



République algérienne démocratique et populaire
UNIVERSITE ABDELHAMID INB BADIS DE MOSTAGANEM
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Mécanique

N°D'ORDRE : D..... /2013

Mémoire
Présenté par
Mr. Sana Ahmed
Pour l'obtention du
Diplôme de Magister en Génie Mécanique
Option
Matériaux et environnement

**Étude de l'influence du taux d'écrouissage sur le
phénomène FPH dans les aciers inoxydables**

Devant le Jury

Président	Hebbar Ahmed	Pr	Université de Mostaganem
Examineur	Ouinass Djamel	Pr	Université de Mostaganem
Examineur	Belloul Mohamed	M.C.A	Université de Mostaganem
Encadreur	Aboura Ahmed	M.C.A	C.Universitaire de Relizane

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2012 /2013

Remerciements

Je voudrais en premier lieu exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Mr.Aboura Ahmed, pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de la réalisation de ce travail. Ses connaissances scientifiques et ses nombreux encouragements ont constitué pour moi un apport très important.

Ma spéciale gratitude et mes grands remerciements sont adressés à Monsieur Bendouba Mustapha, Directeur du " Laboratoire d'université de MASCARA " pour son chaleureux accueil, pour les conseils et le soutien logistique qui nous ont été apportés dans le cadre de cette thèse.

Mes remerciements vont également aux rapporteurs Ouinass Djamel, Belloul Mohamed, pour la lourde tâche de relecture de cette thèse, ainsi qu'au président du jury Mr. Hebbar Ahmed Leurs remarques ont permis d'améliorer ce travail.

Je remercie toutes les personnes que j'ai connues à l'université de MOSTAGANEM et qui m'ont apporté leur aide de diverses manières au cours de ma thèse, notamment : Benaissa, Younsi, mouloude, Benchehida, Sami, et pour tous les bons moments passés ensemble.

Enfin, je dédie ce travail *Aux deux êtres les plus précieux et plus chères au monde:*

Mon PERE et ma MERE

À ma famille et à mes amis pour leurs encouragements et leur soutien.

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

I.1-Introduction.....	2
I.2-Les procédés d'élaboration.....	2
I.2.1-La phase à chaud	2
I.2.2-La phase à froid.....	3
I.3-Classification des aciers inoxydables	4
I.3.1-Aciers inoxydables austénitiques	4
I.3.2-Aciers martensitiques.....	5
I.3.3-Aciers ferritiques	6
I.3.4- Les aciers austéno – ferritiques.....	6
I.4-Les éléments d'alliages	7
I.5-Propriétés d'usage	8
I.5.1-Vieillessement et écrouissage.....	10
I.5.2-Résistance à la corrosion.....	10
I.5.2.1-Influence de divers milieux.....	11
I.5.2.2-Passivité.....	13
I.6-Traitements thermiques des aciers inoxydables.....	14
I.7-Conclusion	16

CHAPITRE II : PROPRIETES PHYSIQUES ET CARACTERISTIQUES MECANIQUES

II.1-Propriétés physiques	17
II.2- propriétés mécaniques	18
II.3- Conclusion	27

CHAPITRE III : FRAGILISATION PAR HYDROGENE DES ACIERS INOXYDABLES

III.1-Introduction.....	28
III.2-Le phénomène FPH.....	28

III.3-Comportement de l'hydrogène au sein du métal.....	29
III.3.1-L'hydrogène diffusible.....	29
III.3.2-L'hydrogène piégé.....	31
III.4-Fissuration des aciers par l'hydrogène.....	34
III.4.1-Les différentes formes de FPH.....	35
III.4.2-Les différents modèles de FPH.....	39
III.5-Manifestations industrielles des problèmes de fragilisation.....	41
III.6-Fragilisation par l'hydrogène interne.....	42
III.6.1-Fissures de ségrégation, flocons, œil de poisson.....	42
III.6.2-Fissuration à froid.....	46
III.6.3-Rupture différée.....	47
III.6.4-Propagation des fissures	48
III.6.5-Disbonding.....	49
III.7-Paramètres liés au matériau	50
III.7.1-Conditions de surface.....	50
III.7.2- Effet des éléments d'alliage.....	50
III.7.3-Rôle de la microstructure.....	50
III.8-conclusion.....	52

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1-introduction.....	53
IV.2-Matériau utilisé.....	53
IV.3-Méthode expérimentale.....	54
IV.4-Résultats et interprétation.....	63
IV.5-Conclusion.....	71

CONCLUSION GENERALE.....72

BIBLIOGRAPHIES.....73

Abstract:

The hydrogen embrittlement (HPF) of metallic materials is a problem particularly relevant technological and scientific although its detection is relatively old.

Because of this crucial problem, the petrochemical and energy industries are constantly faced with problems of degradation of its equipment, which also entails an additional operating costs as a result of the judgment, maintenance or replacement of faulty installations. By way of example to the operating temperature of a nuclear reactor (300 ° C) of the fuel ducts which are in permanent contact with the coolant (water), and oxidation reaction releases hydrogen which is absorbed by the material of the cladding which causes a decrease in ductility and hence leads to rupture.

To avoid this problem, knowledge of the causes and mechanisms leading to this type of degradation is needed.

Deformation hardening is one of the main things to check to avoid adsorption and diffusion of hydrogen through the material. Choose a surface state of a material is a very effective way to counter the phenomenon FPH.

Keywords: work hardening, hydrogen, hydrogen embrittlement, stainless steels.

RESUME :

La fragilisation par l'hydrogène (FPH) des matériaux métalliques est un problème technologique et scientifique particulièrement actuel bien que sa mise en évidence soit relativement ancienne.

A cause de ce problème crucial, les industries pétrochimiques et énergétiques sont en permanence confrontées aux problèmes de dégradation de ses équipements, dont il découle un surcoût d'exploitation par suite de l'arrêt, de l'entretien ou du remplacement des installations défectueuses. A titre d'exemple à la température de fonctionnement d'un réacteur nucléaire ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) les gaines du combustible qui sont en contact permanent avec le liquide caloporteur (eau), et par réaction d'oxydation libère l'hydrogène qui est absorbé par le matériau du gainage ce qui provoque une diminution de sa ductilité et par suite mène à sa rupture.

Afin d'éviter ce problème, la connaissance des causes et des mécanismes qui mènent à ce type de dégradation est nécessaire.

La déformation par écrouissage est l'un des principaux éléments à contrôler afin d'éviter l'adsorption et la diffusion de l'hydrogène par les matériaux. Choisir un état superficiel d'un matériau est un moyen très efficace pour contrecarrer le phénomène FPH.

Mots-clés : écrouissage, hydrogène, fragilisation par hydrogène, aciers inoxydables.

ملخص:

ليونة المواد المعدنية بالهيدروجين هي مشكلة تكنولوجية و علمية (التقصف الهيدروجين FPH) على الرغم من أن الكشف عنها هي قديمة نسبيا

وبسبب هذه المشكلة الحاسمة، وتواجدها باستمرار في الصناعات البتروكيمياوية والطاقة مع مشاكل تدهور معداتها، وهو ما ينتج تكاليف إضافية نتيجة لأعمال الصيانة، أو استبدال المنشآت. على سبيل المثال درجة حرارة التشغيل من مفاعل نووي 300 درجة مئوية في مجاري الوقود التي هي على اتصال دائم مع المبرد (الماء)،فردة فعل الهيدروجين التي تمتصه المواد هي التي تسبب نقصا في الليونة، وبالتالي يؤدي إلى التمزق.

لتجنب هذه المشكلة، هناك حاجة إلى معرفة الأسباب والآليات التي تؤدي إلى هذا النوع من التدهور

كلمات البحث: التصلب, الهيدروجين, التقصف بالهيدروجين, الفولاذ المقاوم للصدأ

INTRODUCTION GENERALE

Bien que les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène (FPH) aient été largement étudiés dans les dernières décennies, le problème reste d'actualité.

D'un point de vue théorique, la compréhension des mécanismes de base reste incomplète et des recherches sont encore nécessaires.

L'atome d'hydrogène, en raison de sa petite taille, peut diffuser relativement facilement dans les aciers, même pour des températures basses. Dans le matériau, il peut interagir avec les défauts microstructuraux. Les interactions hydrogène- dislocations sont à la base des théories les plus récentes sur la fragilisation par l'hydrogène.

Les aciers inoxydables vus leur résistance à la corrosion qui est excellente et leurs propriétés mécaniques adéquates sont très utilisés dans l'industrie nucléaire.

Sous l'effet du rayonnement neutronique intense, le liquide caloporteur est décomposé en hydrogène gazeux et eau oxygénée, à la température de fonctionnement du réacteur, cet hydrogène est absorbé par le matériau du gainage de l'uranium enrichi qui est en général de l'acier inoxydable austénitique.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du taux d'écrouissage sur le phénomène de fragilisation par hydrogène (FPH) dans les aciers inoxydable.

CHAPITRE I
LES ACIERS INOXYDABLES

I.1. INTRODUCTION

Depuis leur origine, les aciers inoxydables ont connu des améliorations constantes, résultat des recherches menées à la fois sur le produit lui-même et sur les procédés d'élaboration et de mise en œuvre, ce qui a permis de développer de nouvelles applications industrielles avec des produits adaptés, moins chers et toujours d'une meilleure qualité d'élaboration.

Les progrès ont été constants mais discontinus (effets de seuil), car liés à l'apparition de nouvelles technologies d'élaboration; les plus marquantes ont été : la coulée continue, apparue dans les années 1975, qui a progressivement remplacé la voie lingot, le procédé AOD (Argon Oxygène Décarburation) qui, tout en permettant une réduction des coûts, offre une excellente précision analytique et rend possible le développement des nuances à très bas carbone, ou le procédé Sendzimir pour le laminage à froid des tôles.

I.2. LES PROCEDES D'ELABORATION

L'élaboration comporte deux phases, à chaud et à froid :

I.2.1.La phase à chaud :

Cette phase comporte 4 étapes :

- **La fusion:** dans un creuset on mélange la ferraille et les ferro-alliages (chrome, nickel, molybdène...) et on plonge des électrodes réfractaires dans lesquelles on fait passer un courant de faible intensité mais de très haute tension. Donc Il se produit un arc électrique qui provoque la fusion complète du contenu du creuset.
- **Affinage:** c'est une opération nécessaire pour but d'affiner et contrôler les teneurs d'éléments tels que le carbone ou le soufre pour éviter les effets néfastes sur les propriétés finales de L'acier qu'on veut obtenir
- **Coulée:** après son élaboration, l'acier est versé soit dans des moules, soit dans des lingotières. Les lingotières sont des récipients en fonte où se solidifie le métal liquide qui y est coulé. Le bloc de métal ainsi obtenu est appelé lingot.

Les lingots peuvent avoir des dimensions importantes (section à la base 650 x 650, hauteur 1,90 m) et peser environ 4000 kg. Après démoulage, les lingots sont réchauffés ; ils sont ensuite passés entre les cylindres d'un puissant laminoir ou ils sont étirés en barres de section rectangulaire. Les barres sont aussitôt cisailées en différentes longueurs et les morceaux ainsi obtenus, de section et de longueur variables, prennent le nom de blooms, billettes ou largets.

- **Laminage** : le laminage est une opération qui a pour but de donner aux produits métallurgiques des profils à la demande de l'industrie.

Il consiste à faire passer les barres de métal, portées au rouge, entre des cylindres en fonte trempée dont les axes sont parallèles, qui tournent en sens inverse et constituent un laminoir.

Les cylindres peuvent comporter des cannelures correspondant aux différents profils des barres à obtenir.

En générale, pour obtenir un profil déterminé, il est nécessaire d'effectuer plusieurs passes.

[1][2]

I.2.2. La phase à froid :

C'est la dernière étape pour arriver aux dimensions finales souhaitées dans les tolérances requises et obtenir l'état de surface final souhaité. Les procédés de finition sont totalement différents selon la filière :

- **En barres** : il y a les procédés avec enlèvement de copeaux sur les gros diamètres et, sur les plus petites sections, les procédés « d'étirage » - ou de « tréfilage » sur les fils - qui consiste à faire passer les produits à travers une filière de plus faible diamètre.
- **En tôles** : les produits sont « laminés à froid » ; le bond technologique majeur remonte à l'apparition dans les années 50 des laminoirs Sendzimir, du nom de son inventeur hongrois, et qui permettent d'obtenir des états de surface presque « parfaits » avec des rendements élevés. Les tôles sont alors, après laminage, soit passées dans un four de recuit puis décapées et « skin passées » - c'est ce que l'on appelle « recuit décapé » (2B) - soit recuites sous

atmosphère neutre dans un four spécial ,puis « skin passées », ce qui garantit un état de surface très réfléchissant à la livraison, appelé « Recuit brillant ». (2BA) [1].

I.3. CLASSIFICATION DES ACIERS INOXYDABLES :

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer ayant une concentration en chrome comprise entre 12% et 30 %, et en nickel de 0% à 35%. Ils se caractérisent par leur résistance à la corrosion, due à la formation d'un film superficiel d'oxyde très mince et très stable, la structure d'acier en condition d'emploi sera austénitique, martensitique ou ferritique

. **I.3.1.Aciers inoxydables austénitiques** : Les aciers inoxydables austénitiques contiennent une faible teneur en carbone comprise généralement entre 0,02% et 0,1% carbone, 17 à 20% de chrome, 7 à 25% de nickel et 2 à 5% molybdène [3] [4]. Ils sont très résistants à la corrosion grâce à la présence du chrome. Ils sont aussi très ductiles. Ces aciers ont une structure cubique à faces centrées à température ambiante. Cette structure est amagnétique et peut être conservée à température ambiante grâce à des éléments d'alliage appropriés dont le plus connu est le nickel. [5].

I.3.2. Aciers martensitiques : Les aciers martensitiques les plus courants ont une teneur en carbone supérieures à 0,08%. Leur teneur en chrome est comprise entre 11.5 et 18%, et ils peuvent contenir jusqu'à 6% de nickel et jusqu'à 1.5% de molybdène voir tableau I-1 ci-dessus. Ces aciers peuvent prendre la trempe et sont susceptibles de donner des caractéristiques mécaniques variées suivant la teneur en carbone et le traitement thermique (trempe, revenu, recuit). Ils ont une très bonne trempabilité en général. [5][6]:

Groupe	Composition chimique (%en masse)				Traitement De référence	Caractéristiques principales
	Carbone	Chrome	Nickel	Molybdène		
Groupe 1	< 0,15	11,5 à 13,5	< 1,0	< 0,60	Trempe et revenu	Résistance moyenne : R = 600-900 MPa. Soudables. Résistance corrosion limitée.

