en aluminium en surface de la couche d'oxyde et jouant un rôle protecteur vis-à-vis de la corrosion du métal en milieu aqueux. Cela est donc bien en accord avec les résultats de perte de masse (cf. §4.2.1) montrant que les nuances à l'aluminium sont celles qui se corrodent le moins rapidement.

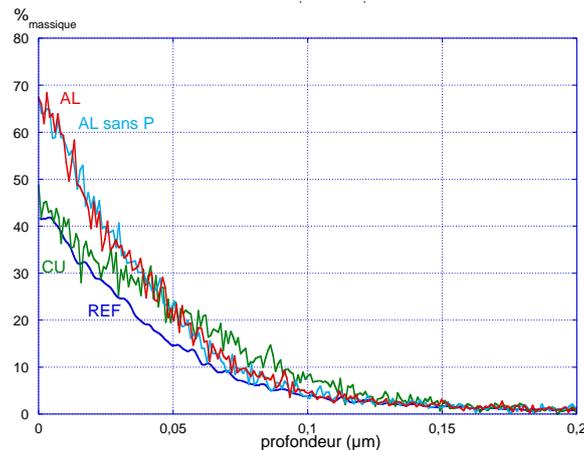


Figure 4-20 : Influence des éléments d'addition sur le profil de l'oxygène après 24 h d'immersion à 25°C dans une solution Na_2SO_4 5% à pH 4

Dans le cas des immersions à pH 4, on constate que le phosphore n'a aucune influence, ni sur les profils de concentration (cf. fig. 4-6c et 4-6d), ni sur l'épaisseur du film d'oxyde (cf. tableau 4-6). En revanche, à pH 1, le comportement des deux nuances à l'aluminium est différent (cf. fig. 4-7c et 4-7d). La couche d'oxyde formée à la surface de la nuance *AL sans P* est très fine. De plus, elle n'est pas enrichie en aluminium, comme elle l'était à pH 4. La nuance *AL* présente une cinétique d'oxydation complètement différente à pH 1 : la couche d'oxyde est très épaisse et fortement enrichie en aluminium. De plus, les analyses *ICP* (cf. tableau 4-10) montrent que les phénomènes de dissolution, y compris de l'aluminium, sont nettement moins importants dans la nuance *AL sans P*. Il semble donc qu'en milieu très acide, la présence de phosphore accélère très fortement la

cinétique d'oxydation et de dissolution de la nuance *AL*. Cela semble confirmer le fait que la présence de phosphore inhibe l'effet passivant de l'aluminium. Ce phénomène est amplifié à pH 1. La figure 4-21 montre qu'à pH 1, comme dans le cas des immersions à pH 4 (cf. fig. 4-20), le niveau d'oxygène dans les couches d'oxyde des nuances *AL* et *AL sans P* est nettement plus élevé que dans les nuances *REF* et *CU*. Cela confirme la présence d'un nouvel oxyde associé à l'aluminium dans la couche d'oxyde.

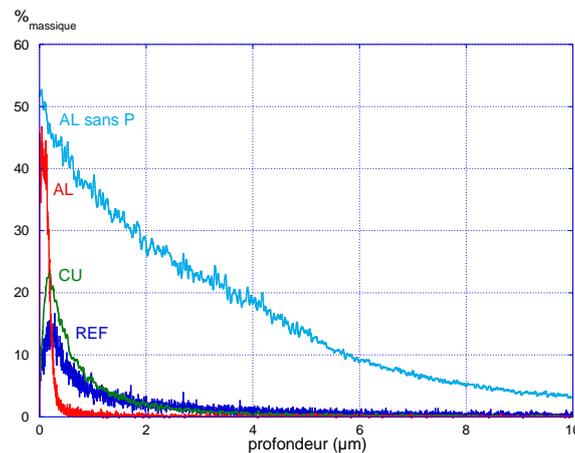


Figure 4-21 : Influence des éléments d'addition sur le profil de l'oxygène après 24 h d'immersion à 25°C dans une solution Na_2SO_4 5% à pH1

On a vu au paragraphe 4.3.2.2 que les analyses *SIMS* ont montré que l'absorption d'hydrogène associée à la corrosion des nuances avec aluminium était fortement dépendante de la présence de phosphore. En effet, cette quantité de deutérium absorbée semble être dépendante en premier lieu de la cinétique de corrosion (cf. fig. 4-17) qui peut elle-même dépendre d'un effet barrière associé à la présence d'aluminium dans l'alliage. En fait, l'aluminium semble avoir un effet barrière sur la corrosion du fait de la formation d'un film protecteur enrichi en aluminium. Dans le cas de la nuance *AL sans P*, ce film protecteur formé en surface de l'oxyde (cf. §4.3.1.1) permet de ralentir la cinétique des réactions anodiques et donc de limiter la corrosion et la quantité d'hydrogène absorbée (cf. §4.2.1). Cependant, comme nous l'avons déjà dit, l'effet bénéfique de l'aluminium semble disparaître en présence de phosphore. Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de phosphore peut ralentir l'oxydation importante due à la présence d'aluminium en début de corrosion et peut donc diminuer l'effet protecteur associé. Etant donné que le mécanisme présenté sur la figure 4-19 tend à inhiber la recombinaison de l'hydrogène, la présence de phosphore favorise alors une absorption d'hydrogène plus importante dans le matériau.

En définitif, la présence d'aluminium, de par sa capacité à former une couche d'oxyde protectrice vis-à-vis de la corrosion, permet de ralentir la cinétique de corrosion des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Etant donné que cela diminue la vitesse de réaction cathodique, la quantité d'hydrogène

absorbée associée à la corrosion est donc moindre. Le phosphore, quant à lui, semble diminuer l'effet protecteur de l'aluminium à long terme et favoriser l'absorption d'hydrogène.

4.5. Conclusion

L'étude des phénomènes de corrosion en milieu aqueux des aciers austénitiques Fe-Mn-C nous a permis de mettre en lumière l'influence des éléments d'addition sur différents aspects. En effet, les tests électrochimiques couplés à des techniques de caractérisation de surface (*SDL*, *XPS*, *SIMS*) ont mis en évidence des propriétés particulièrement intéressantes de ces éléments d'addition vis-à-vis de la corrosion en vue d'améliorer la résistance à la corrosion sous contrainte des aciers austénitiques Fe-Mn-C.

Tout d'abord, il est important de noter que, même si en milieu aéré faiblement acide, l'oxygène dissous pilote la cinétique de corrosion, les essais en milieu deutéré démontrent qu'il y a absorption d'hydrogène dans le matériau au cours de la corrosion.

Les tests de perte de masse et d'immersion au potentiel libre ont montré que le cuivre n'a pas d'effet sur la cinétique de corrosion par dissolution de ces alliages en milieu neutre ou faiblement acide non désaéré. En revanche, les tests de voltampérométrie ont mis en évidence qu'il diminuait la vitesse de corrosion initiale en particulier en milieu très acide. La caractérisation par *SDL* et *XPS* de la couche d'oxyde formée au potentiel libre a alors montré que celle-ci était enrichie en cuivre métallique. En fait, de par son caractère noble, le cuivre reste sous forme métallique au cours de la corrosion en milieu aqueux non désaéré. Cela induit un phénomène de « pile électrochimique » qui entraîne une dissolution préférentielle des éléments fer et manganèse. Malgré tout, grâce aux analyses *SIMS* de ces couches d'oxyde formées en milieu aqueux non désaéré, nous avons finalement constaté que cet enrichissement en cuivre métallique en surface de la couche d'oxyde entraîne une diminution de la quantité d'hydrogène absorbée dans le matériau bien qu'elle ne modifie pas la cinétique globale de corrosion. Dans ces conditions, le cuivre, présent dans l'oxyde et également à la surface, semble empêcher la dissociation de l'hydrogène en favorisant leur recombinaison sous forme H_2 et leur adsorption à la surface et entraîne a fortiori une quantité d'hydrogène absorbée plus faible.

L'aluminium, quant à lui, a un comportement et un rôle très différents. En effet, l'enrichissement en aluminium de la couche d'oxyde mis en évidence par les analyses *SDL* entraîne une diminution de la vitesse de corrosion. Les analyses *SIMS* montrent alors une influence de la présence d'aluminium dans la couche d'oxyde sur la quantité d'hydrogène absorbée au cours du processus de corrosion en milieu aqueux non désaéré. On assimile alors le rôle de l'aluminium à un effet barrière de corrosion

qui, par la formation d'un film protecteur, va limiter la cinétique des réactions anodique et cathodique.

Enfin, le phosphore joue un rôle particulier sur les mécanismes de corrosion des nuances avec aluminium. Sa présence dégrade les propriétés bénéfiques de la couche d'oxyde dues à la présence d'aluminium. En présence de phosphore, l'absorption d'hydrogène associée à la corrosion est également plus importante. Une étude approfondie du rôle du phosphore vis-à-vis de la corrosion d'autres nuances de ces alliages serait particulièrement pertinente.

Le prochain chapitre, consacré à la problématique de fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C, va nous permettre de mettre en évidence d'autres aspects de l'influence de ces éléments d'addition sur le comportement de ce matériau.

**5. FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE DES ACIERS
AUSTENITIQUES FE-MN-C**

Dans le second chapitre de ce manuscrit, nous avons étudié le comportement de l'hydrogène dans la matrice métallique des alliages austénitiques Fe-Mn-C et nous avons notamment caractérisé les mécanismes de diffusion de l'hydrogène qui contrôlent la cinétique d'absorption et de migration de l'hydrogène dans ces alliages. L'hydrogène est l'acteur principal des phénomènes de FPH qui entraînent l'endommagement et la fissuration prématurée de la majorité des matériaux métalliques. En effet, ce mode de dégradation fait partie des causes les plus importantes de rupture de pièces dans l'industrie et, bien que ce phénomène soit étudié depuis de nombreuses décennies, il reste un problème d'actualité particulièrement néfaste. La première partie de ce chapitre présente une synthèse bibliographique des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et les mécanismes de fissuration des aciers. Par la suite, l'objectif principal de ce chapitre est de caractériser la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C dans différentes conditions et de comprendre l'éventuel effet des éléments d'addition sur celle-ci.

5.1. Introduction : effet de l'hydrogène sur la rupture

5.1.1. Différents types de fissuration induite par l'hydrogène

Les situations pouvant conduire à des phénomènes de FPH des aciers sont nombreuses et diverses (introduction d'hydrogène à l'élaboration, utilisation en présence d'hydrogène, hydrogène produit lors de traitements de surface,...). On distingue alors deux types principaux de fragilisation [Brass & al 00-1].

- La fragilisation par l'hydrogène interne : Dans ce cas, l'hydrogène peut préexister en quantité suffisamment importante dans le matériau au moment de l'endommagement, on parlera alors de source d'hydrogène interne.
- La fragilisation par l'hydrogène externe : L'hydrogène est alors apporté par une source externe et on fera la distinction entre une forte et une faible activité en hydrogène.

Il est également important de prendre en compte la nature des contraintes mécaniques à l'origine de ces phénomènes de fragilisation. Elles peuvent être internes ou appliquées.

5.1.1.1. Fragilisation par l'hydrogène interne

Dans ce cas, on considère les situations pour lesquelles l'hydrogène a été introduit dans le matériau préalablement à l'endommagement, soit au cours de l'élaboration, soit lors d'étapes de transformation ou de mise en œuvre (traitement thermique, soudage,...), soit en service.

Dans ces conditions, le faciès de rupture résultant de la FPH interne peut présenter différents défauts caractéristiques [Brass & al 00-1].

- Les « flocons » désignent des défauts apparaissant sous forme de cupules brillantes et correspondant à des zones où il y a eu recombinaison d'hydrogène sous forme moléculaire.
- L'œil de poisson, ou *fisheye* (cf. fig. 5-1), présente un faciès intragranulaire caractéristique, rayonnant à partir d'un site d'initiation. Ce faciès est la conséquence d'un enrichissement en hydrogène au niveau des inclusions, mais peut également se retrouver au niveau des surfaces de rupture de pièces fragilisées par l'hydrogène externe.
- Les fissures de ségrégation se manifestent le plus souvent dans les pièces épaisses et résultent de l'enrichissement en hydrogène dans les zones ségréguées du matériau.



Figure 5-1 : *Fisheyes* sur la surface de rupture d'une éprouvette de traction [Woodtli & Kieselbach 00]

Il existe de nombreux modes de FPH interne, associés à l'amorçage et la propagation de fissure sur des défauts microstructuraux préexistants. Le plus répandu est certainement la rupture différée, en particulier dans les aciers à Très Haute Résistance [Mohrbacher 08, Zinbi & Bouchou 10, Blumenau & al 11, Guo & al 11, Kim & al 11-2, Chin & al 11]. Ce phénomène est observé lorsque de l'hydrogène (introduit au cours de l'élaboration, de traitements thermiques, d'un dépôt électrolytique,...) en quantité suffisamment importante est présent dans l'acier. Il se manifeste par une rupture fragile d'un matériau normalement ductile, pour des contraintes appliquées en général inférieures à la limite d'élasticité apparente du matériau, après un temps d'incubation. Le *disbonding* est une forme particulière de fissuration à l'interface entre deux phases dans lesquelles la solubilité de l'hydrogène est très différente.

5.1.1.2. Fragilisation par l'hydrogène externe

Ici, on considère les cas où le matériau est exposé à un environnement susceptible d'introduire de faibles ou d'importantes quantités d'hydrogène dans l'acier. Il s'agit alors en général de milieux aqueux pour lesquels l'activité en hydrogène est issue de la réaction cathodique de décharge d'hydrogène. En fonction du milieu et du matériau, différents types d'endommagement par l'hydrogène externe peuvent être mis en évidence [Brass & al 00-1] :

- la fissuration induite par l'hydrogène, le cloquage (cf. fig. 5-2) ou la fissuration en escalier, sont particulièrement présents dans les environnements humides contenant de l' H_2S ;
- la rupture différée (décrite précédemment) peut également être due à l'absorption de quantités importantes d'hydrogène suivant les conditions d'utilisation de la pièce ;
- la fragilisation par l'hydrogène gazeux se traduit par une dégradation des caractéristiques mécaniques du matériau et, en particulier, de la ductilité ;
- la corrosion sous contrainte, que nous avons déjà présentée au chapitre 1, concerne de nombreux couples matériau/environnement. Les caractéristiques des ruptures associées sont alors typiques des phénomènes de FPH.

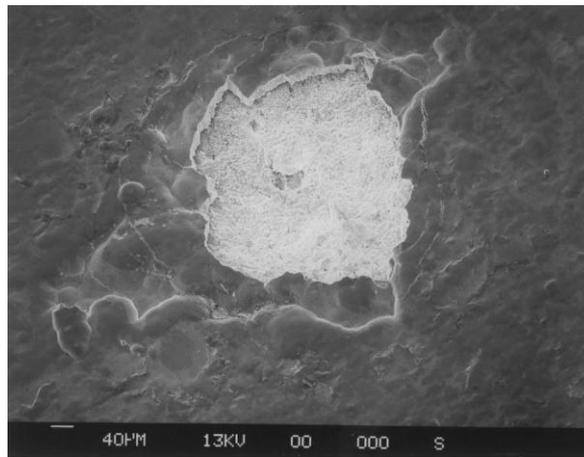


Figure 5-2 : Cloquage à la surface d'un acier galvanisé [Woodtli & Kieselbach 00]

5.1.2. Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers austénitiques

La première étude de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des matériaux métalliques a été réalisée par Dick qui a mis en évidence une diminution de la ductilité du fer après chargement cathodique [Dick 1856]. Au cours de ces dernières décennies, de nombreuses études ont mis en évidence l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers, à savoir la ductilité et la striction, la limite d'élasticité, la contrainte à rupture ainsi que la ténacité et la tenue en fatigue. La sévérité des dommages induits au matériau dépend de la concentration en hydrogène et peut prendre différentes formes. La conséquence néfaste la plus souvent observée est la perte de ductilité [Gavriljuk 03, Cwiek 05, Hardie & al 06, Siquara & al 07, Ronevich & al 08].

Les synthèses bibliographiques de Girardin [Girardin 04] et de Moro [Moro 09] résument les principaux effets de l'hydrogène dans différents types de matériaux, tels que le nickel, le fer pur, les aciers ferritiques ou austénitiques. Ici, nous présenterons essentiellement les cas de différents types d'aciers austénitiques.

Dans leur étude, Ronevich et al ont comparé l'influence d'un préchargement en hydrogène sur la perte de ductilité de quatre nuances, dont un acier austénitique *TWIP*. Ces tests de traction ont mis en évidence que l'acier martensitique, dont la rupture se produit avant la limite d'élasticité, était le plus sensible à l'hydrogène (cf. fig. 5-3b), alors que l'acier austénitique *TWIP* présente la perte de ductilité la plus faible (cf. fig. 5-3a) [Ronevich & al 08]. Cependant les caractéristiques mécaniques de l'acier martensitique étant plus élevées que celles de l'acier austénitique *TWIP*, on remarque que même si l'allongement est clairement différent, la rupture des deux types d'alliages préchargés en hydrogène est observée pour le même niveau de contrainte (~1000 MPa). Koyama et al ont étudié la résistance à la fragilisation par l'hydrogène d'aciers austénitiques Fe-Mn-C *TWIP* en réalisant dans leur étude des tests de traction avec chargement in situ en hydrogène (cf. fig. 5-4). Ils mettent alors en évidence une perte nette de ductilité et également une diminution de la contrainte à rupture [Koyama & al 12]. Mittal et al ont réalisé des tests de traction en déformation plane et axisymétrique sur des aciers austénitiques Fe-Mn-Al afin de montrer l'influence négative d'un préchargement en hydrogène des éprouvettes sur leur allongement. De plus, ils ont mis en évidence que la transition de mode de rupture entre le bord et le centre de l'éprouvette de traction préchargée en hydrogène est fonction de l'intensité de contrainte et de la concentration d'hydrogène dans la matrice [Mittal & al 94]. San Marchi et al ont mis en évidence, dans le cas d'aciers austénitiques inoxydables type 316, l'influence d'un préchargement en hydrogène sur la perte d'allongement [San Marchi & al 08]. Chêne a également montré sur des aciers austénitiques inoxydables type 304 et 316 qu'un préchargement en hydrogène par chargement cathodique en bain de sels fondus entraîne une perte de ductilité de l'éprouvette [Chêne 82].

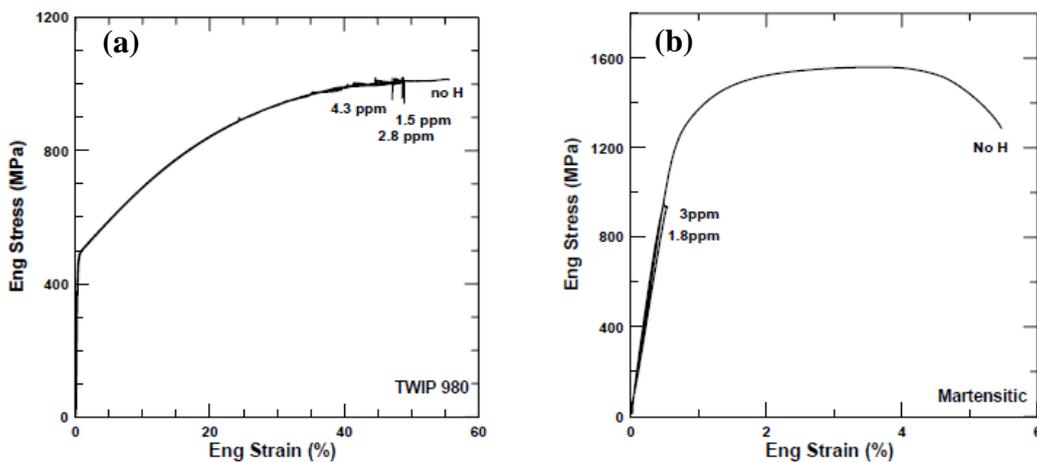


Figure 5-3 : Courbes contrainte-déformation des éprouvettes non chargées et préchargées en hydrogène des aciers (a) *TWIP* 980 et (b) M220 [Ronevich & al 08]

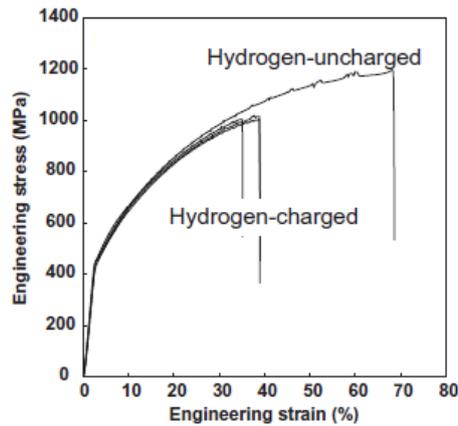


Figure 5-4 : Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes d'acier austénitique Fe-Mn-C TWIP non chargées et chargées in situ [Koyama & al 12]

Au chapitre 3, nous avons vu que la diffusion de l'hydrogène dans les alliages CFC, tels que les aciers austénitiques Fe-Mn-C, était très faible à température ambiante. Cela explique la faible sensibilité à la FPH des alliages CFC préhydrogénés à température ambiante. Cependant, étant donné que l'absorption et la diffusion de l'hydrogène augmente avec la température, la sensibilité à la FPH de ces alliages augmente également avec celle-ci. C'est notamment le cas lors d'un préchargement en hydrogène en bain de sels fondus à 150°C [Chêne 82].

D'autre part, l'hydrogène peut également avoir une influence sur la limite d'élasticité des aciers austénitiques. Dans l'étude de Gravičljuk et al [Gravičljuk & al 03] sur des aciers austénitiques inoxydables, la présence d'hydrogène entraîne une augmentation de la limite d'élasticité associée à une diminution de l'allongement (cf. fig. 5-5). Les auteurs concluent que la présence d'hydrogène bloque le glissement des dislocations. Le chargement cathodique étant très sévère dans ces conditions (chargement de 72 h dans Na₂SO₄ 1 M + 125 mg/l NaAsO₂ à 50 mA/cm²), il induit une forte densité de dislocations et la formation de martensite ϵ dans l'alliage. Ulmer et Altstetter ont également observé une augmentation de la limite d'élasticité d'un acier austénitique stable AISI 430 à des températures comprises entre 77 et 295 K due au chargement en hydrogène très sévère en présence de poison qui entraîne une forte distorsion du réseau et induit une augmentation de l'écroutissage [Ulmer & Altstetter 91]. L'étude de San Marchi et al sur l'acier austénitique type 316 met en évidence l'augmentation de la limite élastique due à un préchargement sévère en hydrogène gazeux (138 MPa de pression d'hydrogène à 573 K pendant 10 jours) des éprouvettes de traction [San Marchi & al 08]. Cependant, l'étude d'Asano et Otsuka met en relief qu'il n'y a pas d'effet de l'hydrogène sur la limite d'élasticité au cours d'un essai de traction avec polarisation in situ (H₂SO₄ 1 N avec ajout d'une faible quantité de As₂O₃, 1 mA/cm²) dans le cas de matériaux CFC, tels que l'aluminium, le cuivre, le nickel et un acier austénitique Cr-Ni [Asano & Otsuka 76]. L'étude de

Chêne confirme cela en montrant qu'un préchargement en hydrogène en bain de sels fondus n'a pas d'influence sur la limite d'élasticité d'un acier type 304L [Chêne 82]. En fait, l'effet de l'hydrogène sur la limite d'élasticité des aciers austénitiques va fortement dépendre des conditions expérimentales de chargement. On constate que des chargements très sévères en hydrogène entraînent une augmentation de la limite d'élasticité, car ils induisent notamment une distorsion du réseau et un écrouissage préalable du matériau.

L'hydrogène a également une influence sur la contrainte à rupture des aciers austénitiques. En effet, comme on peut le voir sur les figures 5-4 et 5-5, la perte de ductilité s'accompagne d'une diminution de la contrainte à rupture [Graviljuk & al 03, Koyama & al 12]. Chêne a également mis cet aspect en évidence dans son étude sur l'acier austénitique inoxydable type 304L [Chêne 82].

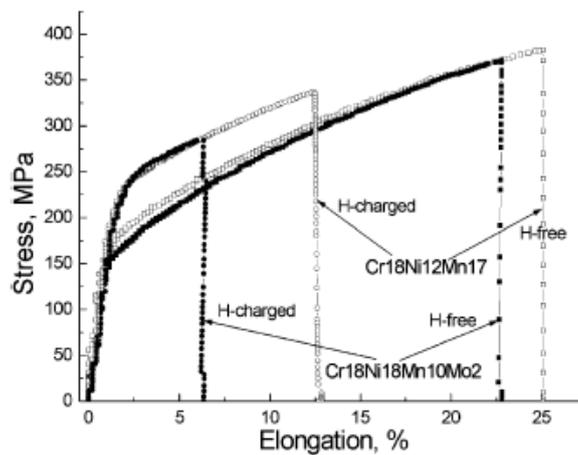


Figure 5-5 : Courbes contrainte-déformation obtenues par tests de traction sur les aciers Cr18-Ni12-Mn17 et Cr18-Ni18-Mn10-Mo2 chargés et non chargés en hydrogène [Graviljuk & al 03]

Brass et Chêne ont étudié dans le cas d'un acier austénitique inoxydable type 316L l'influence des conditions de chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques. Ils ont alors réalisé des essais de traction sur des éprouvettes préchargées en hydrogène et des essais de traction avec chargement in situ en hydrogène. Comme on l'a déjà vu précédemment, le préchargement en hydrogène dans des conditions sévères, en particulier dans le cas de nuances à petit grain, entraîne une légère augmentation de la limite d'élasticité et une diminution de la ductilité. Il induit également une diminution de la consolidation [Brass & Chêne 06]. Ces résultats sont en accord avec ceux de Girardin [Girardin 04]. L'augmentation de la limite d'élasticité est alors attribuée aux interactions des dislocations avec les atomes d'hydrogène en solution solide qui augmentent les forces de friction appliquées aux dislocations mobiles. D'autre part, les essais de traction avec chargement in situ en hydrogène mettent en évidence une diminution de la limite d'élasticité et de la contrainte d'écoulement. Dans le cas d'alliages de nickel, qui ont également une structure CFC, il a également été constaté que l'hydrogène mobile en solution interstitielle affecte de façon importante

le glissement dévié, et entraîne une augmentation de la contrainte d'écoulement [Delafosse 09]. Dans le cas de l'étude de Brass et Chêne, étant donné la valeur élevée de la pression d'hydrogène équivalente associée aux conditions de chargement (NaOH 0,1 M à 95°C, 100 mA/cm²), cet effet important de l'hydrogène peut être lié à un rôle prédominant des effets de surface. D'autre part, dans ces conditions, l'hydrogène a un effet limité sur la ductilité [Brass & Chêne 06]. De plus, dans le cas des aciers austénitiques inoxydables, et également pour certains aciers TWIP, la formation de phases martensitiques ϵ et α' induite par la déformation a une influence majeure sur la sensibilité à la FPH.

Les résultats de la littérature montrent que l'hydrogène entraîne une perte de ductilité ainsi qu'une diminution de la résistance à la rupture des aciers austénitiques qui va dépendre de la composition chimique de ceux-ci et également des conditions expérimentales. Cependant, concernant l'influence de l'hydrogène sur la limite d'élasticité, il est important de bien identifier les conditions expérimentales, car elles peuvent avoir une forte influence sur la distorsion du réseau métallique et la microstructure. En effet, il apparaît qu'un préchargement favorise une augmentation de la limite d'élasticité alors qu'elle diminue lors d'un chargement in situ. Outre le fait de modifier les propriétés mécaniques des aciers, l'hydrogène induit différents types d'endommagements entraînant la rupture du matériau. C'est l'objet du prochain paragraphe.

5.1.3. Influence de l'hydrogène sur la rupture des aciers : les mécanismes de FPH

L'absorption d'hydrogène dans les matériaux métalliques conduit à diverses formes d'endommagement associées à trois grandes familles de mécanismes :

- transformations de phases,
- processus de décohésion,
- interactions hydrogène-déformation.

Cette partie présente les cinq mécanismes de FPH les plus couramment cités actuellement.

5.1.3.1. Fragilisation induite par la précipitation d'hydrures (HIE)

L'hydrogène peut former des hydrures à caractère fragile avec de nombreux métaux : Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mg... Dans ce cas, la précipitation de ces hydrures associée à une sursaturation locale en hydrogène dans des conditions température/pression données et assistée par un champ de contrainte peut induire une forte fragilité de certains matériaux. La croissance de la fissure est alors la

conséquence de la rupture des hydrures formés dans la zone plastique en front de celle-ci [Birnbaum 84].

5.1.3.2. Décohésion induite par l'hydrogène (HID)

Ce modèle, également appelé *HID* (*Hydrogen Induced Decohesion*) est basé sur l'hypothèse qu'une forte concentration d'hydrogène affaiblit les liaisons métal-métal par modification de l'environnement électronique des atomes [Troiano 60]. La figure 5-6a met en évidence l'influence de l'hydrogène sur la perte d'énergie de cohésion du matériau qui entraîne la rupture prématurée du matériau par clivage [Itsumi & Ellis 96, Stroe 06]. La figure 5-6b schématise l'effet de ce mécanisme de décohésion sur cette rupture de l'interface.

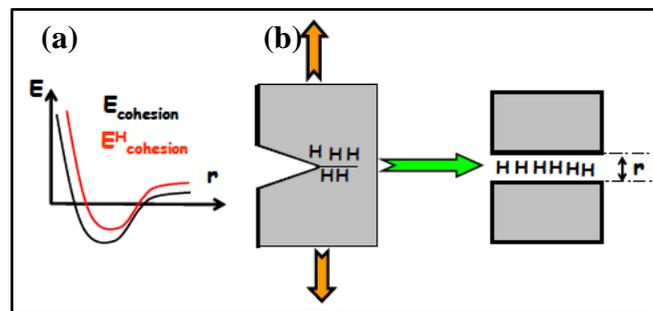


Figure 5-6 : Schématisation du mécanisme de décohésion induite par l'hydrogène. $E_{\text{cohésion}}$ et $E^{\text{H}}_{\text{cohésion}}$ correspondent aux énergies de cohésion du matériau en absence et en présence d'hydrogène, r est la distance interatomique [Moro 09]

5.1.3.3. Augmentation de la plasticité locale induite par l'hydrogène (HELP)

Ce modèle est basé sur l'hypothèse émise par Beachem qui a suggéré qu'en présence d'hydrogène, l'émission et la propagation des dislocations avaient lieu pour des contraintes relativement faibles. Cela entraîne alors une localisation de plasticité en avant de la fissure et une diminution de la ductilité macroscopique du matériau [Beachem 72]. Plus récemment, Birnbaum et Sofronis ont fait évoluer cette hypothèse dans le cadre de ce modèle connu sous le nom *HELP* (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*) [Birnbaum & Sofronis 94]. De nombreuses études expérimentales et notamment des observations en microscopie électronique en transmission ont contribué à sa compréhension [Rozenak & al 90, Ferreira & al 98].

Des observations in situ de la déformation d'alliages CFC montrent que la présence d'hydrogène en solution solide augmente la mobilité des dislocations et crée une région fortement déformée localement. La figure 5-7 met notamment en évidence l'effet de l'hydrogène sur l'arrangement des dislocations mobiles dans un acier inoxydable 310S. En présence d'hydrogène, l'empilement des dislocations contre un joint de grain devient plus dense [Ferreira & al 98].

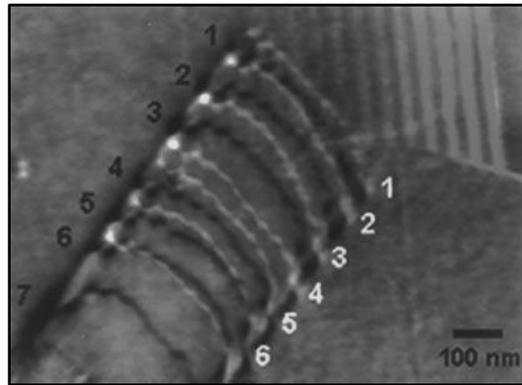


Figure 5-7 : Superposition d'une image d'empilement de dislocations contre un joint de grain (en noir) et d'une image prise du même empilement après introduction de 95 Torr d'hydrogène gaz dans l'environnement (en blanc) [Ferreira & al 98]

Le mécanisme *HELP* réside en un adoucissement local du matériau, induit par l'hydrogène, qui favorise une diminution des interactions répulsives entre dislocations et entre les dislocations et d'autres obstacles (précipités, joints de grain,...), ce qui conduit à une augmentation de la densité de dislocations dans les empilements (cf. fig. 5-7). La pénétration de l'hydrogène en pointe de fissure tend donc à favoriser la localisation de la déformation. Les interactions hydrogène-dislocations se traduisent ainsi par l'extrême localisation du glissement en pointe de fissure [Girardin 04]. De plus, la présence d'hydrogène qui diminue l'énergie de défaut d'empilement favorise le glissement planaire en limitant le glissement dévié [Ferreira & al 96].

La combinaison de ces deux effets aboutit à la formation d'empilements denses de dislocations qui entraînent une rupture localisée du matériau en pointe d'empilement, où se développe un fort champ de contrainte. Ce mécanisme est schématisé sur les figures 5-8a et 5-8b [Moro 09].

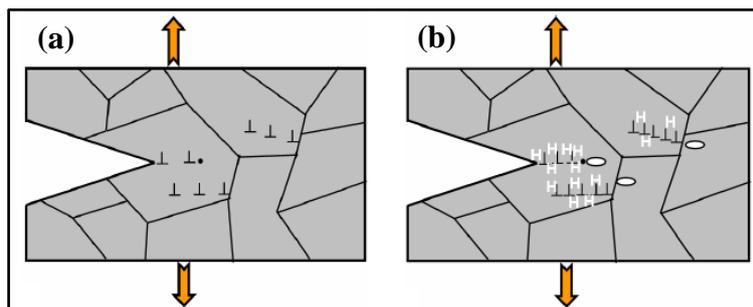


Figure 5-8 : Schématisation du mécanisme *HELP* : déformation (a) sans et (b) avec hydrogène [Moro 09]

5.1.3.4. Emission de dislocations induite par l'adsorption d'hydrogène (*AIDE*)

Ce mécanisme a été proposé par Lynch et développé suite à l'observation de similitudes entre le faciès de rupture de matériaux fragilisés par l'hydrogène et par les métaux liquides [Lynch 07]. Il est basé sur l'hypothèse proposant que l'hydrogène adsorbé ou situé dans les sites interstitiels des quelques premières couches atomiques diminue localement l'énergie de cohésion du métal et facilite la nucléation et l'émission de dislocations depuis la surface. En fait, ce mécanisme, connu

sous le nom *AIDE* (*Adsorption Induced Dislocation Emission*), reprend les principes fondamentaux des deux précédents modèles, *HID* et *HELP*. Il suppose alors en plus que les phénomènes de décohésion et de localisation de la plasticité interviennent près de la surface, à savoir en fond de fissure et non dans le volume du matériau. Les figures 5-9a et 5-9b montrent la différence entre une rupture ductile classique et une rupture selon le modèle *AIDE* [Moro 09].

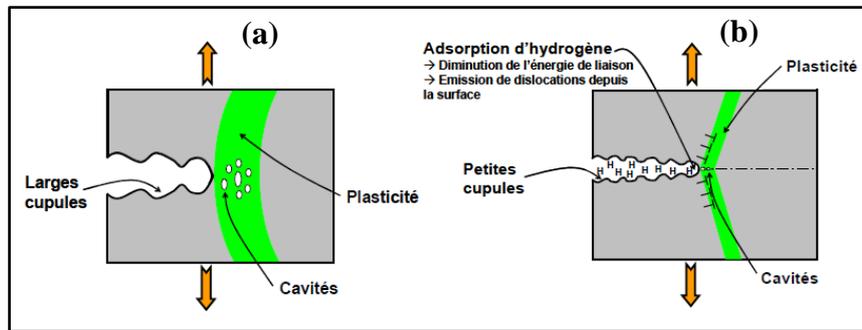


Figure 5-9 : Schématisation du mécanisme *AIDE* : (a) rupture par déformation plastique et (b) rupture assistée par l'hydrogène selon le modèle *AIDE* [Moro 09]

5.1.3.5. Création de lacunes induite par l'hydrogène (*HESIV*)

Ce modèle récemment développé par Nagumo présente l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène dans le matériau assiste la création de lacunes lors de la déformation plastique [Nagumo 04]. Ce mécanisme explique alors la FPH par une surconcentration de lacunes. La rupture n'est alors pas directement liée à la présence d'hydrogène, qui est seulement le promoteur de la FPH [Moro 09].

Les cinq mécanismes présentés ici reposent chacun sur une hypothèse différente.

- *HIE* : précipitation d'hydrides fragilisant.
- *HID* : diminution de l'énergie de cohésion.
- *HELP* : localisation de la plasticité.
- *AIDE* : perturbation par l'hydrogène adsorbé de l'organisation des atomes de la surface (*HID* + *HELP*).
- *HESIV* : création de lacunes induites par la plasticité.

Il est important de noter que la complexité des phénomènes de rupture observés dans la réalité est souvent due à l'association de plusieurs de ces mécanismes et non pas à un seul d'entre eux, et qu'elle dépend beaucoup de la localisation de l'hydrogène à la surface ou dans le volume du matériau.

5.1.4. Transport de l'hydrogène par les dislocations

De la même manière que les joints de grain (cf. chapitre 3), les dislocations peuvent interagir avec l'hydrogène en tant que courts-circuits de diffusion et augmenter la teneur en hydrogène dans le matériau [Harrison 60, Philibert 85]. D'autre part, étant donné que les dislocations peuvent être des pièges pour l'hydrogène, il a été démontré que le mouvement des dislocations mobiles au cours de la déformation peut assister le mécanisme de transport de l'hydrogène dans le matériau [Bastien & Azou 51, West & Louthan 79, Chêne & Brass 99].