Groupe2	0,15 à 0,50	12,0 à 14,5	< 1,0	< 0,80	Trempe et revenu	Résistance élevée : R = 900-1 500 MPa. Soudage difficile ou impossible. Résistance corrosion moyenne.
Groupe 3	0,60 à 1,20	14,0 à 18,0	< 1,0	< 0,80	Trempe et revenu	Grande dureté. Fragile. Non soudable
Groupe 4	< 0,22	12,0 à 18,0	1,5 à 6,0	< 1,50	Trempe et revenu	Dureté moyenne. Limite d'élasticité élevée : 600-800 MPa. Résilience acceptable. Soudable. Bonne résistance corrosion

Tableau I-1 : Classification des aciers inoxydables martensitiques. [49]

I.3.3. Aciers ferritiques : Ils sont caractérisés par une remontée de la température de transition - du diagramme de phase, qui fait qu'en pratique leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température de la gamme thermomécanique. Leur teneur en chrome est de 12-20% pour les aciers inoxydables ferritiques et supérieure à 20% pour les aciers inoxydables super-ferritiques voir tableau I-2 [5] [4] :

Groupe	Composition chimique (%en masse)		Traitement De référence	Caractéristiques principales
	Carbone	Chrome		
Groupe 1	10,5 à 13	< 0,080	Trempe air depuis 800 °C	Limite élasticité > 230 MPa. Résistance corrosion limitée. Soudable. Nuances économiques.
Groupe2	16 à 18	< 0,080	Trempe air depuis 800 °C	Limite élasticité > 250 MPa. Résistance corrosion bonne à excellente. Soudable. Nuances haut de gamme.
Groupe 3	>20	< 0,020	Trempe air depuis 800 °C	Limite élasticité > 250 MPa. Résistance corrosion bonne à excellente. Soudable. Bonne résilience. Nuances haut de gamme.

Tableau I-2 : Classification des aciers inoxydables ferritiques. [49]

I.3.4. Les aciers austéno-ferritiques : Ces aciers sont des alliages bi-phasés (50 alpha et 50 gamma), dits austéno-ferritiques, ont une qualité essentielle: leur résistance à la corrosion intergranulaire. Leur emploi, à l'origine essentiellement comme pièces moulées, s'est progressivement étendu aux tôles épaisses laminées à chaud, aux produits longs, aux tubes et depuis peu aux tôles minces. Leurs propriétés mécaniques élevées permettent un allègement des structures et par leur tenue à la corrosion [7].

Les aciers austino-ferritiques sont caractérisés par :

- une limite d'élasticité élevée combinée à une bonne ductilité.
- Grâce à leur teneur élevée en chrome et en molybdène, ils présentent une excellente tenue à la corrosion localisée, la corrosion intergranulaire et la corrosion sous contrainte. [48]

1.4. LES ELEMENTS D'ALLIAGES

Les éléments d'alliages, et leurs proportions, peuvent modifier le diagramme D'équilibre fer-carbone. Ils peuvent être regroupés en deux familles :

▪ Eléments dits « alphagènes » :

Les principaux éléments alphagènes sont les suivant : chrome ; molybdène ; silicium ; vanadium ; tungstène. Ils sont à structure cubique centrée comme le fer α , ces éléments sont appelés alphagènes par ce que :

- Ils tendent à maintenir la forme α du fer ;
- Ils évitent toute transformation au chauffage pour une teneur suffisante : par exemple 13% de chrome pour un alliage fer-chrome

▪ Eléments dits « gammagènes »

Les principaux éléments gammagènes sont les suivants : nickel ; cobalt ; manganèse ; cuivre ; aluminium. Ils sont à structure cubique à face centrée ou hexagonale, ces éléments sont appelés gammagènes par ce que :

- Ils favorisent la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer ;
- Ils obligent le fer à prendre la structure γ à l'état normal pour une teneur suffisante par exemple 25% de nickel pour un alliage fer-nickel.

Le carbone et l'azote, éléments fortement gammagènes forment avec le fer, des solutions d'insertion ou des carbures ou nitrures. [6][8][58].

I.5 PROPRIETES D'USAGE

Les aciers d'usage général sont essentiellement définis à travers leurs propriétés d'usage à l'exception des aciers pour transformation qui doivent, au cours de celle-ci, subir des déformations très importantes : tréfilage, laminage à froid etc....

Ces propriétés d'usage peuvent être classées en deux catégories :

- Celles qui font l'objet d'une garantie:
 - limite d'élasticité à 20 °C : R_e ,
 - résistance à la traction à 20 °C : R_m ,
 - allongement à rupture à 20 °C : A ,
 - résilience à température déterminée : KCV_e ,
 - éventuellement limite d'élasticité à chaud : R_t
- Celles qui sont données à titre indicatif ou découlent des garanties :
 - résistance au fluage,
 - résistance à la fatigue.

❖ Limite d'élasticité et résistance à la rupture à 20 °C

Ces deux caractéristiques qui sont prises en compte dans les calculs sont mesurées au cours de l'essai de traction dont les modalités sont définies par la norme.

❖ **Allongement à rupture à 20 °C**

L'allongement à rupture est actuellement la caractéristique de ductibilité qui fait l'objet d'une garantie. Rapporté à la longueur initiale de la base de mesure, il traduit le résultat de deux déformations successives.

- L'allongement homogène, ou réparti
- L'allongement localisé dans la zone de striction

❖ **Résilience à température déterminée**

Le terme résilience, selon l'ancienne norme NF A 03-156, désignait l'énergie, rapportée à l'unité de surface de la section utile de l'éprouvette, absorbée par la rupture sur mouton-pendule d'une éprouvette entaillée – symbole KCV ou KCU suivant l'entaille. L'essai correspondant est souvent dit essai de résilience.

❖ **Limite d'élasticité à chaud**

Cette caractéristique, prise en compte dans les calculs des matériels travaillant à chaud, est mesurée selon la norme au cours d'un essai de traction à la température supérieure à la température ambiante.

❖ **Résistance au fluage**

La résistance au fluage est déterminée à travers des essais dont les conditions et la procédure sont définies par la norme. Généralement les caractéristiques considérées, qui ne font pas l'objet de garanties – elles sont données à titre indicatif – sont les suivantes :

- charge unitaire initiale provoquant un allongement à température donnée en un temps également donné (10 000 ou 100 000 heures, voire 200 000 heures) ;

- charge unitaire initiale provoquant la rupture à une température donnée en un temps également donné (10 000 ou 100 000 heures, voire 200 000 heures)

❖ **Résistance à la fatigue**

La résistance à la fatigue d'un acier est déterminée à partir d'essais de fatigue réalisés selon la norme. Généralement, l'objectif principal de ces essais est l'appréciation de la limite d'endurance σ_D qui, pour un type de sollicitation donné et pour une contrainte moyenne σ_m fixée, est la valeur limite vers laquelle tend l'amplitude de contrainte σ_a lorsque le nombre de cycles à la rupture devient très grand souvent 10^7 cycles pour les aciers. Pratiquement, on peut estimer que ce sont les conditions (type de sollicitation, σ_m , σ_a) en deçà desquelles le risque de rupture par fatigue disparaît.

I.5.1. Vieillessement et écrouissage

Après écrouissage un acier peut durcir (à température ambiante ou mieux à température légèrement supérieure à l'ambiante) jusqu'à 300 °C environ, et surtout perdre de sa ductilité et de sa résistance à la rupture fragile par vieillissement ; celui-ci est dû à un blocage des dislocations par des nuages d'atomes en solution solide d'insertion, azote et carbone essentiellement.

Une grande part du vieillissement est éliminée si l'azote est fixé par précipitation de nitrures stables comme par exemple le nitrure d'aluminium, d'où l'introduction d'aluminium sous l'appellation de calmage spécial à l'aluminium. Néanmoins, la part due au carbone subsiste et doit être prise en compte.

I.5.2. Résistance à la corrosion

Les aciers décrits ici ne présentent pas une résistance particulière à la corrosion dans la mesure où ils ne comportent pas d'addition d'élément d'alliage susceptible de leur en conférer une amélioration. Plus que la corrosion atmosphérique, le comportement de ces derniers est instable surtout avec les conditions climatiques; en général leur aspect de surface se dégrade plus que leur tenue mécanique. Toutefois, il est judicieux de prévoir une protection par des revêtements de types divers et adaptés aux conditions d'emploi.

La résistance à la corrosion atmosphérique dépend des conditions climatiques avec succession de périodes sèches et humides pour la formation d'une couche d'oxyde auto protectrice. La protection offerte dépend des conditions d'environnement et autres régnant là où se trouve la construction.

Les fabrications modernes d'aciers inoxydables permettent d'obtenir de basses teneurs en soufre qui sont très favorables pour la tenue à la corrosion atmosphérique [9].

I.5.2.1. Influence de divers milieux

- **Eaux industrielles** : L'eau pure est sans effet mais les chlorures (et dans une moindre mesure beaucoup d'autres sels), même à l'état de traces, sont particulièrement néfastes pour les aciers inoxydables; les nuances contenant du molybdène sont alors les plus indiquées [10].

- **Vapeur d'eau** : Normalement sans effet, elle peut toutefois poser des problèmes si elle contient certaines impuretés [11].

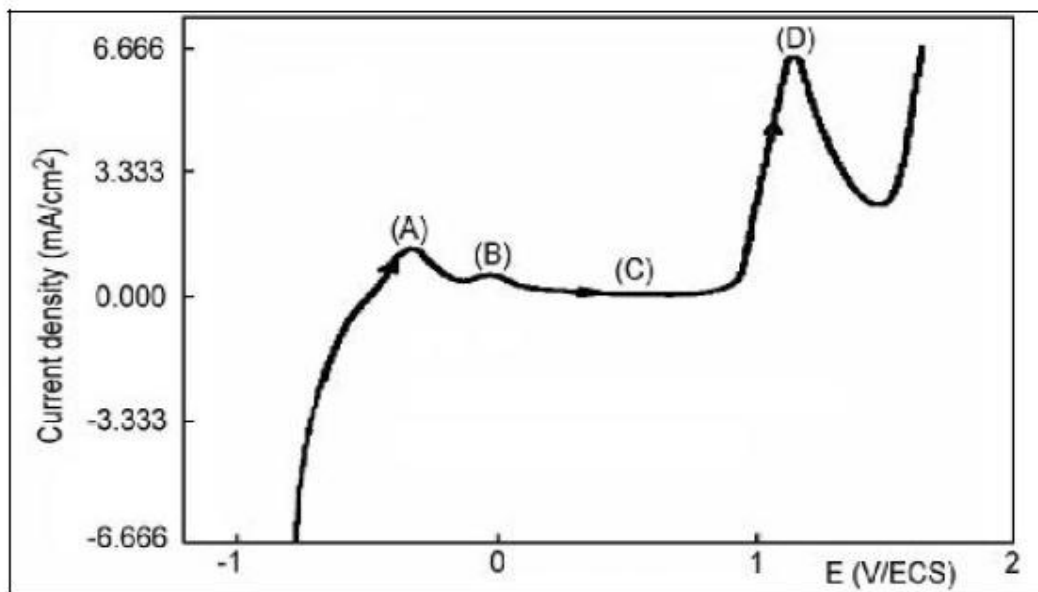
- **Atmosphères naturelles** : A l'exception des atmosphères marines, elles posent d'autant moins de problèmes que l'acier contient davantage d'éléments nobles et que la surface est mieux polie [12].

- **Atmosphères marines et industrielles** : Les aciers au chrome s'altèrent très lentement mais on préfère en général utiliser des aciers au molybdène [13].

- **Acide nitrique** : Il attaque la plupart des métaux industriels mais l'acier inoxydable en général lui résiste particulièrement bien, par suite de la passivation de sa surface : le molybdène n'est utilisé que si l'acide contient des impuretés [11].

- **Acide sulfurique** : La résistance dépend beaucoup de la concentration et la présence d'impuretés oxydantes améliore la passivation. D'une manière générale, les nuances austénitiques contenant du molybdène sont les meilleures [13][14]. La figure I.1 représente la polarisation anodique de l'acier 304L dans la solution 0.5M H_2SO_4 . Le potentiel commence à 1.0V (SCE) et la gamme de balayage est étendue jusqu'à +2V, avec une vitesse de balayage de 50mV/s. On peut distinguer quatre régions anodiques représentées par leurs pics A, B, C et D: les pics anodiques (A) et (B) suivis par une région de passivation (C) et finalement le pic anodique (D). La formation des

oxydes de Fe, de CrNi est due à la stabilisation du potentiel. Une ou plusieurs réactions peuvent se produire au niveau du pic (A):



Figure

I-1 : Polarisation anodique de l'acier 304L dans

La solution H_2SO_4 0.5M, $V=50\text{mV/s}$ [13].

-Acide chlorhydrique : La corrosion augmente régulièrement au fur et à mesure que la concentration augmente; l'association est donc à éviter [15].

- Solutions alcalines : Les solutions froides n'ont pratiquement pas d'action mais il n'en est pas de même pour les solutions concentrées et chaudes [11].

-Solutions salines : Le comportement est généralement assez bon, sauf en présence de certains sels comme les chlorures; les nitrates au contraire favorisent la passivation et améliorent la tenue [11].

I.5.2.2. Passivité

Le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables [9].

Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant [16]. Les propriétés de ce film sont dues à la présence de chrome dans le métal [17]. Ce film, assez peu stable, est très sensible localement à l'action de l'environnement, à la microstructure de l'acier et aux déformations plastiques [18]. De plus, si la couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle possède la propriété de pouvoir se reconstituer dans un grand nombre de milieux, ce qui traduit la propriété d'auto passivation de l'alliage métallique dans ce milieu [19].

I.6.TRAITEMENTS THERMIQUES DES ACIERS INOXYDABLES

La notion de traitements thermiques recouvre un ensemble d'opérations ayant pour but des transformations structurales effectuées sur les matériaux à l'état solide, sous l'influence de cycles de température convenablement choisis afin de leur conférer des propriétés particulières. Il peut s'y ajouter simultanément des traitements mécaniques (traitements thermomécaniques) ou des traitements chimiques (traitements thermochimiques).

La plupart des matériaux sont susceptibles de subir des traitements thermiques, alors les aciers inoxydables peuvent supporter différents traitements thermiques.

- o Des traitements thermiques dits de qualité appliqués aux aciers inoxydables afin de leur conférer leurs propriétés d'usage : caractéristiques mécaniques ou résistance à la corrosion.

Les traitements assurant une bonne résistance à la corrosion ont tous pour but de rendre la teneur en chrome du métal la plus homogène possible en évitant toute précipitation en phases riches en chrome [6][20].

- o Des traitements de détensionnement des contraintes dont les effets, tout au moins recherchés, sont plus mécaniques que métallurgiques.
- o Des traitements impliquant une certaine déformation du métal et qui ne peuvent donc être mis en œuvre que lors d'une mise en forme: il s'agit alors de traitements thermomécaniques, pratiqués par le sidérurgiste. ils sont évidemment différents selon la nuance recherchée à la température ambiante
- o Des traitements appliqués après soudage pour restaurer les propriétés du métal, en particulier en zone affectée par la chaleur [21].

Les traitements thermiques confèrent aux aciers les propriétés qui conviennent à leur emploi ultérieur. Ils doivent donc être bien maîtrisés et adaptés à chacune des grandes familles d'acier inoxydable [22]

Généralement les aciers martensitiques sont trempés puis revenus ; par contre les aciers ferritiques ne prennent pas la trempe mais il faut souvent les recuire, d'autre part, les aciers austénitiques et austéno-ferritiques sont adoucis par un traitement à haute température, de 900 °C jusqu'à 1 150 °C, suivi d'un refroidissement aussi rapide que possible. La résistance à la corrosion, particulièrement à sa forme intergranulaire, nécessite de pratiquer autant que possible un traitement d'hypertrempe [6][20].

I.7 CONCLUSION

Les aciers inoxydables constituent une grande famille d'alliages métalliques. Suivant leur teneur en chrome et les traitements thermiques qu'ils ont subis, ils présentent une large gamme de propriétés. Ils sont classés en trois différents types à savoir : les aciers inoxydables ferritiques, austénitiques et martensitiques. Tous les traitements thermiques sur les aciers inoxydables assurant une bonne résistance à la corrosion, cependant les divers milieux, dans lesquels sont utilisés ces aciers, peuvent influencer sur leurs propriétés.

Sous l'action d'une déformation à froid, les aciers inoxydables austénitiques deviennent moins ductiles. Plus la déformation plastique est grande, plus l'effort pour produire une nouvelle déformation est important : c'est l'écrouissage ou la déformation par écrouissage.

CHAPITRE II

PROPRIETES PHYSIQUES ET

CARACTERISTIQUES MECANQUES

II.1. PROPRIETES PHYSIQUES :

Les propriétés physiques des aciers inoxydables dépendent de leurs structures ; ils peuvent être classés selon différentes familles. Le tableau II-1 indique l'évolution des valeurs typiques des principales familles.

Structure de l'acier inoxydable	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Coefficient de dilatation à 300 °C (10^{-5}K^{-1})	Conductivité thermique à 20 °C ($\Omega\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Capacité thermique ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Résistivité ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Magnétisme	Module d'élasticité (GPa)
Ferritiques	7,8	10 à 11,5	20,9	460	55	Ferroma	206
Martensitiques	7,8	10,8 à 11,5	25,1	460	55 – 60	Ferroma	206
Austénitiques	7,9 à 8	16,5	14,6	500	72 – 74	Ama	193
Austéno-ferritiques	7,87	15	16,7	500	70	Ferroma	200
Aciers doux au carbone	7,8	10	58,6	430		Ferroma	210

Tableau II-1– Valeurs typiques de propriétés des différents aciers inoxydables. [49]

Le tableau II-1 indique que la phase austénitique est amagnétique, les phases ferritiques et martensitiques sont ferromagnétiques. Il est donc possible de mesurer par voie magnétique la teneur en ferrite des austéno-ferritiques, la ferrite éventuelle des austénitiques ou la martensite formée par écrouissage dans l'austénite. [50]

Les masses volumiques et les capacités thermiques sont relativement différentes entre les différentes familles [23]; d'autre part, les coefficients de dilatation des ferritiques et martensitiques sont proches de ceux des aciers doux ; au contraire, ceux des austénites sont très sensiblement supérieurs. Cela peut entraîner des phénomènes de dilatation thermique gênants sur des structures mixtes constituées d'austénitiques et de ferritiques. [49]

Les conductivités thermiques des inoxydables sont très légèrement plus faibles que celles des aciers au carbone. Ce phénomène est d'autant plus sensible pour les austénitiques ou austéno-ferritiques.

II.2. PROPRIETES MECANIQUES :

▪ **Aciers inoxydables ferritiques :**

Tous les nuances inoxydables en phase α ont une transition de résilience ductile-fragile bien remarquable. la figure II-1 montre que la variation de la température de transition dépend de la teneur en chrome. Pour les teneurs en carbone habituelles (0,020 à 0,060) :

Les nuances des aciers ferritiques quelque soit de groupe 1 ou 2, contenant de 11,5 à 18 % de chrome, ont une transitions entre 0 et 20 °C pour le premier et supérieures à 40 °C pour le deuxième. La résilience de ce dernier à l'ambiante est très faible, de l'ordre de 5 J·cm⁻². Les valeurs d'allongement restent cependant acceptables, proches de 18 %.

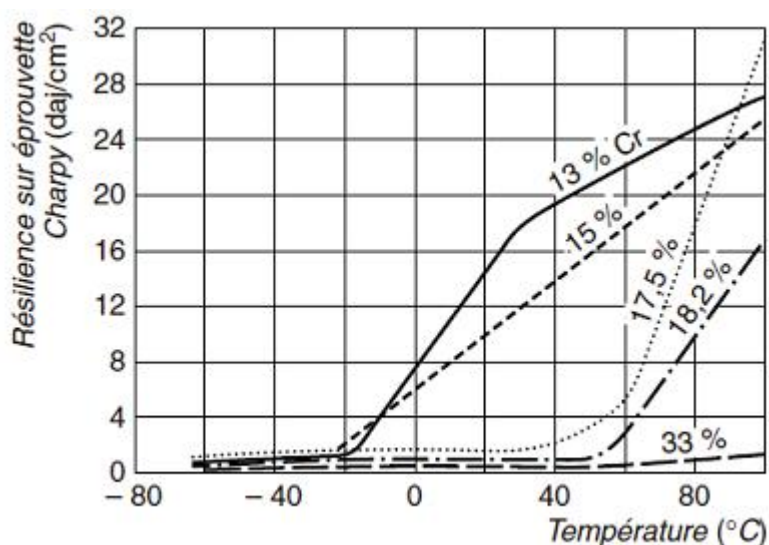


Figure II-1 – Résilience sur éprouvette Charpy en fonction de la température. [49]

Dans ces conditions, on utilise ces nuances dans les produits minces, pour des épaisseurs inférieures à 3 mm. Ceci résulte dans ces cas là, les effets de triaxialité sont tels qu'il n'y a pas de rupture fragile.

Pour des cas exceptionnelles ; on trouve des produits moulés très épais fabriqués par ces nuances donc il faut savoir qu'elles ont, alors, un comportement très fragile.

Généralement un maintien de longue durée (plusieurs heures), à chaud, ont pour effet de fragiliser ces matériaux. Dans ces cas-là, les allongements deviennent très faibles, les duretés augmentent fortement.

Compte tenu de la remarque précédente, les propriétés mécaniques sont indiquées sur le tableau II-2

--	--	--	--	--

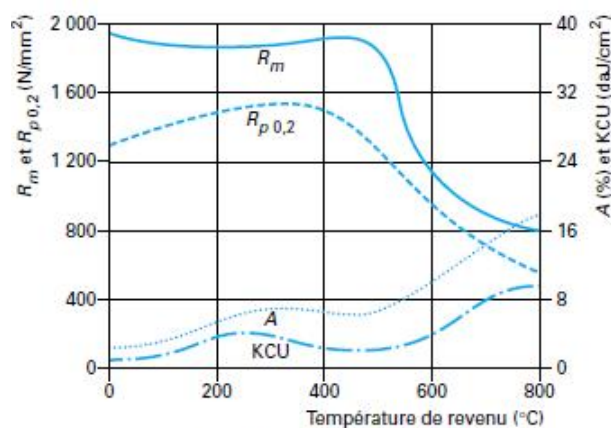
Nuances	$R_{0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	E (GPa)
Groupe I X6CrAl13 (AISI 405) X6Cr13 (AISI 403)	225 à 250	420 à 620	> 20	206
Groupe II X6Cr17 (AISI 430)	245 à 270	440 à 640	> 18	206

Tableau II-2– Principales propriétés mécaniques des aciers inoxydables ferritiques. [49][53]

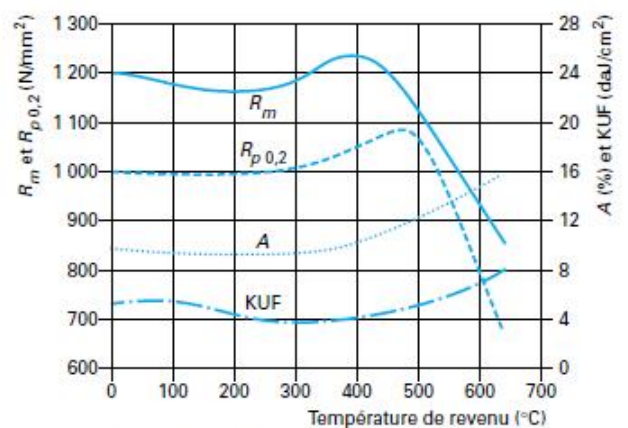
▪ **Aciers inoxydables martensitiques:**

Les propriétés mécaniques, de chaque nuance des aciers inoxydables martensitiques, dépendent étroitement de la teneur en carbone et du traitement de revenu [55].

Voir la figure **II-2** qui donne l'évolution des caractéristiques mécaniques de nuances représentatives des différents groupes pour différentes températures de revenu. [50]



(c) acier du groupe 2 : 13,5 % Cr-0,3 % C



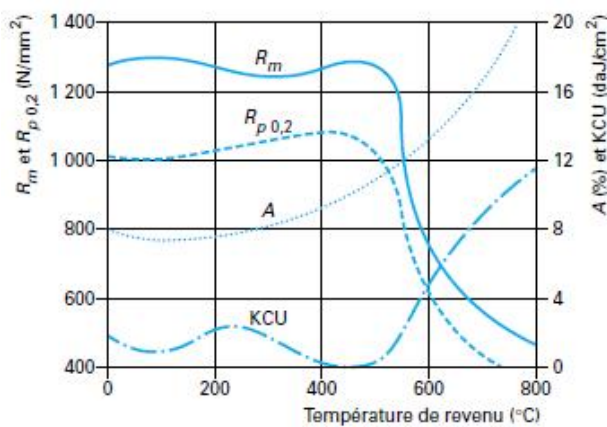
(d) acier du groupe 4 : 16 % Cr- 3 % Ni- 1,7 % Cu- 0,07 % C

R_m résistance à la rupture par traction (N/mm²)
 $R_{p\,0,2}$ limite d'élasticité conventionnelle à 0,2 % (N/mm²)
A allongement à rupture (%)
KCU ou KUF résilience Charpy U (daJ/cm²)

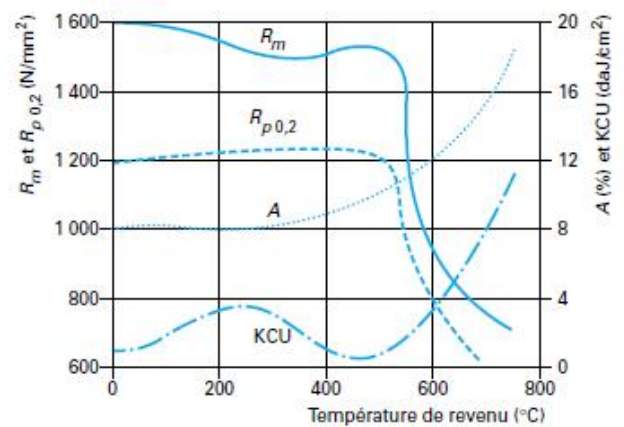
Figure II-2 – Caractéristiques mécaniques de différents aciers inoxydables martensitiques pour différentes températures de revenu après trempe à l’huile depuis 1 000 °C [50]

Le tableau II-3 indique les valeurs caractéristiques de ces propriétés mécaniques pour les conditions de revenu habituelles.

Nuances	$R_{0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	KCV (daJ/cm ²)	E (GPa)
Groupe 1 X12Cr13 (AISI 410)	410	580/780	> 16	8	206



(a) acier du groupe 1 : 12,5 % Cr-0,1 % C



(b) acier du groupe 2 : 13 % Cr-0,2 % C

Groupe 2 X20Cr13 (AISI 420)	590	730-930	> 13	4	206
X30Cr13	690	830-1 030	> 10	2,5	206
Groupe 3 X80CD17 (AISI 440c)	1 850	1 900	3		206
Groupe 4 X6CrNiCu17-4	690	930-1 130	12	4	206

Tableau II-3 – Propriétés mécaniques caractéristiques des aciers inoxydables martensitiques après trempe et revenu. [49] [53]

On notera que la résistance maximale peut varier de 580 à 1900 MPa. Pour les nuances les plus dures, titrant de l'ordre de 1 % C et 17 % Cr, on atteint des duretés de 600 à 700 Hv. Par contre et bien entendu, les ténacités sont moyennes ou faibles, voire même nulles, pour les nuances les plus chargées.

D'autre part ; Pour certaines opérations (usinage, par exemple), il peut être intéressant d'adoucir le métal. on obtient donc cela soit par un recuit de 1 à 3 heures entre 900 et 950 °C, suivi d'un refroidissement lent (15 à 20 °C/h) soit par un revenu poussé de 1 à 3 heures entre 775 et 800 °C, [50] les résistances et duretés sont alors les suivantes :

- Groupe 1 : 440 à 490 MPa,
- Groupe 2 : 540 à 680 MPa,
- Groupe 3 : 250 HB,
- Groupe 4 : 200 HB.

▪ **Aciers inoxydables austénitiques :**

La structure cristallographique des aciers inoxydables austénitiques est de type cubique à faces centrées. Cette structure leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles qu'elles peuvent conserver a de très basses températures jusqu'a - 200°C [54], par contre elles sont caractérisées par une faible résistance, sensiblement inférieures à celles des ferritiques.

Le carbone parmi Les éléments en solution solide interstitielle, il est influx très sensiblement sur la limite d'élasticité ; cela explique que les nuances à bas carbone aient les caractéristiques les plus basses. Les éléments en solution solide de substitution ont une action, mais moins rapide. Cela explique l'amélioration limitée des nuances au molybdène.

Le tableau II-4 indique les valeurs caractéristiques des propriétés mécaniques des nuances austénitiques classiques.