L'étude de Bastien et Azou a notamment mis en évidence l'augmentation de la désorption d'hydrogène au cours de la déformation d'une éprouvette [Bastien & Azou 51]. Plus récemment, Chêne et Brass ont utilisé la technique du traçage isotopique de l'hydrogène par le tritium afin de quantifier le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles dans un alliage de nickel monocristallin. La figure 5-10 caractérise l'évolution de la désorption de tritium au cours d'un essai de traction d'un échantillon préchargé en tritium. Cette figure montre qu'au cours de la déformation élastique, la contrainte ne joue pas un rôle significatif sur la désorption de tritium. Lorsqu'on arrive dans le domaine plastique, la désorption de tritium augmente fortement. Une grande partie de l'hydrogène (tritium) est transporté par les dislocations sous la forme d'atmosphères de Cottrell [Hashimoto & Latanision 88, Chêne & Brass 99].

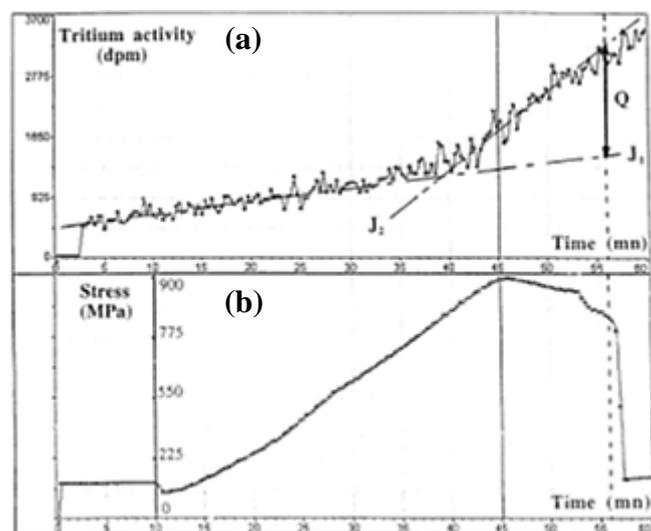


Figure 5-10 : Corrélation entre (a) la désorption de tritium et (b) la courbe de traction en fonction du temps au cours d'un essai de traction d'un échantillon tritié d'alliage de nickel monocristallin à $v = 1,5 \cdot 10^{-4}$ mm/s, 20°C

[Chêne & Brass 99]

Les dislocations peuvent augmenter la mobilité de l'hydrogène dans les matériaux et particulièrement dans les structure CFC où la diffusion volumique est très faible à température ambiante (cf. §1.3). Brass et Chêne ont mis en évidence que la perte de ductilité due à l'hydrogène d'un acier austénitique inoxydable type 304L diminue lorsque la vitesse de déformation augmente. Ce résultat montre qu'une quantité minimale d'hydrogène doit migrer dans les régions critiques

pour que la fragilisation apparaisse [Brass & Chêne 98]. A vitesse de déformation élevée, le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles est moins important, car la vitesse de déplacement des dislocations est trop élevée pour continuer à traîner le nuage d'atomes d'hydrogène. Selon Tien & al, les dislocations en mouvement ne doivent pas excéder une vitesse critique v_c fonction de l'énergie de piégeage, du coefficient de diffusion réticulaire de l'hydrogène et de la température [Tien & al 76]. Cette vitesse critique de déplacement des dislocations correspond à la vitesse au-delà de laquelle il y aurait décrochage de l'hydrogène de l'atmosphère de Cottrell. Il est possible de déduire de cette vitesse critique une vitesse de déformation critique fonction de la densité de dislocations mobiles. Pour exemple, cette vitesse de déformation critique est égale à 10^3 s^{-1} pour un alliage base fer et à $0,1 \text{ s}^{-1}$ pour un alliage base nickel [Moro 09].

Dans le cas des aciers austénitiques Fe-Mn-C de l'étude, le transport d'hydrogène, sous forme d'atmosphères de Cottrell, par les dislocations peut conduire à des surconcentrations locales d'hydrogène dans le matériau notamment au niveau des joints de grain, dont la densité est très importante (cf. tableau 1-4). Ce mécanisme peut alors favoriser la fissuration due à l'hydrogène de ces matériaux.

5.1.5. Facteurs influençant la fissuration due à l'hydrogène dans les aciers austénitiques

On a vu dans la partie précédente que l'hydrogène a une influence considérable sur les mécanismes de rupture des aciers. De plus, différents facteurs augmentent la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques.

Les études de McCoy sur différents aciers Fe-Mn-C ont établi que, comme pour les aciers austénitiques type 304 et 316 [Chêne 82], la sévérité de la fragilisation par l'hydrogène dépendait de la stabilité à la déformation de l'austénite [McCoy 73].

Sudarshan et al ont observé dans le cas d'aciers Fe-Mn-Al préchargés en hydrogène, une augmentation de la température de transition ductile/fragile. Cela implique un amorçage plus facile des fissures en présence d'hydrogène [Sudarshan & al 88].

En général, la fragilité dans les aciers austénitiques est imputée aux phénomènes de déformation induisant la création de phases telles que la martensite (cf. §1.3.2). Dans le cas des aciers austénitiques inoxydables type 304, la forte sensibilité à la FPH et à la rupture intergranulaire est essentiellement due à la transformation martensitique aux joints de grain durant la précipitation de carbures et/ou durant la déformation plastique [Chêne 82]. Cette phase CC plus perméable à

l'hydrogène peut notamment accroître la diffusivité de l'hydrogène dans la matrice austénitique [Mittal & al 94, Brass & Chêne 98]. De plus, il a été démontré expérimentalement que le plan d'accrolement de la phase martensitique ε dans l'acier austénitique est également le plan de la rupture causée par l'hydrogène [Graviljuk & al 03]. Cependant, les aciers austénitiques Fe-Mn-C utilisés dans le cadre de notre étude ne sont pas sensibles aux transformations de phase [Allain 04, Scott & al 06]. D'autre part, la précipitation de carbures peut avoir un effet bénéfique sur la résistance à la FPH des aciers austénitiques. Conformément aux théories de piégeage de l'hydrogène, une distribution homogène des précipités dans la matrice CFC réduira la sensibilité à la FPH. Dans le cas des pièges de faible énergie, le rôle principal de ces derniers sera de limiter le mouvement des dislocations et donc de réduire le transport de l'hydrogène et a fortiori les enrichissements locaux dans les zones à risque comme les joints de grain [Chêne 82].

Dans ces conditions, Mittal et al suggèrent que la fragilité à l'hydrogène peut être expliquée par le transport d'hydrogène par les dislocations mobiles (cf. §5.1.4) sur des sites sensibles comme les inclusions et les joints de grain. D'autre part, dans le cas de ces aciers austénitiques Fe-Mn-Al, l'influence de l'hydrogène sur la rupture est associée au glissement planaire des dislocations favorisant une accumulation d'hydrogène au niveau des sites de piégeage et à un fort maclage qui offre des sites plus favorables, comme les intersections joints de grain/macles, à l'accumulation de l'hydrogène [Mittal & al 94].

Comme nous l'avons vu au paragraphe 5.1.4, la vitesse de déformation imposée est également un facteur important agissant sur la susceptibilité des aciers austénitiques à l'hydrogène. La fragilisation par l'hydrogène est plus fréquente à faible vitesse de déformation [Brass & Chêne 98]. Guo & Bleck ont montré cette influence de la vitesse de déformation sur la fragilisation par l'hydrogène dans le cas d'aciers austénitiques Fe-Cr-Ni [Guo & Bleck 11].

La température est également un critère influençant la fragilisation par l'hydrogène, étant donné qu'elle a un impact sur la diffusion de l'hydrogène dans le matériau (cf. chapitre 3). L'augmentation de la température va augmenter la mobilité de l'hydrogène et son accumulation dans les zones fortement contraintes. Il existe cependant une température maximum au-delà de laquelle la sensibilité à la FPH diminue. En revanche, à basse température (-196°C), le mouvement de l'hydrogène et des dislocations est fortement diminué et cela entraîne une inhibition de la FPH. Chêne a notamment mis ce phénomène en évidence dans le cas d'un acier austénitique type 304L. Des éprouvettes préchargées en hydrogène en bain de sels fondus et tractionnées à -196°C présentent le même allongement que des éprouvettes non préchargées et tractionnées à la même température [Chêne 82].

Nous avons vu ici l'influence de différents paramètres microstructuraux et expérimentaux sur la résistance à la FPH des aciers austénitiques. La prochaine partie traite des phénomènes de FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C de l'étude et de l'influence de différents paramètres, tels que la composition de l'alliage, la taille de grain et les conditions expérimentales sur ceux-ci.

5.2. Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers austénitiques Fe-Mn-C

Le rôle de l'hydrogène dans les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène (FPH) des aciers austénitiques Fe-Mn-C a été étudié par l'intermédiaire d'essais de traction sous différentes conditions expérimentales présentées au paragraphe 2.1.7. L'objectif de ces essais mécaniques est d'étudier l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de ces alliages et d'apporter des éléments d'information sur le rôle de l'état de contrainte et de déformation sur l'endommagement par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Nous nous sommes particulièrement attachés à caractériser les effets de la contrainte et de la déformation sur la FPH et à distinguer entre les effets « surfaciques » et les effets « volumiques » des éléments d'addition sur la résistance à la FPH.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des essais de traction conventionnels permettant de caractériser les propriétés mécaniques des alliages de l'étude et de mettre en évidence l'influence de différents paramètres (vitesse de déformation, taille de grain, composition chimique) sur celles-ci. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude de l'influence de l'absorption et la diffusion de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et l'effet de la taille de grain et des éléments d'addition sur les phénomènes de FPH. Pour cela, nous avons réalisé des essais de traction dans différentes conditions expérimentales : en milieu basique sous polarisation cathodique, et en milieu acide au potentiel libre.

5.2.1. Etude préliminaire : Caractérisation des propriétés mécaniques des aciers austénitiques Fe-Mn-C non hydrogénés

Des essais de traction sur éprouvettes témoins, dont le protocole expérimental est présenté au paragraphe 2.1.7.1, ont été réalisés afin de caractériser les propriétés mécaniques initiales des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Ces essais permettent de mettre en évidence l'influence de différents paramètres expérimentaux ainsi que de la composition chimique de l'alliage.

5.2.1.1. Courbes de traction conventionnelle et rationnelle

Les figures 5-11a et 5-11b présentent les courbes de traction conventionnelle et rationnelle de la nuance *REF* obtenues à une vitesse de traction $v_I = 8.10^{-4}$ mm/s (vitesse de déformation

initiale : $\dot{\varepsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Les grandeurs caractéristiques que nous pouvons extraire de la courbe conventionnelle sont la limite d'élasticité R_e , la résistance mécanique R_m correspondant à la valeur maximale de la contrainte et l'allongement homogène A_h correspondant à l'allongement lorsque la contrainte est égale à R_m (cf. fig. 5-11a). Cette valeur est appelée allongement homogène car elle est caractéristique de la déformation plastique homogène avant que la striction apparaisse. Dans le cas de la courbe rationnelle, les grandeurs caractéristiques sont notées σ_e (égale à R_e), σ_m et ε_h (cf. fig. 5-11b). Le tracé des courbes rationnelles est obtenu en utilisant les relations suivantes :

$$\sigma = R. (1 + A) \quad (5.1)$$

$$\varepsilon = \ln(1 + A) \quad (5.2)$$

Avec $A = \frac{L-L_0}{L_0}$, l'allongement et R , la contrainte associée à l'allongement en tout point. En l'absence de mesures de l'évolution de la section au cours de la striction, les courbes rationnelles ne sont exploitables que dans l'intervalle $[0, \varepsilon_h]$. Ces différentes valeurs seront utilisées dans la suite de l'étude pour caractériser les propriétés mécaniques des différentes nuances et également l'influence de l'hydrogène sur celles-ci. Dans le cas de ces essais sur éprouvettes non hydrogénées, nous avons réalisé deux essais par nuance pour chaque condition d'essai. Le tableau 5-1 présente les valeurs des grandeurs caractéristiques correspondantes à ces deux essais pour la nuance *REF* ainsi que la valeur moyenne. Par soucis de lisibilité, nous présenterons dans la suite de l'étude uniquement la valeur moyenne de ces grandeurs caractéristiques.

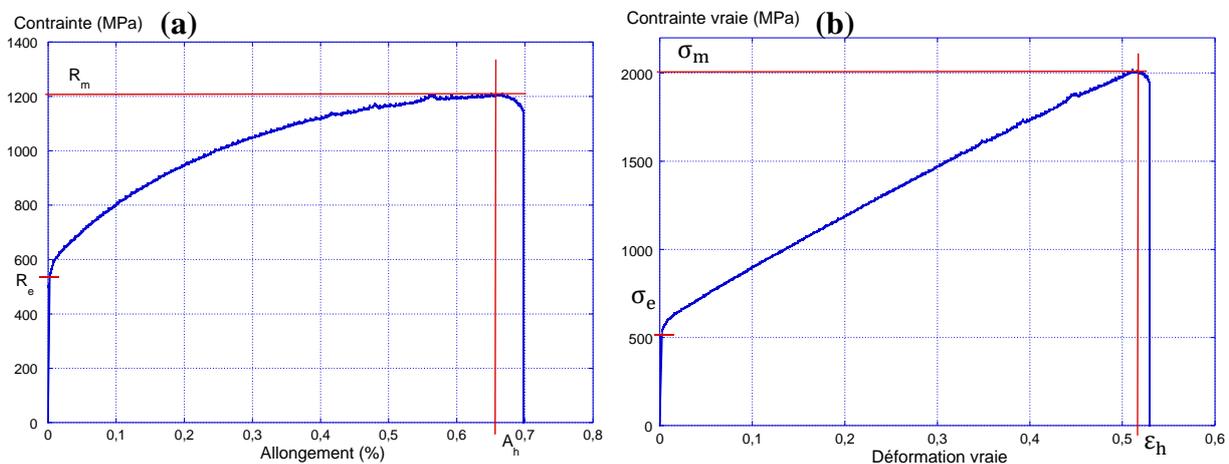


Figure 5-11 : Courbes de traction (a) conventionnelle et (b) rationnelle de la nuance *REF* à $\dot{\varepsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Tableau 5-1 : Propriétés mécaniques de la nuance *REF* ($\dot{\varepsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

Type de courbe	R_e / σ_e (MPa)			R_m / σ_m (MPa)			A_h / ε_h (%)		
	1	2	Moy.	1	2	Moy.	1	2	Moy.
Conventionnelle	537	571	554	1205	1221	1213	66	67	67
Rationnelle	537	571	554	2016	2016	2016	51	52	52

5.2.1.2. Influence de la vitesse de déformation

Les figures 5-12a et 5-12c présentent les courbes de traction conventionnelles et rationnelles de la nuance de référence pour les deux vitesses de déformation définies au paragraphe 2.1.7 et les figures 5-13a et 5-13b présentent le faciès de rupture de l'éprouvette après un essai témoin à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Comme dans le cas des essais de traction conventionnels présentés au paragraphe 1.4.4.1, on constate la présence d'instabilités plastiques (cf. fig. 5-12b), dues aux interactions carbone-dislocations (cf. fig. 1-19). Ce phénomène est couramment mis en évidence dans le cas des aciers austénitiques Fe-Mn-C [Allain & al 08, Kim & al 09].

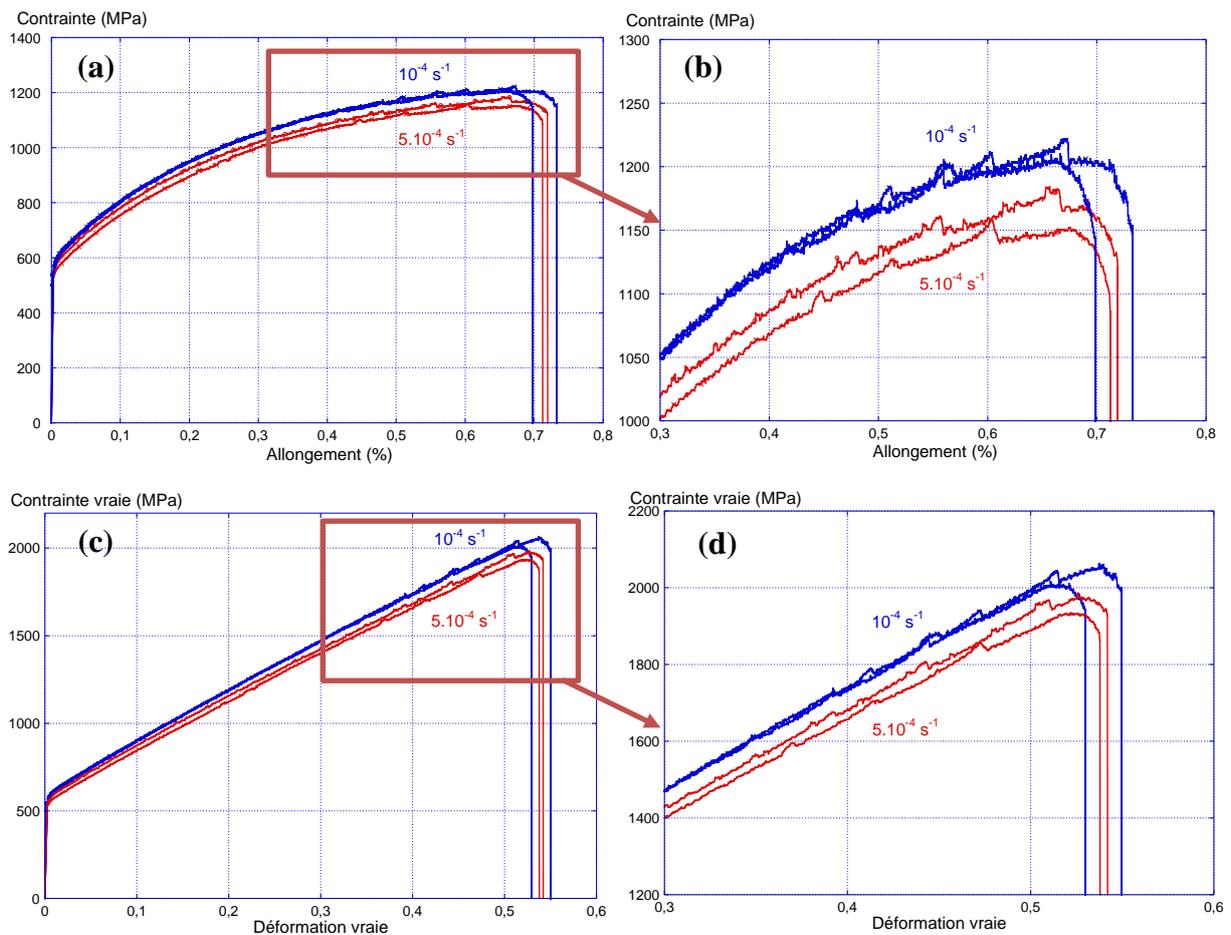


Figure 5-12 : Influence de la vitesse de déformation sur la consolidation dans le cas de la nuance REF : courbes de traction (a) conventionnelles et (b) détail des instabilités plastiques, et (c) rationnelles et (d) détail des instabilités plastiques, à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Le tableau 5-2 récapitule les valeurs caractéristiques issues de ces essais de traction pour les deux vitesses de traction. On remarque alors que les valeurs de R_m et de σ_m diminuent quand la vitesse de traction augmente (cf. fig. 5-12a et 5-12c et tableau 5-2). Cela est représentatif d'une diminution de la consolidation lorsque la vitesse de traction augmente et caractérise, comme cela a déjà été vu au paragraphe 1.4.2.2, la sensibilité négative des aciers austénitiques Fe-Mn-C à la vitesse de déformation [Allain 04]. Les courbes de traction rationnelles (cf. fig. 5-12c), caractérisant la

variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie, montrent clairement la perte de σ_m et une diminution de la consolidation avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Cette diminution de la consolidation (cf. fig. 5-12) entraîne une perte de R_m de l'ordre de 50 MPa en multipliant la vitesse de déformation par 5, alors que l'allongement reste le même (cf. tableau 5-2). Le faciès de rupture (cf. fig. 5-13a) présente une rupture entièrement ductile caractérisée par des cupules. On constate également la présence de cavités allongées et alignées avec le sens de laminage (identifiées par des flèches vertes sur la figure 5-13b) qui correspondent probablement à la texture du matériau (cf. §1.4.3). Certaines cavités peuvent également être associées à la présence de MnS [Allain 04].

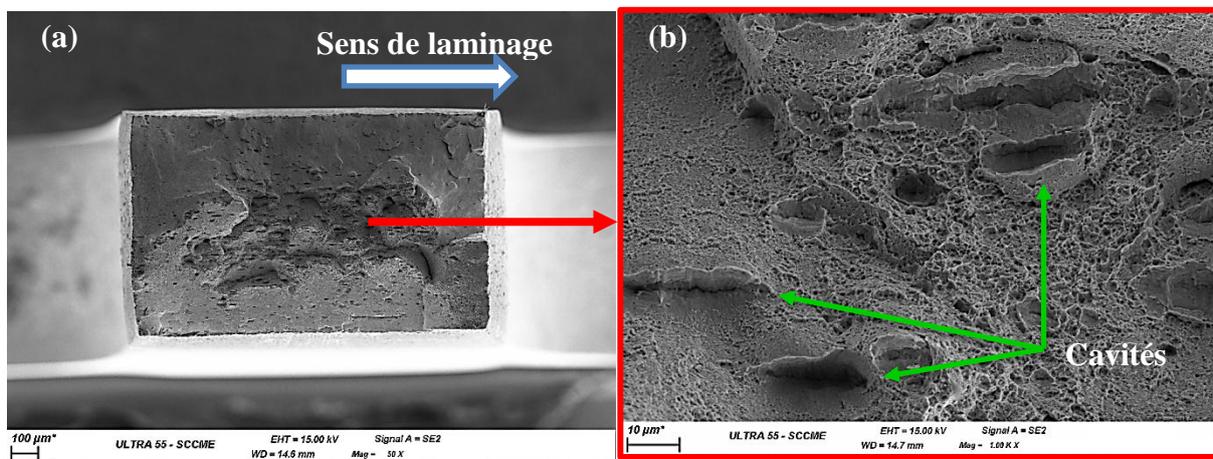


Figure 5-13 : Faciès de rupture entièrement ductile d'une éprouvette de traction de la nuance REF après un essai de traction témoin à l'air à 25°C à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone centrale

Tableau 5-2 : Influence de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques de la nuance REF

Vitesse de déformation	R_e / σ_e (MPa)	R_m (MPa)	σ_m (MPa)	A_h (%)	ϵ_h (%)
10^{-4} s^{-1}	554	1213	2016	67	53
5.10^{-4} s^{-1}	533	1169	1960	67	53

Ces essais de traction sur la nuance de référence non hydrogénée nous permettent également de constater que les valeurs caractéristiques obtenues dans ces conditions d'essai sont relativement proches des valeurs obtenues dans le cas des essais normalisés présentés au paragraphe 1.4.4.1. Les différences que l'on observe, notamment pour la valeur d'allongement, sont probablement dues à l'influence de la taille des éprouvettes et également de l'état de surface initial des éprouvettes sur les propriétés du matériau. Dans le cas de ces essais, l'état de surface des éprouvettes est poli miroir, alors que dans le cas de essais présentés au paragraphe 1.4.4.1, les éprouvettes sont brutes de recuit et usinage.

5.2.1.3. Influence de la taille de grain

Afin d'étudier l'influence de la taille de grain sur les propriétés mécaniques et également sur les phénomènes de FPH, nous avons utilisé les nuances *REF sans V-PG* et *REF sans V-GG*. Pour rappel, la nuance *REF sans V-PG* a une taille de grain de l'ordre de 2 μm alors que la nuance *REF sans V-GG* a une taille de grain de l'ordre de 20 μm (cf. tableau 1-4). Les figures 5-14a et 5-14b présentent les courbes de traction conventionnelles et rationnelles de ces nuances obtenues pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. On constate que, quelle que soit la taille de grain, nous sommes ici également en présence d'instabilités plastiques caractéristiques comme dans le cas de la nuance *REF*. Le tableau 5-3 récapitule les valeurs issues de ces essais de traction pour les deux nuances. Dans le cas des courbes conventionnelles (cf. fig. 5-14a), la nuance *REF sans V-PG* (en noir) présente un R_e et un R_m nettement plus élevés que la nuance *REF sans V-GG* (en rose). Ce comportement correspond au phénomène de durcissement par affinement de la taille de grain caractérisé par la relation de Hall & Petch [Armstrong & al 62]. En effet, il est bien connu que diminuer la taille de grain permet d'augmenter la limite d'élasticité. On sait qu'en l'absence de vanadium, donc de précipités de carbures de vanadium qui favorisent un durcissement structural (cf. §1.4.4.1), la limite d'élasticité R_e , ou σ_e , et la taille de grain d sont liées par la relation suivante :

$$\sigma_e = \sigma_0 + \frac{a}{\sqrt{d}} \quad (5.3)$$

Où σ_0 la contrainte de friction du réseau et a le coefficient de renforcement déjà défini au paragraphe 1.4.4.1. La figure 5-14c présente la variation de la limite d'élasticité en fonction de la taille de grain suivant la loi défini par l'équation 5.3 dans le cas de la nuance Fe-22Mn-0,6C [Scott & al 11]. On voit alors que les valeurs de R_e correspondant à des tailles de grain de 2 et 20 μm (cf. fig. 5-14c) sont sensiblement égales aux valeurs présentées dans le tableau 5-3. De par le phénomène de consolidation se produisant au cours de la déformation plastique de l'alliage, étant donnée l'augmentation de R_e quand la taille de grain diminue, la valeur de R_m mesurée sur les courbes conventionnelles augmente également.

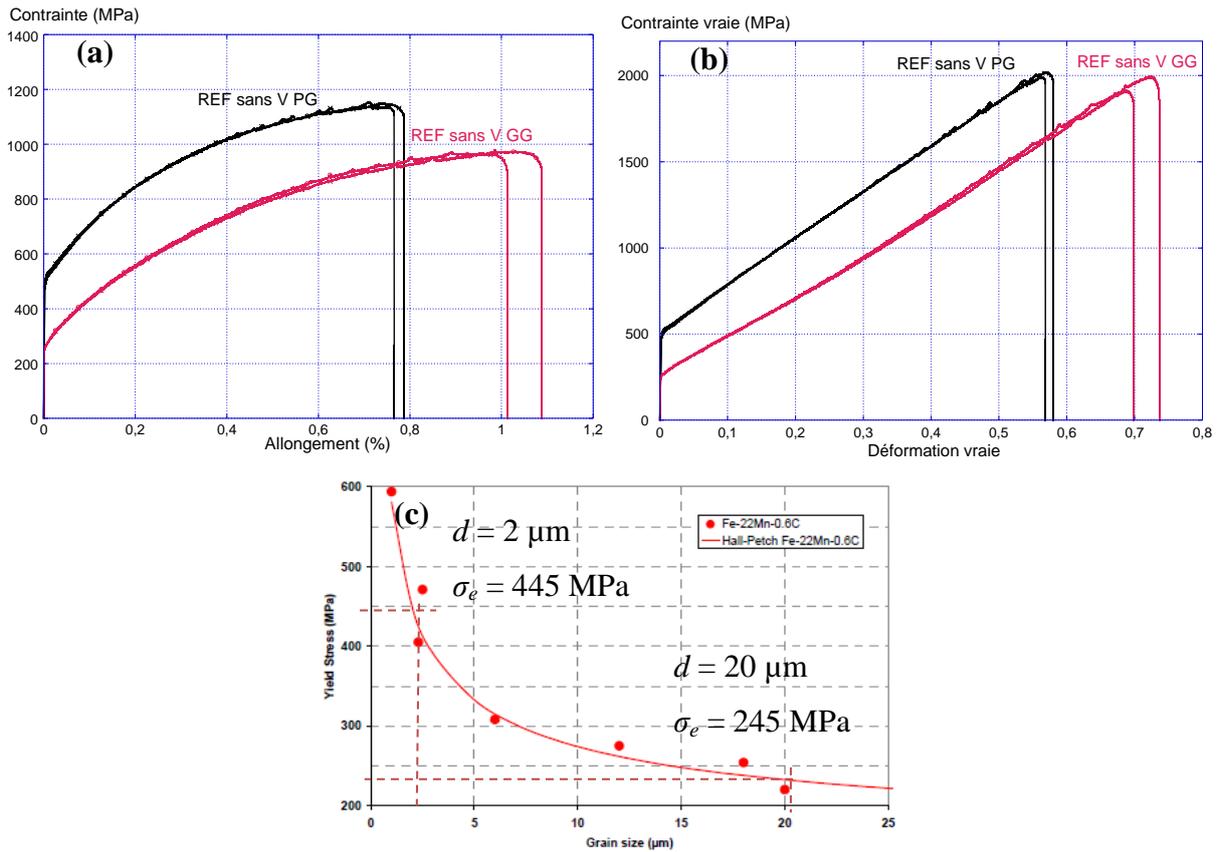


Figure 5-14 : Influence de la taille de grain sur (a) la courbe de traction conventionnelle et (b) la courbe de traction rationnelle dans le cas des nuances *REF sans V* à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, (c) variation de la limite d'élasticité en fonction de la taille de grain pour la nuance Fe-22Mn-0,6C [Scott & al 11]

Tableau 5-3 : Influence de la taille de grain sur les propriétés mécaniques des nuances *REF sans V* ($\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

Nuance	R_e / σ_e (MPa)	R_m (MPa)	σ_m (MPa)	A_h (%)	ϵ_h (%)
<i>REF sans V-PG</i>	485	1151	1949	73	57
<i>REF sans V-GG</i>	245	972	1953	97	71

Dans le cas des courbes de traction rationnelles, on constate que la valeur de R_m est indépendante de la taille de grain. Etant donné que le tracé de ce type de courbe nous permet de tenir compte de la variation de section au cours de l'essai de traction, on voit que la contrainte vraie à rupture est bien indépendante de la taille de grain. En revanche, la nuance à gros grain présente un taux d'allongement nettement plus élevé que la nuance à petit grain. Du fait d'un libre parcours moyen plus grand des dislocations dans la nuance à gros grain, leur mouvement, avant d'entraîner des concentrations de contrainte induisant la rupture de l'éprouvette, correspond à un taux de déformation plus élevé. L'augmentation de la taille de grain permet d'augmenter le libre parcours moyen des dislocations et diminue la consolidation du matériau.

5.2.1.4. Rôle durcissant des précipités de vanadium

Comme nous l'avons déjà présenté au paragraphe 1.4.2.6, des études antérieures ont mis en évidence l'effet durcissant des précipités de vanadium dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C [Scott & al 10, Scott & al 11]. Les figures 5-15a et 5-15b présentent les courbes de traction conventionnelles et rationnelles des nuances de référence avec vanadium (*REF*) et sans vanadium (*REF sans V-PG*), dont les tailles de grain sont identiques (cf. tableau 1-4). Ces courbes confirment l'influence des carbures de vanadium sur les propriétés mécaniques de ces alliages. Le tableau 5-4 récapitule ces propriétés mécaniques dans le cas de ces deux nuances.

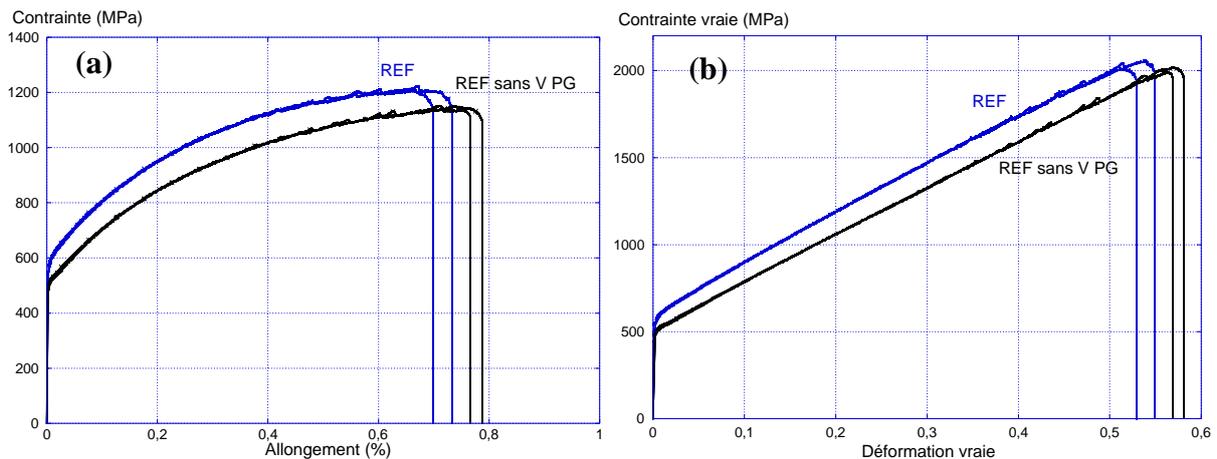


Figure 5-15 : Influence des précipités de vanadium sur (a) la courbe de traction conventionnelle et (b) la courbe de traction rationnelle dans le cas des nuances *REF* à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Tableau 5-4 : Influence des précipités de vanadium sur les propriétés mécaniques des nuances *REF* ($\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

Nuance	R_e / σ_e (MPa)	R_m (MPa)	σ_m (MPa)	A_h (%)	ϵ_h (%)
<i>REF</i>	554	1213	2016	67	53
<i>REF sans V-PG</i>	485	1151	1949	73	57

En soustrayant la valeur de R_e de la nuance *REF* à celle de la nuance *REF sans V-PG*, on peut alors estimer la contribution des précipités de vanadium au durcissement structural. On obtient alors $\sigma_{VC} = 69 \text{ MPa}$. Cette valeur est sensiblement équivalente à celle qui avait été calculée au paragraphe 1.4.4.1 et également à la valeur obtenue par Dumay dans le cas de la nuance Fe-22Mn-0,6C [Dumay 08]. Comme dans le paragraphe précédent concernant l'influence de la taille de grain, dans le cas des courbes conventionnelles, étant donné qu'en présence de précipités de vanadium la valeur de R_e augmente, les valeurs de R_m et σ_m augmentent également. Dans la nuance *REF*, la présence de précipités de vanadium favorise la consolidation du matériau. En revanche, dans la nuance *REF*

sans V, l'absence de précipités de vanadium augmente le libre parcours moyen des dislocations dans la microstructure et permet d'atteindre une ductilité légèrement plus élevée.

5.2.1.5. Rôle des éléments d'addition en solution solide

Les figures 5-16a et 5-16b représentent les courbes conventionnelles et rationnelles des essais de traction témoins des quatre nuances principales de l'étude. Comme on l'avait vu avec les essais de traction présentés au paragraphe 1.4.4.1, ces résultats mettent également en évidence un effet du cuivre et de l'aluminium sur les propriétés mécaniques des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Le tableau 5-5 récapitule ces valeurs pour ces quatre nuances. Sur les courbes conventionnelles comme sur les courbes rationnelles, on constate que les nuances avec cuivre et aluminium ont un R_e et un R_m légèrement plus faibles que la nuance REF.

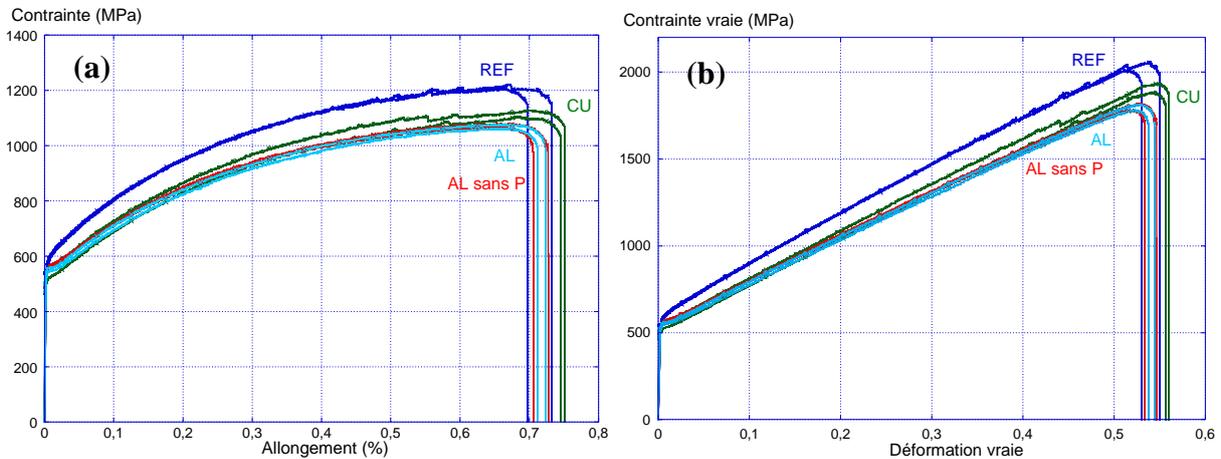


Figure 5-16 : Influence des éléments d'addition sur (a) la courbe de traction conventionnelle et (b) la courbe de traction rationnelle des aciers austénitiques Fe-Mn-C à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Tableau 5-5 : Influence des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques des aciers austénitiques Fe-Mn-C ($\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

Nuance	R_e / σ_e (MPa)	R_m (MPa)	σ_m (MPa)	A_h (%)	ϵ_h (%)
REF	554	1213	2016	67	52
CU	512	1116	1910	69	55
AL sans P	526	1073	1798	66	53
AL	530	1070	1798	66	53

Comme on l'a vu au paragraphe 1.4.2.2, la présence d'instabilités plastiques sur la courbe de traction de la nuance REF est généralement associée aux phénomènes de vieillissement dynamique et à l'effet de Portevin-Le Chatelier [Allain & al 08]. Comme vu au paragraphe 1.4.4.1, l'absence de ce phénomène dans le cas des nuances avec aluminium est due au fait que l'aluminium augmente

fortement l'énergie de défaut d'empilement (EDE) [Chapuis & al 99, Kim & al 11]. Le cuivre a une influence plus faible sur l'augmentation de l'EDE (cf. fig. 1-24). C'est probablement pour cette raison que la nuance au cuivre reste sensible au vieillissement dynamique (cf. fig. 5-16).