	$R_{0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%) mini	KCV (daJ/cm ²)	E (GPa)
Aciers de type 18-10					
Bas C : X2CrNi18-9	176 – 200	440 – 640	45	12 – 18	193

C ≈ 0,06 : X5CrNi18-10	196 – 250	490 – 690	45	12 – 18	193
Stabilisée : X6CrNiTi18-10	216 – 250	490 – 690	45	12 – 18	193
Haut carbone X10CrNi18-10	245 – 300	590 – 740	40	10 – 15	193
Aciers de type 18-10-Mo					
Bas C : X2CrNiMo17-12-2	186 – 200	430 – 670	45	12 – 18	193
C ≈ 0,06 : X7CrNiMo17-12-2	196 – 250	490 – 690	45	12 – 18	193
Stabilisée : X6CrNiMoTi17-12-2	216 – 250	490 – 690	45	12 – 18	193

Tableau II.4 – Propriétés mécaniques caractéristiques des principales nuances d’aciers inoxydables austénitiques à l’état hypertrempe [49]

On peut augmenter les caractéristiques mécaniques jusqu’à des niveaux très élevés par déformation à froid (écrouissage) [23]. Cet effet est d’autant plus sensible que la teneur en carbone est élevée voir la figure II-3. On peut ainsi atteindre des résistances de 1 200 à 1 600 MPa.[54][55]

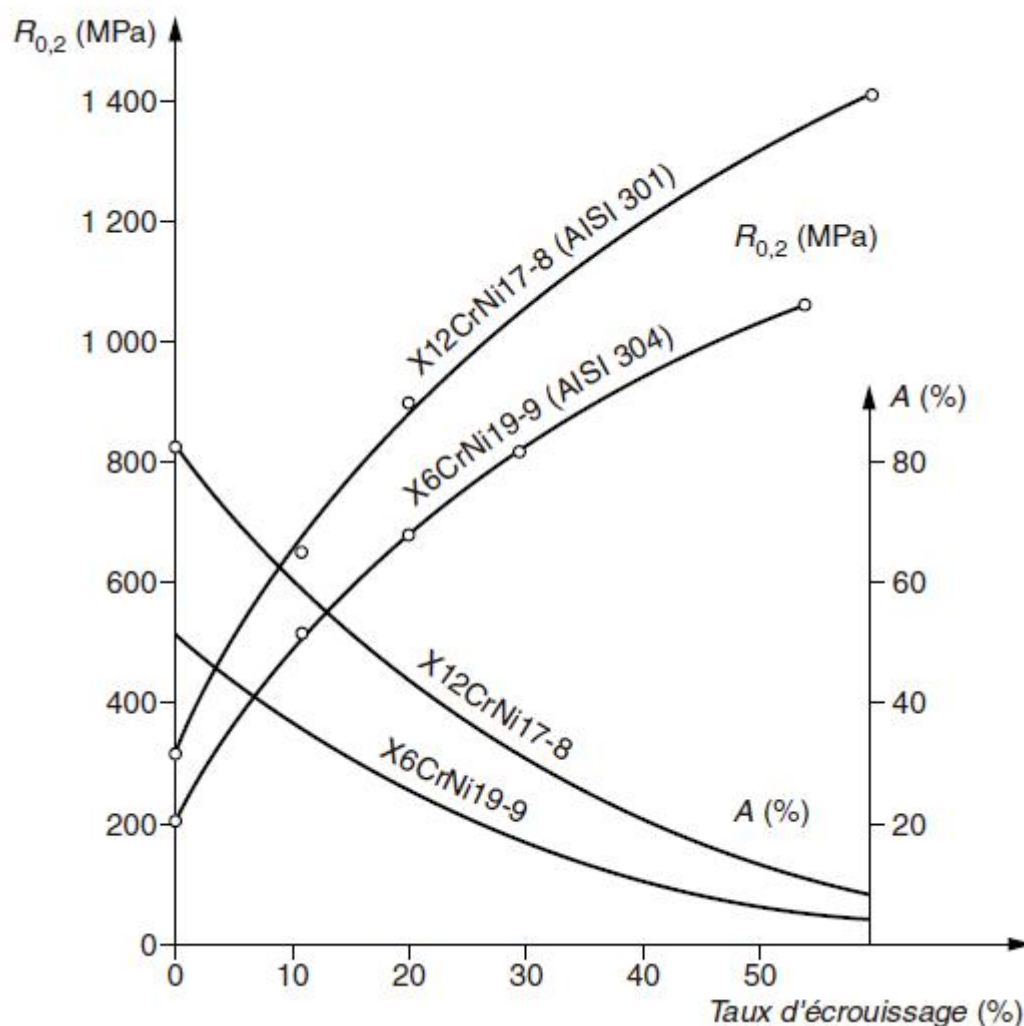


Figure II.3-Influence du taux d’écrouissage sur les caractéristiques des aciers austénitiques [49].

On peut utilisées ces nuances austénitiques à haute température, par exemple entre 550 et 750°C. Elles ne sont pas sensibles aux phénomènes de fragilisation par formation de phase σ . Cela explique l'intérêt de leurs caractéristiques de fluage. De façon générale, par rapport à la nuance de base de type X5CrNi18-10 (Z6CN18-9 ; AISI 304), les points suivants améliorent le comportement à chaud :

- addition de molybdène par effet de solution solide (AISI 316) ;
- addition de carbone ou d'azote entraînant la précipitation de carbures ou carbonitrides (AISI 316H ou 304H) ; [23]
- addition de titane et/ou de niobium dans les nuances stabilisées entraînant la précipitation de carbures fins (AISI 321H et 347H) ;
- présence de 30 à 60 ppm de bore entraînant par germination la formation de précipités particulièrement fins et répartis.

Suivant la norme Pr EN 10902, Le tableau II.5 précise quelques-unes des caractéristiques des nuances austénitiques au bore pour résistance au fluage.

Nuances	Mini à 20 °C			$R_{0,2}$ (MPa)		Contrainte à la rupture en 10 000 h	
	$R_{0,2}$ (MPa)	A (%)	KCV (daJ/cm ²)	500 °C	600 °C	600 °C	700 °C
Z6CNT18-12B	200	40	12	142	127	201	71
Z6CNNb18-12B	200	40	12	137	127	225	78
Z6CND17-12B	180	45	12	147	137	181	69
Z8CNDT17-13B	200	40	10	162	147	230	94
Z6CNDNb17-13B	200	40	12	157	147	230	94
Z10CNWT17-13B	220	35	12	157	137	191	100

Tableau II.5 – Caractéristiques typiques de nuances austénitiques au bore pour résistance au fluage. [49]

- **Aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)**

Rappelons que les aciers duplex sont des aciers inoxydables ayant une structure biphasée composée de ferrite α complétée de 40 à 60 % d'austénite. Dans ces conditions, à l'état hypertrempe, on

compare les propriétés mécaniques de ces aciers avec celles des aciers purement austénitiques, on constate que les premiers sont nettement supérieurs aux deuxièmes : par exemple, les caractéristiques de résistance sont très supérieures à celles des austénitiques, en conservant une ductilité du même ordre. [51]

Un traitement supplémentaire de quelques heures à 475 °C permet encore d'élever ces caractéristiques mécaniques, en conservant une résilience satisfaisante. Il s'agit en réalité, d'un effet de durcissement structural contrôlé de la phase α par précipitation de phase α' . Le tableau II-6 précise quelques caractéristiques mécaniques typiques.

Nuances	$R_{0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	KCV (daJ/cm ²)
X2CrNiMoN22-5-3 (Z3CND22-05-A3) hypertrempé hyp + 4 h à 475 °C	400	670	35	20
	500	800	30	15
X2CrNiMoCuN25-6-3 Z2CNDU-25-5 hypertrempé	580	700	20	15

Tableau II.6 - Caractéristiques mécaniques typiques d'aciers inoxydables austéno-ferritique(35 % α). [49]

De plus, les propriétés mécaniques de ces aciers augmentent avec la teneur en ferrite. Voir la (fig.II.4) [51].

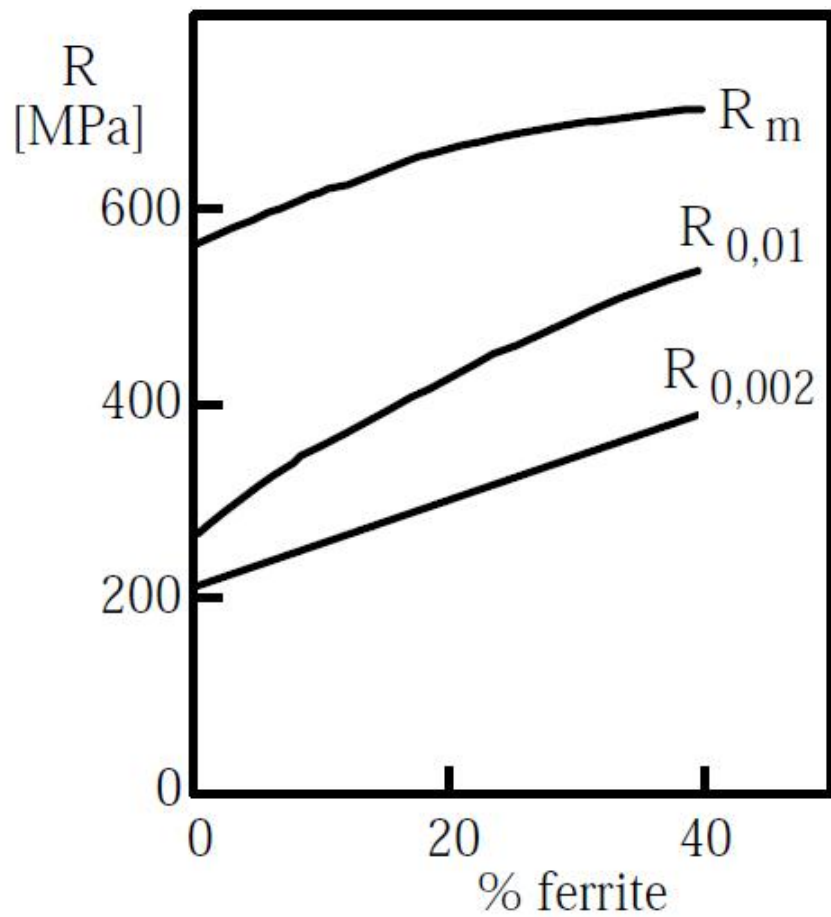


Figure II.4 - R_m , $R_{0,01}$, $R_{0,002}$ en fonction de la teneur en ferrite [52].

Lors de maintien à chaud de longue durée, la démixtion α - α' trop importante ou la précipitation de phase σ dans la composante ferritique conduisent à une fragilisation inacceptable. On admettra donc que ces nuances ne sont pas utilisables à des températures supérieures à 300-350°C [49].

II. 3.CONCLUSION

Dans les propriétés physiques des aciers inoxydables, il n'existe pas une grande différence dans la densité ou la chaleur spécifique entre les différentes familles, mais en revanche, pour la conductivité thermique et le coefficient de dilatation la différence entre familles est significative et a une incidence sur le plan pratique.

Les caractéristiques mécaniques plus élevées permettant d'utiliser des composants avec des parois plus minces, ceci peut plus que compenser une plus faible conductivité thermique.

Les aciers inoxydables austénitiques présentent une grande capacité de déformation à froid et une grande ductilité à l'état adouci. Ceci peut être attribué à leur structure cristalline cubique faces centrées (CFC). Ainsi, tandis que leur limite élastique est du même ordre que celle des nuances ferritiques, leur charge de rupture et leur ductilité sont beaucoup plus élevées. Il en résulte deux conséquences : la première est que les nuances austénitiques peuvent être écrouies pour obtenir des niveaux de résistance mécanique élevés, tout en conservant dans le même temps de bons niveaux de ductilité et de dureté ; la seconde est que, comme il faut beaucoup d'énergie pour les déformer ils présentent une grande capacité d'absorption de l'énergie ce qui leur donne une grande importance pour atténuer les effets d'un choc.

CHAPITRE III
FRAGILISATION PAR HYDROGENE DES
ACIERS INOXYDABLES

III.1. INTRODUCTION

La fragilisation par l'hydrogène des aciers, souvent désignée par le phénomène F.P.H, est une des causes importantes de rupture de pièces dans l'industrie. Le caractère souvent brutal des ruptures et les conséquences humaines et économiques pouvant en résulter ont été à l'origine de nombreuses études et publications sur ce thème depuis la première mise en évidence du phénomène, il y a plus d'un siècle.

III.2. LE PHENOMENE FPH

L'entrée de l'hydrogène dans un métal résulte de sa mise en contact avec différentes sources possibles d'hydrogène. On peut distinguer quatre sources possibles :

- Adsorption de molécules H_2 ;
- Décharge de protons ou d'espèces chargées issues d'un électrolyte ;
- Décomposition d'espèces hydrogénées à la surface du métal,
- Introduction préalable lors de diverses opérations (élaboration du métal, soudage, traitement thermique). [46]

L'évolution des techniques et des procédés, la recherche des rendements les plus élevés, les réductions de coût font que les matériaux peuvent être amenés à travailler dans des conditions de plus en plus sévères et agressives. Les évolutions importantes au niveau des aciers eux-mêmes, dans les techniques d'élaboration et de transformation, dans leurs mises en œuvre, impliquent toujours de nouvelles études. Les solutions apportées aux problèmes de fragilisation par l'hydrogène ne sont jamais définitives et dans de nombreux cas, pour des raisons de gains économiques ou de sécurité, il est important de se poser la question de l'efficacité de la solution apportée [23].

III.3. COMPORTEMENT DE L'HYDROGENE AU SEIN DU METAL

Il existe deux types d'états énergétiques pour l'hydrogène dans le métal

L'hydrogène en solution solide appelée également hydrogène diffusible et l'hydrogène piégé.

III.3.1.L'hydrogène diffusible :

Les phénomènes de diffusion de l'hydrogène sont provoqués par un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire une variation de la concentration en hydrogène, un gradient de contrainte ou encore un gradient de température. Ces phénomènes sont régis par les deux lois de Fick.

o **1^{ère} loi de Fick**

Elle définit le flux des atomes d'hydrogène P_H :

$$\overrightarrow{P_H} = -D \overrightarrow{grad c}$$

Pour le cas unidirectionnel :

$$P_H = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Où

D : coefficient de diffusion [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

x : Distance [m]

c : concentration en hydrogène [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

P_H : flux de particules diffusibles [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

o **2^{ème} loi de Fick**

Cette équation est un cas particulier de l'équation de continuité très générale en physique, et exprime ici la conservation de la matière :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div } \overrightarrow{P_H} = 0$$

L'hydrogène, en raison de sa petite taille et de sa mobilité élevée diffuse aisément dans de nombreux métaux à la température ambiante (25°C). Son coefficient de diffusion dans les aciers est très différent pour les structures ferritiques α ($D = 9,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) et pour les structures austénitiques γ ($D = 2,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) [24].

D'autres mécanismes de diffusion dans l'acier sont possibles. Le premier est désigné par le terme de court-circuit de diffusion ; il est associé à la présence de défauts linéaires (dislocations) ou planaires (joints de grain). Ces défauts constituent des lieux du réseau où la diffusion est plus rapide. Ce mécanisme n'est pas observé dans les structures ferritiques présentant des coefficients de diffusion réticulaire élevés mais intervient dans les structures à coefficient de diffusion d'hydrogène faible telles que les structures austénitiques stables.

Le deuxième mécanisme proposé est le transport par les dislocations. Ce phénomène constitue la base de certains mécanismes de fragilisation.