On constate également que les nuances avec cuivre et aluminium ont un R_m plus faible que la nuance REF. Les éléments d'addition semblent clairement diminuer le taux de consolidation du matériau. Comme on l'a vu au paragraphe 1.4.4.1, il semble que cela soit également dû à l'influence de ces éléments d'addition sur l'EDE. En effet, on a vu au premier chapitre qu'une faible EDE favorisait le glissement planaire au détriment du glissement dévié. Lorsque l'EDE augmente, le glissement dévié des dislocations prend une part beaucoup plus importante dans la déformation et la consolidation est diminuée. De plus, on remarque ici que l'influence des éléments d'addition sur la résistance mécanique est observable sur les courbes de traction conventionnelles et rationnelles, contrairement à l'influence de la taille de grain (cf. fig. 5-14). Cela démontre clairement l'effet du cuivre et de l'aluminium sur l'EDE qui entraîne une diminution du niveau d'érouissage. Des études récentes sur les mécanismes de déformation des aciers TWIP confirment que la diminution de la valeur de R_m est due au fait que le cuivre et l'aluminium augmentent l'énergie de défaut d'empilement de l'alliage [Dumay & al 08, Chin & al 11].

5.2.2. Caractérisation du phénomène de fragilisation par l'hydrogène de l'acier austénitique Fe-18Mn-0,6C

5.2.2.1. Effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de l'acier austénitique Fe-18Mn-0,6C sollicité en traction

Comme cela a été présenté précédemment, nous avons décidé, dans le cadre de cette étude, de caractériser les phénomènes de FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C par le biais d'essais de traction in situ, c'est-à-dire en imposant une activité d'hydrogène à la surface de l'éprouvette au cours de l'essai de traction soit par chargement cathodique (cf. chapitre 3), soit par un maintien de l'éprouvette au potentiel libre (cf. chapitre 4). L'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et la rupture de ces aciers a été caractérisée dans deux types de milieu différents.

- Sous polarisation cathodique dans NaOH à 0,1 M (10 mA/cm², non désaérée, à 25°C) : activité d'hydrogène constante à la surface sans modification de la surface de l'éprouvette.
- Au potentiel libre dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 : activité d'hydrogène associée au processus de corrosion.

Les conditions expérimentales de ces deux types d'essais sont détaillées aux paragraphes 2.1.7.2 et 2.1.7.3. Nous avons réalisé trois essais par nuance pour chaque type d'essai. Les valeurs

caractéristiques présentées et répertoriées dans les différents tableaux correspondent à des valeurs moyennes des trois essais.

Comme dans de nombreuses études [Gavriljuk & al 03, Cwiek 09, Ronevich & al 10], nous pouvons caractériser la sensibilité à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C de l'étude par la perte d'allongement associée à la présence d'hydrogène. Cette perte de ductilité, appelée indice de fragilisation (I_f), est définie telle que :

$$I_f = \frac{A_h(\text{témoin}) - A_h(\text{hydrogéné})}{A_h(\text{témoin})} \quad (5.4)$$

Avec $A_h(\text{témoin})$ l'allongement homogène d'une éprouvette de traction témoin et $A_h(\text{hydrogéné})$ l'allongement homogène dans le cas d'une éprouvette sollicitée en traction en présence d'hydrogène. Dans certains cas, nous utiliserons également un autre indice de fragilisation, noté I_f' , basé sur la perte de σ_m et défini tel que :

$$I_f' = \frac{\sigma_m(\text{témoin}) - \sigma_m(\text{hydrogéné})}{\sigma_m(\text{témoin})} \quad (5.5)$$

Avec $\sigma_m(\text{témoin})$ la résistance mécanique d'une éprouvette de traction témoin et $\sigma_m(\text{hydrogéné})$ la résistance mécanique dans le cas d'une éprouvette sollicitée en traction en présence d'hydrogène. Dans la suite de l'étude, on calculera I_f en utilisant les données des courbes conventionnelles et I_f' en utilisant les données des courbes rationnelles.

Les figures 5-17a et 5-17b illustrent l'effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques dans le cas des courbes de traction conventionnelles et rationnelles. Dans les deux cas, on observe une diminution de R_m et σ_m associée à la perte de ductilité due à l'hydrogène. En présence d'hydrogène, la rupture du matériau intervient donc pour une contrainte mécanique plus faible. De plus, on constate que la rupture prématurée de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C due à l'hydrogène entraîne une absence de striction qui est significative d'une rupture fragile. Enfin, ces essais montrent que l'hydrogène n'a pas d'effet significatif ni sur R_e , ni sur le mécanisme de consolidation, car les courbes de traction des éprouvettes non hydrogénées et hydrogénées se superposent. On obtient une perte de ductilité de 47% dans le cas des courbes conventionnelles et de 42% dans le cas des courbes rationnelles. D'autre part, la perte de R_m est de 10% dans le cas des courbes conventionnelles et de 26% dans le cas des courbes rationnelles. Ces différentes valeurs montrent que les grandeurs mesurées sur les courbes conventionnelles exacerbent la perte de ductilité alors que l'utilisation des courbes rationnelles exacerbe l'observation de la perte de σ_m .

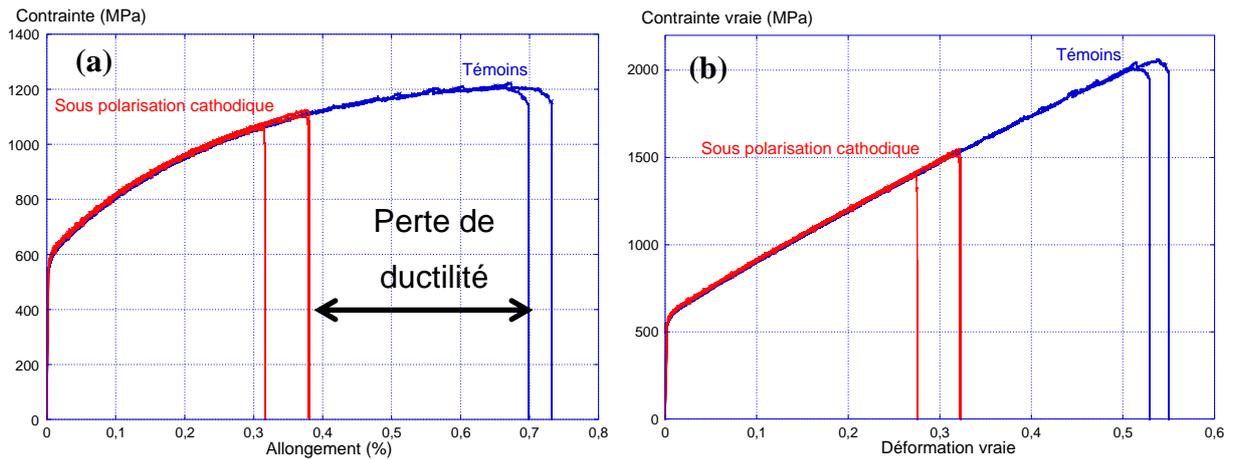


Figure 5-17 : Caractérisation de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de la nuance REF via les courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles : essais de traction témoins à l'air à 25°C (en bleu) et sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (en rouge) à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

La figure 5-18a présente le faciès de rupture d'une éprouvette de la nuance REF rompue sous polarisation cathodique. Ce faciès est caractérisé par trois zones distinctes :

- une zone de rupture intergranulaire (cf. fig. 5-18b),
- une zone de rupture ductile à grosses cupules (cf. fig. 5-18c),
- une zone de rupture ductile à petites cupules (cf. fig. 5-18d).

Comme dans le cas du faciès caractéristique d'un essai de traction témoin (cf. fig. 5-13), on constate la présence de cavités dans les zones ductiles.

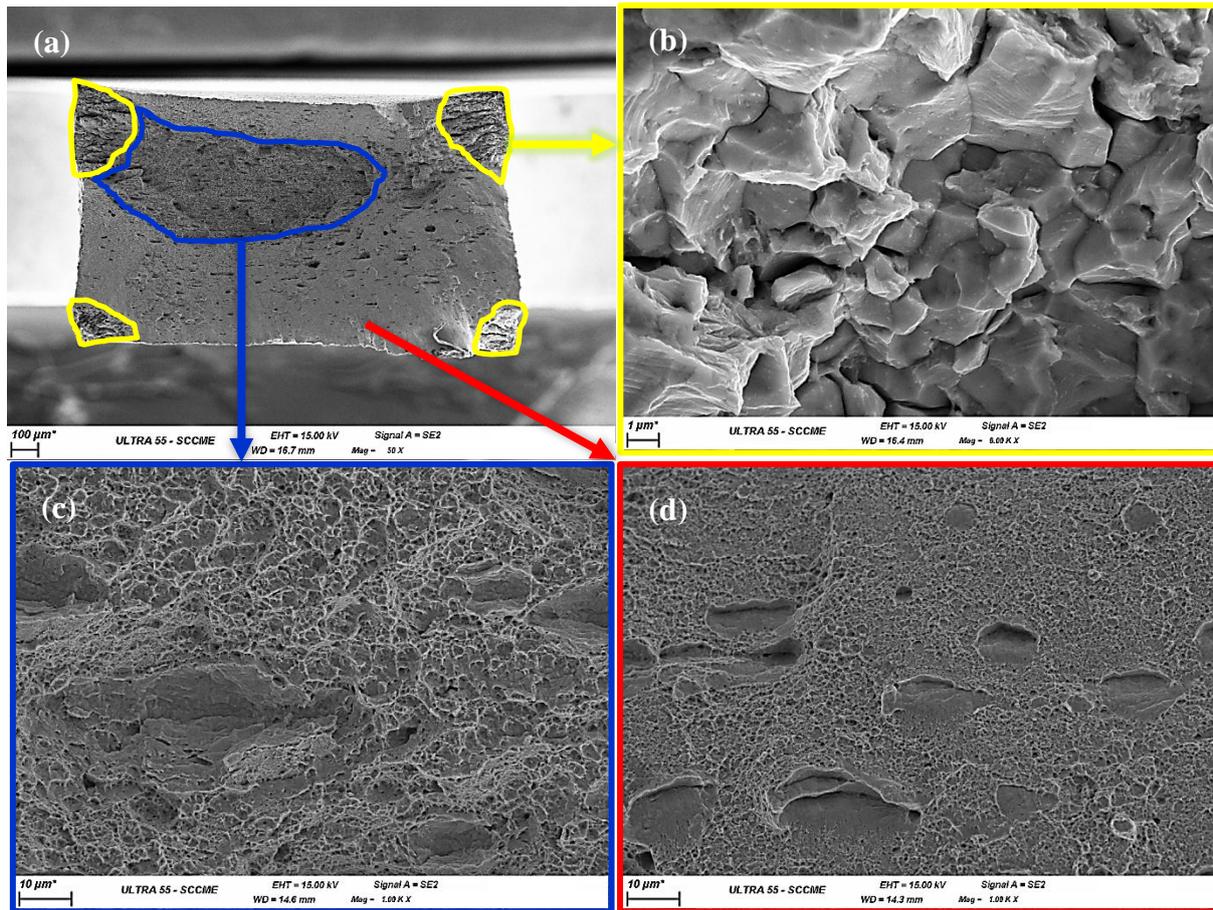


Figure 5-18 : Faciès de rupture d'une éprouvette de traction de la nuance REF après un essai sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone de rupture fragile intergranulaire, (c) zone de rupture ductile à grosses cupules, (d) zone de rupture ductile à petites cupules
 Ces essais de traction montrent une perte de ductilité et de R_m associée à la présence d'hydrogène dans le matériau. Nous discuterons dans la dernière partie de ce chapitre du mécanisme de rupture des aciers austénitiques Fe-Mn-C en présence d'hydrogène et du mécanisme de FPH associé.

5.2.2.2. Influence du milieu sur la fragilisation par l'hydrogène de l'acier austénitique Fe-18Mn-0,6C

Nous avons précédemment caractérisé la sensibilité des aciers austénitiques Fe-Mn-C par des essais de traction sous polarisation cathodique. Des essais de traction ont également été réalisés au potentiel libre dans une solution Na₂SO₄ 5% à pH 4 à température ambiante. Les figures 5-19a et 5-19b présentent les courbes conventionnelles et rationnelles correspondant aux 3 types d'essais de traction réalisés (non hydrogénés, sous polarisation cathodique et au potentiel libre). On constate que les aciers austénitiques Fe-Mn-C présentent une sensibilité significative à la FPH au potentiel libre. La figure 5-19 met clairement en évidence l'influence du milieu et des conditions expérimentales sur la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de ces alliages. La fragilisation par l'hydrogène est nettement moins importante au potentiel libre dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 ($I_f =$

11%), que sous polarisation cathodique dans NaOH à 0,1 M ($I_f = 47\%$). Cet effet plus important de l'hydrogène sous polarisation cathodique traduit une activité et une absorption d'hydrogène à la surface plus importante qu'au potentiel libre. Le tableau 5-6 et la figure 5-19 mettent en évidence que dans ces conditions, l'hydrogène n'a pas ou peu d'influence sur la limite d'élasticité. Etant donné que ces essais sont faits sans préchargement dans des conditions peu sévères (NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm²) et en raison de la faible diffusivité de l'hydrogène dans ces aciers (cf. §3.2), la quantité d'hydrogène présente dans l'éprouvette lors du franchissement de la limite d'élasticité est très faible. Cela explique l'absence d'effet de l'hydrogène sur la limite d'élasticité. On constate que l'hydrogène absorbé au cours du processus de corrosion entraîne une légère diminution du R_m , mais n'a pas d'effet sur la consolidation du matériau. Dans ces conditions d'essai de traction au potentiel libre, on remarque que la corrosion du métal au cours de l'essai n'a pas d'effet sur les propriétés mécaniques du matériau. Etant données les vitesses de corrosion calculées au chapitre 4, la perte d'épaisseur au cours de ces essais de traction au potentiel libre, d'une durée moyenne de 1 h 50 min, est minime (cf. §4.2). Le fait que les courbes de traction au potentiel libre soient superposées aux courbes de traction témoins confirme que la corrosion n'altère pas les propriétés mécaniques macroscopiques de l'alliage.

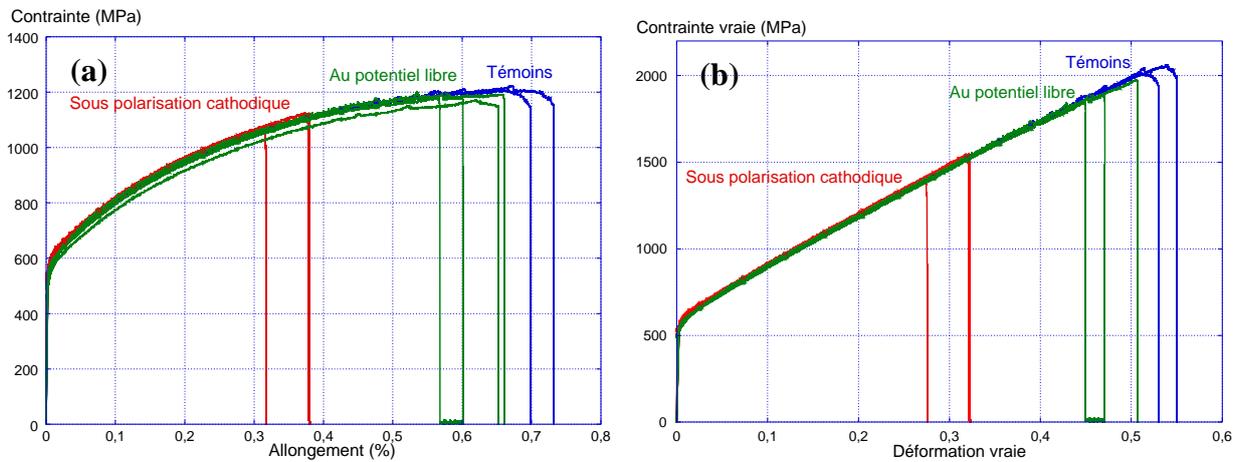


Figure 5-19 : Influence du milieu sur la sensibilité à la FPH de la nuance REF via les courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles : essais de traction témoins à l'air à 25°C (en bleu), sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (en rouge) et au potentiel libre dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 à 25°C (en vert) à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Tableau 5-6 : Influence du milieu sur les propriétés mécaniques des aciers austénitiques Fe-Mn-C ($\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

	R_e (MPa)	R_m (MPa)	A_h (%)	I_f (%)
Témoin (air, 25°C)	554	1213	67	***
Sous polarisation cathodique (NaOH 0,1 M, 10 mA/cm², 25°C)	563	1096	35	47
Au potentiel libre (Na₂SO₄ 5% à pH 4, 25°C)	535	1186	60	11

La figure 5-20a présente le faciès de rupture d'une éprouvette de la nuance *REF* rompue au potentiel libre dans Na₂SO₄ 5% à pH 4. Ce faciès est caractérisé par trois zones distinctes.

- Une zone de rupture intergranulaire (cf. fig. 5-20b) : dans ce cas, on constate que l'emplacement et l'étendue de cette zone sont différents du cas des essais sous polarisation cathodique. Ici, la zone intergranulaire s'étend sur toute la largeur de l'éprouvette et elle est associée à la présence d'une couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon, entraînant l'absorption d'hydrogène.
- Une zone de rupture ductile à grosses cupules (cf. fig. 5-20c).
- Une zone de rupture ductile à petites cupules (cf. fig. 5-20d).

On constate dans ce cas également la présence de cavités dans la zone de rupture ductile.

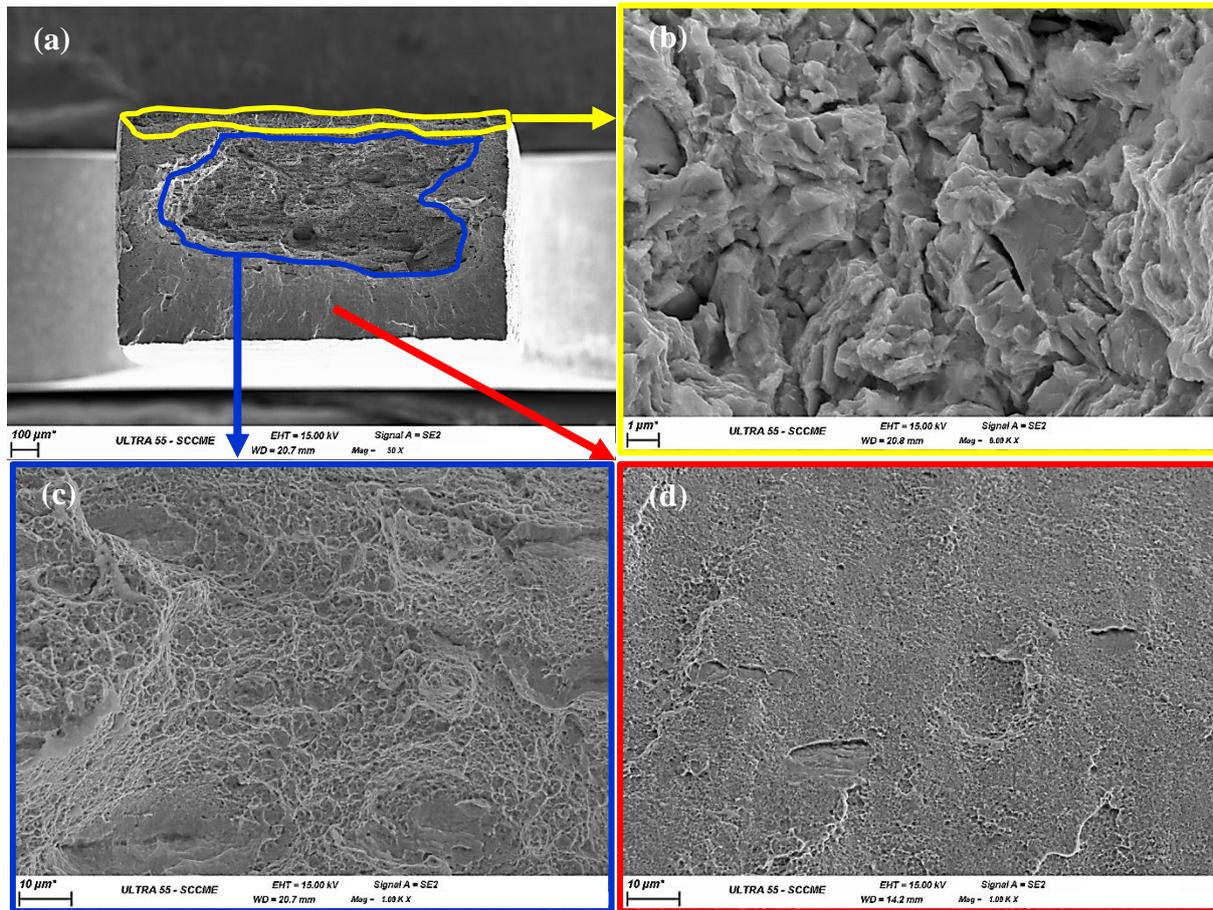


Figure 5-20 : Faciès de rupture d'une éprouvette de traction de la nuance REF après un essai au potentiel libre dans Na_2SO_4 5% à pH 4 à 25°C à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone de rupture fragile, (c) zone de rupture ductile à grosses cupules, (d) zone de rupture ductile à petites cupules

La sensibilité à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C au potentiel libre, même si elle est nettement moins importante que sous polarisation cathodique, a été clairement mise en évidence par ces essais. Nous approfondirons ce point dans la dernière section de ce chapitre.

5.2.2.3. Influence de la vitesse de traction sur la fragilisation par l'hydrogène de l'acier austénitique Fe-18Mn-0,6C

Nous avons évoqué au paragraphe 5.1.4 l'influence de la vitesse de déformation sur la résistance à la FPH des aciers austénitiques. Il est donc pertinent d'étudier l'effet de ce paramètre sur la sensibilité à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C de notre étude. Conformément au protocole expérimental présenté au paragraphe 2.1.7.2, des essais de traction sous polarisation cathodique réalisés à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ sont comparés aux essais réalisés à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et déjà présentés précédemment. La figure 5-21 et le tableau 5-7 présentent les résultats obtenus.

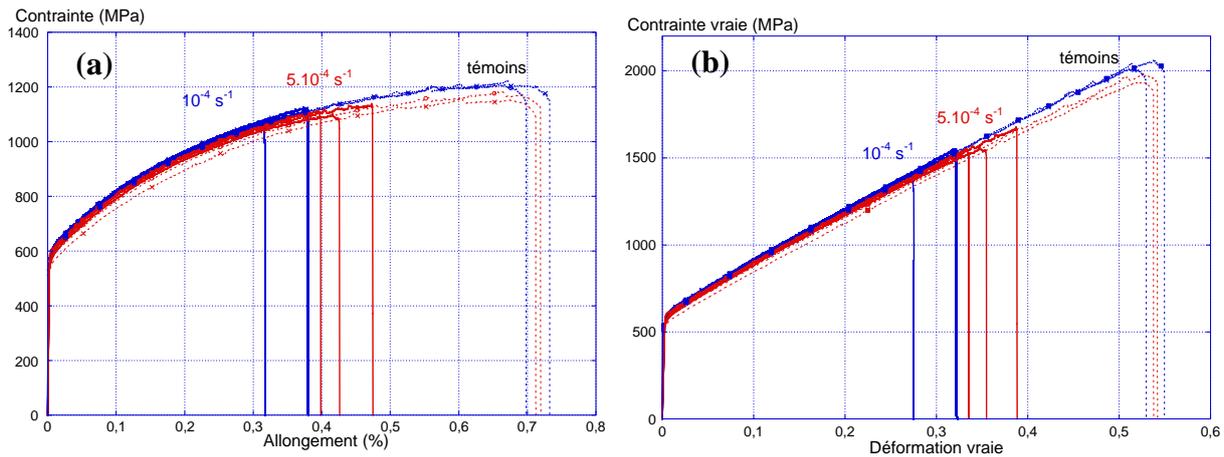


Figure 5-21 : Influence de la vitesse de déformation sur la sensibilité à la FPH de la nuance REF étudiée via les courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles : essais de traction témoins à l'air à 25°C (traits discontinus) et sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (traits continus)

Tableau 5-7 : Influence de la vitesse de traction sur les propriétés mécaniques des nuances REF sollicitées en traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (les valeurs entre parenthèses correspondent aux propriétés mécaniques du matériau non hydrogéné)

Vitesse de déformation	R_e (MPa)	R_m (MPa)	A_h (%)	I_f (%)
10^{-4} s^{-1}	563	1096	35	47
	(554)	(1213)	(67)	
5.10^{-4} s^{-1}	554	1114	43	36
	(533)	(1169)	(67)	

On constate que la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C augmente avec la vitesse de déformation. Ces résultats sont conformes aux résultats de Brass et Chêne, présentés aux paragraphes 5.1.4 et 5.1.5, dans le cas d'un acier austénitique inoxydable de type 304L [Brass & Chêne 98]. Dans notre cas, ce résultat semble cohérent pour deux raisons. Nous avons vu au paragraphe 5.2.1.1 qu'à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, l'acier austénitique Fe-Mn-C consolide moins qu'à une vitesse de déformation plus lente $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Cela entraîne donc une quantité de dislocations empilées moins importante et donc un niveau de concentration de contraintes moins élevé aux niveaux des joints de grain. Dans ces conditions, il est cohérent d'observer que la résistance à la FPH augmente avec la vitesse de déformation. D'autre part, cette influence bénéfique de la vitesse de déformation sur la résistance à la FPH peut également être liée aux mécanismes d'interactions de l'hydrogène avec les dislocations. Nous avons vu au paragraphe 5.1.4 qu'à vitesse de déformation élevée, le déplacement rapide des dislocations entraîne le décrochage de l'hydrogène de l'atmosphère de Cottrell. Cela se traduit par une diminution du transport de l'hydrogène et de son accumulation sur les joints de grain.

5.2.3. Influence de la taille de grain sur la fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C

Afin d'étudier l'influence de la taille de grain sur la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C, nous avons utilisé les deux nuances de référence sans vanadium qui ont déjà été utilisées pour l'étude de l'influence de la taille de grain sur la diffusion de l'hydrogène dans ces alliages (§3.2.5), c'est-à-dire les nuances *REF sans V-PG* et *REF sans V-GG*. Les figures 5-22a et 5-22b présentent les courbes de traction conventionnelles et rationnelles des essais réalisés sous polarisation cathodique (traits continus) et des essais témoins (traits discontinus) de ces deux nuances. Le tableau 5-8 répertorie les propriétés mécaniques des nuances *REF*, *REF sans V-PG* et *REF sans V-GG* dans le cas des essais de traction sous polarisation cathodique.

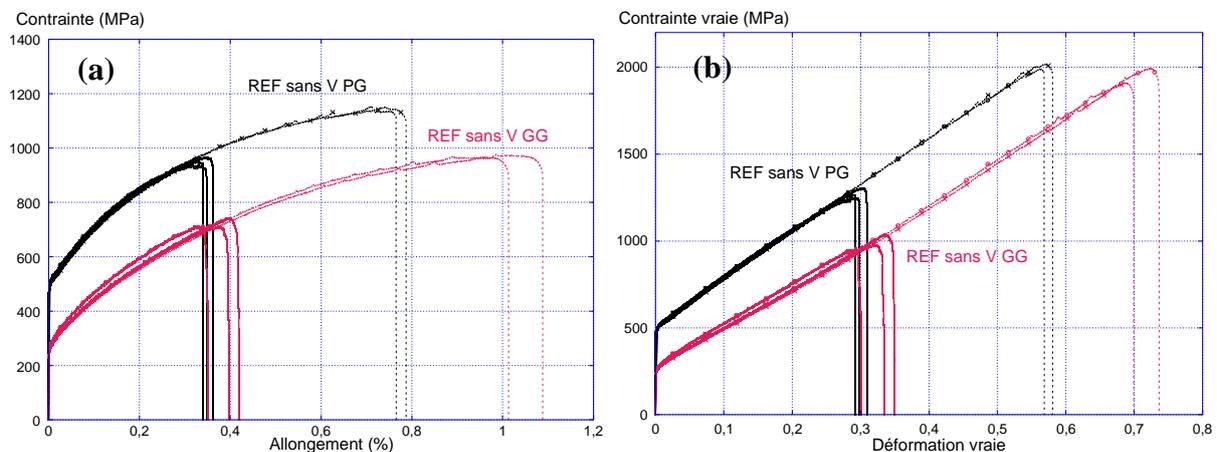


Figure 5-22 : Influence de la taille de grain sur la sensibilité à la FPH de la nuance *REF sans V* via les courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles : essais de traction témoins à l'air à 25°C (traits discontinus) et sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (traits continus) à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Tableau 5-8 : Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des nuances *REF*, *REF sans V-PG* et *REF sans V-GG* sollicitées en traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² ($\dot{\epsilon} = 10^{-4}$)

Nuance	R_e / σ_e (MPa)	R_m (MPa)	σ_m (MPa)	A_h (%)	ϵ_m (%)	I_f (%)	I_f' (%)
<i>REF</i>	563 (554)	1096 (1213)	1486 (2016)	35 (67)	30 (52)	47	26
<i>REF sans V-PG</i>	489 (485)	951 (1151)	1272 (1949)	34 (73)	30 (54)	54	35
<i>REF sans V-GG</i>	249 (245)	724 (972)	990 (1953)	37 (97)	32 (71)	62	49

Les indices de fragilisation calculés montrent une perte de ductilité plus importante pour la nuance à gros grain ($I_f = 62\%$) que pour la nuance à petit grain ($I_f = 54\%$). On constate également une perte de σ_m plus importante dans le cas de la nuance à gros grain ($I'_f = 49\%$) que dans le cas de la nuance à petit grain ($I'_f = 35\%$).

L'étude de la diffusion du deutérium dans ces nuances (cf. §3.2.5) a montré que dans le cas de la nuance à gros grain, la diffusion de l'hydrogène en volume était très faible. L'hydrogène absorbé diffuse préférentiellement dans l'alliage au voisinage des joints de grain (cf. fig. 3-21 et 3-23). Les faciès de rupture présentés sur la figure 5-23 montrent que la zone de rupture intergranulaire est plus étendue dans le cas de la nuance à gros grain (cf. fig. 5-23c et 5-23d) que dans le cas de la nuance à petit grain (cf. fig. 5-23a et 5-23b). Cette observation semble confirmer une profondeur de diffusion intergranulaire plus importante dans le cas de la nuance à gros grain.

D'autre part, il est connu que le phosphore a un effet néfaste sur la résistance à la FPH des aciers, notamment en raison de son aptitude à ségréger aux joints de grain et à affaiblir ces derniers [Golovanenko & al 78, Aucouturier 82, McMahon Jr. 01, Komazaki & al 03]. Dans le cas présent, étant donné que la densité surfacique de joints de grain est plus faible dans le cas de la nuance à gros grain (cf. tableau 1-4) et que la teneur en phosphore est identique pour les deux nuances, la concentration en phosphore ségrégé aux joints de grain peut être plus élevée dans cette nuance à gros grain. Cela a vraisemblablement pour conséquence une augmentation de l'effet fragilisant de l'hydrogène aux joints de grain. La perte de R_m plus importante dans le cas de la nuance à gros grain va dans le sens d'une contrainte critique nécessaire à la décohésion des joints de grain plus faible, due vraisemblablement à une ségrégation de phosphore plus importante.

Le tableau 5-8 met également en évidence une influence positive de la présence de précipités de vanadium sur la résistance à la FPH de la nuance REF. En effet, malgré des caractéristiques mécaniques plus faibles, la nuance REF sans V-PG ($I_f = 54\%$) présente une sensibilité à la FPH plus élevée que la nuance REF ($I_f = 47\%$). Comme on l'a vu précédemment, des études antérieures avaient déjà mis en évidence l'influence bénéfique des précipités de vanadium sur la résistance à la rupture différée des aciers austénitiques Fe-Mn-C [Scott & Cugy 04, Bao & al 08, Milbourn 09, Malard & al 12]. Les résultats que nous avons obtenus ici confirment cet effet bénéfique des précipités de vanadium dans le cas d'essais de FPH. Nous avons vu au paragraphe 5.2.1.4 que dans le cas de la nuance REF, la présence de précipités de vanadium diminue le libre parcours moyen des dislocations dans la microstructure. Etant donné qu'au cours de l'essai de traction, ce sont les dislocations mobiles qui favorisent le déplacement de l'hydrogène, la présence de précipités de vanadium peut limiter le transport de l'hydrogène aux joints de grain considérés comme les sites

privilegiés d'amorçage de fissure. Par ailleurs, le piégeage éventuel de l'hydrogène sur les carbures pourrait limiter le transport de l'hydrogène par les dislocations en réduisant l'activité de l'hydrogène dans le réseau. Cela peut expliquer l'augmentation de la résistance à la FPH en présence de précipités de vanadium.

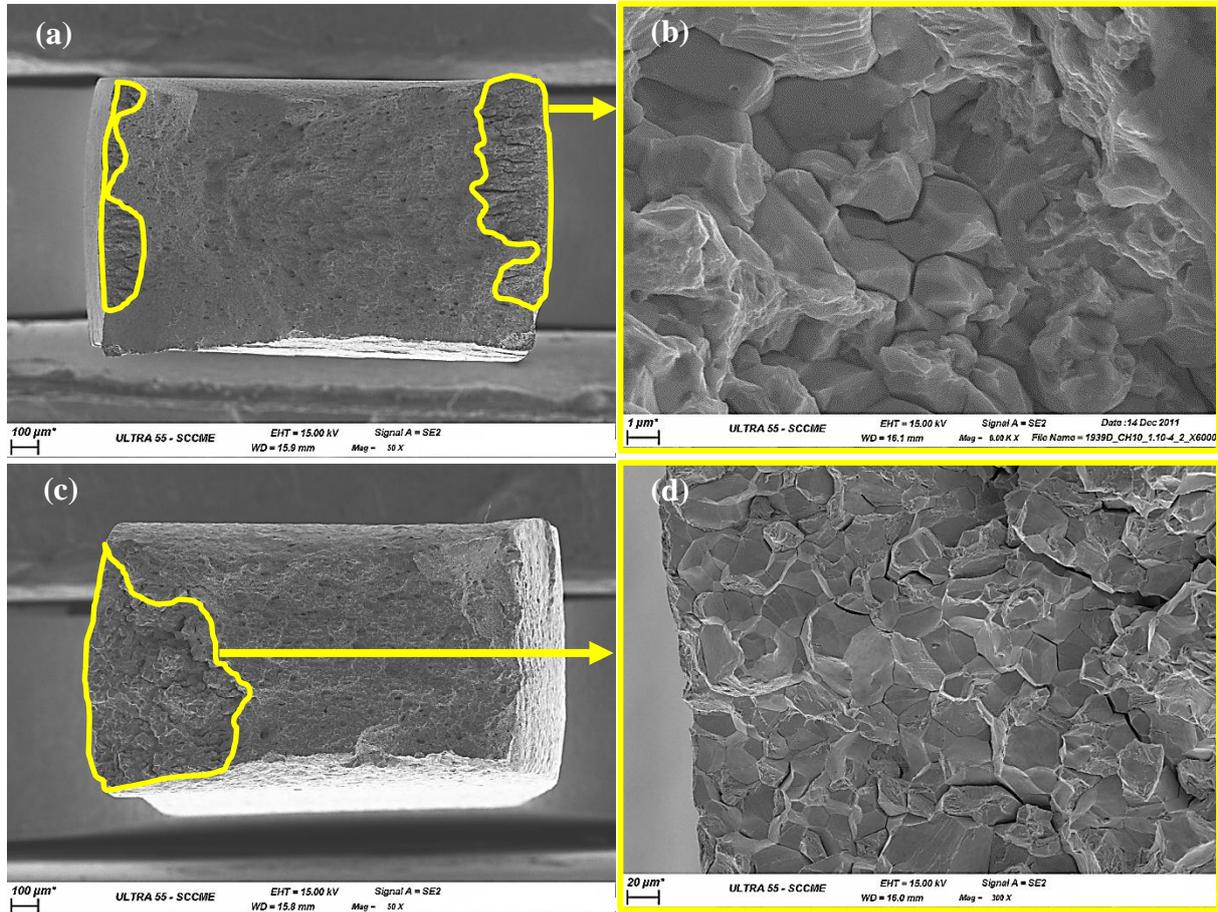


Figure 5-23 : Influence de la taille de grain sur le faciès de rupture de la nuance REF sans V après un essai de traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Faciès de la nuance REF sans V-PG : (a) vue générale, (b) zone de rupture fragile intergranulaire et faciès de la nuance REF sans V-GG : (c) vue générale, (d) zone de rupture fragile intergranulaire

D'autre part, les résultats des essais de traction témoins présentés sur la figure 5-16 ont montré que la nuance REF avait des caractéristiques mécaniques plus élevées que les nuances avec éléments d'addition. Dans l'optique de pouvoir caractériser clairement un éventuel effet des éléments d'addition (Cu, Al, P) sur la résistance à la FPH, il est important d'avoir pu mettre en évidence que la nuance REF sans V-PG, qui possède des caractéristiques mécaniques sensiblement équivalentes aux nuances avec éléments d'addition (CU, AL et AL sans P), a une sensibilité à la FPH encore plus importante que la nuance REF. Une amélioration éventuelle de la résistance à la FPH des nuances avec éléments addition par rapport à la nuance REF sera donc bien un effet des éléments d'addition et non un effet inhérent aux propriétés mécaniques plus faibles.

5.2.4. Influence des éléments d'addition sur la fragilisation par l'hydrogène en fonction des conditions d'hydrogénation

Afin de mettre en évidence d'éventuels effets des éléments d'addition (Cu, Al, P) sur la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C, des essais de traction sous polarisation cathodique et au potentiel libre ont été réalisés sur les nuances *CU*, *AL sans P* et *AL*. Les figures 5-24a et 5-24b et 5-25a et 5-25b présentent respectivement les courbes conventionnelles et rationnelles des essais de traction sous polarisation cathodique et au potentiel libre. Ces résultats, ainsi que les caractéristiques mécaniques rassemblées dans le tableau 5-9, mettent clairement en évidence une influence des éléments d'addition sur la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Dans un souci de lisibilité, une seule courbe représentative par nuance par essai est représentée sur les figures 5-24 et 5-25.

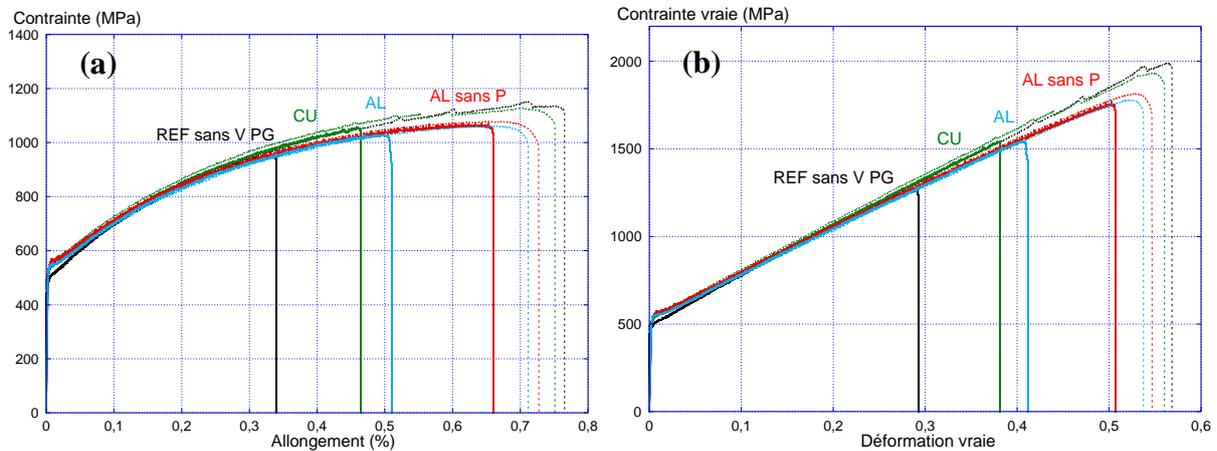


Figure 5-24 : Influence des éléments d'addition sur la sensibilité à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C via des essais de traction témoins à l'air à 25°C (traits discontinus) et des essais de traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (traits continus) à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles

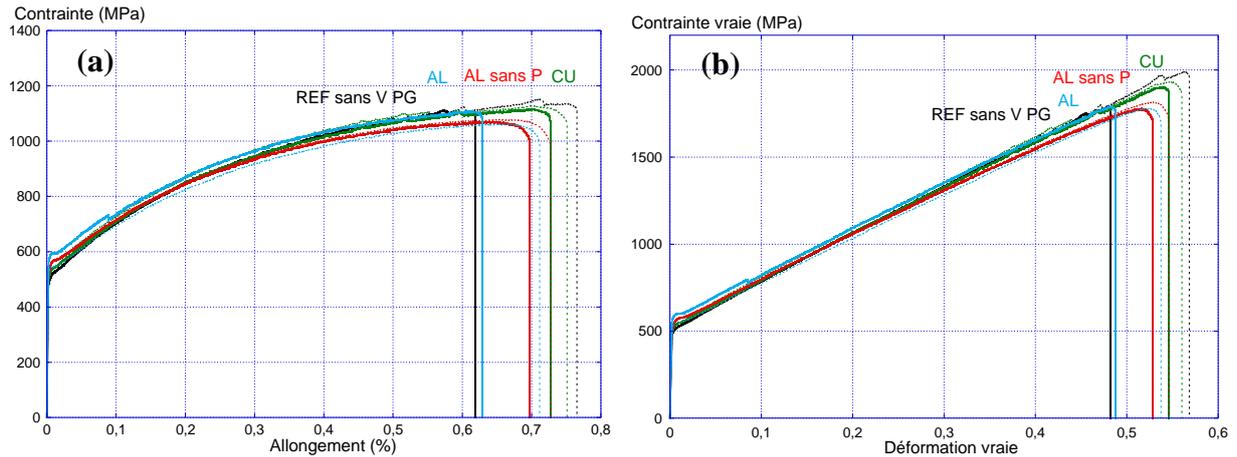


Figure 5-25 : Influence des éléments d'addition sur la sensibilité à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C via des essais de traction témoins à l'air à 25°C (traits discontinus) et des essais de traction au potentiel libre dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 à 25°C (traits continus) à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles

Tableau 5-9 : Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des nuances REF, REF sans V-PG, CU, AL sans P et AL

Nuance	Sous polarisation cathodique				Au potentiel libre			
	NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm ²				Na ₂ SO ₄ 5% à pH 4 à 25°C			
	<i>R_e</i> (MPa)	<i>R_m</i> (MPa)	<i>A_h</i> (%)	<i>I_f</i> (%)	<i>R_e</i> (MPa)	<i>R_m</i> (MPa)	<i>A_h</i> (%)	<i>I_f</i> (%)
REF	563 (554)	1096 (1213)	35 (67)	47	535	1186	60	11
REF sans V-PG	489 (485)	951 (1151)	34 (73)	54	489	1118	63	13
CU	491 (512)	1047 (1116)	46 (69)	34	502	1113	69	0
AL sans P	527 (526)	1076 (1073)	64 (66)	3	512	1064	65	2
AL	535 (530)	1055 (1070)	51 (66)	22	558	1097	64	3

On constate que cet effet des éléments d'addition sur la sensibilité à la FPH est différent selon les conditions d'hydrogénation utilisées (polarisation cathodique/potentiel libre). L'objectif de cette partie est de comprendre le rôle des éléments d'addition (Cu, Al et P) sur les mécanismes de FPH de ces alliages.

5.2.4.1. Effet de l'aluminium

Les figures 5-24a et 5-24b et le tableau 5-9 montrent clairement que l'aluminium a une influence bénéfique sur la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C. En effet, dans le cas des essais sous polarisation cathodique, la comparaison avec la nuance de référence montre que l'ajout d'aluminium se traduit par une diminution de la perte de ductilité de plus de 50%. De plus, la nuance *AL sans P* a un indice de fragilisation encore plus faible que la nuance *AL*. Ces résultats mettent clairement en évidence un effet néfaste du phosphore sur la résistance à la FPH de ces aciers qui sera détaillé ultérieurement (cf. §5.2.4.3). Dans le cas des essais au potentiel libre (cf. fig. 5-25a et 5-25b), nous avons déjà vu que l'effet fragilisant dû à l'hydrogène est beaucoup moins marqué pour la nuance *REF* ($I_f = 11\%$). L'ajout d'aluminium augmente notablement la résistance à la FPH en condition de corrosion puisque l'indice de fragilisation n'est plus que de 3% pour la nuance *AL* et 2% pour la nuance *AL sans P*.

La figure 5-26a présente le faciès de rupture d'une éprouvette de traction après un essai sous polarisation cathodique de la nuance *AL*. On constate que ce faciès est du même type que les faciès des nuances *REF* et *REF sans V*, avec une zone de rupture fragile (cf. fig. 5-26b), une zone de rupture ductile à grosses cupules (cf. fig. 5-26c) et une zone de rupture ductile à petites cupules (cf. fig. 5-26d). Bien que la nuance *AL* soit clairement moins sensible à la FPH que la nuance *REF* (cf. fig. 5-24), on constate que les zones de rupture fragile (zones en jaune sur la figure 5-26a) ne sont pas moins étendues. Lorsqu'on observe en détail la zone de rupture fragile (cf. fig. 5-26b), on constate qu'elle ne ressemble pas à la zone de rupture fragile intergranulaire mise en évidence dans le cas de la nuance *REF* (cf. fig. 5-18b). En fait, dans le cas de cette nuance *AL*, la zone de rupture fragile n'est pas intergranulaire, mais majoritairement transgranulaire. Il semble possible que l'amorçage de fissure se fasse au niveau des joints de macles, induisant une rupture de type quasi-clivage.

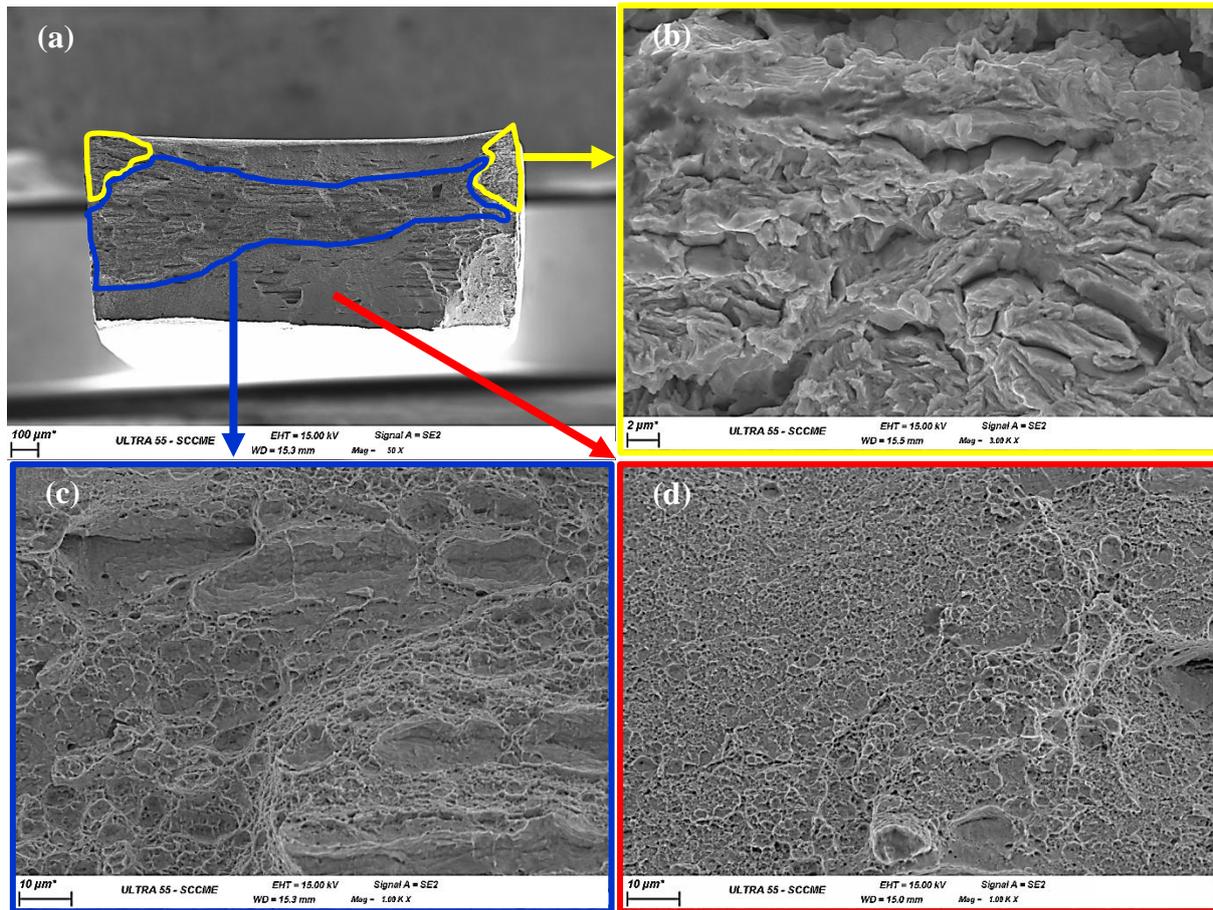


Figure 5-26 : Faciès de rupture d'une éprouvette de traction de la nuance AL après un essai sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone de rupture fragile, (c) zone de rupture ductile à grosses cupules, (d) zone de rupture ductile à petites cupules

Nous avons vu au chapitre 3 que l'aluminium, comme le cuivre, semblait favoriser la diffusion de l'hydrogène le long des joints de grain, mais sans modifier la valeur des coefficients de diffusion. Alors que cet effet de l'aluminium sur la diffusion de l'hydrogène aurait pu être néfaste pour la sensibilité à la FPH de ces alliages, ces essais de traction sous polarisation cathodique et au potentiel libre mettent en évidence que ce n'est pas le cas. Il semble donc que l'effet favorable de l'aluminium en présence d'hydrogène résulte de son rôle sur le mécanisme de déformation et de rupture de ces aciers.

D'autre part, les figures 5-24 et 5-25 et le tableau 5-9 montrent que la nuance AL sans P a une meilleure résistance à la FPH que la nuance AL. Le faciès de rupture de la nuance AL sans P, présenté sur la figure 5-27, est du même aspect que celui de la nuance AL. Les résultats de ces essais mettent en évidence un effet néfaste du phosphore sur la FPH qui sera discuté ultérieurement. Les figures 5-28a et 5-28b présentent les faciès de rupture des nuances AL sans P et AL au potentiel libre. Ces résultats seront discutés dans le prochain paragraphe.

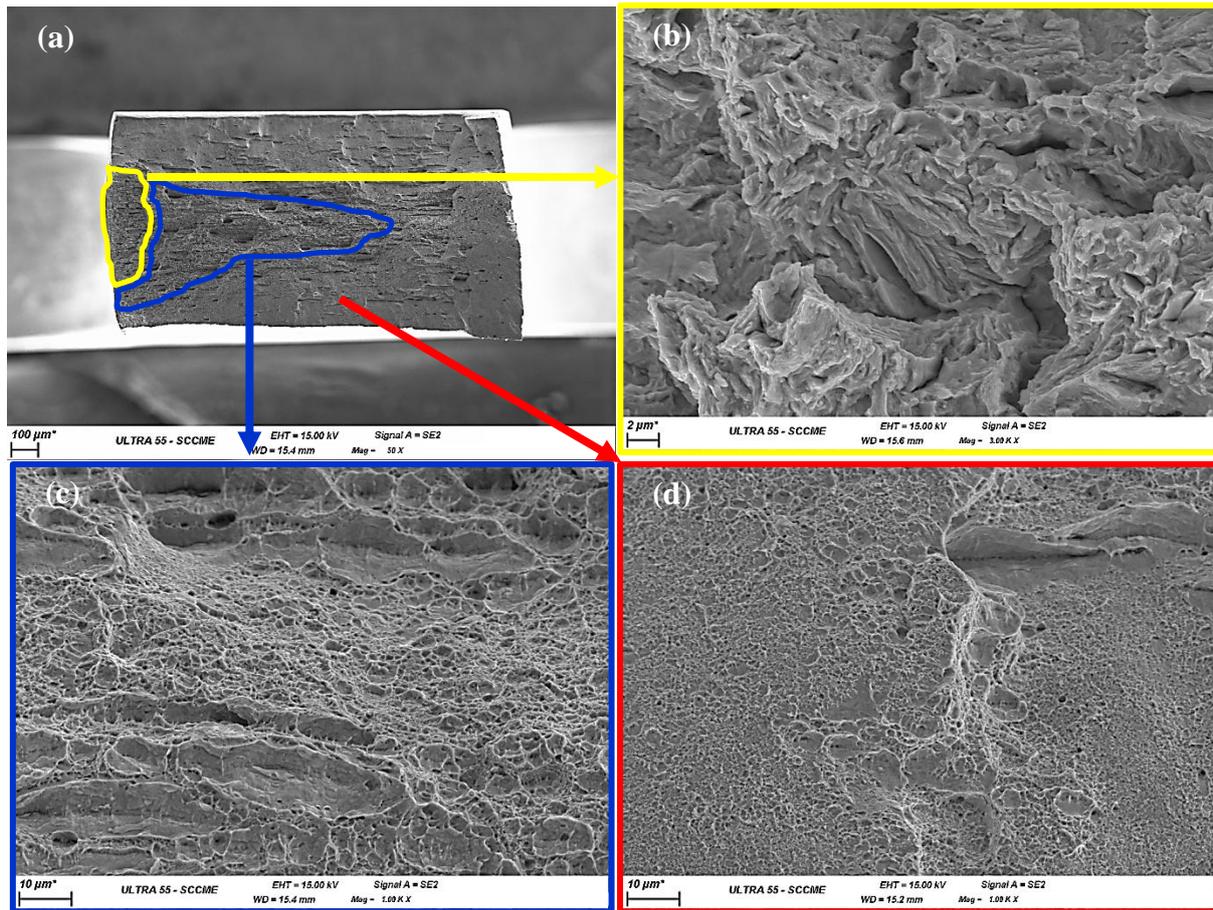


Figure 5-27 : Faciès de rupture d'une éprouvette de traction de la nuance *AL sans P* après un essai sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone de rupture fragile, (c) zone de rupture ductile à grosses cupules, (d) zone de rupture ductile à petites cupules

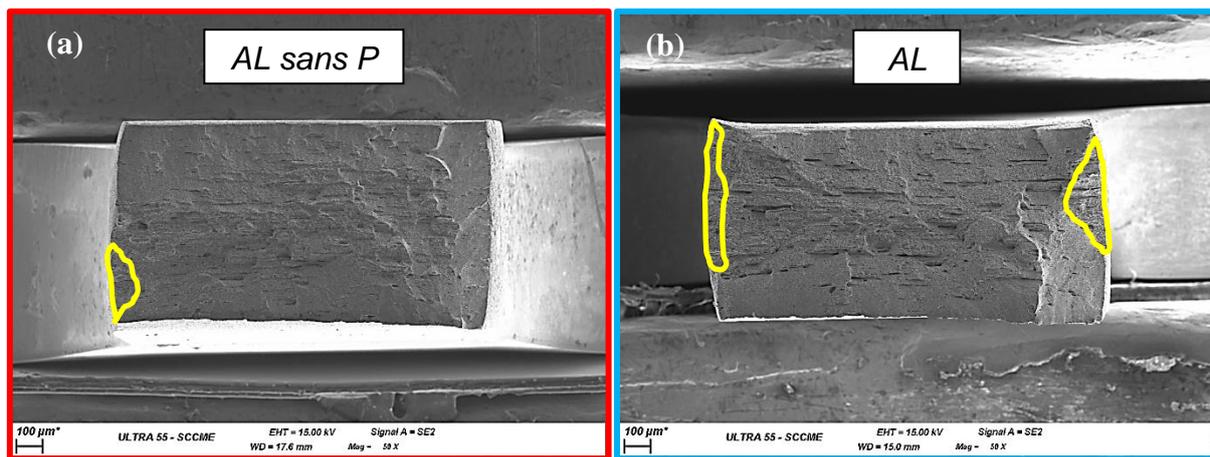


Figure 5-28 : Faciès de rupture des éprouvettes de traction après un essai au potentiel libre dans Na₂SO₄ 5% à pH 4 à 25°C à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) *AL sans P*, (b) *AL*

5.2.4.2. Effet du cuivre

La figure 5-24 montre que, dans les conditions d'hydrogénation sous polarisation cathodique, l'effet bénéfique d'un ajout de cuivre est moins important que celui de l'aluminium. En

revanche, la figure 5-25 ainsi que le tableau 5-9 montrent que, sous sollicitation au potentiel libre, c'est le cuivre qui améliore le plus la résistance à la FPH. La figure 5-29 présente le faciès de rupture de la nuance *CU* après un essai de traction sous polarisation cathodique. Ce faciès est du même type que tous les faciès présentés jusqu'à présent (cf. 5-29a). On constate que la zone fragile est majoritairement intergranulaire (cf. 5-29b). De plus, il est remarquable de constater la fissuration en feuillet. On l'observe dans toutes les zones fragiles. Elle est probablement la conséquence de phénomènes particuliers associés aux bandes de ségrégation.

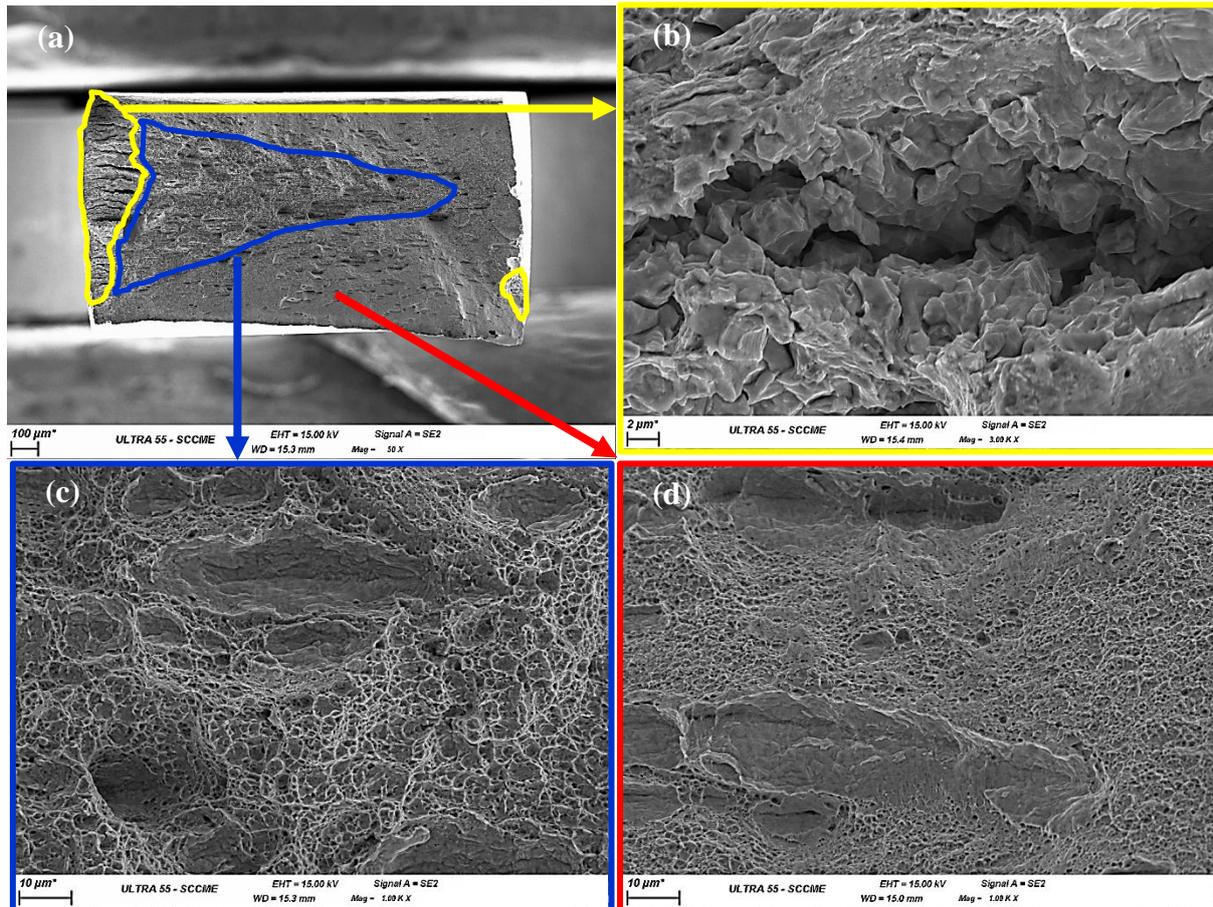


Figure 5-29 : Faciès de rupture d'une éprouvette de traction de la nuance *CU* après un essai sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone de rupture fragile, (c) zone de rupture ductile à grosses cupules, (d) zone de rupture ductile à petites cupules

En condition de corrosion, l'ajout de cuivre conduit à la meilleure résistance à la FPH (cf. 5-25 et tableau 5-9). On constate même qu'il inhibe totalement la fragilisation dans les conditions d'essai ($I_f = 0\%$). De plus, sur la figure 5-30 qui présente le faciès de rupture de la nuance *CU* exposée au potentiel libre, il n'y a pas d'évidence de zones de rupture fragile. A l'inverse, les nuances *AL sans P* (cf. fig. 5-28a) et *AL* (cf. fig. 5-28b), comme la nuance *REF* (cf. fig. 5-20a), présentent une zone fragile plus ou moins étendue.

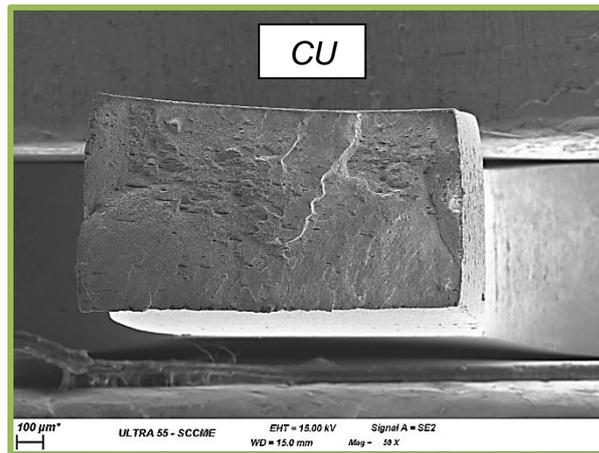


Figure 5-30 : Faciès de rupture de l'éprouvette de traction de la nuance *CU* après un essai de traction au potentiel libre dans Na_2SO_4 5% à pH 4 à 25°C à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

5.2.4.3. Effet du phosphore

Les résultats présentés précédemment (cf. fig. 5-24 et 5-25 et tableau 5-9) ont mis en évidence que, dans le cas des nuances avec aluminium, le phosphore avait une influence particulièrement néfaste sur la sensibilité à la FPH des aciers austénitiques. En effet, sous polarisation cathodique, la perte de ductilité de la nuance *AL sans P* est beaucoup plus faible ($I_f = 3\%$) que celle de la nuance *AL* ($I_f = 22\%$). Afin de mettre en évidence plus précisément cet effet du phosphore, nous avons réalisé des essais de FPH sur la nuance *REF sans V sans P*, dont la taille de grain est comparable à celle de la nuance *REF sans V-PG* (cf. fig. 5-31a et 5-31b et tableau 5-10).

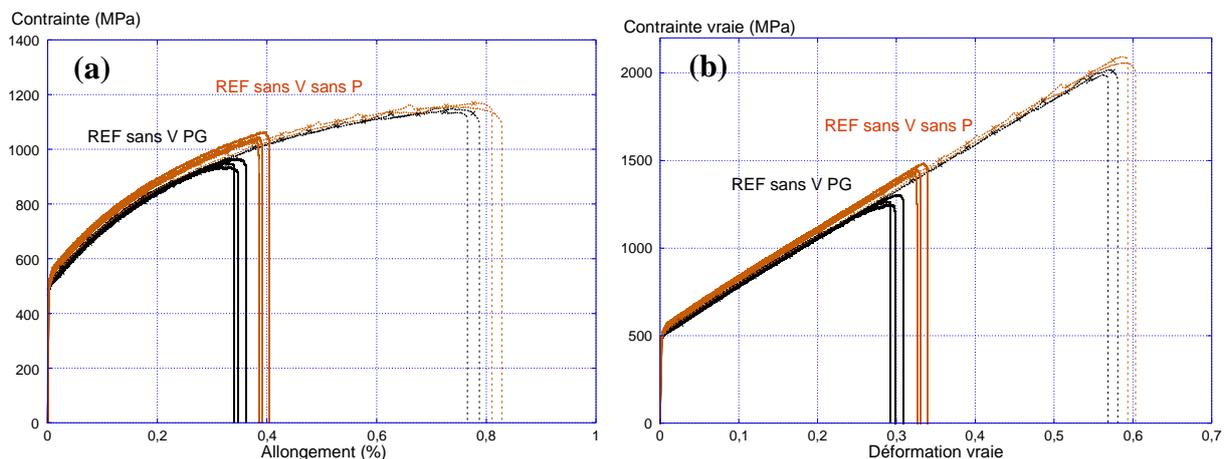


Figure 5-31 : Influence du phosphore sur la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C via des essais de traction témoins à l'air à 25°C (traits discontinus) et des essais de traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² (traits continus) à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles

Tableau 5-10 : Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des nuances REF, REF sans V-PG, REF sans V sans P, AL sans P et AL sollicités en traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm²

Nuance	R_e / σ_e (MPa)	R_m (MPa)	σ_m (MPa)	A_h (%)	ε_h (%)	I_f (%)	I_f' (%)
REF	563 (554)	1096 (1213)	1486 (2016)	35 (67)	30 (52)	47	26
REF sans V-PG	489 (485)	951 (1151)	1272 (1949)	34 (73)	30 (54)	54	35
REF sans V sans P	506 (482)	1047 (1162)	1450 (2078)	39 (77)	33 (59)	50	30
AL	535 (530)	1055 (1070)	1600 (1798)	51 (66)	42 (54)	22	11
AL sans P	527 (526)	1076 (1073)	1775 (1798)	64 (66)	50 (53)	3	1

On constate que la perte de ductilité et la perte de σ_m de la nuance REF sans V sans P sont plus faibles que celles de la nuance REF sans V-PG (cf. tableau 5-10). Cependant, on constate que cet effet néfaste du phosphore est nettement moins marqué que dans le cas des nuances avec aluminium. Dans le cas des nuances avec aluminium, la présence de phosphore augmente la perte de ductilité de 19% et la perte de σ_m de 10%. Dans le cas des nuances REF sans V, la présence de phosphore augmente ces pertes uniquement de 5%. Ces résultats montrent que l'effet néfaste du phosphore sur la FPH (pertes de ductilité et de σ_m) des aciers austénitiques Fe-Mn-C semble être exacerbé en présence d'aluminium.

5.3. Discussion

5.3.1. Mécanisme de fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C

Au paragraphe 5.2.2.1, nous avons mis en évidence l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et le faciès de rupture des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Des observations MEB ont montré la présence de zones de rupture intergranulaire, qui peuvent être observées lors des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène d'autres aciers austénitiques [Mittal & al 94, Michler & Nauman 10]. Nous avons vu au chapitre 3 de ce manuscrit que la diffusion de l'hydrogène dans ces aciers austénitiques Fe-Mn-C était fortement influencée par une diffusion rapide le long des joints de grain. Il est connu que ces phénomènes de courts-circuits de diffusion de l'hydrogène le

long des joints de grain induisent des ségrégations d'hydrogène aux joints de grain et cela est particulièrement néfaste vis-à-vis de la résistance à la FPH [Aucouturier 82, McMahon Jr. 01]. Etant donné que nous n'avons pas pu caractériser le facteur de ségrégation s , nous ne connaissons pas le niveau de ségrégation d'hydrogène aux joints de grain dans notre cas. Les ségrégations d'hydrogène le long des joints de grain associées à de fortes concentrations de contrainte dues à l'empilement des dislocations au cours de la déformation entraînent la décohésion intergranulaire du matériau. Cela induit la rupture prématurée du matériau. De plus, nous avons mis en évidence aux paragraphes 5.2.3 et 5.2.4.3 que les ségrégations de phosphore, connues également pour affaiblir les joints de grain, avaient un rôle important sur la sensibilité à la FPH de ces aciers [McMahon Jr. 01, Komazaki & al 03].

D'autre part, en plus des joints de grain, nous avons vu au paragraphe 5.1.4 que le mouvement des dislocations créées au cours de la déformation peut également favoriser la mobilité de l'hydrogène, transporté sous forme d'atmosphères de Cottrell par les dislocations [Bastien & Azou 51, Chêne & Brass 99]. Ce mécanisme peut conduire à des surconcentrations locales d'hydrogène dans le matériau notamment au niveau des joints de grain, dont la densité est très importante (cf. tableau 1-4) et éventuellement augmenter la quantité d'hydrogène absorbée dans le matériau. Cela favorisant la fissuration intergranulaire du matériau.

Afin de mettre en évidence l'influence des interactions de l'hydrogène avec les dislocations sur les mécanismes de FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C, nous avons réalisé différents types d'essais complémentaires aux essais présentés précédemment. Pour chaque type d'essai, deux essais, au minimum, ont été réalisés. Etant donné que ces essais sont reproductibles et pour des raisons de lisibilité, nous avons représenté uniquement une courbe pour chaque type d'essai. Le premier type d'essais comporte deux étapes :

- préchargement de l'éprouvette de la nuance *REF* pendant 1 h dans NaOH 0,1 M à 25°C,
- essai de traction à 25°C à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Les résultats de ces essais sont présentés sur la figure 5-32a. Ils sont comparés aux résultats des essais de traction sous polarisation cathodique in situ et des essais témoins. Les essais de traction sous polarisation cathodique à l'ambiante présentés au paragraphe 5.2.2.1 ont permis de caractériser une perte de ductilité due à l'hydrogène de la nuance *REF* de 47% pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. La durée moyenne d'un essai sous polarisation cathodique dans ces conditions est égale à 1 h. Les éprouvettes préchargées puis tractionnées ont donc été au contact du milieu hydrogéné pendant la même durée que les éprouvettes tractionnées in situ. On constate que, contrairement à l'éprouvette rompue sous polarisation cathodique in situ (courbe rouge), l'éprouvette préchargée

puis tractionnée (courbe verte) ne présente aucune sensibilité à la FPH. Ces résultats mettent en évidence deux phénomènes :

- le mécanisme entraînant la rupture intergranulaire du matériau est fortement dépendant de l'activité d'hydrogène imposée à la surface de l'éprouvette au cours de la déformation,
- Lorsqu'on impose une activité élevée d'hydrogène en surface au cours de la déformation, il existe des interactions hydrogène-plasticité qui entraînent la rupture prématurée de l'éprouvette.

Cela démontre que la quantité d'hydrogène absorbée au cours d'un préchargement dans NaOH 0,1 M de 1 h à 25°C avant traction, affectant une profondeur de l'ordre de 3 μm (cf. chap. 3), n'est pas suffisante pour affecter les propriétés mécaniques d'une éprouvette d'acier austénitique Fe-Mn-C de 1 mm d'épaisseur. Cela suggère que le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles joue un rôle prédominant au cours de la déformation sous polarisation cathodique.

Dans un second temps, nous avons réalisé des préchargements en bain de sels fondus afin d'introduire une quantité suffisamment importante d'hydrogène dans le matériau permettant d'entraîner sa fragilisation au cours de l'essai de traction à l'ambiante. Les conditions de chargement sont identiques à celles utilisées pour le chargement des éprouvettes *Auger* (cf. §2.1.3). La distance de diffusion dans ces conditions d'essais (150°C, 6 h) a été estimée à 210 μm (cf. tableau 2-2). La figure 5-32b présente le résultat d'un essai de traction après préchargement en bain de sels fondus (courbe discontinue rouge) comparé à un essai témoin (courbe discontinue bleu). On constate pour l'éprouvette préchargée une forte perte de ductilité et une limite d'élasticité et une résistance mécanique plus faibles. Dans ce cas, la quantité d'hydrogène introduite et la profondeur affectée sont suffisamment importantes pour entraîner la fragilisation intergranulaire du matériau. La figure 5-33 présente l'étendu de la zone de rupture intergranulaire dans le cas de cet essai. On constate que la rupture fragile est localisée d'un côté de l'éprouvette. Ce phénomène est probablement dû au fait que, bien qu'il existe de nombreuses amorces de fissure à la surface de l'éprouvette, la fissure se propage dans la zone la plus favorable en termes de contrainte et de concentration d'hydrogène. Au-delà d'un seuil de propagation de la fissure, l'instabilité mécanique se traduit par une très grande vitesse de déformation qui favorise une rupture à caractère ductile. On constate que l'étendue de la zone de rupture fragile est de l'ordre de 200 μm ; cela est du même ordre de grandeur que la distance de pénétration de l'hydrogène calculée. Le reste du faciès présente un aspect ductile.

Nous avons également réalisé des essais à basse température (-196°C), dans l'azote liquide sur le même type d'éprouvette (cf. figure 5-34a et 5-34b). Comparée aux essais à 25°C, l'éprouvette de

traction non hydrogénée (témoin) présente à basse température une forte consolidation et une importante perte de ductilité (courbe continue bleu sur la figure 5-32b). Ce comportement est classique des aciers austénitiques Fe-Mn-C [Rémy 75, Lim & Kim 91, Allain 04]. A basse température (-196°C), le mouvement des dislocations étant un mécanisme thermiquement activé, la mobilité des dislocations est fortement réduite. Cela entraîne une augmentation de la limite d'élasticité et de la consolidation. De plus, à cette température, les mécanismes de déformation activés sont la transformation martensitique ϵ et le glissement des dislocations fortement dissociées. Le glissement des dislocations est beaucoup plus difficile, l'écroutissage est réduit et l'allongement est donc beaucoup moins important qu'à l'ambiante [Allain 04]. Dans ces conditions de basse température, la rupture intervient sans striction. Elle présente un caractère fragile avec un faciès de type intergranulaire (cf. fig. 5-34a et 5-34b).

Des essais de traction à -196°C ont également été réalisés sur des éprouvettes préchargées en bain de sels fondus (courbe continue rouge sur la figure 5-32b). On constate que, contrairement aux essais à température ambiante, l'éprouvette préchargée en hydrogène ne présente pas de perte de ductilité par rapport à l'éprouvette témoin à la même température. L'hydrogène ne semble pas avoir d'effet sur les propriétés mécaniques de ces alliages à cette température. Cependant, même si le faciès de rupture de l'éprouvette préchargée (cf. fig. 5-34c) ressemble fortement à celui de l'éprouvette témoin (cf. fig. 5-34a), on constate en proche surface la présence de quelques fissures semblant être intergranulaires qui semblent en relation avec la texture de la tôle (cf. fig. 5-34d). Cet endommagement est probablement une conséquence de la présence d'hydrogène, mais qui n'affecte pas de façon significative les propriétés mécaniques.