Ce processus suppose l'existence d'une association entre l'hydrogène et les dislocations et le transport accéléré de l'hydrogène par les dislocations mobiles. Le transport accéléré a été mis en évidence dans différentes études expérimentales [59], [25]. Cependant, d'après Chêne, les fondements physiques d'un transport 'longue distance' dans des matériaux poly cristallins restent à préciser en relation avec l'effet probable d'un mouvement collectif de dislocations [25].

III.3.2.L'hydrogène piégé :

La solubilité de l'hydrogène dans le fer α est plus grande que la solubilité obtenue par extrapolation de la loi d'Arrhenius : l'hydrogène en sursaturation est retenu dans des sites appelés "pièges".

En effet la localisation de l'hydrogène à l'équilibre dans les sites interstitiels est très inférieure au nombre total de sites disponibles dans le réseau. Il y a donc facilement sursaturation du réseau cristallin en hydrogène et interactions avec différents défauts structuraux qui joueront un rôle de "pièges".

Pendant la diffusion de l'hydrogène dans les aciers, l'hydrogène pourra être piégé par un défaut du réseau, ayant son énergie potentielle spécifique. L'énergie potentielle dans un réseau cristallin peut avoir différentes formes, selon qu'il est parfait, ou qu'il a des imperfections.

On peut classer les pièges suivant 3 types (figure III.1) [55] [56] :

- les pièges attractifs : une force d'attraction, due par exemple à une contrainte, à une variation locale de température, à des variations de potentiel chimique, à la présence de zones de triaxialité de contraintes ;
- les pièges physiques : ce sont des discontinuités physiques du réseau cristallin, comme, par exemple, les dislocations, les interfaces particule-réseau ou les joints de grains incohérents ;
- les pièges mixtes : ce sont des combinaisons de pièges attractifs et de pièges physiques comme les dislocations et le champ tridimensionnel de contraintes autour de chaque dislocation.

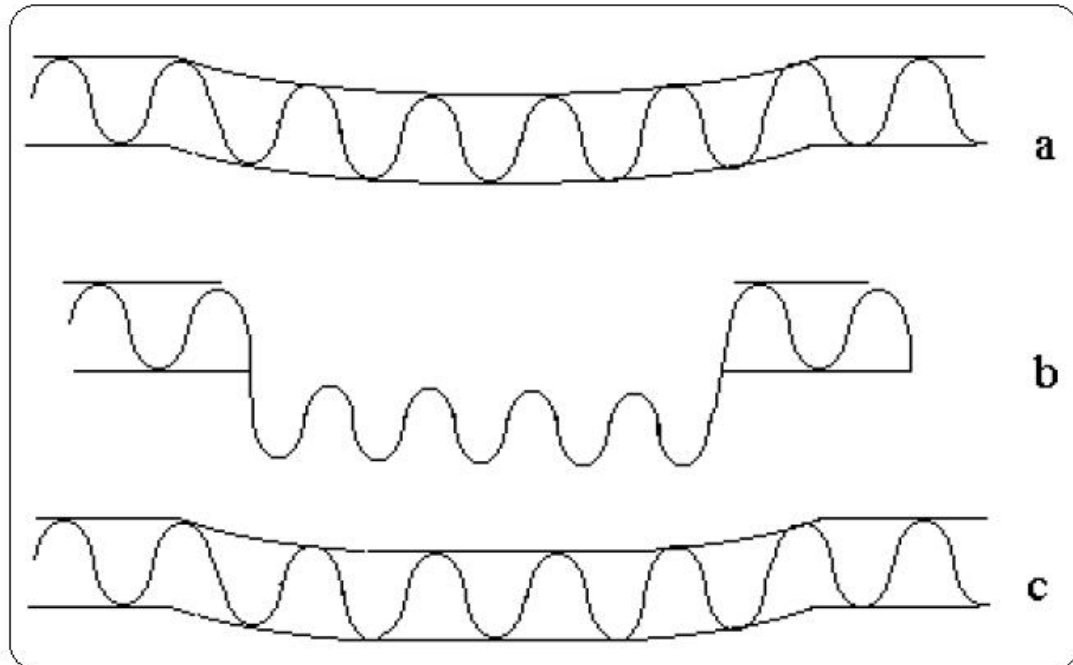


Figure III.1: Variation énergétique de sauts de diffusion par piège: attractif (a), physique (b), mixte (c) [55]

Le piégeage a pour origine l'existence d'une force d'attraction qui modifie la probabilité de saut dans une direction donnée ou d'une perturbation locale du réseau cristallin qui modifie la fréquence de saut. Ainsi, un site de piégeage est un site préférentiel pour l'hydrogène où le potentiel est moins élevé que dans un site interstitiel (figure III-2).

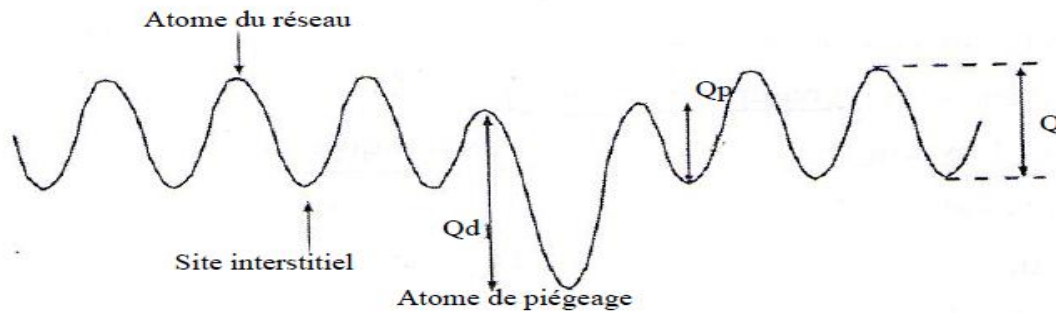


Figure III.2 Allure schématique du potentiel de réseau 'vu' par l'hydrogène [41].

Q : énergie d'activation de la diffusion. Q_p et Q_d : énergies de piégeage et dépiégeage.

Différents vocables sont utilisés pour définir les différents types de piège Interne ou superficiel pour la localisation du piégeage, interaction électronique (champ électrique), chimique (gradient de potentiel chimique) ou interaction élastique (champ de contraintes) selon son origine physique, Ponctuel (atome interstitiel, substitutionnel, lacune etc...), linéaire (dislocation), plan (interface entre phases ou joint de grains) ou volumique (microporosité, fissure...) pour qualifier le piège relativement à sa taille et à sa géométrie,

Piège réversible ou irréversible selon la valeur de l'énergie d'interaction hydrogène-piège. La notion de piège réversible et irréversible est subjective mais permet d'évaluer la capacité de dépiégeage à une température donnée. L'hydrogène possède une probabilité de dépiégeage plus ou moins grande, selon la profondeur du puits de potentiel, mais il n'y a pas de frontière véritable entre pièges réversibles et irréversibles. Un piège est considéré comme irréversible s'il présente, contrairement au piège réversible, une probabilité quasi nulle de dépiégeage. Quelques valeurs d'énergie de piégeage estimées par différents auteurs sont rassemblées dans le tableau III.1 [26].

Nature du site	Énergie de liaison ΔH_b (kJ/mol)	
	Fer ou aciers ferritiques	Aciers austénitiques
Dislocation	20 à 58	10 à 20
Joint de grains	10 à 58	10 à 20
Interfaces (précipités, inclusions)	MnS : 29 à 57	
	AlN : 48 à 58	
	Fe ₃ C : 57 à 84	
	TiC : 95	
Lacune	46 à 54	20 à 42
Surface interne, cavité	28 à 96	41 à 53

Tableau III.1 Énergies de liaison de l'hydrogène avec différents défauts
Microstructuraux dans les alliages base Fe ou Ni [26].

III.4. FISSURATION DES ACIERS PAR L'HYDROGENE :

La diffusion et le piégeage d'hydrogène au sein du métal peuvent conduire à une dégradation des propriétés d'usage de l'acier. Ce phénomène correspond à la fragilisation par l'hydrogène (F.P.H). Ce mode de dégradation assisté par l'environnement peut prendre différentes formes, elles même régies par divers mécanismes. Dans ce contexte, nous nous proposons de décrire, dans un premier temps, les principales formes de FPH provoquées en milieu H₂S ; puis les différents mécanismes de fissuration par l'hydrogène proposés dans la littérature sont présentés. Enfin les paramètres intervenant sur la fissuration en milieu H₂S sont recensés [27].

III.4.1. Les différentes formes de FPH :

Selon les conditions de service, plusieurs formes d'endommagement par l'hydrogène en milieu sulfuré peuvent être rencontrées. Présentées ci-dessous, elles seront désignées dans la suite de ce texte par leur terminologie anglo-saxonne [28].

La rupture différée par H_2S (*Sulfide Stress Cracking : SSC*) désigne la fissuration d'un métal associée à la corrosion et à une contrainte résiduelle et/ou appliquée en présence d'eau et d'hydrogène sulfuré. Ce mode de rupture est un cas spécifique de rupture différée par l'hydrogène (*Hydrogen Sulfide Cracking : HSC*). Elle implique la fragilisation du métal par l'hydrogène produit par le processus de corrosion acide en surface. Nous avons vu précédemment que le chargement en hydrogène est facilité par la présence d'hydrogène sulfuré. L'hydrogène peut diffuser dans tout le métal, réduire sa ductilité et accroître sa sensibilité à la fissuration. Les matériaux métalliques à haute résistance mécanique et les zones dures des soudures sont particulièrement sensibles au SSC.

Les fissures HSC/SSC s'amorcent toujours en surface des éprouvettes avec une incidence de 90° au lieu de l'orientation à 45° prise près de la surface par la seule contrainte de service [29]. Un faciès typique de rupture SSC est présenté sur la figure III-3.

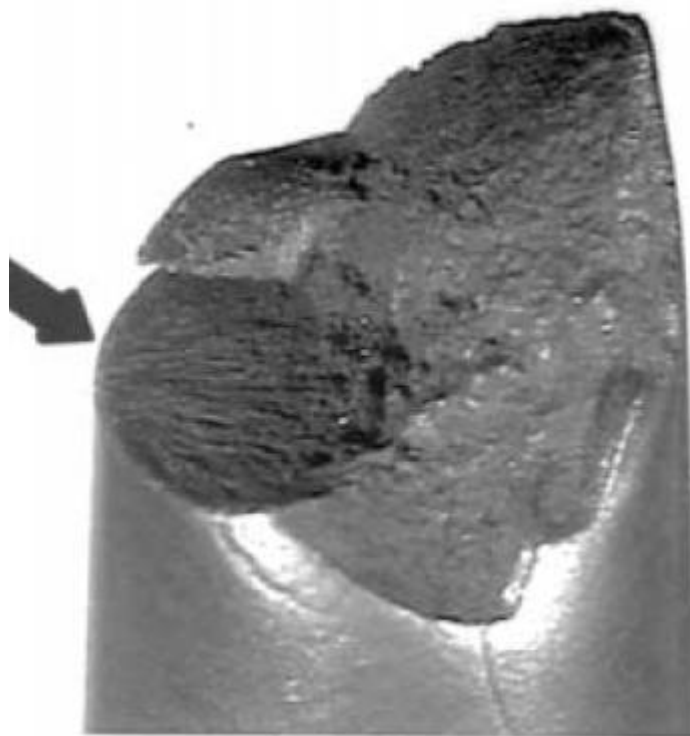


Figure III-3 Faciès de rupture SSC [42].

Sur cette figure, la flèche indique le site d'amorçage de la fissuration. La fissure se propage d'abord à 90° par rapport à la direction de sollicitation, puis la rupture finale a eu lieu à 45° .

La décohésion interne (*Hydrogen-Induced Cracking : HIC*) se traduit par la fissuration plane des aciers au carbone et faiblement alliés, liée à la diffusion de l'hydrogène en solution dans l'acier puis à sa recombinaison pour former des molécules d'hydrogène sur les sites de précipitation. La fissuration est due à une mise sous contrainte des cavités sous l'effet d'une augmentation de la pression interne liée à l'accumulation d'hydrogène recombéné. La décohésion interne ne requiert l'application d'aucune contrainte extérieure, et, à la différence du SSC, cette fissuration peut se produire hors du milieu hydrogénant si la quantité d'hydrogène interne piégé est suffisante.

Le terme HIC est un terme générique qui regroupe les types de fissures suivantes : fissurations en gradins (*Step Wise Cracking : SWC*), et le cloquage (*blister cracking*).

Les figures III-4 et III-5 représentent respectivement une cloque (blister) et des fissures de type HIC.

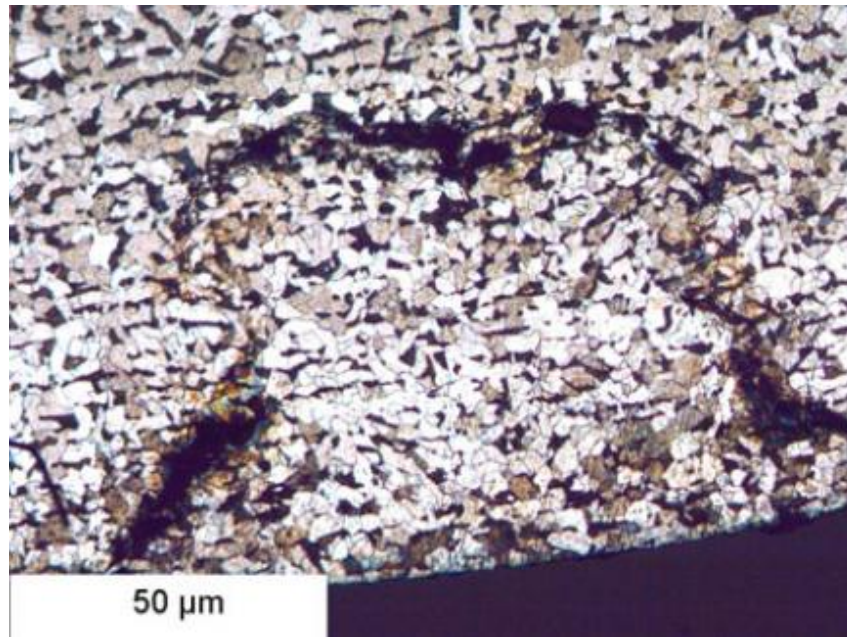


Figure III-4 : Amorce de cratère de corrosion [43].