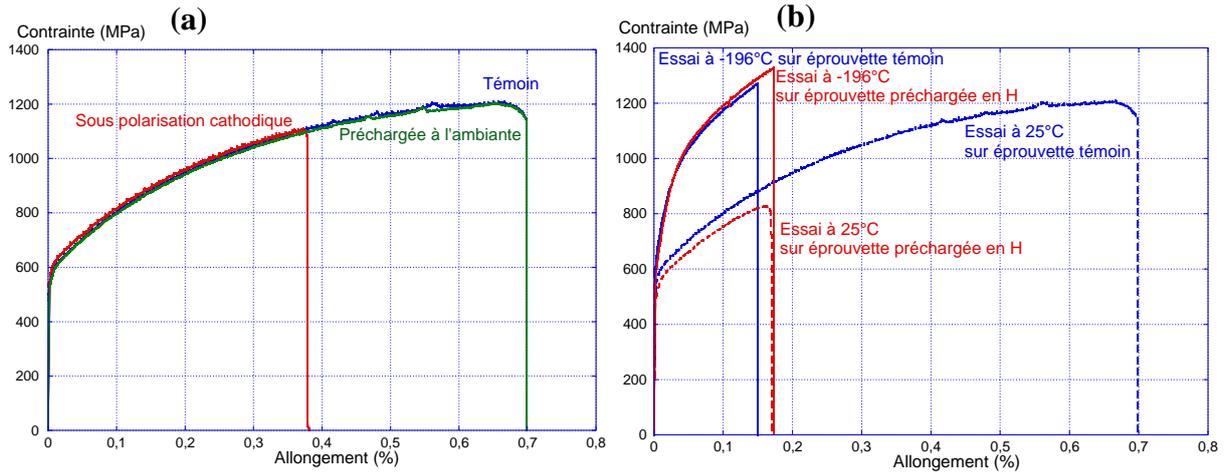


Figure 5-32 : Influence des conditions de chargement cathodique et de la température sur la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C : (a) Courbe conventionnelle d'un essai de traction sur une éprouvette de la nuance *REF* préchargée dans NaOH 0,1 M à 25°C pendant 1 h (vert) comparée à un essai de traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C (rouge) et à un essai de traction témoin à l'air à 25°C (bleu) à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (b) Courbes conventionnelles des essais de traction à l'air à 25°C sur éprouvette témoin (courbe discontinue bleu) et sur éprouvette préchargée en sels fondus (courbe discontinue rouge) et des essais de traction dans l'azote liquide à -196°C sur éprouvette témoin (courbe continue bleu) et sur éprouvette préchargée en bain de sels fondus (courbe continue rouge) à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

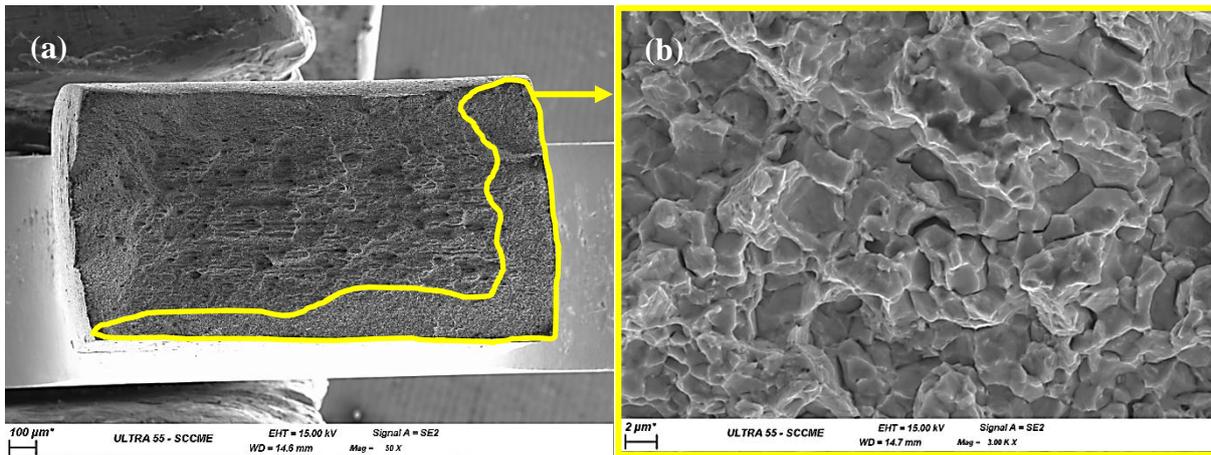


Figure 5-33 : Faciès de rupture de l'éprouvette de traction de la nuance *REF* préchargée en bain de sels fondus après essai de traction à l'air à 25°C à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) vue générale, (b) zone fragile intergranulaire

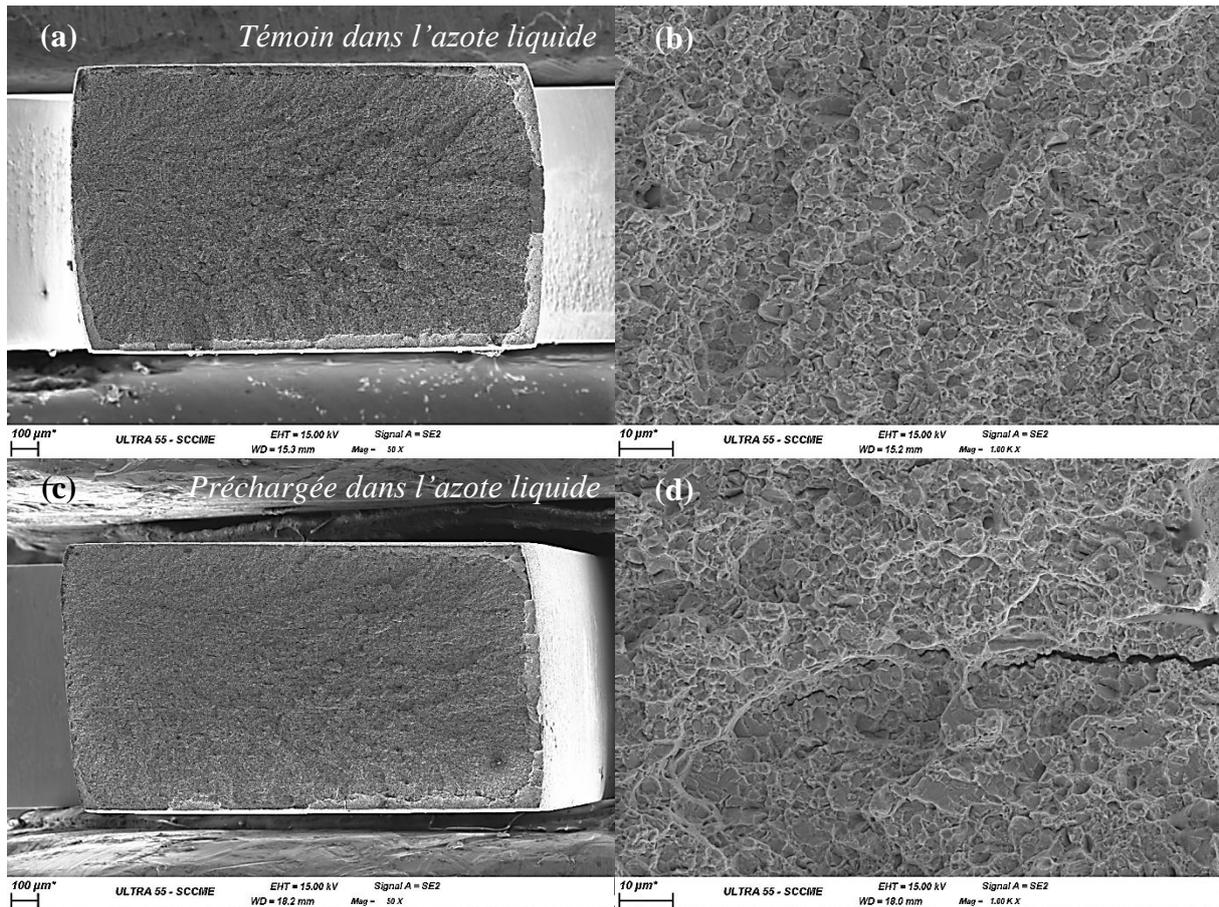


Figure 5-34 : Comparaison des faciès de rupture des éprouvettes rompues à -196°C ($\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) : (a, b) éprouvette témoin et (c, d) éprouvette préhydrogénée 6 h à 150°C

Ces résultats nous permettent de discuter du rôle des interactions de l'hydrogène avec les dislocations dans les mécanismes de FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Au cours de la déformation, le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles peut générer des surconcentrations locales en hydrogène dans les zones d'empilement des dislocations, à savoir les joints de grain. Etant donné la faible EDE de ces alliages (cf. chapitre 1), la déformation est associée au glissement planaire qui favorise ces empilements de dislocations aux joints de grain. Le mécanisme proposé pour la rupture intergranulaire au cours de la déformation des aciers austénitiques Fe-Mn-C en milieu hydrogéné peut se résumer au schéma de la figure 5-35 :

- 1) l'activité d'hydrogène à la surface entraîne une absorption d'hydrogène dans le matériau et l'application de la déformation induit la création et le déplacement des dislocations,
- 2) la localisation de la déformation plastique implique l'empilement des dislocations mobiles et une surconcentration locale en hydrogène aux joints de grain,
- 3) cette surconcentration locale en hydrogène associée aux concentrations de contraintes élevées entraînent la décohésion intergranulaire du matériau.

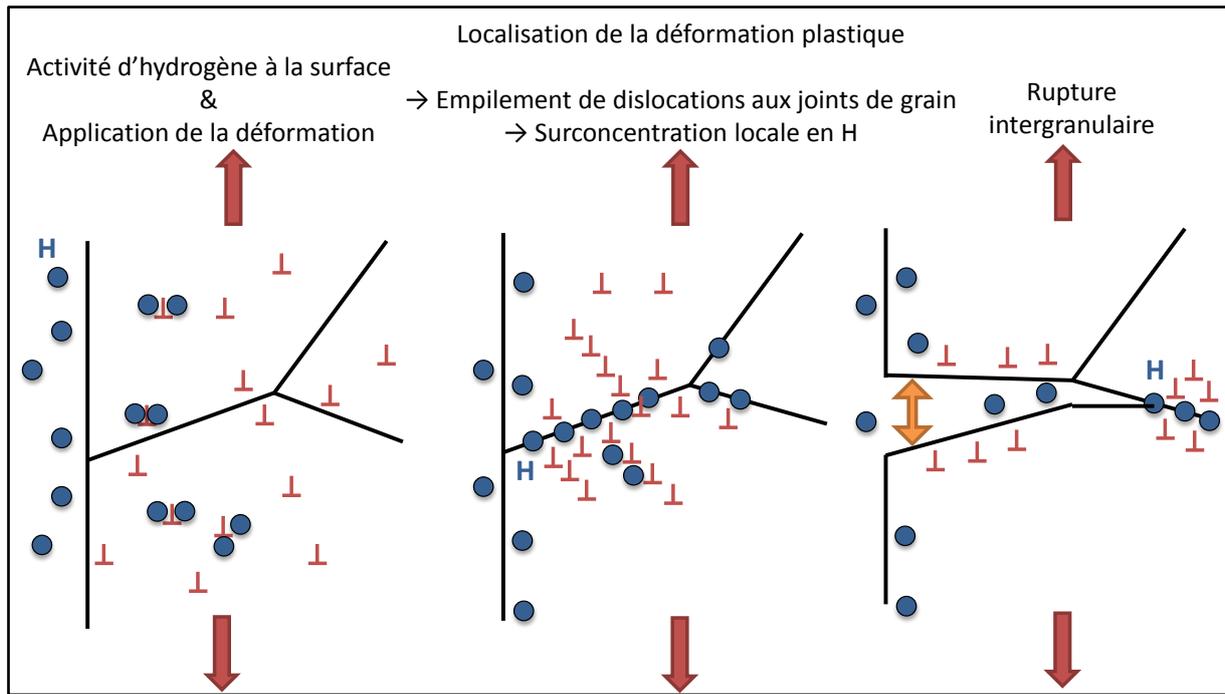


Figure 5-35 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la rupture intergranulaire induit par l'hydrogène au cours de la déformation des aciers austénitiques Fe-Mn-C

La figure 5-18, comme l'ensemble des faciès observés, montre, au-delà de la zone de rupture intergranulaire (en jaune), une zone de propagation de la fissure (zone bleue) de type ductile. En effet, au fur et à mesure de l'avancé de la fissuration intergranulaire, en pointe de fissure, la vitesse de déformation est de plus en plus grande et la quantité d'hydrogène présente de plus en plus faible. Cela a pour effet de limiter les interactions hydrogène-dislocations et entraîne une modification du mode de rupture. On passe d'un mode de rupture fragile intergranulaire à un mode de rupture ductile caractérisé par des cupules, comme dans le cas de l'essai de traction témoin (cf. fig. 5-13). On voit de plus ici (cf. fig. 5-18) que la présence d'hydrogène semble modifier la croissance des cupules au cours de la rupture ductile. En effet, plusieurs études ont montré que l'hydrogène peut accélérer les étapes de nucléation, de croissance et de coalescence des cavités entraînant un changement significatif de la taille moyenne des cupules présentes à la surface de rupture. Dans ce cas, la taille des cupules tend à diminuer avec la présence d'hydrogène [Thompson 79, San Marchi & al 08]. Cependant, dans notre cas, l'effet de l'hydrogène sur la taille des cupules semble être inverse. En effet, on observe une zone ductile à grosses cupules qui se trouve systématiquement dans le prolongement de la zone de rupture intergranulaire (en bleu sur la figure 5-18a). Ce phénomène peut être expliqué par l'hypothèse émise par So et al dans leur étude sur les mécanismes de fissuration des aciers austénitiques TWIP sur des éprouvettes entaillées [So & al 09]. Au niveau de la pointe de fissure intergranulaire, le niveau de concentration de contrainte est élevé. Etant donné ce niveau de contraintes important, dès qu'une microcavité est formée en bout de cette fissure intergranulaire, elle grossit très rapidement. Ce mécanisme entraîne alors une rupture ductile

caractérisée par de grosses cupules. La zone de rupture ductile à petites cupules correspond toujours à la zone où se termine la rupture. La très grande vitesse de déformation en fin de rupture, ainsi que le changement de mode de sollicitation mécanique entre le début et la fin de la rupture ductile, peuvent expliquer la croissance moins importante des cavités entraînant des cupules plus petites qu'au départ de la fissure. De plus, lorsque la fissure est suffisamment ouverte et que la pointe de fissure se trouve dans une zone nettement moins contrainte qu'en début de fissuration, la croissance des microcavités est moins rapide. Cela entraîne alors la création de cupules plus petites, assimilables aux cupules caractérisant le faciès de rupture à l'issue d'un essai de traction témoin.

5.3.2. Influence de l'activité d'hydrogène sur la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C

Nous avons également mis en évidence que, lorsqu'ils sont sollicités en traction au potentiel libre, les aciers austénitiques Fe-Mn-C présentent une sensibilité significative à la FPH, mais plus faible que sous chargement cathodique. Par rapport à la zone de rupture intergranulaire obtenue lors des essais sous polarisation cathodique (cf. fig. 5-18b), la zone de rupture fragile caractérisant la rupture lors de ces essais de traction au potentiel libre (cf. fig. 5-20b) présente un aspect différent. Dans le cas des essais sous polarisation cathodique, même s'il persiste quelques zones de rupture transgranulaire, les grains sont clairement identifiables. La décohésion intergranulaire causée par l'hydrogène est évidente. En revanche, dans le cas de ces essais au potentiel libre, la zone de rupture fragile est mixte (intergranulaire/transgranulaire).

Les résultats de ces essais de traction sur la nuance *REF* (cf. fig. 5-19 et tableau 5-6) ont clairement mis en évidence qu'au potentiel libre, l'effet fragilisant est nettement moins important que sous polarisation cathodique. De plus, les observations au MEB tendent à montrer que dans le cas des essais au potentiel libre, cette décohésion intergranulaire est moins importante (cf. fig. 5-20). Cela semble montrer que l'absorption d'hydrogène associée au processus de corrosion au cours de ces essais de traction et entraînant la décohésion intergranulaire est moins importante que dans le cas des essais sous polarisation cathodique. Cela résulte probablement d'une exposition de la surface à une activité moins importante d'hydrogène au potentiel libre que sous polarisation cathodique. Nous discuterons ce point dans le dernier chapitre.

5.3.3. Rôle de l'aluminium

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 1.4.2.8, plusieurs études ont montré que l'aluminium avait une forte influence sur l'énergie de défaut d'empilement des aciers austénitiques Fe-Mn-C [Dumay & al 08, Park & al 10, Kim & al 11]. Les résultats présentés au paragraphe 5.2.4

montrent l'effet positif de l'aluminium sur la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Dans leur étude, Chin et al émettent l'hypothèse que l'ajout d'aluminium favorise une distribution des contraintes plus homogène dans le matériau lors de la traction et permet d'éviter ou de retarder la formation de zones fortement contraintes favorables à la fissuration induite par l'hydrogène [Chin & al 11]. Comme on l'a dit au chapitre 1, l'addition d'aluminium augmente l'EDE, ce qui favorise alors le glissement dévié au détriment du glissement planaire. Cela permet de diminuer le niveau de concentration de contrainte en tête d'empilement des dislocations au niveau des joints de grain et également de limiter le transport à longue distance de l'hydrogène par les dislocations mobiles.

Les courbes rationnelles de traction présentées au paragraphe 5.2.1.5 montrent que l'aluminium semble clairement diminuer le taux de consolidation des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Afin de confirmer cette influence de l'aluminium sur l'érouissage du matériau, des essais de cisaillement simple, permettant de mettre en évidence l'effet Bauschinger, ont été réalisés (cf. annexe 2). La figure 5-36 présente les résultats de ces essais dans le cas de la nuance REF. Le tableau 5-11 répertorie les valeurs d'érouissage cinématique, isotrope et total (définis en annexe 2) estimées grâce à ces essais de cisaillement dans le cas des quatre nuances de l'étude. En fait, ces résultats mettent en évidence que la présence d'aluminium, et également de cuivre, diminue l'érouissage cinématique et augmente l'érouissage isotrope. En d'autres termes, la diminution de l'érouissage cinématique au détriment de l'érouissage isotrope confirme que l'empilement des dislocations aux joints de grain associé au glissement planaire est moins important. La diminution du paramètre β , défini dans l'annexe 2, pour les nuances avec aluminium, et également avec cuivre, confirme cet effet des éléments d'addition sur l'érouissage cinématique (cf. tableau 5-11). L'augmentation du glissement dévié, dû à l'augmentation de l'EDE, entraîne alors une distribution plus homogène des dislocations dans le matériau au cours de la déformation et permet la relaxation des fortes contraintes internes locales. De plus, la présence d'aluminium et de cuivre réduit l'érouissage total, comme nous l'avons vu au paragraphe 5.2.1.5 grâce aux essais de traction.

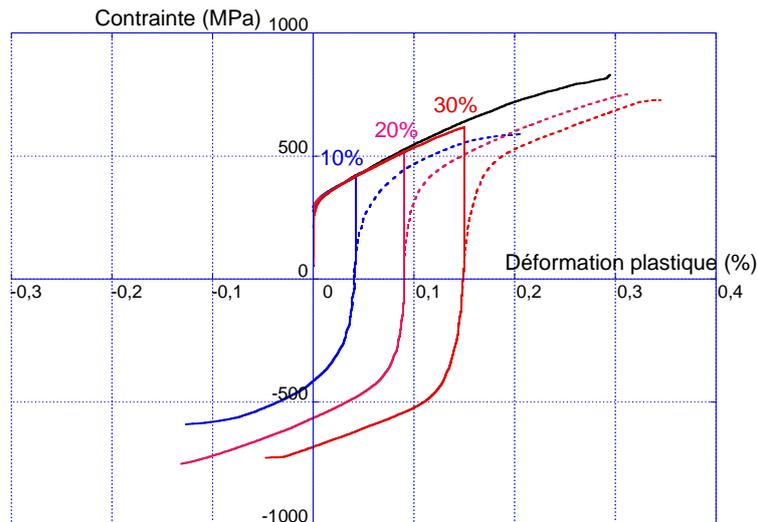


Figure 5-36 : Résultats des essais de cisaillement simple sur la nuance REF

Tableau 5-11 : Influence des éléments d'addition sur l'érouissage au cours d'un essai de cisaillement simple

	Pré-déformation	REF	CU	AL sans P	AL
Erouissage cinématique (MPa)	10%	184	47	104	88
	20%	174	138	116	100
	30%	276	144	145	160
Erouissage isotrope (MPa)	10%	-84	8	-16	-17
	20%	30	40	57	27
	30%	28	115	88	70
Erouissage total (MPa)	10%	100	55	88	71
	20%	204	178	173	127
	30%	304	259	233	230
Paramètre Bauschinger β	10%	44	14	28	25
	20%	34	30	25	25
	30%	45	27	28	31

Cela confirme que l'augmentation de l'EDE avec la présence d'aluminium implique une diminution des concentrations de contrainte au niveau des joints de grain au cours de la déformation. Cela peut également induire une diminution du niveau de concentration locale d'hydrogène car l'effet de transport par les dislocations sera limité. Dans ces conditions, le niveau de concentration de contrainte atteint au niveau de la majorité des joints de grain ne semble plus assez élevé pour créer une décohésion intergranulaire comme dans le cas de la nuance REF (cf. §5.2.2.1. et fig. 5-18). La décohésion n'est donc plus majoritairement intergranulaire, mais transgranulaire, comme on peut le voir sur les figures 5-26b et 5-27b.

Dans le cas des essais de traction au potentiel libre, les nuances avec aluminium présentent également une sensibilité à la FPH. La présence de zones de rupture intergranulaire (cf. fig. 5-28a et 5-28b) montrent qu'une quantité d'hydrogène significative semble être absorbée au cours du processus de corrosion dans les nuances *AL* et *AL sans P*, bien que nous ayons montré que la présence d'aluminium diminue l'absorption d'hydrogène au cours de la corrosion (cf. §4.3.2.2). Cependant, cette quantité d'hydrogène absorbée est probablement plus faible que dans la nuance *REF*. Les nuances avec aluminium présentent une perte de ductilité moins importante que la *REF* (cf. tableau 5-9). Le mécanisme est probablement le même que dans le cas des essais de traction sous polarisation cathodique. L'augmentation de l'EDE avec la présence d'aluminium diminue les contraintes et le niveau de surconcentration locale en hydrogène aux joints de grain. Ce qui entraîne une diminution de la sensibilité à la FPH.

D'autre part, les faciès de rupture montrent que dans le cas de la nuance *AL sans P*, la zone de rupture fragile est beaucoup moins étendue que dans le cas de la nuance *AL* (cf. fig. 5-28). Cela confirme le rôle néfaste du phosphore mis en évidence par les essais de traction sous polarisation cathodique ainsi que son rôle néfaste sur la cinétique d'oxydation et l'absorption d'hydrogène associée présenté au chapitre 4.

5.3.4. Rôle du cuivre

Dans le cas des essais sous polarisation cathodique, l'effet bénéfique du cuivre est probablement similaire à celui de l'aluminium. En effet, on a vu au paragraphe 1.4.2.7 que le cuivre, comme l'aluminium, avait une influence sur l'EDE, mais dans des proportions moins importantes. D'après les études de Dumay et de Kim, alors que la valeur d'EDE de la nuance *REF* est de $13 \pm 3 \text{ mJ.m}^{-2}$ et que pour les nuances *AL* et *AL sans P*, elle est égale à $30 \pm 10 \text{ mJ.m}^{-2}$, pour la nuance *CU* elle est égale à $17 \pm 3 \text{ mJ.m}^{-2}$ [Dumay & al 08, Kim & al 11-1]. On a vu au paragraphe précédent que dans le cas des nuances avec aluminium, l'amélioration de la résistance à la FPH était liée à l'augmentation de l'EDE. Etant donné que la valeur d'EDE de la nuance *CU* est plus faible que celle des nuances avec aluminium, il est cohérent de constater que, dans le cas des essais sous polarisation cathodique, l'amélioration de la résistance à la FPH associée à l'addition de cuivre est moins importante.

Si l'augmentation de l'EDE associée à la présence de cuivre semble suffisante pour diminuer les concentrations de contrainte au niveau des joints de grain et retarder la décohésion intergranulaire, elle n'est pas suffisante pour que le glissement dévié favorise une rupture fragile par quasi-clivage, comme dans le cas des nuances avec aluminium.

Au potentiel libre, le mécanisme de corrosion à la surface de la nuance au cuivre semble avoir un effet sur l'absorption d'hydrogène au cours du processus de corrosion et a fortiori sur la sensibilité à la FPH. En effet, le fait que nous n'observions pas de zone de rupture intergranulaire dans le cas de la nuance au cuivre suggère que très peu d'hydrogène a diffusé dans le réseau métallique au cours de l'essai de traction. Au chapitre précédent, nous avons clairement mis en évidence que la couche d'oxyde formée en milieu Na_2SO_4 5% à pH 4 était fortement enrichie en cuivre métallique, et que cela pouvait favoriser la recombinaison de l'hydrogène à la surface et limiter son absorption dans l'alliage. On constate ici que ce rôle du cuivre sur l'oxydation des aciers austénitiques Fe-Mn-C et l'absorption d'hydrogène associée améliore clairement leur résistance à la FPH.

5.3.5. Rôle du phosphore

Nous avons vu au paragraphe 5.2.3 que la sensibilité à la FPH augmente avec la taille de grain. Afin de vérifier si ce phénomène est lié à la ségrégation de phosphore, nous avons tenté de mesurer par analyses *Auger* des surfaces intergranulaires la ségrégation du phosphore aux joints de grain des nuances étudiées au paragraphe 5.2.3. La rupture intergranulaire est obtenue après essai de traction dans la chambre d'analyse *Auger* sur une éprouvette entaillée (cf. §2.1.1.5) hydrogénée en bain de sels fondus (cf. §2.1.3). Dans ces conditions, on obtient une zone de rupture intergranulaire permettant de caractériser les espèces présentes aux joints de grain. Nous avons réalisé ces analyses *Auger* sur les nuances *REF sans V-PG* et *REF sans V-GG* dans les conditions détaillées au paragraphe 2.4.2. La figure 5-37a présente le faciès de rupture de l'éprouvette *Auger* préchargée en hydrogène après traction dans le cas de la nuance *REF sans V-GG*. La figure 5-37b détaille la zone de rupture intergranulaire analysée.

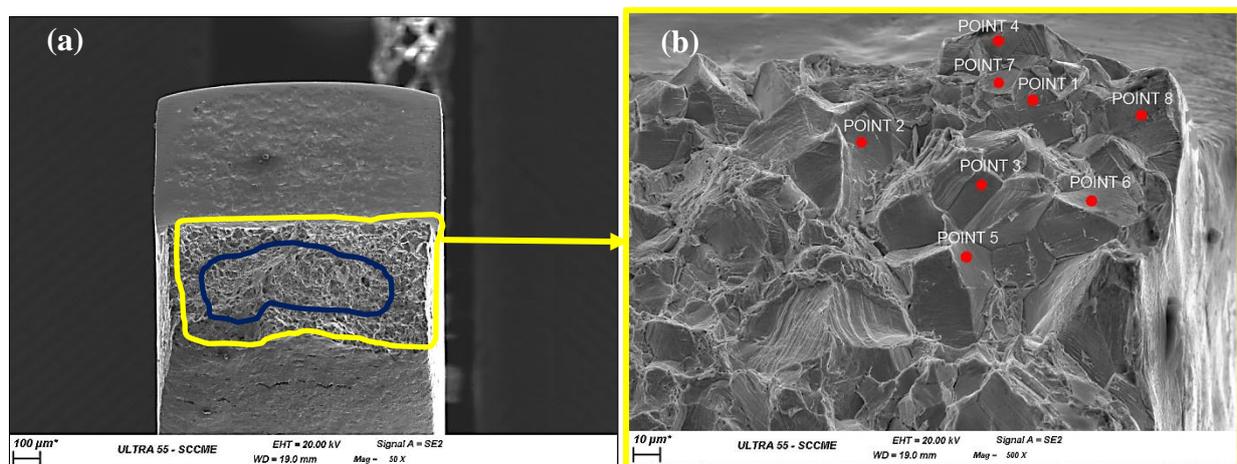


Figure 5-37 : (a) Faciès de rupture de l'éprouvette *Auger* de la nuance *REF sans V-GG* préchargée et (b) détail de la zone de rupture intergranulaire analysée par *Auger*

Pour les deux nuances, l'analyse de plusieurs zones de décohésion intergranulaire a été effectuée. La figure 5-37b présente la position des huit points représentant les zones d'analyses Auger dans le cas de la nuance REF sans V-GG.

Dans un premier temps, nous avons analysé la surface de l'échantillon REF sans V-GG (cf. fig. 5-38). Sur le spectre caractérisant celle-ci, on observe les raies Fe LMM et Mn LMM qui forment un ensemble de pics, dans lequel une raie O KL1 peut apparaître à une énergie de l'ordre de 513 eV, mais qui peut être confondue avec la raie Mn LM8. Ce spectre ne présente aucune trace de phosphore à une énergie de 120 eV, car la concentration en surface ou aux joints de grain émergents à la surface est trop faible pour être distinguée sur une analyse surfacique.

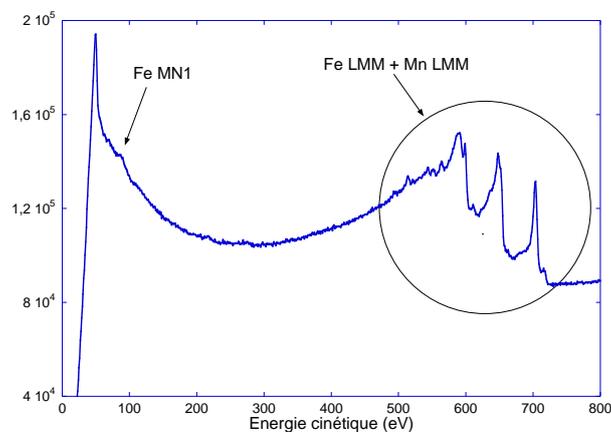


Figure 5-38 : Spectre Auger caractérisant la surface de la nuance REF sans V-GG

La figure 5-39a présente le spectre Auger caractérisant la surface intergranulaire de la nuance REF sans V-GG correspondant au point 6 sur la figure 5-37b. On observe un pic de phosphore se trouvant à 119,5 eV, dans la décroissance du fond continu (cf. fig. 5-39b). Cette valeur est cohérente avec les données de la littérature (120 eV) [Wu & al 08]. Afin de caractériser ce pic, nous dérivons le spectre Auger et nous mesurons la hauteur pic à pic afin d'évaluer l'intensité du signal associée au phosphore (cf. fig. 5-39c). On observe également qu'au cours de l'analyse, la surface de rupture est contaminée par l'oxygène résiduel du vide dont la conséquence est l'émergence de plus en plus marquée en fonction du temps d'analyse d'un pic O KL1 à une énergie de l'ordre de 513 eV. Le tableau 5-12 récapitule les valeurs des hauteurs pic à pic pour les 8 grains analysés (cf. fig. 5-37b) de cet échantillon REF sans V-GG. On remarque que le signal de phosphore varie significativement d'un grain à l'autre. Cela peut être dû à deux facteurs principaux :

- selon l'orientation de la surface intergranulaire analysée par rapport au détecteur, l'angle d'émergence des électrons Auger peut être différent. Le niveau de signal peut donc varier en fonction de l'orientation du grain ;

- le faciès de rupture se contamine en oxygène au cours du temps d'analyse, ce qui, compte tenu de la faible profondeur d'analyse en Auger, peut avoir tendance à écranter le signal de phosphore.

Dans le cas de la nuance *REF sans V-PG*, six grains ont également été analysés. On met clairement en évidence de la ségrégation de phosphore aux joints de grain (cf. fig. 5-40a et 5-40b). La valeur d'énergie du pic est la même que pour la nuance *REF sans V-GG*, à savoir 119,5 eV. La méthode de traitement des spectres est la même que dans le cas précédent (cf. fig. 5-40c). Le tableau 5-12 récapitule également les valeurs de hauteurs pic à pic pour cette nuance *REF sans V-PG* pour les grains 1 à 6. On constate aussi pour cette nuance une variation importante du signal de phosphore en fonction de la zone analysée, pour les mêmes raisons que celles précisées ci-dessus.

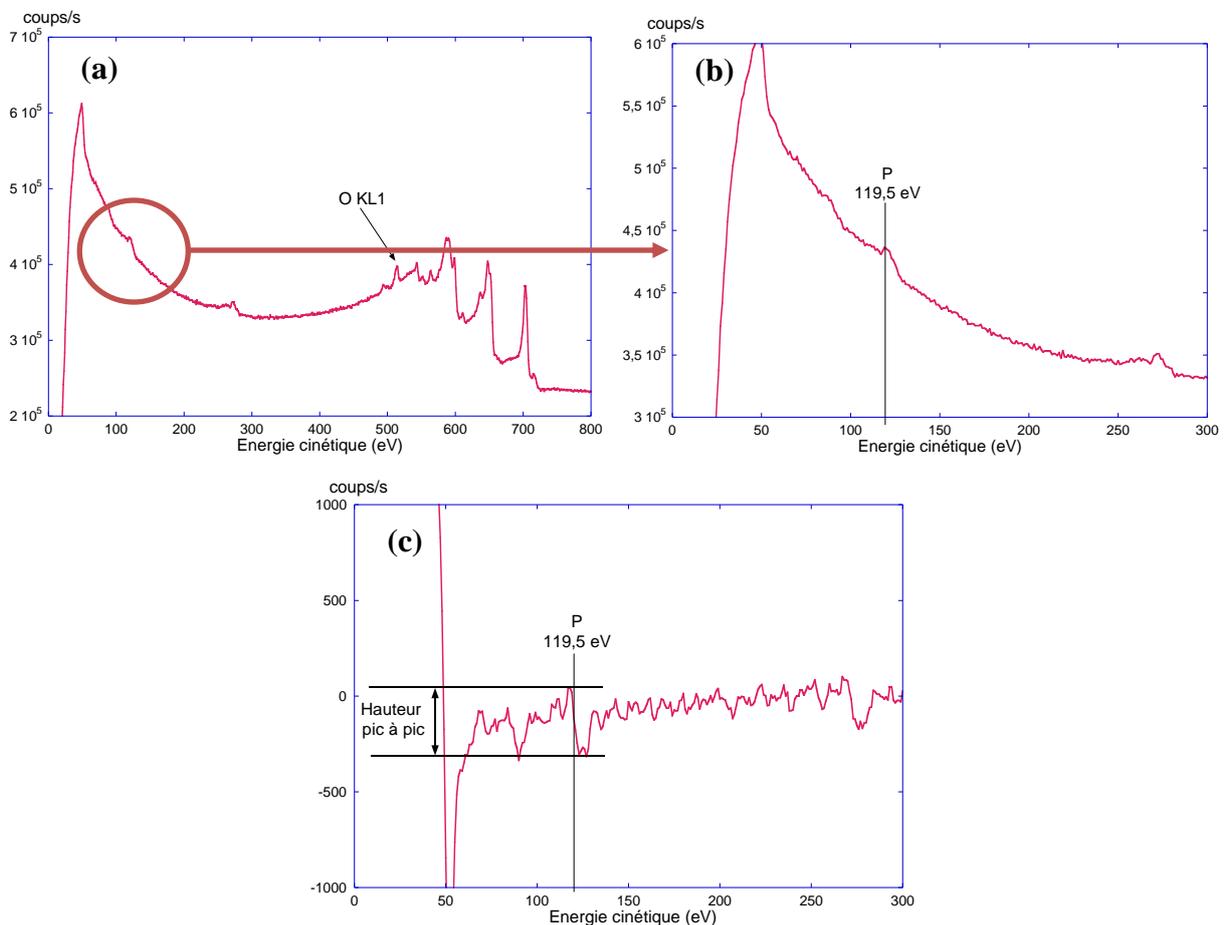


Figure 5-39 : Caractérisation du grain 6 de la nuance *REF sans V-GG* : (a) Spectre Auger, (b) grossissement de la zone du spectre Auger où le pic du phosphore apparaît, (c) Spectre dérivé permettant d'évaluer la hauteur pic à pic

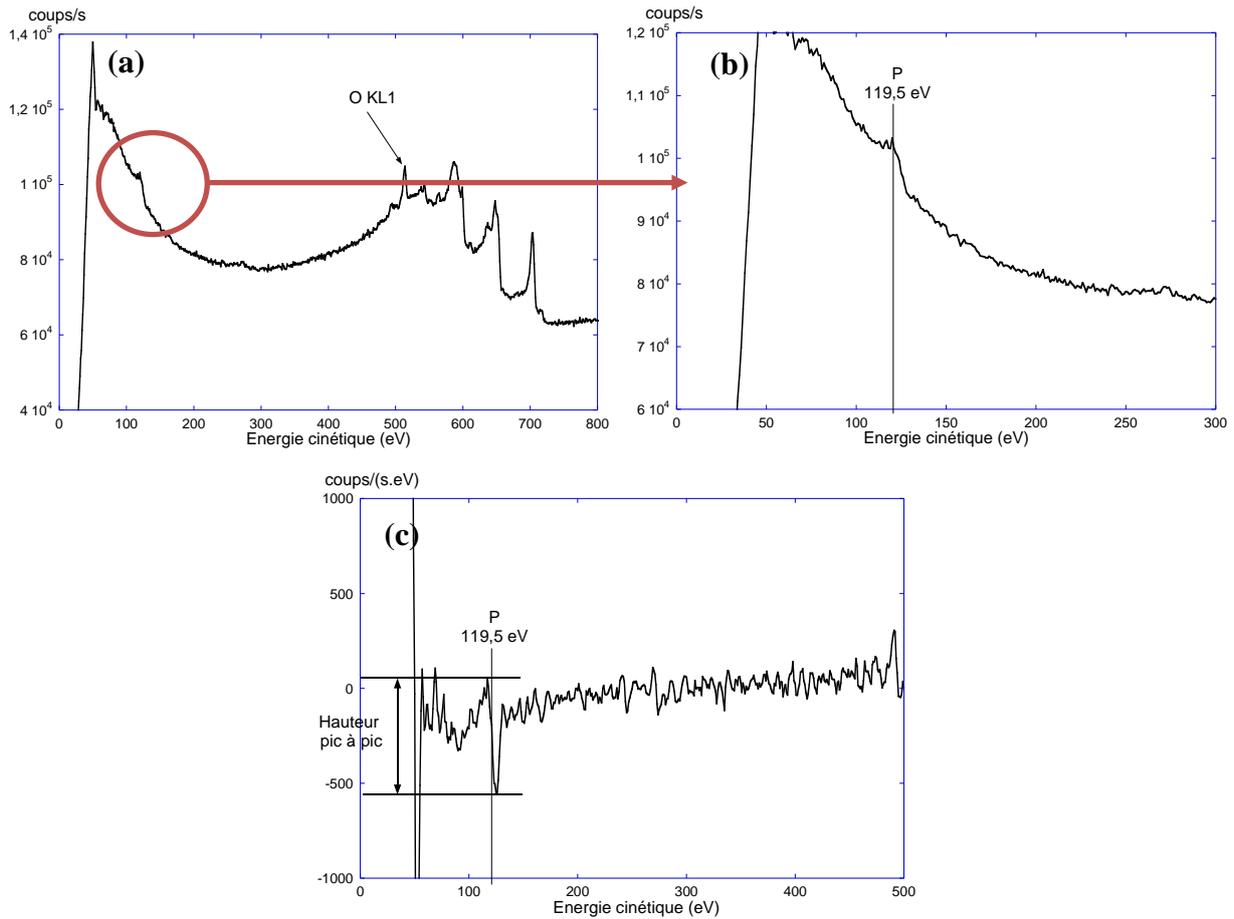


Figure 5-40 : Caractérisation du grain 6 de la nuance *REF sans V-PG* : (a) Spectre Auger, (b) grossissement de la zone du spectre Auger où le pic du phosphore apparaît, (c) Spectre dérivé permettant d'évaluer la hauteur pic à pic

Tableau 5-12 : Récapitulatif des valeurs de hauteur des pics de phosphore pour chaque zone analysée dans le cas des nuances *REF sans V-GG* et *REF sans V-PG*

<i>REF sans V-GG</i>		<i>REF sans V-PG</i>	
Numéro grain	Hauteur pic à pic (coups/(s.eV))	Numéro grain	Hauteur pic à pic (coups/(s.eV))
1	171	1	252
2	0	2	561
3	235	3	0
4	318	4	167
5	773	5	264
6	917	6	343
7	296	**	**
8	0	**	**

Dans le cas de la nuance de référence, ces analyses *Auger* montrent clairement les ségrégations de phosphore aux joints de grain. Nous n'avons malheureusement pas pu mettre en évidence un éventuel effet de la taille de grain sur ces ségrégations. Cependant, on suppose que c'est probablement le cas dans ces nuances. En effet, étant donné que la fraction de joints de grain est plus faible dans le cas de la nuance *REF sans V-GG* et que la teneur en phosphore est la même, il est fort probable que les ségrégations de phosphore soient plus importantes dans le cas de cette nuance à gros grain que dans le cas de la nuance à petit grain.

Il est connu que le phosphore, de par sa tendance à ségréger aux joints de grain, augmente la sensibilité à la fissuration intergranulaire et donc accroît la FPH des aciers [*Craig 82, McMahon Jr. 01, Komazazki & al 03*]. Les résultats présentés sur la figure 5-31 et dans le tableau 5-10 confirment ce rôle du phosphore vis-à-vis de la FPH dans le cas des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Les analyses *Auger* confirment que le phosphore est ségrégé aux joints de grain de ces aciers austénitiques. On suppose que la ségrégation intergranulaire de phosphore entraîne une diminution des forces de cohésion intergranulaire qui, associée à la présence d'hydrogène et à la localisation des concentrations de contrainte aux joints de grain, favorise la rupture intergranulaire du matériau. Les résultats d'analyses *Auger* associées aux essais de traction réalisées (cf. §5.2.3 et §5.2.4) confirment donc que la sensibilité à la FPH augmente avec la ségrégation de phosphore aux joints de grain.

Dans le cas des nuances avec aluminium, la présence de phosphore entraîne une augmentation de l'indice de fragilisation de 19% alors que dans le cas des nuances de référence, cette augmentation est seulement de 4%. Il apparaît donc qu'en présence d'aluminium, l'effet néfaste du phosphore est fortement accru. Cependant, nous avons vu au paragraphe 5.2.4.1 que dans le cas des nuances avec aluminium, la rupture fragile n'est pas majoritairement intergranulaire, mais transgranulaire. Dans ces conditions, étant donné que la fissuration n'est plus intergranulaire, la ségrégation intergranulaire du phosphore ne peut plus être un des principaux facteurs de la rupture prématurée du matériau.

On sait que le phosphore diminue la force de cohésion entre les grains [*McMahon Jr. 01, Komazazki & al 03*]. Mais, de par sa présence en surface, il peut également agir comme poison vis-à-vis de la recombinaison de l'hydrogène sous forme moléculaire, et donc, en augmentant la quantité d'hydrogène absorbée, accroître la sensibilité à la FPH. Cependant, cet effet surfacique peut également avoir lieu dans le cas de la nuance *REF sans V*. Or, nous avons vu que l'écart d'indice de fragilisation avec la nuance *REF sans V sans P* est nettement plus faible que celui entre les nuances *AL* et *AL sans P*. En l'absence d'essais réalisées sur une nuance *REF sans P*, il est difficile de tirer des conclusions définitives quant au rôle du phosphore. En condition de

polarisation cathodique, le phosphore semble avoir un effet limité sur l'absorption d'hydrogène dans ces alliages. La FPH accrue de la nuance avec aluminium contenant du phosphore pourrait résulter d'un effet synergique aluminium/phosphore intervenant soit en volume, soit en surface de l'éprouvette [Craig 82].

Dans le cas des essais au potentiel libre, les faciès de rupture mettent en évidence que la nuance *AL* présente une zone de rupture fragile plus importante que la nuance *AL sans P* (cf. fig. 5-28b et 5-28a). Cela signifie probablement que la quantité d'hydrogène absorbée au cours du processus de corrosion et fragilisant le matériau augmente avec la présence de phosphore. De plus, nous avons vu au chapitre 4 que la présence de phosphore accélère la cinétique de corrosion et que la couche d'oxyde est enrichie en aluminium. En condition de corrosion, il est donc possible que la présence de phosphore inhibe le rôle bénéfique (protecteur) de l'aluminium vis-à-vis de la corrosion et joue également le rôle de poison vis-à-vis de la recombinaison de l'hydrogène. Cela entraîne alors une quantité d'hydrogène absorbée plus importante (cf. §4.3.2.2) et donc une augmentation de la sensibilité à la FPH.

5.4. Conclusion

Cette étude de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers austénitiques Fe-Mn-C nous a permis de caractériser la résistance à la FPH de ces alliages et les mécanismes associés ainsi que d'étudier le rôle de différents paramètres, tels que la taille de grain et la composition chimique sur ces mécanismes.

Dans un premier temps, grâce aux résultats des essais de traction sous polarisation cathodique associés aux observations au MEB, nous avons pu proposer une hypothèse de mécanisme de rupture par FPH dans le cas de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C. Il semble alors que le mécanisme régissant la rupture de ces aciers exposés à l'hydrogène au cours d'une déformation mécanique soit lié au transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles, dont le glissement planaire est favorisé par la faible EDE.

Nous avons vu que la nature du milieu ainsi que la vitesse de traction choisies avaient une influence non négligeable sur la sensibilité à la FPH de ces aciers. En effet, la sensibilité à la FPH est nettement plus importante sous polarisation cathodique. Dans ces conditions, la plus grande activité d'hydrogène en surface favorise une absorption d'hydrogène plus importante. D'autre part, à faible vitesse de déformation, le temps plus long d'exposition de l'éprouvette à la source d'hydrogène favorise son absorption en quantité plus importante et le déplacement plus lent des dislocations favorise le transport d'hydrogène sous la forme d'atmosphères de Cottrell.

Enfin, l'effet des éléments d'addition a été caractérisé. Concernant l'aluminium, on sait que sa forte influence sur l'EDE a un impact non négligeable sur les mécanismes de déformation. La diminution des concentrations de contrainte associée à l'augmentation de l'EDE en présence d'aluminium semble alors l'élément prépondérant de l'amélioration de la résistance à la FPH de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C. D'autre part, concernant le rôle du cuivre, même si son influence sur l'EDE est plus faible que celle de l'aluminium, il permet également d'améliorer la résistance à la FPH de ces aciers. C'est son comportement en conditions de corrosion qui permet de réduire l'absorption d'hydrogène dans le matériau et donc de diminuer fortement le risque de rupture par FPH. Enfin, cette étude nous a permis de mettre clairement en évidence les phénomènes de ségrégation du phosphore aux joints de grain et leur influence néfaste sur la résistance à la FPH. De plus, il est probable que ces ségrégations de phosphore aux joints de grain augmentent avec la taille de grain. Lorsqu'il est associé à l'aluminium, le phosphore semble avoir un effet bien particulier qui accentue très fortement la sensibilité à la FPH de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C. Il serait alors intéressant d'approfondir l'étude de cet effet synergique phosphore/aluminium dégradant de façon conséquente le rôle bénéfique de l'aluminium sur la résistance à la FPH de ces alliages.

6. DISCUSSION GENERALE

Dans le cadre du développement des aciers austénitiques Fe-Mn-C pour des applications automobiles, l'amélioration des propriétés de ces alliages vis-à-vis des phénomènes de corrosion sous contrainte, notamment par la modification de leur composition chimique, est une nécessité ayant pour objectif de permettre leur industrialisation. Ces aciers étant pressentis pour la réalisation de pièces de structure de la caisse automobile fortement déformées et exposées à un environnement particulièrement agressif, la connaissance des interactions de l'hydrogène provenant du milieu corrosif avec ces matériaux et son impact sur leur mode d'endommagement constitue un prérequis indispensable. Dans ce contexte, nous avons mené cette étude selon trois axes principaux :

- appréhender les mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans ces alliages,
- évaluer leur résistance à la corrosion en milieu aqueux et le mécanisme d'absorption d'hydrogène associé,
- comprendre les mécanismes d'endommagement par l'hydrogène entraînant la rupture prématurée de ces alliages.

L'objectif principal de l'étude est de caractériser l'influence des éléments d'addition pressentis pour améliorer la résistance à la corrosion sous contrainte des aciers austénitiques Fe-Mn-C, à savoir le cuivre et l'aluminium. Tout d'abord, nous résumerons ici le comportement des aciers austénitiques vis-à-vis des trois principaux points énumérés précédemment afin de faire le bilan des différents mécanismes observés et de leur influence sur la sensibilité à la FPH de ces alliages. Dans un second temps, nous nous attacherons à corrélérer les différents résultats obtenus concernant le rôle des éléments d'addition sur les différents aspects étudiés et nous discuterons des points clés mis en valeur au cours de ce travail.

6.1. Comportement général des aciers austénitiques Fe-Mn-C vis-à-vis de la problématique de FPH

Afin de faire le bilan de cette étude, nous pouvons résumer les principaux résultats expérimentaux observés et récapituler les caractéristiques que nous avons pu en tirer concernant le comportement des aciers austénitiques Fe-Mn-C vis-à-vis de la FPH. Tout d'abord, nous avons étudié la diffusion de l'hydrogène dans ces aciers. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, il est connu que l'hydrogène possède une faible mobilité dans les structures austénitiques, telles que les aciers austénitiques inoxydables ou le nickel, à température ambiante [Robertson 73, Calder & al 73, Harris & Latanision 91, Brass & Chanfreau 96, Nagumo 04]. Au cours de notre étude, la caractérisation de la diffusion de l'hydrogène par traçage isotopique du deutérium par analyse SIMS a mis en évidence que la diffusion de l'hydrogène est très lente dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C (cf. §3.2). Avec un coefficient de diffusion volumique à 80°C $D_{vol} = 3,9 \cdot 10^{-12}$ cm²/s, la mobilité

de l'hydrogène dans ces matrices austénitiques à fort taux de manganèse est légèrement plus lente que celle dans les aciers austénitiques inoxydables de type 316 ($D_{vol} = 6,4 \cdot 10^{-11}$ cm²/s) [Brass & al 00-2]. De plus, nous avons montré par l'étude approfondie des profils de diffusion du deutérium dans ces aciers, et l'utilisation de modèles de diffusion connus, que les joints de grain constituent des courts-circuits de diffusion entraînant une diffusion plus rapide de l'hydrogène dans le matériau [Fisher 50, Whipple 54, Le Claire 63, Philibert 85, Mishin & al 97]. En effet, l'utilisation du modèle de joint de grain de Fisher ainsi que l'application de la solution de Whipple associée à l'approximation de Le Claire nous ont permis d'obtenir le coefficient de diffusion aux joints de grain $sD_{GB} = 1,2 \cdot 10^{-7}$ cm²/s, avec s le facteur de ségrégation (cf. §3.2.4). Nous n'avons malheureusement pas pu évaluer ce facteur de ségrégation dans le cadre de notre étude. Ces phénomènes de courts-circuits de diffusion de l'hydrogène le long des joints de grain induisent d'importantes ségrégations d'hydrogène aux joints de grain et cela est particulièrement néfaste vis-à-vis de la résistance à la FPH [Aucouturier 82, McMahon Jr. 01]. En effet, la présence d'hydrogène le long des joints de grain associée à de fortes concentrations de contrainte dues à l'empilement des dislocations au cours de la déformation entraîne la décohésion intergranulaire du matériau. Nous avons notamment vu au chapitre 5 que le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles au cours de la déformation est le mécanisme prédominant dans les phénomènes de FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C. La faible énergie de défaut d'empilement (EDE) de ces aciers favorisant le glissement planaire, cela induit des surconcentrations locales en hydrogène associées aux empilements de dislocations sur les joints de grain. Ces surconcentrations conduisent alors à la rupture prématurée du matériau (cf. §5.3.1). De plus, nous avons mis en évidence que les ségrégations de phosphore, connues également pour affaiblir les joints de grain [McMahon Jr. 01, Komazaki & al 03], avaient un rôle très important sur la sensibilité à la FPH de ces aciers (cf. §5.3.5).

La rupture du matériau dans ces conditions de FPH dépend fortement de la nature du milieu dans lequel le matériau se trouve. Nous avons mis en évidence que la sensibilité à la corrosion (cf. chapitre 4) de ces aciers était également particulièrement néfaste vis-à-vis de leur sensibilité à la FPH. Nous avons clairement montré par des tests d'immersion au potentiel libre en milieu deutéré que la corrosion aqueuse entraînait une absorption significative d'hydrogène dans la couche d'oxyde et également dans la matrice métallique (cf. §4.3.2.1). Cependant, la fugacité de l'hydrogène (f_{H_2}) est la grandeur thermodynamique qui permet de caractériser la sévérité des conditions d'hydrogénation [Brass & al 00-2]. La fugacité de l'hydrogène imposée à la surface lors de l'exposition de l'échantillon au potentiel libre est beaucoup plus faible que lors d'un essai sous chargement cathodique. Le rapport des fugacités est en première approximation comparable au

rapport des densités de courant cathodique, soit 10 mA/cm² dans le cas d'un essai sous chargement cathodique, et environ 0,4 mA/cm² dans le cas d'essais au potentiel libre. Par ailleurs, cette valeur de 0,4 mA/cm² correspondant au courant de corrosion en milieu Na₂SO₄ 5% à pH 4 (cf. tableau 4-4) est prise par excès en supposant que seul l'hydrogène intervient dans la réaction cathodique associée au processus de corrosion. La fugacité plus faible associée aux conditions d'exposition au potentiel libre permet d'expliquer les différences de sensibilité à la FPH mesurées au potentiel libre et sous polarisation cathodique (cf. fig. 6-1).

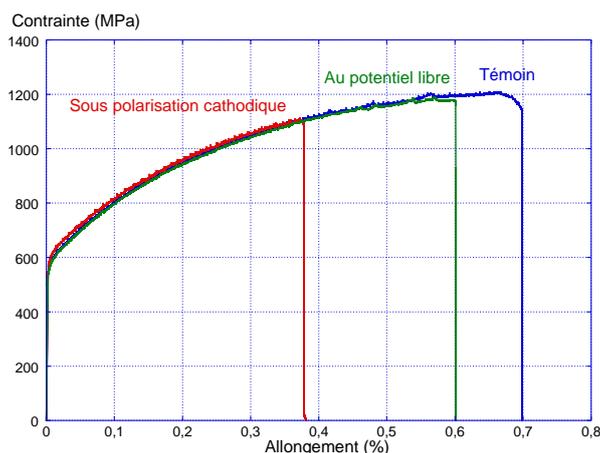


Figure 6-1 : Courbes de traction témoin, sous polarisation cathodique et au potentiel libre de la nuance REF

Cette étude nous a également permis de confirmer l'effet bénéfique du vanadium sur le piégeage de l'hydrogène ainsi que sur les mécanismes de FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C. En effet, le paragraphe 3.2.6.1 montre l'existence de phénomènes de piégeage de l'hydrogène par les précipités de carbure de vanadium, même si leur énergie de piégeage paraît faible. Cette étude n'a pas permis d'évaluer cette énergie de piégeage. On constate cependant que pour les valeurs de $f(H_2)$ élevées associées au chargement cathodique, le piégeage sur ces précipités n'affecte pas de façon significative les valeurs de coefficients de diffusion de l'hydrogène ; en revanche, il ralentit la cinétique de désorption de l'hydrogène à température ambiante (cf. fig. 3-25). D'autre part, les essais de traction sous polarisation cathodique présentés au paragraphe 5.2.3 ont montré une influence bénéfique de ces précipités sur la résistance à la FPH de ces aciers. Comme nous l'avons dit précédemment, ce sont les dislocations mobiles qui assurent le transport et l'accumulation locale d'hydrogène sur les obstacles. Une distribution homogène de précipités de vanadium dans la matrice austénitique peut limiter le mouvement des dislocations et le transport à longue distance de l'hydrogène. Cela va ralentir la vitesse d'empilement des dislocations et dans le même temps diminuer l'apport d'hydrogène dans les zones sensibles, induisant alors une augmentation de la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C en présence de précipités de vanadium.

Par la suite, nous avons caractérisé l'influence des éléments d'addition (cuivre, aluminium et phosphore) sur les différents mécanismes mis en jeu dans le cadre des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène des alliages austénitiques de l'étude en milieu aqueux.

6.2. Rôle du cuivre

Lors de l'étude des mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans les alliages Fe-Mn-C, nous avons vu que la présence de cuivre en solution solide modifie la forme du profil de diffusion du deutérium dans l'alliage, sans modifier les valeurs des coefficients de diffusion en volume et aux joints de grain (cf. §3.2.6.2). Il semble que la seule explication envisageable soit que la présence de cuivre diminue la solubilité de l'hydrogène dans les aciers austénitiques Fe-Mn-C. Les résultats de la littérature semblent aller dans ce sens [Thomas 67, McLellan 73, Fromm & Jehn 84]. Nous n'avons pas pu inclure dans ce travail une étude approfondie de la solubilité de l'hydrogène dans ces aciers ; il serait cependant pertinent dans un prolongement de cette étude de caractériser l'influence des éléments d'addition sur la solubilité de l'hydrogène dans ces alliages.

Dans un second temps, l'étude des phénomènes de corrosion des aciers austénitiques Fe-Mn-C a permis de montrer que le cuivre avait un effet significatif sur les mécanismes de corrosion et l'absorption d'hydrogène associée. Les résultats des tests de polarisation montrent que le cuivre diminue la vitesse de corrosion initiale et permet d'augmenter le potentiel de corrosion, en particulier à pH très acide (cf. §4.2.2). Les tests de perte de masse et les immersions au potentiel libre montrent que cet effet bénéfique du cuivre sur la cinétique de corrosion initiale est limité dans le temps. Il apparaît même que le caractère noble du cuivre favorise la dissolution préférentielle du fer et du manganèse par phénomène de « pile électrochimique », ce qui augmente la vitesse de corrosion moyenne de l'alliage (cf. §4.2.1 et §4.2.3). Bien que ce mécanisme n'améliore pas la résistance à la corrosion généralisée des aciers austénitiques Fe-Mn-C en présence de cuivre, il permet d'obtenir un enrichissement de la couche d'oxyde en cuivre métallique, clairement caractérisé par des analyses *SDL* et *XPS* (cf. §4.3.1). Nous avons alors montré, grâce à des analyses *SIMS* d'échantillons oxydés en milieu deutéré (cf. §4.3.2.2), que la présence de cuivre métallique dans l'oxyde contribue à une diminution de la quantité d'hydrogène absorbée dans le matériau. En effet, d'après l'étude de Kato et al citée précédemment, la forte présence de cuivre dans la couche d'oxyde empêche l'absorption d'hydrogène, car elle favorise sa recombinaison sous forme moléculaire [Kato & al 84]. Il est fort probable que ce mécanisme s'applique à notre cas. Cet effet bénéfique du cuivre est particulièrement intéressant dans le cadre des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène en milieu corrosif. Concernant la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C, nous avons vu, dans un premier temps, que l'influence du cuivre sur l'EDE permet de diminuer les

concentrations de contrainte ainsi que les surconcentrations locales en hydrogène aux joints de grain et donc de diminuer la sensibilité à la FPH dans le cas d'essais de traction à vitesse de déformation imposée (cf. §5.2.4.2). Cependant, l'effet le plus intéressant du cuivre est bien son influence sur les mécanismes d'absorption de l'hydrogène en milieu corrosif. Dans ces conditions, nous avons mis en évidence que la nuance avec cuivre a une sensibilité nulle à la FPH. L'effet de l'enrichissement en cuivre métallique à la surface de l'oxyde associé à l'augmentation de l'EDE permet alors d'augmenter la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C de manière significative.

Le rôle bénéfique du cuivre apparaît donc comme essentiellement surfacique ; il permet d'améliorer la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C, en réduisant la cinétique d'absorption de l'hydrogène.

6.3. Rôle de l'aluminium

Concernant l'ajout d'aluminium, l'étude des mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans les alliages austénitiques Fe-Mn-C a mis en évidence les mêmes effets que l'ajout de cuivre cités précédemment. Dans ce cas également, une étude approfondie de la solubilité de l'hydrogène permettrait de faire la lumière sur l'effet de l'aluminium en solution solide dans ces structures austénitiques.

En revanche, l'effet de l'aluminium sur les mécanismes de corrosion de ces aciers est tout autre que celui du cuivre. Dans le cas des nuances à l'aluminium, les tests de perte de masse (cf. §4.2.1) et les tests de polarisation (cf. §4.2.2) ont montré que la présence d'aluminium augmente la vitesse de corrosion initiale des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Cette corrosion initiale rapide permet de former un film d'oxyde protecteur qui va entraîner une diminution de la vitesse de corrosion moyenne par la suite (cf. §4.2.1). Les analyses *SDL* ont confirmé que la surface de ce film d'oxyde protecteur était enrichie en aluminium, probablement sous forme oxyde (cf. §4.3.1). Il est connu que l'aluminium, bien qu'il soit fortement oxydable, favorise la passivation plutôt que la dissolution, en particulier dans le cas des aciers austénitiques à forte teneur en manganèse [Shih & al 93, Zhu & Zhang 98, Zhang & Zhu 99]. Dans notre cas, la faible teneur en aluminium (1,5% massique) ne permet pas une réelle passivation du matériau au cours de la corrosion. Si cela avait été le cas, les tests de polarisation auraient mis en évidence un plateau de passivation dans le cas des nuances à l'aluminium, ce qui n'est pas le cas (cf. §4.2.2). En revanche, le fait que la surface du film d'oxyde soit enrichie en aluminium et que la vitesse de corrosion moyenne des nuances avec aluminium soit nettement plus faible que la nuance *REF* montrent que l'aluminium permet de protéger l'acier et d'améliorer sa résistance à la corrosion généralisée, contrairement au cuivre.

Cependant, les tests de polarisation et de perte de masse ont montré que le phosphore avait tendance à diminuer l'effet bénéfique de l'aluminium vis-à-vis de la corrosion. En effet, on a observé que la présence de phosphore diminuait le courant de corrosion initiale (cf. §4.2.2). Comme on l'a vu au paragraphe 4.4.2, il est possible que la présence de phosphore augmente la surtension cathodique, ce qui entraîne la diminution du courant cathodique et donc ralenti la cinétique de corrosion initiale. Cela a alors un effet néfaste sur la formation du film protecteur et les essais de perte de masse montrent que la résistance à la corrosion à long terme est plus faible en présence de phosphore (cf. §4.2.1). Cet effet est particulièrement exacerbé à pH 1. En effet, les analyses *SDL* montrent que la nuance *AL* forme un film d'oxyde très épais lors d'une immersion dans Na_2SO_4 5% à pH 1, alors que la nuance *AL sans P* forme un film d'oxyde très fin. La présence de phosphore semble annihiler complètement l'effet protecteur de l'aluminium (cf. §4.3.1.1). Les analyses *SIMS* ont donc montré que cet effet bénéfique de l'aluminium permettant de limiter la vitesse de corrosion, et a fortiori de diminuer la cinétique de réduction cathodique de l'hydrogène, entraînait une diminution de la quantité d'hydrogène absorbée dans le matériau. Ici, l'effet est donc clairement différent de celui du cuivre. La présence d'aluminium ne modifie pas les mécanismes de recombinaison de l'hydrogène, mais ralentit la cinétique de formation d'hydrogène à la surface de la couche d'oxyde par sa capacité à former un film protecteur ralentissant la corrosion. Cela permet, comme on l'a vu, de diminuer l'épaisseur du film d'oxyde et également de réduire la quantité d'hydrogène absorbé. En revanche, nous avons vu précédemment que la présence de phosphore semble ralentir la vitesse de corrosion initiale. En fait, le phosphore a probablement un rôle d'inhibiteur cathodique [Landolt 93]. Cet effet semble alors favoriser l'absorption d'hydrogène. Tout d'abord, parce qu'au cours de la corrosion, la présence de phosphore, qui affaiblit le rôle de l'aluminium, entraîne une corrosion plus rapide et donc une absorption d'hydrogène plus importante. Mais également car le rôle du phosphore sur la cinétique de corrosion initiale tend à inhiber la recombinaison de l'hydrogène, cela favorisant alors une absorption d'hydrogène plus importante dans le matériau (cf. §4.4.2).

Les essais de FPH ont également mis en évidence un effet bénéfique de l'aluminium. Comme on l'a vu au chapitre 1.4.2.8, la présence d'aluminium augmente fortement l'EDE du matériau, plus que le cuivre. Cet effet de l'aluminium sur l'EDE a une forte influence sur la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C. C'est ce qu'on observe au paragraphe 5.2.4, en particulier dans le cas des essais de traction sous polarisation cathodique. Le mécanisme est alors le même que dans le cas du cuivre présenté précédemment, mais dans des proportions plus importantes. L'augmentation de l'EDE va favoriser le glissement dévié et par conséquent limiter le glissement planaire des dislocations et leur empilement aux joints de grain. Comme nous l'avons expliqué au chapitre 5, cela va entraîner une forte diminution des concentrations de contrainte aux joints de grain et une

réduction des surconcentrations locales en hydrogène associées au déplacement des dislocations mobiles. Ces deux effets conjugués, associés à l'augmentation de l'EDE, vont permettre de diminuer la sensibilité à la rupture intergranulaire de l'alliage induite par l'hydrogène (cf. §5.2.4.1). Cela est confirmé par des observations MEB qui montrent que la rupture fragile n'est plus intergranulaire, mais devient majoritairement transgranulaire. Dans le cas de ces essais de traction sous polarisation, nous avons mis en évidence que le phosphore avait un effet particulièrement néfaste sur la résistance à la FPH en présence d'aluminium (cf. §5.2.4.3). Au cours de ce type d'essai, le phosphore ne semble pas avoir d'influence sur l'absorption d'hydrogène dans le matériau (cf. fig. 3-26). Nous supposons donc l'existence d'un effet synergique aluminium/phosphore dans le volume du matériau. Dans le cas des essais de traction au potentiel libre, le rôle de phosphore est probablement le même que celui mis en évidence vis-à-vis de la corrosion et de l'absorption d'hydrogène. Des observations MEB ont notamment montré que, dans ces conditions, la zone fragile était plus importante en présence de phosphore (cf. §5.2.4.1).

Le rôle de l'aluminium est donc à la fois surfacique, de par son effet protecteur vis-à-vis de la corrosion généralisée, et volumique, de par sa forte influence sur l'EDE. Sa présence permet d'améliorer la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C.

Le phosphore, quant à lui, est particulièrement néfaste tant par son effet surfacique vis-à-vis de la corrosion et de l'absorption d'hydrogène que pour son effet apparemment volumique sur la résistance à la rupture en présence d'hydrogène. Cet effet volumique, fortement lié à la présence d'aluminium, n'a pas été clairement élucidé et mériterait une étude approfondie.

Afin d'associer les rôles bénéfiques du cuivre et de l'aluminium sur la résistance à la FPH en milieu aqueux, une nuance particulière intitulée *CU+AL* dans le tableau 1-1 (cf. §1.4) a été élaborée. Elle est composée de 1,7% massique de cuivre et de 0,3% massique d'aluminium. Les figures 6-2a et 6-2b présentent les courbes conventionnelle et rationnelle des résultats d'essais de traction sous polarisation cathodique de cette nuance *CU+AL* comparés aux résultats des nuances *REF sans V-PG*, *CU* et *AL*.

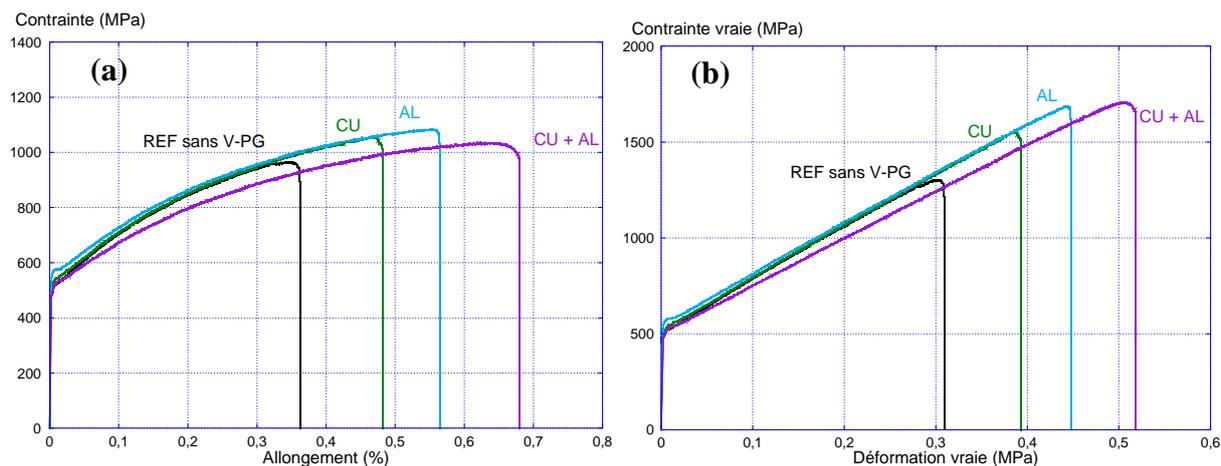


Figure 6-2 : Mise en évidence de l'effet synergique aluminium / cuivre sur la sensibilité à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C via des essais de traction sous polarisation cathodique dans NaOH 0,1 M à 25°C, 10 mA/cm² à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: courbes de traction (a) conventionnelles et (b) rationnelles

Nous avons vu au chapitre 5 que les nuances *AL* et *CU* ont un niveau d'érouissage final plus faible que la nuance *REF*, dû à une limite d'élasticité plus faible. La figure 6-2 et le tableau 6-1 montrent que, bien que la nuance *CU+AL* ait le même R_e que les autres nuances, sa consolidation est plus faible et sa ductilité plus grande. Il semble que cette nuance *CU+AL* consolide moins que les autres. On constate que, dans ces conditions d'essai de traction sous polarisation cathodique, la nuance *CU+AL* ($I_f = 6\%$) fragilise encore moins que les nuances *CU* ($I_f = 34\%$) et *AL* ($I_f = 22\%$). Nous n'avons pas réalisé d'essais de traction au potentiel libre, mais il est probable que l'effet du cuivre sur l'absorption d'hydrogène et de l'aluminium sur la vitesse de corrosion, associé à l'effet de l'aluminium et dans une moindre mesure du cuivre sur les mécanismes de déformation améliorent de façon significative la résistance à la FPH en conditions de corrosion des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Ce point nécessiterait toutefois d'être vérifié expérimentalement. En fait, dans le cas des essais de traction sous polarisation cathodique (cf. fig. 6-2), on constate qu'un ajout de 0,3% d'aluminium à la nuance *CU*, ce qui correspond à la nuance *CU+AL*, induit une diminution de 28% d' I_f et de 15% d' I_f' (cf. tableau 6-1). Cela semble mettre en évidence un effet synergique du cuivre et de l'aluminium sur la résistance à la FPH de ces alliages. Finalement, il s'avère que la nuance *CU+AL* présente quasiment la même résistance à la FPH que la nuance *AL sans P* (cf. tableau 6-1). Ces résultats montrent que l'effet synergique de l'association du cuivre et de l'aluminium tend à compenser l'effet néfaste du phosphore.

Tableau 6-1 : Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des nuances *REF*, *REF sans V-PG*, *CU*, *AL sans P*, *AL* et *CU+AL*

Nuance	R_e (MPa)	R_m (MPa)		A_h (%)		I_f (%)	I_f' (%)
		Conv.	Rat.	Conv.	Rat.	Conv.	Rat.
<i>REF</i>	563	1096	1486	35	30	47	26
	(554)	(1213)	(2016)	(67)	(52)		
<i>REF sans V-PG</i>	489	951	1272	34	30	54	35
	(485)	(1151)	(1949)	(73)	(54)		
<i>CU</i>	491	1047	1528	46	38	34	20
	(512)	(1116)	(1910)	(69)	(55)		
<i>AL sans P</i>	527	1076	1775	64	50	3	1
	(526)	(1073)	(1798)	(66)	(53)		
<i>AL</i>	535	1055	1600	51	42	22	11
	(530)	(1070)	(1798)	(66)	(54)		
<i>CU+AL</i>	474	1027	1639	59	47	6	5
	(515)	(1048)	(1718)	(63)	(50)		

L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude montrent que les aciers austénitiques Fe-Mn-C sont sensibles à la FPH sous polarisation cathodique et au potentiel libre. La corrélation entre les différents résultats obtenus a permis d'établir des hypothèses de mécanismes de FPH pour ces alliages et également de caractériser le rôle des éléments d'addition (cuivre, aluminium, phosphore) sur ceux-ci. Nous avons également mis en évidence que l'association du cuivre et de l'aluminium dans une nuance améliore notablement la résistance à la FPH de ces aciers austénitiques Fe-Mn-C, dans les conditions d'essais mis en œuvre.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les aciers austénitiques Fe-Mn-C sont des alliages particulièrement intéressants de par leurs propriétés mécaniques associant une résistance élevée à une forte ductilité. Cependant, étant données les fortes concentrations de contrainte induites par la déformation au cours de leur mise en forme ainsi que leur sensibilité à la corrosion généralisée, ces aciers présentent une faible résistance aux phénomènes de corrosion sous contrainte. Cette étude s'inscrit dans un programme ayant pour objectif l'amélioration des propriétés des aciers austénitiques Fe-Mn-C vis-à-vis de ces phénomènes de fissuration par corrosion sous contrainte dans lesquels l'effet fragilisant de l'hydrogène joue un rôle majeur. Ce travail s'est articulé autour de deux grands axes :

- caractériser la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène des aciers austénitiques Fe-Mn-C,
- évaluer l'influence d'éléments d'addition sur cette sensibilité.

Dans ce cadre, nous avons étudié expérimentalement différents aspects liés à ces phénomènes de corrosion sous contrainte et de fragilisation par l'hydrogène.

Tout d'abord, nous avons mis en évidence, grâce au traçage isotopique par analyse *SIMS* du deutérium introduit par chargement cathodique, que la diffusion volumique de l'hydrogène dans ces alliages austénitiques était très lente. Les joints de grain jouent alors le rôle de courts-circuits et accélèrent la diffusion de l'hydrogène dans le matériau. La présence de cuivre et d'aluminium n'a pas d'influence sur les coefficients de diffusion de l'hydrogène en volume et aux joints de grain dans ces alliages. En revanche, elle modifie la forme du profil de diffusion. Nous supposons que ce phénomène est dû à un effet de ces éléments d'addition sur la solubilité de l'hydrogène dans le matériau.