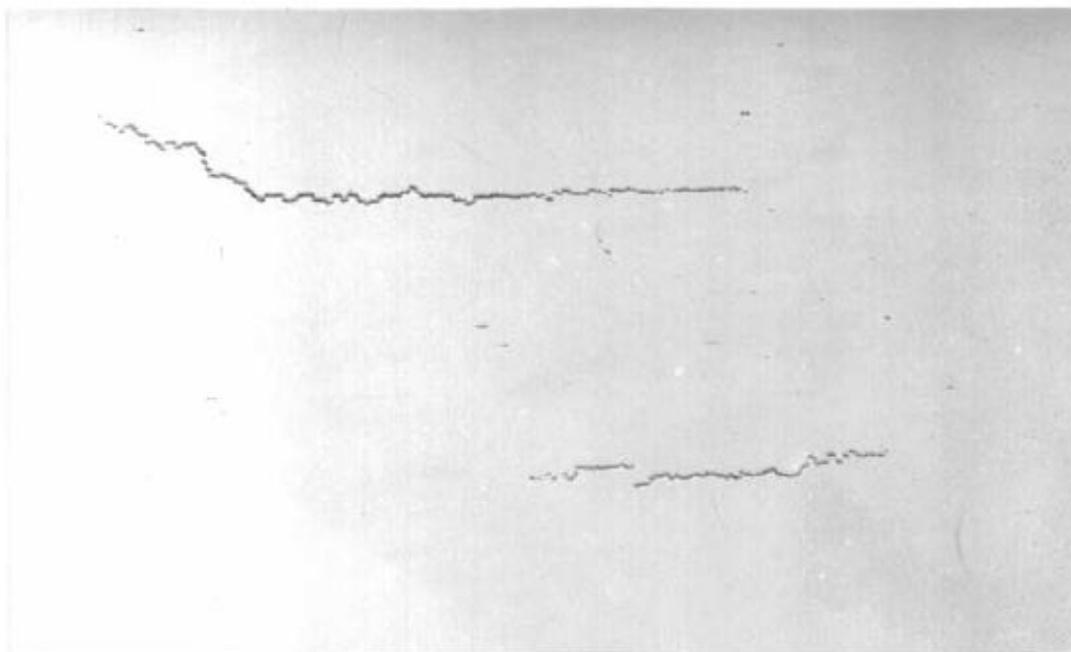


Figure III-5 : Fissuration de type HIC [44].

La décohésion interne sous contrainte (*Stress Oriented Hydrogen-Induced Cracking : SOHIC*) traduit un empilement de petites décohésions internes de type HIC se développant perpendiculairement à la contrainte principale (résiduelle et/ou appliquée), et entraînant un faciès final dit en "échelle de perroquet" reliant les fissures HIC initiales parfois très petites. La concentration de contrainte peut favoriser la dissolution locale de l'hydrogène en quantité suffisante

pour causer la germination d'un réseau de fissures empilées [28]. L'avancement du processus conduit à la rupture des ligaments séparant les fissures formées (figure III-6).



Figure III-6 : Fissuration de type SOHIC [45].

III.4.2. Les différents modèles de FPH :

Différents modèles ont été proposés dans la littérature pour expliquer les phénomènes de FPH. Le premier modèle proposé dès 1940 par Zapffe et Sims repose sur la recombinaison et l'accumulation de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire sous forme gazeuse sur des défauts qui jouent le rôle de pièges. Si la sursaturation en hydrogène dans le réseau est grande, la pression d'hydrogène dans les microcavités ainsi créées peut être suffisamment élevée pour conduire à une fissuration. Ce modèle explique bien les phénomènes de fissuration interne tels que la fissuration HIC en milieu H_2S .

Les modèles suivants font intervenir l'application d'une contrainte extérieure et seraient donc applicables aux phénomènes de fissuration SSC et SOHIC. Cependant, la littérature ne mentionne souvent pas de distinction entre les différents modes de fissuration auxquels ces modèles s'appliquent.

Le modèle de fissuration basé sur la réduction des forces de cohésion a été introduit par Troiano et développé par Oriani. Il propose que l'hydrogène conditionne les ruptures de liaisons

atomiques en pointe de fissure agissant ainsi sur les forces de cohésion interatomique. L'hypothèse de base de ce modèle est que la rupture fragile intervient quand les contraintes locales dépassent les forces de cohésion du réseau qui sont réduites par la présence d'hydrogène. Dans ce modèle, l'hydrogène en solution solide d'insertion diminue les forces requises pour séparer le cristal selon un plan cristallographique, c'est-à-dire qu'il abaisse les forces de cohésion du réseau et l'énergie nécessaire pour favoriser le clivage. Ce modèle suppose des concentrations locales en hydrogène élevées dans le réseau, en particulier aux défauts et interfaces.

Plusieurs autres modèles reposant cette fois sur une augmentation de la plasticité locale induite par l'hydrogène sont proposés dans la littérature.

Beachem suggère que l'enrichissement en hydrogène en pointe de fissure facilite le mouvement des dislocations et les mécanismes de déformation plastique conduisant à la rupture du matériau. Cette observation est à la base du mécanisme nommé *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity* (HELP). L'augmentation de la mobilité des dislocations serait liée à la réduction des interactions entre dislocations mais aussi entre les dislocations et les autres obstacles (atomes de carbone, joints de grains) en présence d'hydrogène. Les dislocations pourraient ainsi produire des empilements plus denses et plus compact en présence d'hydrogène. Il en résulterait une distribution de zones microscopiques présentant de très grande déformation entourées de zones moins ductiles du fait de l'empilement des dislocations. Lorsque l'application d'une contrainte conduit au dépassement de la limite de contrainte à la rupture dans ces zones, il y a rupture de l'éprouvette. La rupture serait alors ductile d'un point de vue microscopique et fragile d'un point de vue macroscopique [30].

Le modèle proposé par Lynch repose sur l'affaiblissement des liaisons interatomiques en pointe de fissure. L'accommodation de la plasticité conduirait à la formation de microcavités en avant de la fissure et leur coalescence serait à l'origine de l'avancement de cette dernière. Dans ce modèle, l'adsorption en surface de l'hydrogène pourrait conduire à une diminution des contraintes

nécessaires pour créer des dislocations. En conséquence, une localisation de la déformation plastique se produirait.

Toutefois ces explications sont contredites par l'orientation à 90° de l'amorce de fissure SSC en surface telle qu'expliquée dans [29].

En remplacement Crolet propose en effet un mécanisme de rupture différée sous contrainte où l'insertion en force de protons dans le réseau cristallin dilate celui-ci. Ceci impliquerait donc localement des contraintes tri-axiales mais uniquement dans les toutes premières mailles cristallines. Le chargement en hydrogène par transfert protonique direct se traduirait donc par une tension de surface croissante à laquelle s'ajoutent les contraintes de service, le tout pouvant conduire à l'amorçage de fissures et donc à la rupture à terme [27].

III.5. MANIFESTATIONS INDUSTRIELLES DES PROBLEMES DE FRAGILISATION

On distingue d'une part les situations où l'hydrogène peut préexister en quantité suffisamment importante dans le matériau au moment de l'endommagement, on parlera alors de source d'hydrogène interne, et d'autre part les cas où l'hydrogène est apporté par une source externe. Pour ce dernier cas, on fera la distinction entre une forte ou une faible activité en hydrogène. Une forte activité en hydrogène correspond à des conditions permettant d'introduire des quantités importantes d'hydrogène dans le matériau. Inversement une faible activité en hydrogène correspond aux situations où des quantités réduites d'hydrogène sont introduites dans le matériau. Enfin l'origine des contraintes doit également être prise en compte : contraintes internes ou contraintes appliquées

III.6. FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE INTERNE

Nous considérons ici les situations où l'hydrogène a été introduit dans le matériau préalablement à la fissuration ou à l'endommagement : hydrogène introduit lors de l'élaboration, lors de la mise en œuvre ou bien encore en service.

III.6.1. Fissures de ségrégation, flocons, œil de poisson : Ces différents termes sont généralement utilisés pour décrire des endommagements résultant de l'hydrogène présent dans l'acier liquide au moment de son élaboration. La solubilité de l'hydrogène dans le fer est fonction de la température (figure III-7). On observe que la solubilité est beaucoup plus importante dans la phase liquide que dans la phase solide et que, en phase solide, la solubilité dans le fer γ est plus importante que dans le fer α (par ailleurs la solubilité diminue avec la température). Au cours de la solidification, l'hydrogène aura tendance à se concentrer dans la phase liquide. Les zones solidifiées en dernier seront donc enrichies en hydrogène. De même, pendant le refroidissement en phase solide, l'hydrogène se concentrera dans les zones ségréguées enrichies en éléments d'alliage pour lesquelles la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ se produira à plus basse température que pour la matrice.

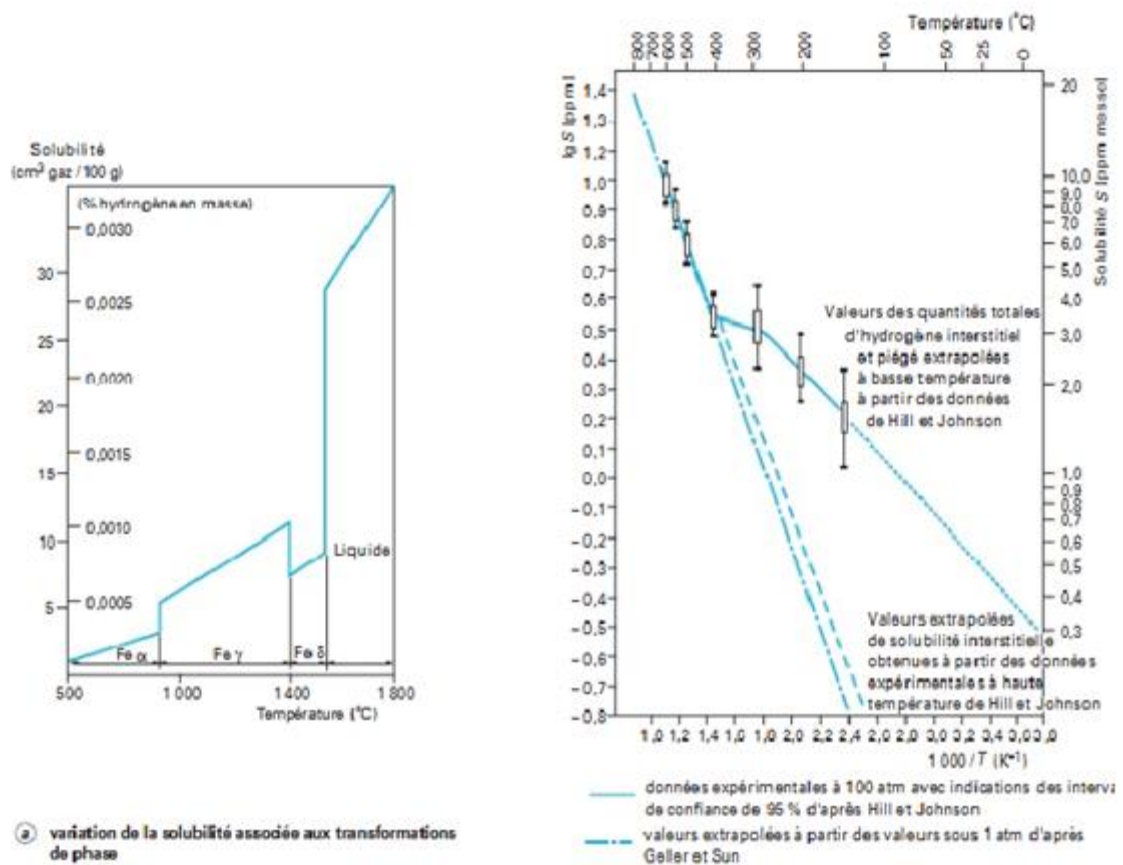


Figure III-7: Evolution de la solubilité de l'hydrogène dans le fer en fonction de la température

- Le terme de **flocons** désigne des défauts apparaissant sous forme de cupules brillantes facilement identifiables sur des surfaces de rupture des pièces (figure III-8) ils correspondent à des zones où il y a eu recombinaison d'hydrogène sous forme moléculaire. Le défaut est préexistant à la sollicitation mécanique et l'endommagement est irréversible. Ce type d'endommagement, qui concerne principalement les produits pas ou peu corroyés, est devenu relativement rare, les techniques d'élaboration modernes, dégazage sous vide en particulier, permettant de réduire significativement les quantités d'hydrogène à la coulée.

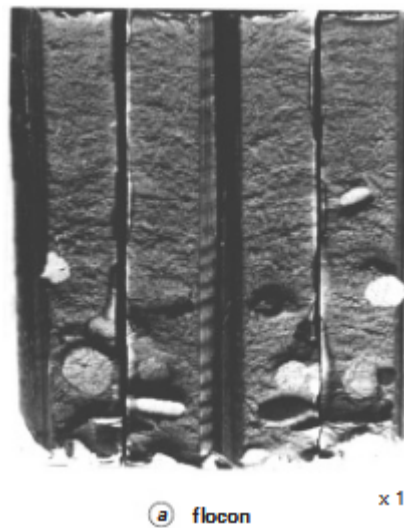


Figure III-8 : Flocons [31].

- L'**œil de poisson** (figure III-9) présente un faciès transgranulaire caractéristique, rayonnant à partir d'un site d'initiation (inclusion). Ce type de défaut peut être mis en évidence lors d'essais de traction; il se traduit par une diminution de l'allongement à la rupture et de la striction. Il est la conséquence d'un enrichissement en hydrogène au niveau des inclusions (piégeage). L'endommagement peut être considéré comme réversible puisqu'un dégazage peut permettre de le supprimer [31]. L'œil de poisson n'est pas caractéristique de l'hydrogène provenant de l'élaboration, il peut se retrouver dans de nombreux cas au niveau des surfaces de rupture de pièces fragilisées par l'hydrogène.

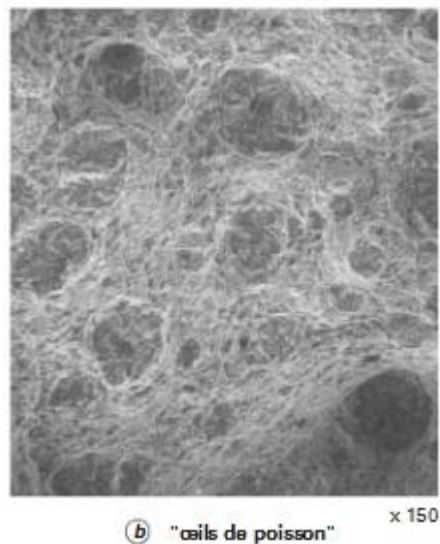


Figure III-9 : œil de poisson [31].

➤ Les **fissures de ségrégation** (figure III-10) se manifestent, le plus généralement, dans les pièces épaisses et résultent de l'enrichissement en hydrogène dans les zones ségrégées du matériau. Le mécanisme d'apparition des fissures de ségrégation est illustré figure III-7.

A haute température, lorsque la structure est purement austénitique, les teneurs en hydrogène dans les zones ségrégées et dans la matrice tendent à s'équilibrer. Lorsque la température diminue, la matrice se transforme avant les zones ségrégées. La solubilité de l'hydrogène étant plus faible dans la structure ferritique, son activité est plus élevée dans la matrice que dans les zones ségrégées et il y a donc diffusion de l'hydrogène de la matrice vers ces zones. Un enrichissement en hydrogène des zones ségrégées se produit qui est d'autant plus important que celles-ci se transforment à basse température. Lors de la transformation des zones ségrégées, il y a sursaturation importante en hydrogène. Celui-ci se recombine sous forme d'hydrogène moléculaire au niveau des inclusions non métalliques et sous l'effet des fortes pressions dans les cavités formées. Une fissuration peut se produire lors du retour à froid, et cela d'autant plus que les zones enrichies en éléments d'alliages présentent des structures dures et fragiles.