Dans un second temps, nous avons étudié le comportement de ces aciers vis-à-vis de la corrosion aqueuse et l'absorption d'hydrogène associée. Les tests de perte de masse et les tests de polarisation ont permis de caractériser leur cinétique de corrosion généralisée et l'influence des éléments d'addition sur celle-ci. Les immersions au potentiel libre en solution aqueuse deutérée ou non suivies d'analyse *SDL*, *XPS* et *SIMS*, ont également permis de caractériser les effets des différents éléments d'addition sur la composition de la couche d'oxyde formée et l'absorption d'hydrogène associée. Nous avons montré que le cuivre, étant donné son caractère noble, ne s'oxyde pas ou très peu et enrichi la couche d'oxyde sous forme métallique. Cela entraîne la formation d'une « pile électrochimique » qui va induire la dissolution préférentielle du fer et du manganèse qui ont une forte réactivité. La présence de cuivre n'améliore donc pas la résistance à la corrosion généralisée. Cependant, la présence de cet élément sous forme métallique dans la couche d'oxyde augmente la

cinétique de recombinaison de l'hydrogène sous forme moléculaire et entraîne une diminution de la quantité d'hydrogène absorbée dans la matrice. Ce mécanisme est particulièrement bénéfique vis-à-vis de la résistance à la fragilisation par l'hydrogène.

Concernant le rôle de l'aluminium, il est tout autre. Connue pour sa forte capacité à passiver, la présence d'aluminium va entraîner la formation d'un film d'oxyde enrichi en aluminium, plus protecteur que celui obtenu sur les autres nuances, qui va protéger l'alliage contre la corrosion généralisée en diminuant sa vitesse de corrosion moyenne. Etant donné que la présence d'aluminium diminue la cinétique de corrosion généralisée, elle diminue la cinétique de réaction cathodique, entraînant une réduction de la quantité d'hydrogène absorbée dans la matrice.

De plus, dans cette nuance avec aluminium, le phosphore a un effet particulièrement néfaste, car il réduit l'effet bénéfique de l'aluminium sur la résistance à la corrosion généralisée. Il est fort probable que la présence de phosphore agisse comme inhibiteur cathodique et augmente l'absorption d'hydrogène dans le matériau.

L'étude de la corrosion au potentiel libre de ces aciers, en milieu deutéré, a permis de montrer que les films d'oxyde formés ne constituent pas une barrière à la diffusion d'hydrogène dans l'alliage, quelle que soit la nuance.

Enfin, nous avons mis en évidence, par des essais de traction sous polarisation cathodique et au potentiel libre, que ces alliages étaient sensibles à la FPH. Cette sensibilité est notamment caractérisée par un faciès de rupture présentant des zones de décohésion intergranulaire, causée par l'association de fortes concentrations de contrainte avec des phénomènes de surconcentrations locales en hydrogène aux joints de grain. Dans ces conditions, les phénomènes de diffusion aux joints de grain peuvent favoriser la fragilisation par l'hydrogène de ces aciers. De plus, la faible EDE de ces alliages, qui favorise le glissement planaire, entraîne un fort empilement des dislocations sur les joints de grain. Cela induit d'importantes contraintes au niveau des joints de grain et favorise la localisation d'hydrogène, transporté par les dislocations mobiles, dans ces zones. Les effets bénéfiques du cuivre et de l'aluminium et néfaste du phosphore se retrouvent également lors des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène au potentiel libre. Deux types d'effets sont à distinguer :

- les effets surfaciques,
- et les effets volumiques.

La diminution de la quantité d'hydrogène absorbé en présence de cuivre et d'aluminium va améliorer la résistance à la FPH de ces aciers en milieu corrosif. Le cuivre démontre, dans le cas de ces effets surfaciques, le rôle le plus bénéfique. De plus, concernant les effets volumiques, ces deux

éléments sont particulièrement connus pour augmenter l'énergie de défaut d'empilement des aciers austénitiques Fe-Mn-C. Cette augmentation de l'EDE va permettre de réduire les concentrations de contrainte ainsi que les surconcentrations locales en hydrogène aux joints de grain. Cela va également fortement accroître la résistance à la FPH.

En revanche, nous avons vu que, en plus de favoriser l'entrée d'hydrogène en modifiant les phénomènes de surface, le phosphore tend à ségréger aux joints de grain. Cela entraîne une sensibilité accrue à la FPH, comme nous avons pu le voir grâce aux essais de traction sur les nuances à gros grain et petit grain ainsi que grâce aux analyses *Auger*. Toutefois, cet accroissement de sensibilité est encore plus significatif dans le cas des nuances contenant de l'aluminium. Il semble donc qu'un mécanisme de fragilisation synergique, non élucidé à ce jour, implique simultanément le phosphore et l'aluminium.

D'un point de vue industriel, ces résultats montrent que l'ajout d'éléments d'addition à la composition des aciers austénitiques Fe-Mn-C permet d'accroître significativement leur résistance à la corrosion et à la FPH. Cependant, il est important de noter qu'il existe des différences notables entre les conditions expérimentales utilisées pour les essais que nous avons réalisés et les conditions réelles d'utilisation et de sollicitation du matériau en service. En effet, nous avons ici caractérisé la sensibilité à la FPH de ces aciers par le biais d'essais de traction à vitesse de déformation imposée dans différents milieux. Afin de modéliser plus précisément les phénomènes de corrosion sous contrainte, l'exposition d'éprouvettes en milieu aqueux (sous polarisation cathodique ou au potentiel libre) à taux de déformation constant imposé et à taux de contrainte constant imposé serait particulièrement pertinente. Ce type d'essai permettrait de caractériser la résistance à la FPH des aciers austénitiques Fe-Mn-C et l'influence des éléments d'addition dans des conditions encore plus proches de la réalité industrielle. Il serait également intéressant de pouvoir faire des tests sur des pièces réelles.

D'autre part, dans la continuité de cette étude, certains points devraient être approfondis.

- Comme nous l'avons dit au chapitre 3, une étude de l'influence du cuivre et de l'aluminium sur la solubilité de l'hydrogène dans ces alliages semble indispensable.
- Une étude des mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans des échantillons pré-déformés permettrait d'étudier l'influence des dislocations qui peuvent, comme les joints de grain, interagir en tant que courts-circuits de diffusion.
- Dans le cas de ces aciers pour lesquels le maclage est le mécanisme d'écrouissage prépondérant, les interactions éventuelles de l'hydrogène avec les macles semble un point à étudier particulièrement.

- La complexité apparente de l'effet synergique aluminium/phosphore nécessite que l'on approfondisse son étude.
- Enfin, concernant la nuance *CU+AL* qui a montré un comportement particulièrement prometteur vis-à-vis de la FPH, un approfondissement de l'étude de la résistance à la CSC de cette nuance semble être une perspective à ne pas négliger. En effet, si l'effet bénéfique de l'association de ces deux éléments était confirmé par des essais au potentiel libre, l'élimination du phosphore dans l'alliage ne serait plus forcément nécessaire, ce qui diminuerait significativement les coûts de production d'une nuance commerciale.

BIBLIOGRAPHIE

[Allain 04]

S. Allain, *Thèse de doctorat : Caractérisation et modélisation thermomécaniques multi-échelles des mécanismes de déformation et d'écroutissage d'acier austénitiques à haute teneur en manganèse – Application à l'effet TWIP*, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (2004)

[Allain & al 08]

S. Allain, P. Cugy, C. Scott, J-P Chateau, A. Rusinek, A. Deschamps, *The influence of plastic instabilities on the mechanical properties of a high-manganese austenitic FeMnC steel*, International Journal of Material Research, Volume 99, 734-738 (2008)

[Armstrong & al 62]

R. Armstrong, I. Codd, R. M. Douthwaite, N. J. Petch, *The plastic deformation of polycrystalline aggregates*, Philosophical Magazine, Volume 7, Numéro 73, 45-58 (1962)

[Asano & Otsuka 76]

S. Asano, R. Otsuka, *The lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel*, Scripta Metallurgica, Volume 10, 1015-1020 (1976)

[Asawa & al 04]

M. Asawa, A. Devasenapathi, M. Fujisawa, *Effect of corrosion product layer on SCC susceptibility of copper containing type 304 stainless steel in 1 M H₂SO₄*, Materials Science and Engineering, Volume 366, Numéro 2, 292-298 (2004)

[Aucouturier 82]

M. Aucouturier, *Grain boundary segregations and hydrogen embrittlement*, Journal de Physique, Colloque C6, Tome 43 (1982)

[Baïlon & Dorlot 00]

J-P. Baïlon, J-M Dorlot, *Des matériaux 3^{ème} édition*, Edition Presses Internationales Polytechnique, ISBN 2-553-00770-1 (2000)

[Bao & al 08]

C. Bao, F. Danoix, G. Petitgand, D. Loison, A. Dumay, P. Cugy, C. Scott, *A fundamental study of hydrogen trapping by vanadium precipitates in cold rolled ultra high strength steels*, rapport interne ArcelorMittal (2008)

[Bastien & Azou 51]

P. Bastien, P. Azou, *Influence de l'écroutissage sur le frottement intérieur du fer et de l'acier, chargés ou non en hydrogène*, Comptes rendus des séances de l'académie des sciences, Volume 232, 1845-1848 (1951)

[Beachem 72]

C.D. Beachem, *A new model for hydrogen-assisted cracking (Hydrogen "embrittlement")*, Metallurgical Transactions, Volume 3, 437-451 (1972)

[Béranger & al 97]

G. Béranger, G. Henry, G. Labbé, P. Soullignac, *Les aciers spéciaux*, Editions Lavoisier, ISBN 2-7430-0222-0 (1997)

[Berrahmoune & al 06]

M.R. Berrahmoune, S. Berveiller, K. Inal, E. Patoor, *Delayed cracking in 301LN austenitic steel after deep drawing: Martensitic transformation and residual stress analysis*, Materials Science and Engineering A, Volume 438-440, 262-266 (2006)

[Birnbaum & Sofronis 94]

H.K. Birnbaum, P. Sofronis, *Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen-related fracture*, Materials Science and Engineering, Volume A176, 191-202 (1994)

[Blumenau & al 11]

M. Blumenau, A. Barnoush, I. Thomas, H. Hofman, H. Vehoff, *Impact of selective oxidation during inline annealing prior to hot-dip galvanizing on Zn wetting and hydrogen-induced delayed cracking of austenitic FeMnC steel*, Surface and Coatings Technology, Volume 206, 542-552 (2011)

[Bobby Kannan & al 08]

M. Bobby Kannan, R.K.Singh Raman, S. Khoddam, *Comparative studies on the corrosion properties of a Fe-Mn-Al-Si steel and an interstitial-free steel*, Corrosion Science, Volume 50, 2879-2884 (2008)

[Bouaziz & al 08]

O. Bouaziz, S. Allain, C. Scott, *Effect of grain and twin boundaries on the hardening mechanisms of twinning-induced plasticity steels*, Scripta Materialia, Volume 58, Numéro 6, 484-487 (2008)

[Bouaziz & al 11]

O. Bouaziz, S. Allain, C.P. Scott, P. Cugy, D. Barbier, *High manganese austenitic twinning induced plasticity steels : A review of the microstructure properties relationships*, Current Opinion in Solid State & Materials Science, Volume 15, Numéro 4, 141-168 (2011)

[Bracke 07]

L. Bracke, *PhD thesis: Deformation behaviour of austenitic Fe-Mn alloys by twinning and martensitic transformation*, Université de Ghent, Belgique (2007)

[Brass & al 00-1]

A.M. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, *Fragilisation des aciers par l'hydrogène : étude et prévention*, Techniques de l'ingénieur, M175 (2000)

[Brass & al 00-2]

A.M. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, *Fragilisation des aciers par l'hydrogène : Mécanismes*, Techniques de l'ingénieur, M176 (2000)

[Brass & Chanfreau 96]

A.M. Brass, A. Chanfreau, *Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in Nickel*, Acta Materialia, Volume 44, 3823-3831 (1996)

[Brass & Chêne 95]

A.M. Brass, J. Chêne, *Application du deutérium et du tritium à la mesure de la concentration locale en hydrogène dans les métaux en relation avec les risques de fragilisation*, Revue de Métallurgie, Numéro 12, 1383-1397 (1995)

[Brass & Chêne 98]

A.M. Brass, J. Chêne, *Influence of deformation on the hydrogen behavior in iron and nickel base alloys : a review of experimental data*, Materials Science and Engineering A, Volume 242, 210-221 (1998)

[Brass & Chêne 06]

A.M. Brass, J. Chêne, *Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequences on the tensile properties*, Corrosion Science, Volume 48, 3222-3242 (2006)

[Calder & al 73]

R.D. Calder, T.S. Elleman, K. Verghese, *Grain boundary diffusion of tritium in 304- and 316- stainless steels*, Journal of Nuclear Materials, Volume 46, 46-52 (1973)

[Cazaux 07]

J. Cazaux, *Spectroscopie Auger : principes et performances en sonde fixe*, Techniques de l'ingénieur, P2620v2 (2007)

[Chanfreau 92]

A. Chanfreau, *Thèse de doctorat : Etude de la précipitation de l'hélium 3 dans un acier inoxydable 316L; influence sur la diffusion de l'hydrogène*, Université Paris-Sud XI, Orsay (1992)

[Chang & al 95]

S.C. Chang, J.Y. Liu, H.K. Juang, *Environment-assisted cracking of Fe-32%Mn-9%Al alloys in 3,5% sodium chloride solution*, Corrosion, Volume 51, Numéro 5, 399-406 (1995)

[Chapuis & al 99]

L. Chapuis, N. Guelton, C. Le Corre, C. Olier, Y. Raullet, B. Rémy, *Fabrication d'un acier plat austénitique à forte teneur en manganèse*, Rapport confidentiel IRSID (1999)

[Chen & al 92]

J-M. Chen, J-K. Wu, *Hydrogen diffusion through copper-plated AISI 4140 steels*, Corrosion Science, Volume 33, Numéro 5, 657-666 (1992)

[Chêne 82]

J. Chêne, *Some solutions to hydrogen embrittlement problems in Fe Ni Cr austenitic structures, based on a consistent choice of materials and metallurgical treatments*, Proceedings of the First International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, C.G. Interrante, G.M. Pressouyre, Washington, 263-271 (1982)

[Chêne 09]

J. Chêne, *L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité-environnement*, Proceeding conférence Plastox 2007, EDP Sciences, 131-145 (2009)

[Chêne & al 81]

J. Chêne, M. Aucouturier, R. Arnoult-Laurent, P. Tison, J.P. Fidelle, *Hydrogen Transport by Deformation and Hydrogen Embrittlement in Selected Stainless Steels*, Hydrogen Effects in Metals, TMS AIME, I.M. Bernstein, A.W. Thompson, 583-595 (1980)

[Chêne & al 98]

J. Chêne, F. Lecoester, A.M. Brass, D. Noel, *SIMS analysis of deuterium diffusion in alloy 600 : the correlation between fracture mode and deuterium concentration profile*, Corrosion Science, Volume 40, Numéro 1, 49-60 (1998)

[Chêne & Brass 99]

J. Chêne, A.M. Brass, *Hydrogen Transport by mobile dislocations in nickel base superalloy single crystals*, Scripta Materialia, Volume 40, 537-542 (1999)

[Chin & al 11]

K-G. Chin, C-Y. Kang, S.Y. Shin, S. Hong, S. Lee, H.S. Kim, K-H. Kim, N.J. Kim, *Effects of Al addition on deformation and fracture mechanisms in two high manganese TWIP steels*, Materials Science and Engineering A, Volume 528, 2922-2928 (2011)

[Choné 04]

J. Choné, *Coulée continue de l'acier, aspects métallurgiques*, Techniques de l'ingénieur, M7810 (2004)

[Collet 09]

J.L. Collet, *Thèse de doctorat : Les mécanismes de déformation d'un acier TWIP FeMnC : une étude par diffraction des rayons X*, Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble (2009)

[Cornette & al 05]

D. Cornette, P. Cugy, A. Hildenbrand, M. Bouzekri, G. Lovato, *Ultra High Strength FeMn TWIP steels for automotive safety parts*, La Revue de Métallurgie, Volume 102, 905-918 (2005)

[Craig 82]

B.D. Craig, *The effect of phosphorus content on the hydrogen stress cracking of high strength 4130 steel*, Metallurgical Transaction, Volume 13A, 907-912 (1982)

[Cugy 04]

P. Cugy, *Revue générale de la problématique de la casse différée des aciers*, document interne ArcelorMittal (2004)

[Cugy & al 11]

P. Cugy, C.P. Scott, P. Dietsch, J. Goncalvez, *The development of the K7' model for the prediction of the stress corrosion cracking in austenitic TWIP steels*, Steely Hydrogen Conference Proceedings, Ghent, Belgique, 175-188 (2011)

[Cwiek 05]

J. Cwiek, *Hydrogen assisted cracking of high-strength weldable steels in sea-water*, Journal of Materials Processing Technology, Volume 164-165, 1007-1013 (2005)

[Cwiek 09]

J. Cwiek, *Hydrogen degradation of high-strength steels*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 37, Numéro 2, 193-212 (2009)

[Darque-Ceretti & al 98]

E. Darque-Ceretti, H-N. Migeon, M. Aucouturier, *Emission ionique secondaire SIMS : principes et appareillages*, Techniques de l'ingénieur, P2618 (1998)

[De Cooman & al 08]

B.C. De Cooman, L. Chen, Han S. Kim, Y. Estrin, S.K. Kim, H. Voswinckel, *Review of the mechanical properties of high strength, high-Mn, TWIP steel for automotive applications*, New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels, International Conference Buenos Aires; Volume 1, 69-83 (2008)

[Delafosse 09]

D. Delafosse, *Couplage hydrogène - plasticité dans les matériaux cubiques à faces centrées*, Plastox 2007 (2009)

[Desjardins & Oltra 92]

D. Desjardins, R. Oltra, *Corrosion sous contrainte, phénoménologie et mécanismes*, Bombannes, Les Editions de Physique, 159-210, ISBN 2-86883-165-6 (1992)

[Devilliers & Chemla 95]

D. Devilliers, M. Chemla, *Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques*, Techniques de l'ingénieur, COR930 (1995)

[DeWulf & Bard 85]

D.W. DeWulf, A.J. Bard, *Electrochemical determination of hydrogen transport through copper*, Journal of Electrochemical Society, Volume 132, 2965-2967 (1985)

[Dick 1856]

A. Dick, *Contributions to the metallurgy of copper*, Philosophical Magazine, Series 4, Volume 11, Numéro 74 (1856)

[Dumay 08]

A. Dumay, *Thèse de doctorat : Amélioration des propriétés physiques et mécaniques d'aciers TWIP FeMnXC : influence de la solution solide, durcissement par précipitation et effet composite*, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (2008)

[Dumay & al 08]

A. Dumay, J-P. Château, S. Allain, S. Migot, O. Bouaziz, *Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe-Mn-C steel*, *Materials Science and Engineering A*, Volume 483-484, 184-187 (2008)

[El Alami 07]

H. El Alami, *Thèse de doctorat : Influence de la déformation plastique sur la réactivité du nickel dans la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène en milieu acide : approche cinétique et thermodynamique*, Université de La Rochelle, La Rochelle (2007)

[El-Faramawy 05]

H. El-Faramawy, *Effect of titanium and vanadium additions on high manganese (Hadfield) steel containing nitrogen*, *Steel Grips* 2005, Volume 3, Numéro 5, 360-369 (2005)

[Ferreira & al 96]

P.J. Ferreira, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, *Influence of hydrogen on the stacking-fault energy of an austenitic stainless steel*, *Materials Science Forum*, Volume 207-209, 93-96 (1994)

[Ferreira & al 98]

P.J. Ferreira, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, *Hydrogen effects on the interaction between dislocations*, *Acta Materialia*, Volume 46, 1749-1757 (1998)

[Fisher 51]

J.C. Fisher, *Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion*, *Journal of Applied Physics*, Volume 22, Numéro 1, 74-77 (1951)

[Fontana 87]

M. Fontana, *Corrosion engineering, 3rd edition*, Mc Graw Hill International Edition (1987)

[Frank & al 58]

R.C. Frank, R.W. Lee, R.L. Williams, *Ratio of the diffusion coefficient for the diffusion of hydrogen and deuterium in steel*, *Journal of Applied Physics*, Volume 29, Numéro 6, 898-900 (1958)

[Frank & al 82]

R.C. Frank, J.E. Baker, C.J. Altstetter, *A SIMS study of the diffusion and trapping of deuterium in 302 stainless steel*, *Metallurgical Transaction A*, Volume 13A, 581-584 (1982)

[Fromm & Jehn 84]

E. Fromm, H. Jehn, *Solubility of hydrogen in the elements*, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Volume 5, Numéro 3, 324-325 (1984)

[Frommeyer & al 03]

G. Frommeyer, U. Brüx, P. Neumann, *Supra-Ductile and High-Strength Manganese-TRIP/TWIP Steels for High Energy Absorption Purposes*, *ISIJ International*, Volume 43, Numéro 3, 438-446 (2003)

[Geng & al 08]

H. Geng, X. Wu, H. Wang, Y. Min, *Effects of copper content on the machinability and corrosion resistance of martensitic stainless steel*, *Journal of Materials Science.*, Volume 43, 83-87 (2008)

[Girault 01]

H.H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, ISBN 2-88074-429-6 (2001)

[Girardin 04]

G. Girardin, *Thèse de doctorat : Interactions hydrogen-plasticité dans le nickel et ses alliages*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne (2004)

[Golovanenko & al 78]

S.A. Golovanenko, V.N. Zikeev, E.B. Serebryanaya, L.V. Popova, *Effect of alloying elements and structure on the resistance of structural steels to hydrogen embrittlement*, Metal Science and Heat Treatment, Volume 20, Numéro 1, 3-14 (1978)

[Grässel & al 00]

O. Grässel, L. Krüger, G. Frommeyer, L. W. Meyer, *High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development - properties – application*, International Journal of Plasticity, Volume 16, 1391-1409 (2000)

[Graviljuk & al 03]

V.G. Gavriljuk, V.N. Shivanyuk, J. Foct, *Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels*, Acta Materialia, Volume 51, 1293-1305 (2003)

[Guelton & al 98]

N. Guelton, C. Gauthier, P. Masson, *Fabrication d'un acier plat austénitique Fe-Mn-C-Al*, Rapport confidentiel IRSID (1998)

[Guelton & al 00]

N. Guelton, B. Remy, *Proposition d'un essai de fabrication semi industrielle d'un acier Fe-22Mn-0,6C*, Rapport confidentiel IRSID (2000)

[Guo & Bleck 11]

X. Guo, W. Bleck, *Delayed fracture in CrNi- and Mn-based austenitic steels : Effects of austenitic stability, hydrogen and tensile strain rate*, Steely Hydrogen Conference Proceedings, Ghent, Belgique, 97-108 (2011)

[Habashi & Galland 82]

M. Habashi, J. Galland, *Considérations sur la fragilisation par l'hydrogène des aciers inoxydables austénitiques*, Revue de métallurgie (1982)

[Hadfield 1888]

R.A. Hadfield, *Hadfield's manganese steel*, Science, Volume 12, 284-286 (1888)

[Hardie & al 06]

D. Hardie, E.A. Charles, A.H. Lopez, *Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels*, Corrosion Science, Volume 48, 4378-4385 (2006)

[Harrison 61]

L.G. Harrison, *Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides*, Transactions of the Faraday Society, Volume 57, 1191-1199 (1961)

[Harris & Latanision 91]

T.M. Harris, R.M. Latanision, *Grain boundary diffusion of hydrogen in nickel*, Metallurgical Transactions A, Volume 22, Numéro 2, 351-355

[Hart 57]

E.W. Hart, *On the role of dislocations in bulk diffusion*, Acta Metallurgica, Volume 5, 597 (1957)

[Hashimoto & Latanision 88]

M. Hashimoto, R.M. Latanision, *Theoretical Study of Hydrogen Transport During Plastic Deformation in Iron*, Acta Metallurgica, Volume 36, Numéro 7, 1837-1854 (1988)

[Hashimoto & al 97]

K. Hashimoto, B.P. Zhang, B.M. Im, H.J. Lee, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, *The role of phosphorus in enhancing corrosion resistance of amorphous alloys*, Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, Chemistry and Metallurgy, Volume 43, 145-151 (1997)

[Hocquaux 97]

H. Hocquaux, *Caractérisation des surfaces par SDL*, Techniques de l'ingénieur, M1675 (1997)

[Hu & al 09]

B.Q. Hu, P.K. Bai, Z.Z. Dong, K. Chen, *Effect of Cu addition on corrosion resistance and shape memory effect of Fe-14Mn-5Si-9Cr-5Ni alloy*, The Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Volume 19, 149-153 (2009)

[Hwang & al 11]

S.W. Hwang, J.H. Ji, K.T. Park, *Effects of Al addition on high strain rate deformation of fully austenitic high Mn steels*, Materials Science and Engineering A, Volume 528, 7267-7275 (2011)

[Iino 85]

M. Iino, *Hydrogen-induced blister cracking of linepipe steel*, Noyes publications, Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, 737-776 (1985)

[Ismer & al 10]

L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer, *Ab initio study of the solubility and kinetics of hydrogen in austenitic high Mn steels*, Physical Review B, Volume 81, 094111 (2010)

[Itsumi & Ellis 96]

Y. Itsumi, D.E. Ellis, *Electronic bonding characteristics of hydrogen in bcc iron : Part II. Grain boundaries*, Journal of Materials Research, Volume 11, Numéro 9, 2214-2219 (1996)

[Jang & al 09]

Y-W. Jang, J-H. Hong, J-G. Kim, *Effects of copper on the corrosion properties of Low-Alloy Steel in an acid-chloride environment*, Metals and Materials International, Volume 15, Numéro 4, 623-629 (2009)

[Kato & al 84]

C. Kato, H.J. Grabke, B. Egert, G. Panzner, *Electrochemical and surface analytical studies on hydrogen permeation with Fe-Cu alloys in sulfuric acid with and without H₂S*, Corrosion Science, Volume 24, Numéro 7, 591-611 (1984)

[Katz & al 71]

L. Katz, M. Guinan, R.J. Borg, *Diffusion of H₂, D₂, and T₂ in Single-Crystal Ni and Cu*, Physical Review B, Volume 4, 330-341 (1971)

[Kaur & al 95]

I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, Third, revised and enlarged edition, Wiley, Chichester (1995)

[Khalissi & al 11]

M. Khalissi, R.K. Singh Raman, S. Khoddam, *Stress Corrosion Cracking of Novel Steel for Automotive Applications*, Procedia Engineering, Volume 10, 3381-3386 (2011)

[Kim & al 09]

Jin-Kyung Kim, Lei Chen, Han-Soo Kim, Sung-Kyu Kim, Y. Estrinet, B. C. De Cooman, *On the Tensile Behavior of High-Manganese Twinning-Induced Plasticity Steel*, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 40, Number 13, 3147-3158 (2009)

[Kim & al 10]

M.J. Kim, S.H. Lee, J.G. Kim, J.B. Yoon, *Effect of Phosphorus on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in Sulfuric Acid*, Corrosion, Volume 66, 125005 (2010)

[Kim & al 11-1]

J. Kim, S-J. Lee, B.C. De Cooman, *Effect of Al on the stacking fault energy of Fe-18Mn-0.6C twinning-induced plasticity*, Scripta Materialia, Volume 65, Numéro 4, 363-366 (2011)

[Kim & al 11-2]

S.K. Kim, P.Y. Oh, S-H. Jeon, S.H. Han, S.E. Kang, K-G. Chin, *Hydrogen delayed fracture of AHSS for automotive application*, Steely Hydrogen Conference Proceedings, Ghent, Belgique, 189-196 (2011)

[Komazazki & al 03]

S. Komazazki, S. Watanabe, T. Misawa, *Influence of phosphorus and boron on hydrogen embrittlement susceptibility of high strength low alloy steel*, ISIJ International, Volume 43, Numéro 11, 1851-1857 (2003)

[Koyama & al 12]

M. Koyama, E. Akiyama, K. Tzuzaki, *Hydrogen embrittlement in a Fe-Mn-C ternary twinning-induced plasticity steel*, Corrosion Science, Volume 54, 1-4 (2012)

[Kubaschewski 82]

O. Kubaschewski, *Iron-binary Phase diagrams*, publié par Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, Allemagne, 61-63 (1982)

[Landolt 93]

D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Traité des matériaux, Volume 12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, ISBN 2-88074-245-5 (1993)

[Laude & Chapon 06]

J-P. Laude, P. Chapon, *Spectrométrie de décharge lumineuse (GDOS et GDMS)*, Techniques de l'ingénieur, P2715v2 (2006)

[Le Claire 51]

A.D. Le Claire, *Grain boundary diffusion in metals*, Philosophical Magazine, Volume 42, 468-474 (1951)

[Le Claire 63]

A.D. Le Claire, *The analysis of grain boundary diffusion measurements*, British Journal of Applied Physics, Volume 14, 351-356 (1963)

[Lee & al 00]

Y.K. Lee, C.S. Choi, *Driving force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation and Stacking Fault Energy of γ in Fe-Mn binary system*, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 31, 355-360 (2000)

[Lim & Kim 91]

C.Y. Lim, Y.G. Kim, *A flow equation and its application to the austenitic high manganese steels*, Materials Science and Engineering A, Volume 141, Numéro 1, 67-72 (1991)

[Lin & al 92]

H-T. Lin, W-T. Tsai, J-T. Lee, C-S. Huang, *The electrochemical and corrosion behavior of austenitic stainless steel containing Cu*, Corrosion Science, Volume 33, Numéro 5, 691-697 (1992)

[Louthan & al 72]

M.R. Louthan, G.T. Caskey, J.A. Donovan, D.E. Rawl, *Hydrogen Embrittlement of Metals*, Materials Science Engineering, Volume 10, 357-368 (1972)

[Lovicu & al 10]

G. Lovicu, M. Barloscio, M. De Sanctis, A. Dimatteo, C. Santus, R. Valentini, M. Bottazzi, F. D'Aiuto, C. Federici, S. Maggi, *Hydrogen embrittlement of advanced high strength steel for automotive use*, 2nd International Conference "Super High Strength Steels", Verone, Italie (2010)

[Lovicu & al 11]

G. Lovicu, M. De Sanctis, A. Dimatteo, R. Valentini, M. Bottazzi, F. D'Aiuto, C. Santus, *Hydrogen embrittlement of advanced high strength martensitic steels for automotive*, Steely Hydrogen Conference Proceedings, Ghent, Belgique, 234-246 (2011)

[Ly 09]

C. Ly, *Thèse de doctorat : Caractérisation d'aciers à très haute limite d'élasticité vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène*, Ecole Centrale de Paris, Paris (2009)

[Malard & al 12]

B. Malard, B. Remy, C. Scott, A. Deschamps, J. Chêne, T. Dieudonné, M.H. Mathon, *Hydrogen trapping by VC precipitates and structural defects in a high strength Fe-Mn-C steel studied by small-angle neutron scattering*, Materials Science and Engineering A, Volume 536, 110-116 (2010)

[McCoy 73]

R.A. McCoy, *Proceeding of International Conference on effects of Hydrogen on Materials Properties and Selection and Structural Design*, ASM, Ohio, 169-179 (1973)

[McCright 77]

R.D. McCright, *Effects of environmental species and metallurgical structure on the hydrogen entry into steel*, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, 306-325 (1977)

[McLellan 73]

R.B. McLellan, *Solid solution of hydrogen in gold, silver and copper*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 34, 1137-1141 (1973)

[McMahon Jr. 01]

C.J. McMahon Jr., *Hydrogen-induced intergranular fracture of steels*, Engineering Fracture Mechanics, Volume 68, 773-788 (2001)

[Meyers & al 01]

M.A. Meyers, O. Vöhringer, V.A. Lubarda, *The onset of twinning in metals: A constitutive description*, Acta Materialia, Volume 49, 4025-4039 (2001)

[Michler & Naumann 10]

T. Michler, J. Naumann, *Hydrogen embrittlement of Cr-Mn-N-austenitic stainless steels*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 35, 1485-1492 (2010)

[Milbourn 09]

D. Milbourn, *A SANS study of Hydrogen Trapping by Vanadium Precipitates in High Strength Steels*, rapport interne dans le cadre d'un projet commun ArcelorMittal/VANITEC (2009)

[Minh Duc 98]

T. Minh Duc, *Analyse de surface par ESCA, principe et instrumentation*, Techniques de l'ingénieur, P2625 (1998)

[Mishin & al 97]

Y. Mishin, Chr. Herzig, J. Bernardini, W. Gust, *Grain boundary diffusion: fundamental to recent developments*, International Materials Reviews, Volume 42, Numéro 4, 155-177 (1997)

[Mittal & al 94]

S. C. Mittal, R. C. Prasad, M. B. Deshmukh, *Effect of hydrogen on fracture of austenitic Fe-Mn-Al steel*, ISIJ International, Volume 34, 211-216 (1994)

[Mohrbacher 08]

H. Mohrbacher, *Delayed cracking in ultra-high strength automotive steels: damage mechanisms and remedies by microstructural engineering*, Materials Science and Technology 2008 Conference and Exhibition, 1744-1755 (2008)

[Moro 09]

I. Moro, *Thèse de doctorat : Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80*, Université Toulouse III, Toulouse (2009)

[Mujica & al 11]

L. Mujica, S. Weber, W. Theisen, *Development of high-strength corrosion-resistant austenitic TWIP steel*, La Metallurgia Italiana, Numéro 6, 31-35 (2011)

[Nagumo 04]

M. Nagumo, *States of hydrogen in metals I: Solid solution*, Corrosion Engineering, Volume 53, 619-632 (2004)

[Ohmisawa & al 03]

T. Ohmisawa, S. Uchiyama, M. Nagumo, *Detection of hydrogen trap distribution in steel using a microprint technique*, Journal of Alloys and Compounds, Volume 356-357, 290-294 (2003)

[Ono & al 98]

Y. Ono, T. Tsuchiyama, S. Takaki, *Microstructural change during isothermal aging in high manganese austenitic steels*, Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, Volume 84, Numéro 4, 309-314 (1998)

[Opiela & al 09]

M. Opiela, A. Grajcar, W. Krukiewicz, *Corrosion behaviour of Fe-Mn-Si-Al austenitic steel in chloride solution*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 33, Numéro 2, 159-165 (2009)

[Park & al 10]

K-T. Park, K. G. Jin, S. H. Han, S. W. Hwang, K. Choi, C. S. Lee, *Stacking fault energy and plastic deformation of fully austenitic high manganese steels : Effect of Al addition*, Materials Science and Engineering A, Volume 527, 3651-3661 (2010)

[Pardo & al 07]

A. Pardo, M.C. Merino, M. Carboneras, A.E. Coy, R. Arrabal, *Pitting corrosion behavior of austenitic stainless steels with Cu and Sn addition*, Corrosion Science, Volume 49, 510-525 (2007)

[Philibert 85]

J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Editions de Physique, ISBN 2-86883-004-8 (1985)

[Philibert & al 98]

J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*, Edition Masson, ISBN 2-225-82978-0 (1998)

[Pourbaix 63]

M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Edition Gauthier-Villars (1963)

[Pressouyre 79]

G.M. Pressouyre, *Trap theory of hydrogen embrittlement*, Acta Metallurgica, Volume 28, 895-910 (1979)

[Raja & al 99]

V.S. Raja, A. Devasenapathi, P. Veluchamy, H. Minoura, *Electron spectroscopy for chemical analysis study of corrosion films formed on manganese stainless steels*, Corrosion, Volume 55, Numéro 12, 1119-1126 (1999)

[Rameau 90]

J.J. Rameau, *Electrochimie et corrosion*, Corrosion sous contrainte – phénoménologie et mécanismes (1990)

[Raynor & Rivlin 88]

G.V. Raynor & V.G. Rivlin, *Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys*, Institute of Materials (1988)

[Rémy 75]

L. Rémy, *Thèse de doctorat : Maclage et transformation martensitique CFC-HC induite par déformation plastique dans les alliages austénitiques à basse énergie de défaut d'empilement des systèmes Co-Ni-Cr-Mo et Fe-Mn-Cr-C*, Université Paris-Sud XI, Orsay (1975)

[Robertson 73]

W.M. Robertson, *Hydrogen permeation, diffusion and solution in pure nickel and a nickel based superalloy*, Zeitschrift für Metallkunde, Volume 64, 436-443 (1973)

[Ronevich & al 08]

J.A. Ronevich, J.G. Speer, D.K. Matlock, K.O. Findley, *Hydrogen embrittlement in advanced high strength sheet steels*, SRC Research Report No. MT-SRC-008-002, Colorado School of Mines, Golden (2008)

[Ronevich & al 10]

J.A. Ronevich, J.G. Speer, D.K. Matlock, *Hydrogen Embrittlement of Commercially Produced Advanced High Strength Sheet Steels*, Colorado School of Mines, SAE 2010-01-0447 (2010)

[Rozenak & al 06]

P. Rozenak, B. Ladna, H.K. Birnbaum, *SIMS study of deuterium distribution in chemically charged aluminium containing oxide layer defects and trapping sites*, Journal of Alloys and Compounds, Volume 415, 134-142 (2006)

[Rudd & al 60]

D.W. Rudd, D.W. Vose, S. Johnson, *The permeability of copper to hydrogen*, Journal of Physical Chemistry, Volume 65, 1018-1020 (1961)

[Sagaradze & al 08]

Sagaradze V. V. et al., *High Strength precipitation-hardening austenitic Fe-Mn-V-Mo-C steels with shape memory effect*, Materials science and engineering A, Volume 481-482, 747-751 (2008)

[San Marchi & al 08]

C. San Marchi, B.P. Somerday, X. Tang, G.H. Schiroky, *Effects of alloy composition and strain hardening on tensile fracture of hydrogen-precharged type 316 stainless steels*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33, 889-904 (2008)

[Schlüter & al 93]