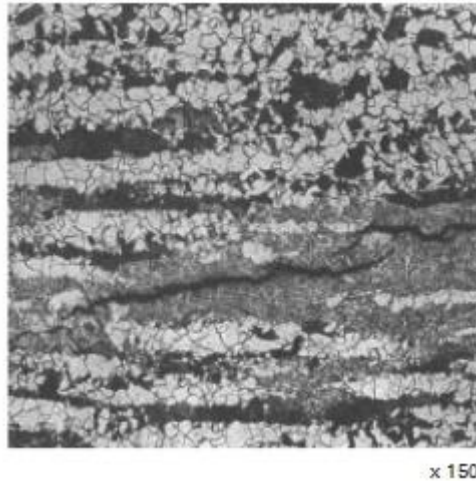


Figure III-10 : Fissure de ségrégation [32].

III.6.2.Fissuration à froid : Le terme fissuration à froid est généralement utilisé pour décrire des fissurations survenant dans les soudures après retour à froid [32]. Ce phénomène résulte de la conjugaison de trois facteurs :

1. contraintes, d'origine thermique, dues à l'opération de soudage et résultant des transformations métallurgiques ;
2. structures défavorables (martensite résultant de refroidissements rapides ;
3. hydrogène apporté par l'opération de soudage (en provenance de l'atmosphère ou des produits de soudage). Les mécanismes de formation des fissures à froid sont comparables à ceux décrits pour les fissures de ségrégation. A haute température, le produit d'apport et la zone affectée thermiquement (ZAT) du métal de base présentent une structure austénitique ; il y a diffusion d'hydrogène du métal déposé vers la ZAT. Lors du refroidissement, après transformation, il y a sursaturation en hydrogène dans la structure martensitique et risque de fissuration si les contraintes induites par le soudage sont importantes. La fissuration à froid peut concerner le métal déposé ou la zone affectée thermiquement de la soudure. Pour les matériaux sensibles à ce type de phénomène, des précautions doivent être prises lors du soudage (choix de produits d'apport adaptés, traitements de pré et post chauffage). Des phénomènes du type fissuration à froid peuvent également être observés lors de la découpe thermique d'aciers alliés. C'est l'humidité de l'atmosphère ambiante qui est alors la

source d'hydrogène. Des ZAT de structures martensitiques dures et des contraintes résiduelles importantes favorisent ce type de fissuration.

III.6.3. Rupture différée : Des phénomènes dits de **rupture différée** peuvent être observés lorsque de l'hydrogène en quantité suffisamment importante est présent dans l'acier. Ils se manifestent 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. Le phénomène de rupture différée peut être observé, en particulier, pour des aciers à haute résistance ayant subi un revêtement de surface électrolytique ; c'est, dans ce cas, l'hydrogène introduit lors du dépôt électrolytique qui est à l'origine de la rupture différée après mise sous contrainte des pièces (boulonnerie, raidisseurs...) [33]. Tous les processus susceptibles d'introduire des quantités significatives d'hydrogène dans des matériaux relativement sensibles peuvent être à l'origine de phénomènes de rupture différée (traitement thermique sous pression partielle d'hydrogène, exposition de pièces sous pression d'hydrogène à température élevée, exposition d'aciers sensibles dans des bains acides...).

III.6.4. Propagation de fissures : La présence d'hydrogène dans le métal peut également favoriser la propagation de défauts préexistants. C'est le cas, en particulier des gros réacteurs d'hydrotraitement utilisés dans l'industrie du raffinage du pétrole. Les conditions de service (température pouvant atteindre 450 °C et pressions d'hydrogène de 150 bars) conduisent à des teneurs en hydrogène relativement importantes dans le métal de base (quelques ppm masse). Lors du refroidissement de ces appareils, de l'hydrogène en sursaturation dans le matériau peut faciliter la propagation de défauts préexistants (Figure III-11) [34]. Compte tenu des matériaux mis en œuvre dans ces réacteurs (aciers alliés au chrome et au molybdène, la fragilisation par l'hydrogène se superpose à une fragilisation due au vieillissement du matériau (fragilité de revenu réversible).

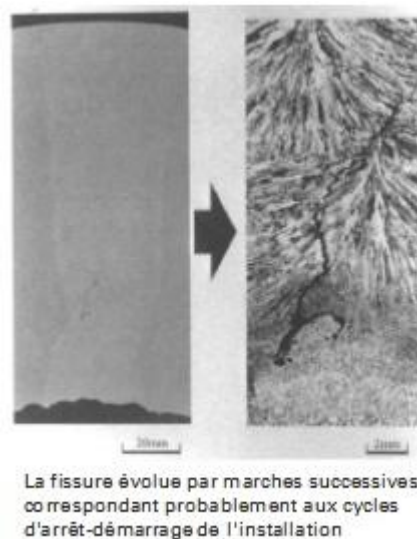


Figure III-11 : Fissuration interne se propageant à partir d'un défaut dans la soudure d'un appareil d'hydrotraitement [34].

III.6.5. Disbonding : Ce phénomène traduit le décollement à l'interface entre un matériau de base en acier ferritique et un revêtement en acier inoxydable austénitique (déposé par soudage ou plaqué) résultant d'une accumulation d'hydrogène à l'interface (Figure III-12). Cette accumulation d'hydrogène se produit lors du refroidissement d'appareils revêtus ayant fonctionné à haute température sous pression élevée d'hydrogène (réacteur d'hydrotraitement dans l'industrie du raffinage). Elle est la conséquence des différences de solubilité et de diffusivité de l'hydrogène entre les structures ferritiques et austénitiques. Lors de la phase de refroidissement, le revêtement austénitique agit d'une part comme une « pompe à hydrogène », car l'écart entre l'activité en hydrogène dans l'acier au carbone et dans l'acier inoxydable austénitique augmente lorsque la température diminue, et d'autre part comme une barrière à la diffusion d'hydrogène [35]. La microstructure à l'interface a une influence importante sur l'apparition de ce type d'endommagement (enrichissement en carbone du revêtement, liseré martensitique...) [36].

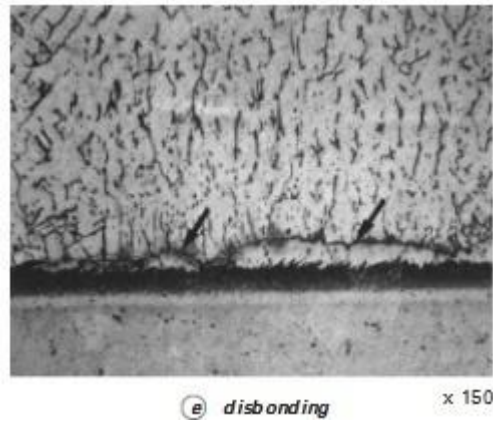


Figure III-12: Disbonding [36].

III.7. PARAMETRES LIES AU MATERIAU

L'endommagement par F.P.H dans un acier va dépendre d'un certain nombre de paramètres liés au milieu mais également des paramètres intrinsèques liés au matériau. La résistance d'un acier au phénomène F.P.H dépend des conditions de surface et des conditions de volume.

L'état de surface joue un rôle dans l'adsorption puis l'absorption de l'hydrogène au sein du matériau alors que les paramètres métallurgiques vont intervenir dans les phénomènes de piégeage de l'hydrogène et de propagation de fissures.

III.7.1. Conditions de surface : La sensibilité au FPH d'un acier est liée à la quantité d'hydrogène absorbée dans la matrice métallique, cette quantité dépend:

- De la quantité d'hydrogène disponible dans le milieu.
- De l'état de surface initiale des éprouvettes.

III.7.2. Effet des éléments d'alliage : L'hydrogène diffus dans la maille cristalline, la résistance au phénomène F.P.H de l'acier est étroitement liée à l'interaction entre l'hydrogène et les discontinuités de cette maille. Ces discontinuités peuvent être de nature différente : joints de grains, inclusions non métalliques ect...

III.7.3. Rôle de la microstructure : D'un point de vue microstructural, un classement selon un ordre croissant de résistance au FPH a été établi en fonction de la microstructure des aciers.



Notons que, pour ce classement, l'auteur considère le FPH de manière générale et ne différencie pas les divers modes de FPH.

Dans les matériaux ferrito-perlitique, la plus faible résistance au FPH s'explique par la présence de structure en bandes. Les bandes de perlite sont des sites privilégiés le long desquels se propagent les fissures en présence d'hydrogène. En effet, ces zones sont d'une part des zones de ségrégation privilégiées d'éléments nocifs tels que le phosphore, le soufre, le carbone, le manganèse et le nickel dont l'importance dans la sensibilité de l'acier à la fissuration de type HIC a été soulignée au paragraphe précédent. D'autre part, elles présentent une résistance mécanique plus élevée qui favorise la propagation de fissure.

Pour les structures non revenues (bainite et martensite), la présence de contraintes résiduelles mais aussi les duretés élevées qu'elles impliquent peuvent expliquer leur mauvaise résistance au FPH de type SSC.

A l'inverse, la relaxation des contraintes résiduelles et l'homogénéisation de la microstructure suite au traitement de revenu permettent d'expliquer la bonne résistance au FPH des structures revenues.

Notons également que plus la résistance mécanique des aciers est élevée, plus ils sont sensibles au FPH de type SSC [37].

III.8. CONCLUSION

La diffusion et le piégeage d'hydrogène au sein des aciers peuvent conduire à une dégradation des propriétés d'usage du matériau. Ce phénomène correspond à la fragilisation par l'hydrogène (F.P.H). Ce mode de dégradation assisté par l'environnement peut prendre différentes formes, elles même régies par divers mécanismes.

D'un point de vue théorique, la compréhension des mécanismes de base reste incomplète et des recherches sont encore nécessaires.

L'atome d'hydrogène, en raison de sa petite taille, peut diffuser relativement facilement dans les aciers, même pour des températures basses. Dans le matériau, il peut interagir avec les défauts microstructuraux. Les interactions hydrogène- dislocations sont à la base des théories les plus récentes sur la fragilisation par l'hydrogène.

CHAPITRE IV
PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1.INTRODUCTION

Les propriétés des matériaux sont liées en général à leur microstructure, cette dernière peut subir des variations selon la température et les déformations appliquées. Pour analyser le comportement d'un matériau dans un milieu hydrogéné agressif et les variations que peuvent se produire dans ses propriétés, nous avons effectué l'étude de l'influence du taux d'écroûissage sur le phénomène FPH dans les aciers inoxydables.

IV.2. MATERIAU UTILISE

Dans cette partie expérimentale, le matériau utilisé est un acier inoxydable austénitique ayant une dureté égale à 175.68HV et dont la composition chimique est donnée au tableau IV-1. Suivant les normes ISO8515, ASTM D695 ; Les éprouvettes sont de forme cylindrique ayant 10 mm de diamètre et 10 mm de hauteur (voir figure IV-1) ont été obtenues par découpage à partir d'une barre cylindrique de 2 mètre de longueur. Pour effectuer cette partie expérimentale, le nombre total d'éprouvettes fabriquées est environ égal à soixante (60) éprouvettes.

%C	%Mn	%Si	%Ni	%Cr	%Mo	%Va	%Cu	%P	%Co	%W
0,025	1,5	0,356	8,18	16,37	0,16	0,079	0,148	0,032	0,111	0,0134

Tableau IV-1 : composition chimique de l'acier inoxydable utilisé.



Figure IV-1 : Epreuve cylindrique pour essai de compression

IV.3. METHODE EXPERIMENTALE

Afin d'obtenir différentes déformations sur les éprouvettes préparées, des contraintes de compression (figure IV-2) de valeurs croissantes ont été appliquées sur le matériau à l'aide d'une machine de traction universelle de marque TESTWELL (figure IV-3) et de force maximum de compression égale 120 kN.

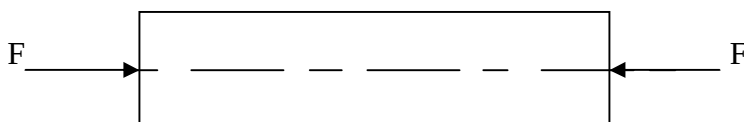


Figure IV-2 : principe de l'essai de compression



Figure IV-3 : machine de traction universelle.

Durant cet essai, l'éprouvette de section A_0 subit un écrasement dont on mesure la charge correspondante.

La contrainte de compression est déterminée par :

$$\sigma_c = F / A_0 \text{ (N/mm}^2\text{)} \text{ avec}$$

F : la force mesurée pendant l'essai

A_0 : section initiale

La déformation de l'éprouvette provoque une diminution de la longueur ΔL

$$\Delta L = L_0 - L_c$$

L_0 : longueur initial

L_c : longueur après écrasement ; donc on peut calculer l'écrasement ϵ_c

$$\epsilon_c = (\Delta L / L_0) \times 100\% = \{(L_0 - L) / L_0\} \times 100\%$$

L'essai de compression a été réalisé en mesurant d'abord les dimensions initiales de l'éprouvette d ; L_0 , A_0 , une fois l'éprouvette est mise entre les deux plateaux de la machine, le test de compression est exécuté en mettant le moteur en marche.

Pendant le test mécanique il est nécessaire de surveiller attentivement non seulement le comportement de l'éprouvette, mais aussi la charge maximale d'écrasement correspondant à la résistance limite σ_e .

La charge appliquée est variée à chaque douzaine (12) d'éprouvettes, selon le nombre d'éprouvettes existantes (60 éprouvettes), les charges choisies sont respectivement : **F₁= 20 KN, F₂= 40 KN, F₃= 60 KN, F₄= 80 KN, F₅= 100 KN.**

Après le test de compression, les éprouvettes subissent un polissage fin à l'aide du papier en carbure de silicium jusqu'au numéro 1200. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air comprimé. Ces échantillons ainsi préparés vont être soumis à plusieurs techniques expérimentales complémentaires.

❖ Essais de dureté

Vu la bonne précision de la dureté Vickers, cette méthode a été choisie dans notre partie expérimentale pour caractériser les éprouvettes compressées.

L'essai est réalisé en plaçant dans le duremètre (la figure IV-4) un pénétrateur en diamant de forme pyramidale normalisée à base carrée, l'angle au sommet entre faces est égal à 136°.

La dureté qui est proportionnelle à la contrainte F/S est obtenue en appliquant la force F à la surface de l'échantillon (la figure IV-5) et on mesure les deux diagonales d1 et d2 du carré à l'aide d'un appareil optique (la figure IV-6). La lecture de ses diagonales s'effectue directement à partir d'un logiciel Motic image plus 2,0 (voire les figures IV-7, IV ; 8, IV-9).