H.J. Schlüter, H. Züchner, R. Braun, H. Buhl, *Diffusion of hydrogen in aluminium*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Volume 181, 103-109 (1993)

[Schumann 72]

V.H. Schumann, *Martensitische Umwandlung in austenitischen Mangan-Kohlenstoff-Stählen*, Neue Hütte, Volume 17, 605-609 (1972)

[Scully & al 00]

J.R. Scully, G.A. Young Jr., S.W. Smith, *Hydrogen solubility, diffusion and trapping in high purity aluminium and selected Al-base alloys*, Materials Science Forum, Volumes 331-337, 1583-1600 (2000)

[Scott & Cugy 04]

C. Scott, P. Cugy, *Metallurgical solutions for hydrogen induced delayed cracking in FeMn1000*, Rapport interne ArcelorMittal (2004)

[Scott & al 06]

C. Scott, S. Allain, M. Faral, N. Guelton, *The development of a new Fe-Mn-C austenitic steel for automotive applications*, La Revue de Métallurgie, Volume 103, 293-302 (2006)

[Scott et al 09]

C.Scott, P.Dietsch, P.Cugy, J.Goncalves, *The development of the K7' model for the prediction of delayed fracture / stress corrosion cracking in austenitic TWIP steels*, Rapport interne ArcelorMittal (2009)

[Scott & al 10]

C. Scott, J-L. Collet, B. Remy, G. Petitgand, A. Cael, P. Barges, B. Lambottin, *Precipitation strengthening in cold rolled high manganese TWIP steels*, Rapport interne ArcelorMittal (2010)

[Scott & al 11]

C. Scott, B. Remy, J-L. Collet, A. Cael, C. Bao, F. Danoix, B. Malard, C. Curfs, *Precipitation strengthening in high manganese austenitic TWIP steels*, International Journal of Materials Research, Volume 102, Numéro 5, 538-549 (2011)

[Shih & al 93]

S.T. Shih, C.Y. Tai, T.P. Perng, *Corrosion behavior of two-phase Fe-Mn-Al alloys in 3,5% NaCl solution*, Corrosion, 130-134(1993)

[Siquara & al 07]

P.C. Siquara, C.B. Eckstein, L.H. de Almeida, D.S. dos Santos, *Effects of hydrogen on the mechanical properties of a 2 1/4Cr-1Mo steel*, Journal of Materials Science, Volume 42, 2261-2266 (2007)

[So & al 09]

K.H. So, J.S. Kim, Y.S. Chun, K-T. Park, Y-K. Lee, C.S. Lee, *Hydrogen delayed fracture properties and internal hydrogen behavior of a Fe-18Mn-1.5Al-0.6C TWIP Steel*, ISIJ international, Volume 49, Numéro 12, 1952-1959 (2009)

[Stroe 06]

M.E. Stroe, *Thèse de doctorat : hydrogen embrittlement of ferrous materials*, Université libre de Bruxelles, Bruxelles (2006)

[Sudarshan & al 88]

T.S. Sudarshan, D.P. Harvey, T.A. Place, *Mechanistic Similarities Between Hydrogen and Temperature Effects on the Ductile-to-Brittle Transition of a Stainless Steel*, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 19, Numéro 6, 1547-1553 (1988)

[Thomas 67]

C.L. Thomas, *Solubility of hydrogen in solid copper, silver and gold obtained by a rapid quench and extraction technique*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Volume 239, 485-490 (1967)

[Thomas & Schmitt 02]

B. Thomas, J.-H. Schmitt, *Durcissement des aciers – Mécanismes*, Techniques de l'ingénieur, M4340 (2002)

[Thompson 79]

A.W. Thompson, *Ductile fracture topography : geometrical contributions and effects of hydrogen*, Metallurgical Transaction A, Volume 10, 727-731 (1979)

[Tien & al 76]

J.K. Tien, A.W. Thompson, I.M. Bershtein, R.J. Richards, *Hydrogen transport by dislocations*, Metallurgical Transaction A, Volume 7, Numéro 6, 821-829 (1976)

[Tison 83]

P. Tison, *Thèse de doctorat : Influence de l'hydrogène sur le comportement des métaux*, Université Paris VI, Paris (1983)

[Tjong 86]

S.C. Tjong, *Stress corrosion cracking of the austenitic Fe-Al-Mn alloy in chloride environment*, Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion, Volume 37, Numéro 8, 444-447 (1986)

[Townsend 01]

H.E. Townsend, *Effects of alloying elements on the corrosion of steel in industrial atmospheres*, Corrosion, Volume 57, Numéro 6, 497-501 (2001)

[Toyoda & al 08]

S. Toyoda, Y. Ishiguro, Y. Kawabata, K. Sakata, A. Sato, J. Sakai, *Effect of Cu addition on delayed fracture resistance of low carbon steel for 1470 MPa grade electric resistance welded tube*, ISIJ International, Volume 48, Numéro 5, 640-648 (2008)

[Toyoda & al 11-1]

S. Toyoda, H. Kimura, Y. Kawabata, Y. Yamane, J. Sakai, *Effect of Cu addition on hydrogen absorption and diffusion properties of 1470 MPa grade thin-walled steel in a solution of HCl*, ISIJ International, Volume 51, Numéro 3, 456-461 (2011)

[Toyoda & al 11-2]

S. Toyoda, H. Kimura, M. Nagoshi, I. Kage, N. Yoshihara, J. Sakai, *Effect of Cu addition on hydrogen absorption and diffusion properties of 1470 MPa grade thin-walled steel tube under atmospheric corrosion*, ISIJ International, Volume 51, Numéro 9, 1516-1523 (2011)

[Troiano 60]

A.R. Troiano, *The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals*, Transaction of the ASM, Volume 52, 54-80 (1960)

[Ulmer & Altstetter 91]

D.G. Ulmer, C.J. Altstetter, *Hydrogen-induced strain localization and failure of austenitic stainless steels at high hydrogen concentrations*, Acta Metallurgica and Materialia, Volume 39, Numéro 6, 1237-1248 (1991)

[Vercammen & al 04]

S. Vercammen, B. Blanpain, B.C. De Cooman, P. Wollants, *Cold rolling behaviour of an austenitic Fe-30Mn-3Al-3Si TWIP-steel: the importance of deformation twinning*, Acta Materialia, Volume 52, 2005-2012 (2002)

[West & Louthan 79]

A.J. West, M.R. Louthan, *Dislocation transport and hydrogen embrittlement*, Metallurgical Transactions A, Volume 10, 1675-1682 (1979)

[Whipple 54]

R.T.P. Whipple, *Concentration contours in grain boundary diffusion*, Philosophical Magazine, Volume 45, 1225-1236 (1954)

[Woodtli & Kieselbach 00]

J. Woodtli, R. Kieselbach, *Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*, Engineering Failure Analysis, Volume 7, 427-450 (2000)

[Yen 99]

S.K. Yen, *A retarding mechanism of thermally grown oxide films on hydrogen embrittlement of AISI 430 stainless steel*, Materials Chemistry and Physics, Volume 59, 210-219 (1999)

[Young & Scully 98]

G.A. Young Jr., J.R. Scully, *The diffusion and trapping of hydrogen in high purity aluminum*, Acta Materialia, Volume 46, Numéro 18, 6337-6349 (1998)

[Zani 00]

E. Zani, *Procédure: détermination du module d'élasticité par fréquence de résonance*, document interne ArcelorMittal (2000)

[Zhang & Zhu 99]

Y.S. Zhang, X.M. Zhu, *Electrochemical polarization and passive film analysis of austenitic Fe-Mn-Al steels in aqueous solutions*, Corrosion Science, Volume 41, 1817-1833 (1999)

[Zhu & Zhang 98]

X.M. Zhu, Y.S. Zhang, *Investigation of the electrochemical corrosion behavior and passive film of Fe-Mn, Fe-Mn-Al and Fe-Mn-Al-Cr alloys in aqueous solution*, Corrosion, Volume 54, Numéro 1, 3-12 (1998)

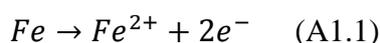
[Zinbi & Bouchou 10]

A. Zinbi, A. Bouchou, *Hydrogen-induced delayed cracking in the AISI 301 unstable austenitic steel sheet*, Materials and Design, Volume 31, 3989-3995 (2010)

ANNEXES

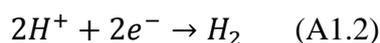
Annexe 1 : Aspects électrochimiques de la corrosion aqueuse

La corrosion des métaux, tels que le fer ou ses alliages, en milieu aqueux est essentiellement un phénomène de nature électrochimique, en ce sens qu'elle met en jeu des réactions entre des ions et des électrons. Lorsqu'on plonge un métal dans un milieu aqueux, il se produit deux réactions partielles distinctes. La réaction d'oxydation, ou anodique, entraîne le passage du fer métallique sous forme ionique :

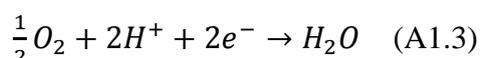


D'autre part, la réaction de réduction, ou cathodique, va dépendre du milieu dans lequel se produit la corrosion. Selon le type d'électrolyte, sa concentration en ions H^{+} et sa teneur en oxygène dissous, plusieurs réactions cathodiques peuvent avoir lieu, dont voici les principales [Bailon & Dorlot 00] :

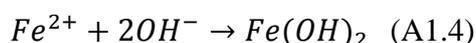
En milieu très acide ($pH < 7$) contenant de l'oxygène dissous



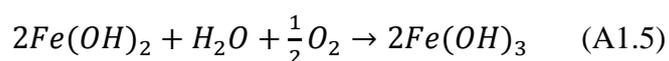
En milieu faiblement acide (cf. fig. I-1) ou neutre ($pH \leq 7$) contenant de l'oxygène dissous



En milieu neutre et aéré, en eau salée par exemple, les produits des réactions cathodique (A-1.3) et anodique (A-1.1) réagissent alors ensemble pour donner de l'hydroxyde ferreux, soit :



L'hydroxyde ferreux précipite mais, puisqu'il est instable, s'oxyde en hydroxyde ferrique, communément appelé rouille :



Les réactions électrochimiques présentées ci-dessus permettent de décrire simplement les phénomènes se produisant au cours de la corrosion de métaux ferreux. En plus de cet aspect électrochimique, l'étude thermodynamique de la corrosion est essentielle afin de savoir si ces réactions sont possibles et, si c'est le cas, comment elles vont évoluer [Bailon & Dorlot 00].

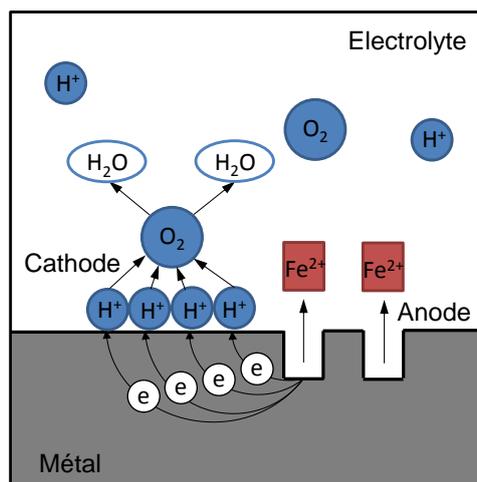
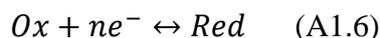


Figure I-1 : Corrosion du fer dans un milieu acide contenant de l'oxygène dissous [Bailon & Dorlot 00]

I. Réaction électrochimique

Les techniques électrochimiques modernes permettent d'étudier le mécanisme de transfert électronique relatif à une réaction électrochimique faisant intervenir un couple redox *Ox/Red* au contact d'une électrode [Devilliers & Chemla 95] :



Dans le cas d'une réaction d'électrode à l'équilibre (cf. équation A-1.7), on peut utiliser la relation de Nernst qui permet de calculer le potentiel réversible de cette réaction à partir du potentiel standard, et en fonction des activités des espèces et de la température [Landolt 93] :

$$E_{eq} = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right) \quad (A1.7)$$

Avec E^0 potentiel standard du couple, F la constante de Faraday, R la constante molaire des gaz, T la température et $[Ox]$ et $[Red]$ l'activité des espèces oxydante et réductrice. Dans la suite de ce document, nous confondrons activité et concentration des espèces.

Cependant, la thermodynamique ne renseigne que pour un système à l'équilibre. Une électrode isolée prend alors un potentiel d'abandon égal au potentiel thermodynamique d'équilibre donné par la loi de Nernst. Lorsqu'un courant s'écoule, l'électrode prend un potentiel différent E . On appelle surtension la différence :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (A1.8)$$

Où η_a désigne la surtension anodique, l'anode étant l'électrode où a lieu la réaction d'oxydation et η_c désigne la surtension cathodique, la cathode étant le siège de la réaction de réduction.

Le plus souvent, plusieurs réactions d'électrode peuvent avoir lieu simultanément dans un système métal/solution. Le système est alors qualifié d'électrode mixte. C'est le cas d'un échantillon de fer immergé dans une solution acide. Les réactions sont spontanées. Le potentiel libre, notée $E_{i=0}$, de

cette électrode mixte est appelé potentiel mixte (ou potentiel de corrosion E_{corr} dans le cas de notre étude). Sa valeur se situe entre les potentiels d'équilibres des réactions partielles. Contrairement au potentiel d'équilibre qui est une grandeur thermodynamique, le potentiel mixte est une grandeur cinétique et dépend des caractéristiques des réactions cathodiques et anodiques en présence.

II. Etape limitante d'une réaction

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique, impliquant chacune plusieurs étapes (cf. fig. I-2). Leur vitesse est limitée par la réaction partielle la plus lente.

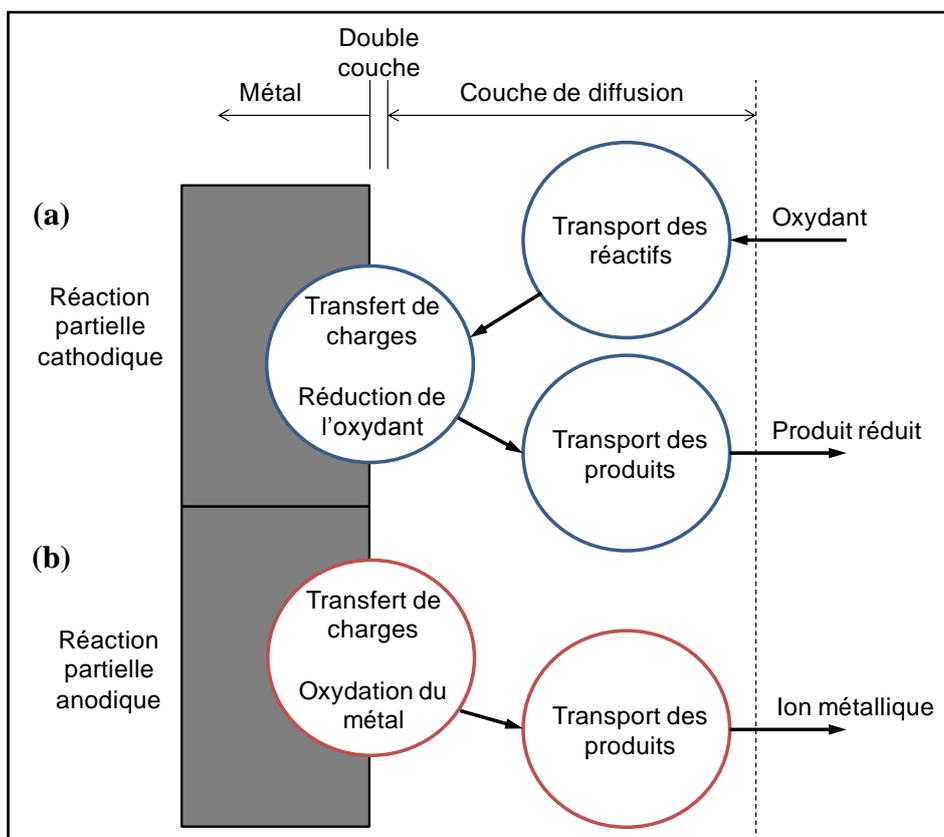


Figure I-2 : Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide dans le cas d'une réaction partielle cathodique et d'une réaction partielle anodique [Landolt 93]

Dans le cas d'une réaction partielle cathodique, l'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface de l'électrode, où il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons (cf. fig. I-2a).

La réaction partielle anodique implique également un transfert de charges à l'interface : un atome métallique perd un électron et passe en solution, sous forme d'ion hydraté ou complexé (cf. fig. I-2b). Près d'une surface anodique, la concentration d'ions métalliques engendrés par la dissolution dépasse normalement celle mesurée au sein de l'électrolyte. Lorsqu'elle franchit la limite de solubilité, des produits de réaction solides précipitent et forment un film poreux. Sous certaines

conditions, on forme des films d'oxyde minces et compacts, appelés films passifs, dont les propriétés contrôlent alors la vitesse de corrosion [Landolt 93].

D'un point de vue cinétique, on distingue trois catégories de réactions de corrosion :

- La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges anodiques ou cathodiques à l'interface métal-électrolyte (corrosion de l'acier en milieu acide) ;
- La corrosion contrôlée par la rapidité du transport de masse de l'oxydant ou des produits de réaction (corrosion de l'acier en milieu neutre aéré) ;
- La corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs. La réaction est alors généralement sous contrôle anodique (comportement des aciers inoxydables dans l'eau).

III. Loi de Tafel

Tafel a cherché à établir une relation entre la surtension η et le courant observé dans le cas simple d'une réaction électrochimique ne faisant pas intervenir le transfert de masse. Cette étude a abouti à la loi empirique de Tafel sous la forme suivante [Devilliers & Chemla 95] :

$$\eta = \beta \ln(i) \quad (\text{A1.9})$$

Avec β coefficient de Tafel (pente de la droite de Tafel), i la densité de courant électrique et η la surtension.

La figure 3 présente les courbes intensité-potentiel obtenues dans le cas d'un système sous contrôle diffusionnel (cf. fig. I-3a) et un système contrôlé par la cinétique de transfert de charge (cf. fig. I-3b). Si les surtensions anodiques ou cathodiques sont trop élevées, cela signifie que la cinétique est limitée par le transfert de charge à l'électrode (cf. fig. I-3b). Si ce transfert n'a lieu que par diffusion, dans le cas où l'on travaille en présence d'un électrolyte indifférent concentré assurant l'essentiel du transport du courant, le système passe sous contrôle diffusionnel (cf. fig. I-3a).

D'après la loi de Faraday, la densité de courant à l'électrode i , est proportionnelle à la vitesse de réaction v , telle que [Landolt 93] :

$$i = n.F.v \quad (\text{A1.10})$$

Avec n le nombre d'électrons échangés.

La densité de courant, i , est la somme d'une densité de courant partiel anodique i_a (> 0) et d'une densité de courant cathodique i_c (< 0). A l'équilibre, la vitesse de réaction est nulle, mais cela ne signifie pas l'arrêt des réactions partielles :

$$E = E_{eq} \quad \text{et} \quad i = i_a + i_c = 0$$

On définit alors le courant d'échange i_0 , qui caractérise la vitesse du transfert de charges à l'équilibre, tel que :

$$i_0 = i_a(E_{eq}) = -i_c(E_{eq}) \quad (A1.11)$$

Lors de la corrosion, le courant d'échange mixte correspond au courant de corrosion.

On peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique et introduire la forme la plus courante de l'équation de Butler-Volmer :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF}$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha)nF}$$

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (A1.12)$$

Avec α le coefficient de transfert de charges. Cette loi de Butler-Volmer (cf. équation A1.12) s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charges à l'interface (cf. fig. I-3b) [Landolt 93].

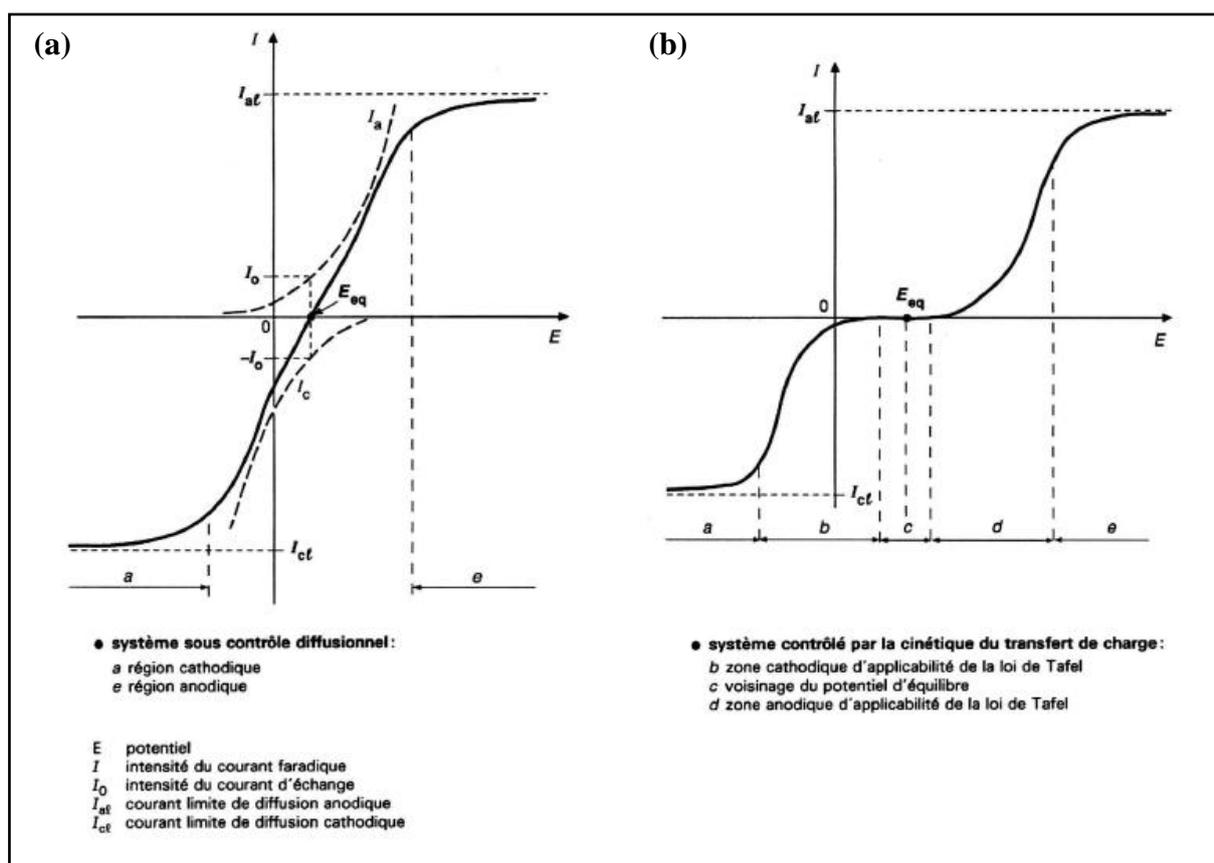


Figure I-3 : Courbes intensité-potentiel [Devilliers & Chemla 95]

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c , une représentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension η (cf. fig. I-4).

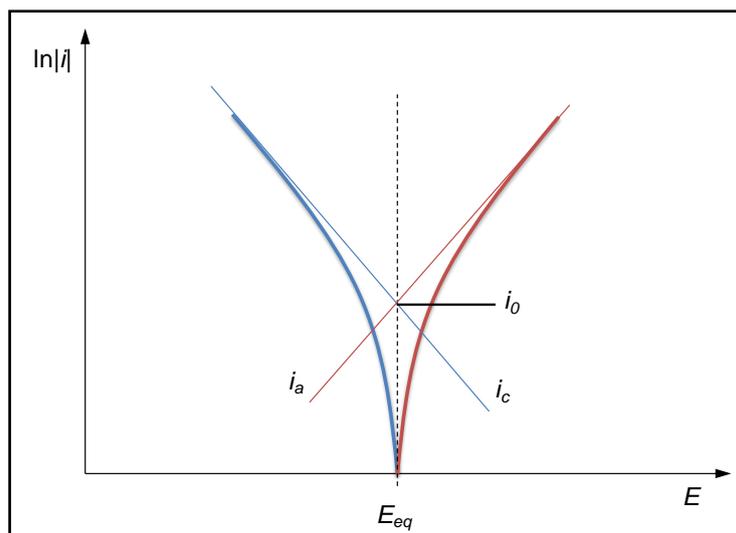


Figure I-4 : Représentation logarithmique des densités de courants anodique et cathodique d'une réaction d'électrode [Landolt 93]

Les principes et équations théoriques que nous avons introduits ici concernent le cas d'une électrode simple. Dans un cas concret tel que la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique, nous sommes alors dans le cas d'une électrode mixte au potentiel de corrosion du couple matériau/milieu, où la densité de courant globale i est nulle. Selon le modèle de l'équation A1.11, on définit alors la densité de courant de corrosion égale à la densité de courant partiel anodique au potentiel de corrosion. La loi de Faraday nous permet alors de calculer la vitesse de corrosion [Landolt 93] :

$$v_{cor} = \frac{i_{corr}}{nF} \quad (A1.13)$$

Ces bases théoriques nous permettront dans la suite de l'étude de déterminer les grandeurs caractéristiques du comportement électrochimique, c'est-à-dire le courant de corrosion i_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} , des aciers austénitiques Fe-Mn-C en milieu aqueux.

IV. Corrosion contrôlée par le transport de masse

Comme nous l'avons vu précédemment, la corrosion peut être contrôlée par la cinétique du transport de masse de l'espèce oxydante ou des produits de réaction. Il existe alors plusieurs types de mécanisme expliquant la limitation de la corrosion par le transport de masse [Landolt 93] :

- Transport par diffusion : Dans ce cas, il existe une différence de concentration des réactifs et des produits entre la surface de l'électrode et le sein de l'électrolyte qui provoque une surtension. Cette surtension va alors dépendre de la cinétique de diffusion des réactifs vers l'électrode et des produits vers l'électrolyte ;
- Transport par convection : L'épaisseur de la couche de diffusion et la densité de courant limite varient en fonction de la convection. Elle est soit forcée par un gradient de pression

résultant d'une force mécanique, soit naturelle, due à l'effet de la gravitation sur un fluide avec une densité hétérogène ;

- Transport par migration : Ici, le transport dû au gradient de potentiel électrique joue un rôle important en l'absence de gradient de concentration et dans les électrolytes contenant plusieurs sortes d'ions.

Il existe deux cas particuliers de transport par diffusion :

- Corrosion limitée par le transport de l'oxydant : Lorsque l'environnement corrosif ne contient qu'une faible concentration d'oxydant, le transport de ce dernier limite souvent la vitesse de corrosion. Ce comportement correspond notamment à la corrosion due à l'oxygène ou aux protons en milieu faiblement acide ;
- Corrosion limitée par le transport des produits.

Etant donné le milieu dans lequel la plupart de nos essais électrochimiques ont été réalisés (cf. chapitre 2), à savoir un milieu neutre ou faiblement acide aéré, la réaction cathodique majoritaire va correspondre à la réaction présentée précédemment (équation A1.3) et mettant en jeu la quantité d'oxygène dissous dans le milieu. Dans ce cas, bien qu'elle entraîne une absorption d'hydrogène dans le matériau, on considère la contribution de la réaction de réduction des protons au courant de corrosion comme négligeable devant la réaction de réduction de l'oxygène. Le processus limitant la cinétique de corrosion des aciers de l'étude est le transport de l'oxygène. En fait, la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau, généralement encore inférieure dans les solutions de sels, limite la vitesse de corrosion, car le flux d'oxygène qui arrive à l'électrode est très réduit [Landolt 93]. Comme on peut le voir sur la figure I-5a, en présence d'oxygène, la partie cathodique de la courbe de polarisation présente un palier caractéristique, appelé palier de diffusion. La densité de courant de corrosion est alors égale à la densité de courant limite relative à la réduction de l'oxygène. Cette densité de courant de corrosion, déterminant la vitesse de corrosion, va alors dépendre en particulier de la teneur en oxygène dissous et de l'agitation de la solution. La valeur du courant limite aura également une influence sur la valeur du potentiel de corrosion (cf. fig. I-5b).

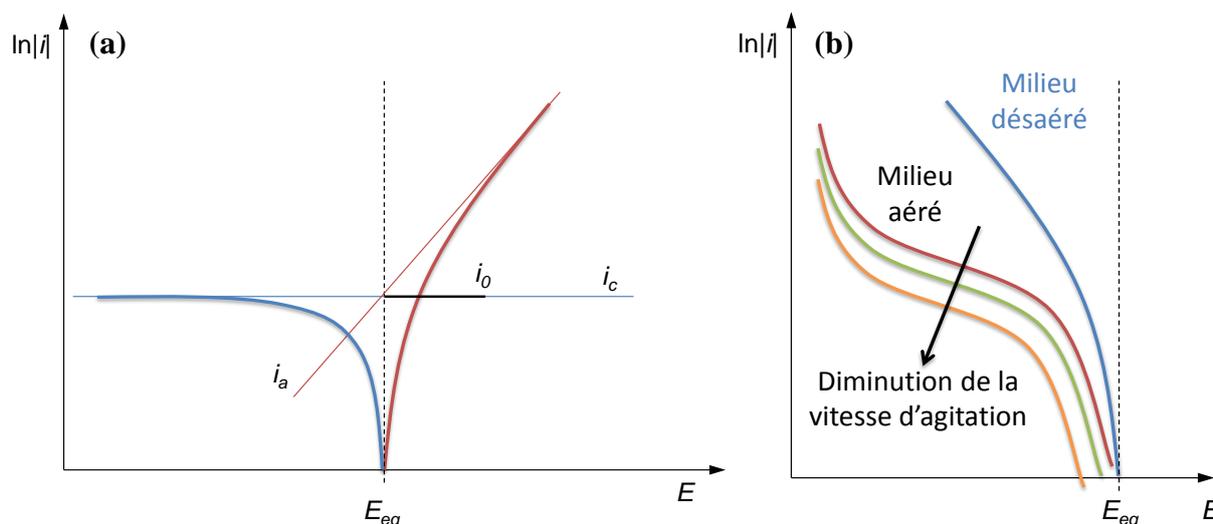


Figure I-5 : (a) Représentation logarithmique des densités de courants anodique et cathodique d'une réaction d'électrode en milieu neutre ou faiblement acide aéré, (b) Influence de l'agitation sur la densité de courant cathodique en milieu milieu neutre ou faiblement acide aéré

V. Les différentes formes de corrosion en milieu aqueux

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs, tels que la composition chimique et la microstructure du métal, la composition chimique de l'environnement, différents paramètres physique (température, convection,...) et d'éventuelles sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements). La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects parfois inattendus. Fontana a proposé une classification des types de corrosion les plus régulièrement rencontrés [Fontana 87] :

- *La corrosion uniforme* est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface,
- *La corrosion galvanique* est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux,
- *La corrosion caverneuse* est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique,
- *La corrosion par piqûres* est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince,
- *La corrosion intergranulaire* est une attaque sélective aux joints de grains,
- *La corrosion sélective* est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse,
- *La corrosion-érosion* est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière,

- *La corrosion sous contrainte* est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique (cf. §1.3).

Les aciers austénitiques Fe-Mn-C sont particulièrement sensibles à la corrosion uniforme, à la corrosion galvanique et caverneuse dans certains cas et évidemment à la corrosion sous contrainte, qui est l'objet principal de cette étude.

Annexe 2 : Essais de cisaillement simple & effet bauschinger

I. Principe de l'effet Bauschinger

L'effet Bauschinger est l'altération anisotrope de la limite d'élasticité d'un matériau métallique polycristallin consécutif à un premier chargement au-delà de la limite d'élasticité normal. Autrement dit, dans le cas d'un essai de traction, l'érouissage qui correspond à une augmentation de la limite d'élasticité, s'accompagne d'une diminution en valeur absolue de la limite d'élasticité en compression (cf. fig. II-1).

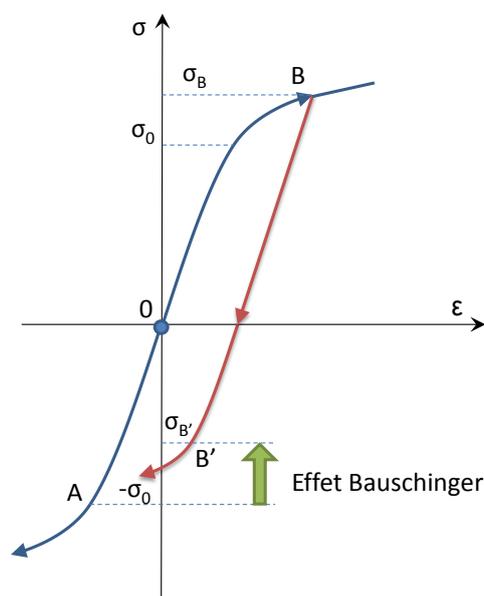


Figure II-1 : Essai de traction-compression mettant en évidence l'effet Bauschinger

II. Principe des essais de cisaillement simple

Ces essais ont été réalisés au centre de recherche ArcelorMittal de Maizières-Lès-Metz. Les éprouvettes utilisées pour réaliser ces essais de cisaillement simple sont de forme rectangulaire de dimensions 30 mm x 50 mm x 1,2 mm. L'essai consiste à réaliser un trajet « aller » jusqu'à un certain taux de déformation puis un trajet « retour » jusqu'à rupture de l'éprouvette (cf. fig. II-2). La partie utile de l'éprouvette qui est déformée possède une largeur de 5 mm. Pour notre étude, nous avons réalisé des essais de cisaillement simple à différents taux de déformation :

- trajet « aller » jusqu'à rupture,
- trajet « aller » jusqu'à 10% de déformation puis trajet retour jusqu'à rupture,
- trajet « aller » jusqu'à 20% de déformation puis trajet retour jusqu'à rupture,
- trajet « aller » jusqu'à 30% de déformation puis trajet retour jusqu'à rupture.

La figure II-3a représente les courbes obtenues dans le cadre de ces essais sur la nuance *REF*. Les courbes en pointillés représentent le trajet retour en valeur absolue. Ces essais nous permettent de mettre en évidence l'effet Bauschinger, défini par le paramètre β , tel que :

$$\beta = \frac{\tau^+ - |\tau^-|}{2\tau^+} \quad (\text{A2.1})$$

Avec τ^+ et τ^- définis sur la figure II-3b.

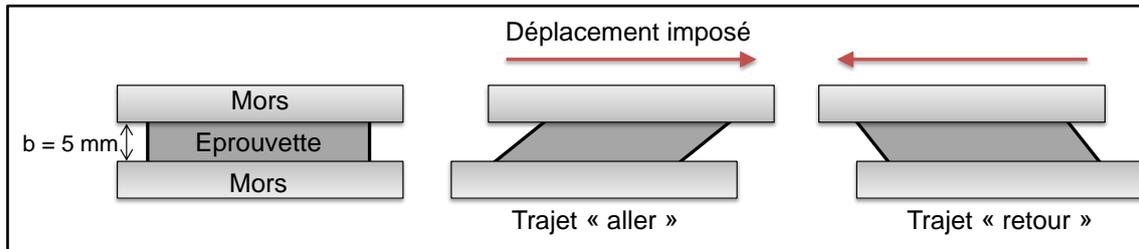


Figure II-2 : Essai de cisaillement simple

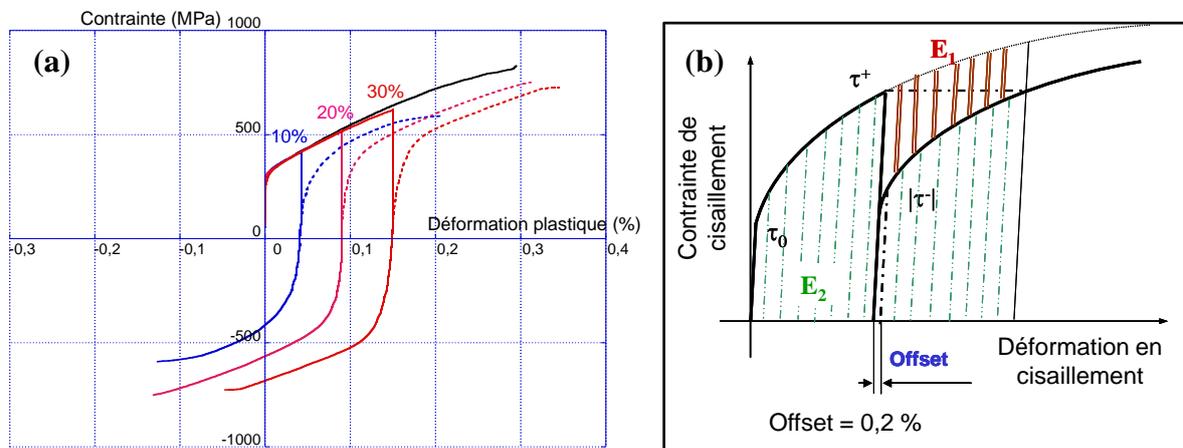


Figure II-3 : (a) Courbes de cisaillement simple sur la nuance *REF*, (b) Mise en évidence de l'effet Bauschinger et caractérisation des paramètres τ^+ et τ^-

Ces essais nous permettent de caractériser les deux composantes de l'écrouissage [*Philibert & al 98*].

- **L'écrouissage isotrope** correspond à une évolution homothétique de la surface de charge au cours de l'écrouissage. Il entraîne un accroissement de la limite d'élasticité avec la déformation. Il peut être interpréter comme résultant de la multiplication homogène des dislocations au cours de la déformation.
- **L'écrouissage cinématique** correspond à un déplacement de la surface de charge au cours de l'écrouissage. Il traduit un durcissement qui s'oppose à la déformation qui en est la cause, mais qui par contre aide à la déformation en sens opposé.

L'écrouissage total est la somme de ceux types d'écrouissage.