La valeur d est obtenue en calculant la moyenne de d1 et d2. Cette valeur d déterminée est utilisée pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées. La dureté est obtenue à l'aide de la formule ci-dessous:

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2}$$

$$H_V = 0,189 \text{ —}$$

Avec : HV = Dureté Vickers.

F = Force appliquée [N]

d = Moyenne des diagonales de l'empreinte [mm]

g = Accélération terrestre. [m s^{-2}] (9.80665)



Figure IV-4 : Appareille de mesure de la dureté
(Type AFFRI/O.M.A.G.).

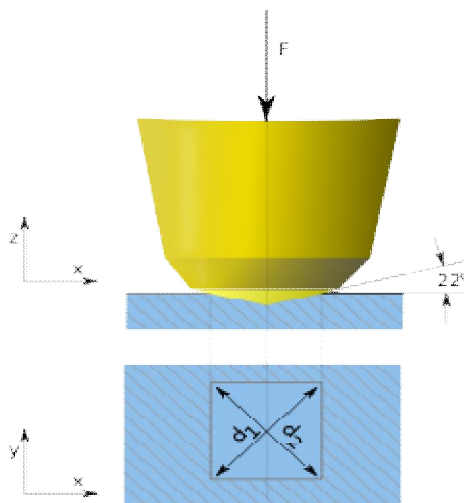


Figure IV-5 : Principe de dureté Vickers.



Figure IV-6 : Microscope de type Motic 2,0 avec camera intégrée.

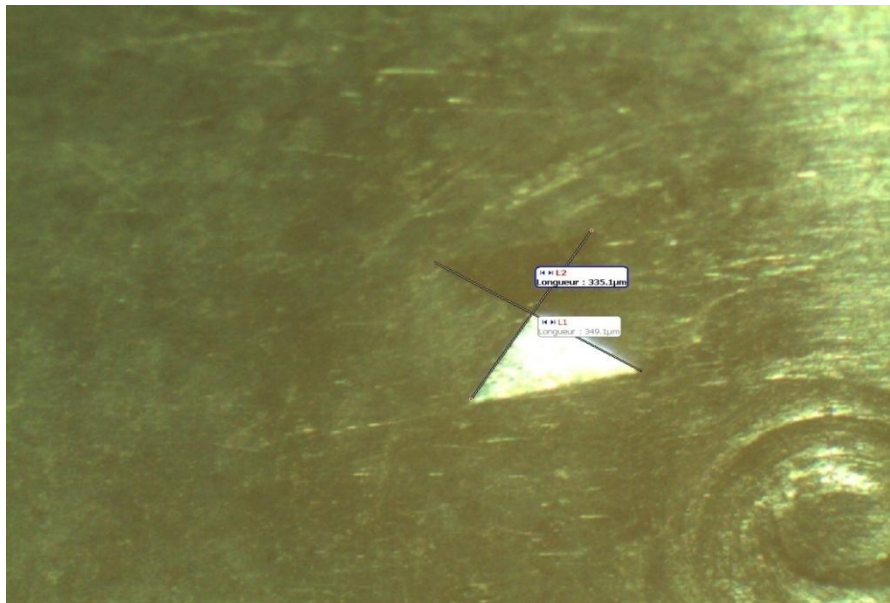


Figure IV-7 : Empreinte d'essai Vickers pou $F_1=20$ KN.

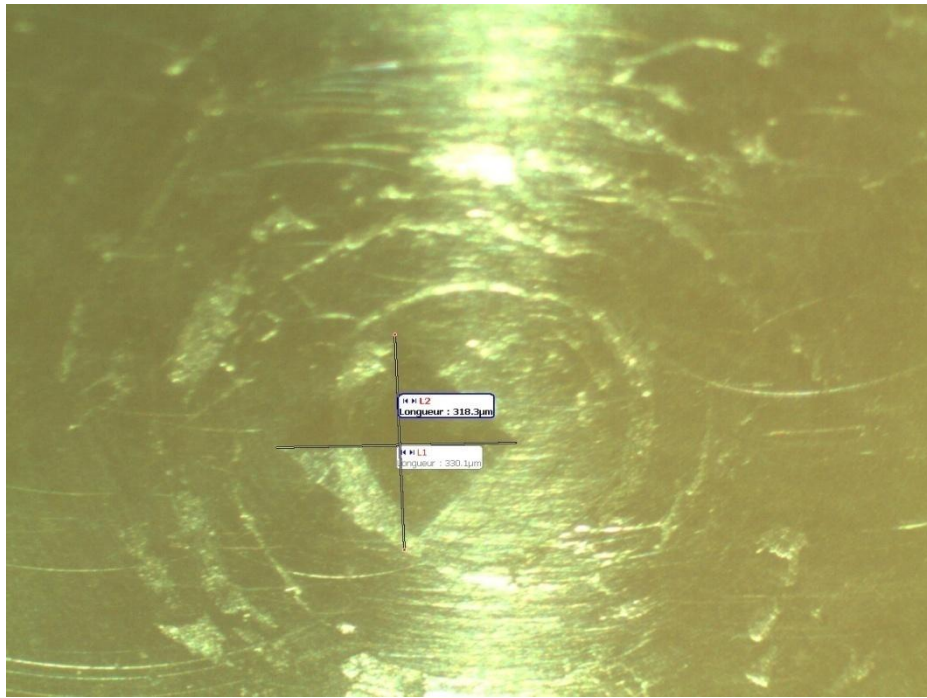


Figure IV-8 : Empreinte d'essai Vickers pou $F_2=40$ KN.

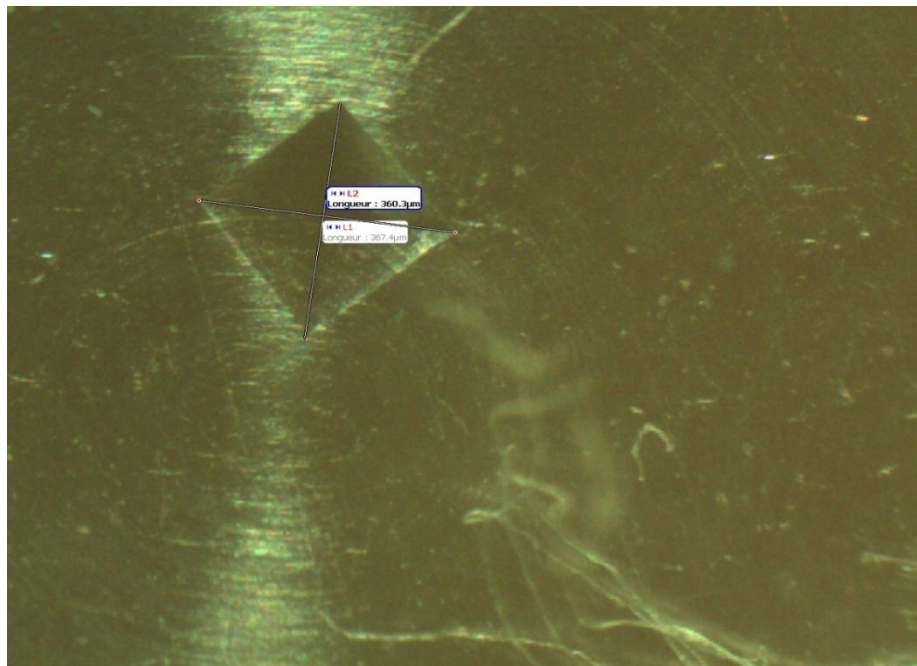


Figure IV-9 : Empreinte d'essai Vickers pou $F_3=60$ KN.

NB : La dureté des éprouvettes a été mesurée avant et après chargement électrolytique d'hydrogène.

❖ **Chargement électrolytique d'hydrogène :**

L'opération de chargement des éprouvettes en hydrogène vient en seconde étape. Le chargement est effectué par l'hydrogène provenant de l'électrolyse d'une solution 1N d'acide sulfurique. L'opération est réalisée grâce au passage d'un courant électrique de densité $100\text{mA}/\text{cm}^2$ entre la cathode contenant l'éprouvette à charger et une anode inattaquable en platine (figure IV-10).

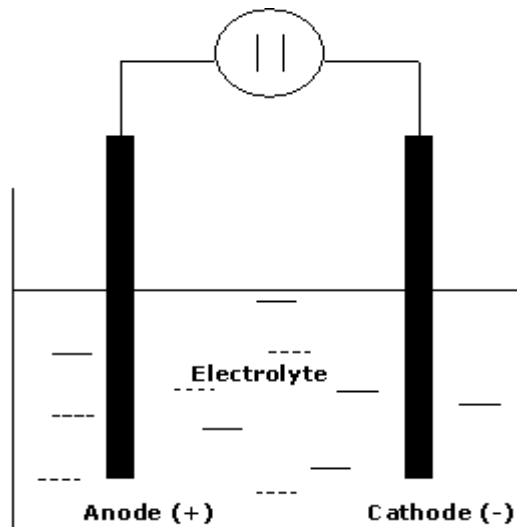


Figure IV-10: Schéma du principe de chargement électrolytique d'hydrogène.

L'avantage de la méthode électrolytique est de ne présenter au voisinage de l'éprouvette à charger qu'un seul gaz, puisqu'au cours de l'électrolyse seul l'hydrogène se dégage.

Le courant circulant entre les deux électrodes est dû au déplacement des ions, particules pesantes, encombrantes de charges proportionnelles à la différence de potentielle entre les bornes du générateur de courant. Si cette ddp est inférieure à une certaine valeur E_0 appelée différence de potentielle minimale, l'électrolyse est dite invisible et il n'y a pas de dégagement d'hydrogène. Pour un potentiel E supérieur à E_0 , le courant passe et la relation $I(A) = f(E)$ tend à devenir linéaire (voir figure IV-11)

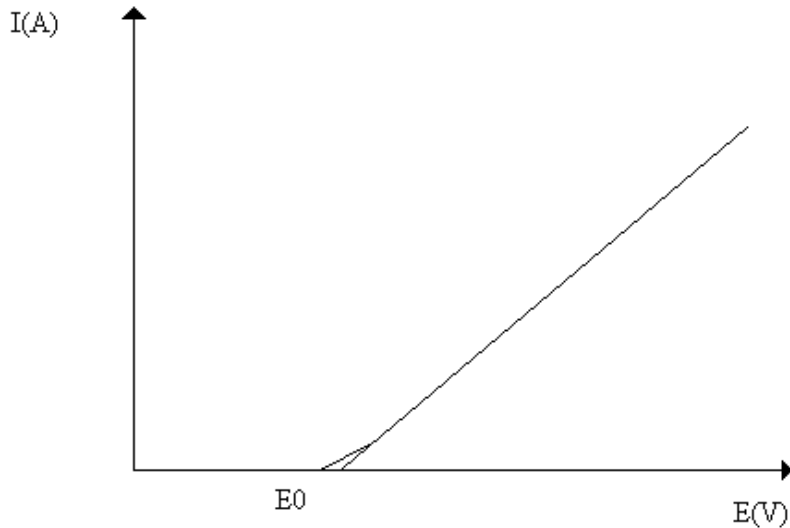


Figure IV-11 : Le Courant I de l'électrolyse en fonction de la tension de décomposition E .

Pendant l'électrolyse on doit tenir compte de l'intensité de courant I qui est directement proportionnelle à la tension E et inversement proportionnelle à la résistance R de l'électrolyte.

L'absorption d'hydrogène en milieu aqueux par la surface de l'éprouvette s'effectue par la réduction de l'eau à la cathode en produisant de l'hydrogène, elle est suivie d'une phase d'adsorption, puis de l'absorption proprement dite avec diffusion dans les diverses phases en présence. Si la limite de solubilité de l'hydrogène est atteinte, il se recombine dans les défauts pour former l'hydrogène moléculaire.

Cette technique d'hydrogénation est la plus fréquemment employée pour le chargement d'hydrogène à température ambiante ou à haute température, cependant, l'inconvénient, concerne l'apparition de gradient de concentration d'hydrogène dans l'éprouvette. Une telle méthode présente toutefois l'avantage d'introduire une grande quantité d'hydrogène (supérieure à 0,2% atomique).

En résumé notre méthode expérimentale a été effectuée en trois étapes :

-Première étape : compression des éprouvettes avec différentes contraintes allant respectivement de $F_1= 20 \text{ KN}$, $F_2= 40 \text{ KN}$, $F_3= 60 \text{ KN}$, $F_4= 80 \text{ KN}$, jusqu'à $F_5= 100 \text{ KN}$.

-Deuxième étape : chargement électrolytique des éprouvettes en hydrogène.

-Troisième étape : mesure de la dureté des éprouvettes ayant subit l'étape 1 et 2

IV.4. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Après l'étape expérimentale, les résultats obtenus nous ont permis de tracer différentes courbes qui sont représentées dans les figures ci-dessous.

L'analyse de ses courbes montre que la dureté varie proportionnellement en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée sans compression des éprouvettes.

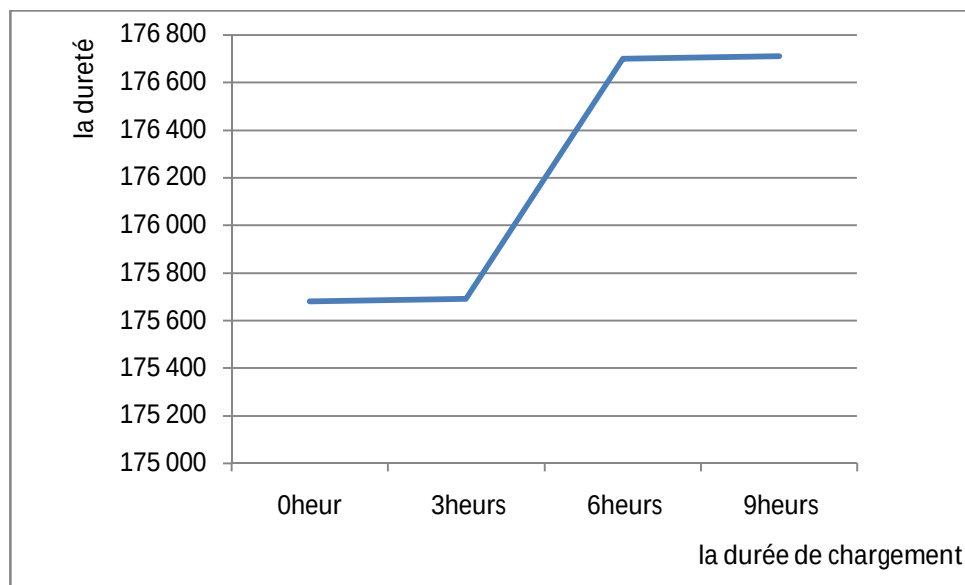


Figure IV-12: Variation de la dureté de l'éprouvette en fonction de la durée (en heures) de chargement en hydrogène avec différents chargements sans compression

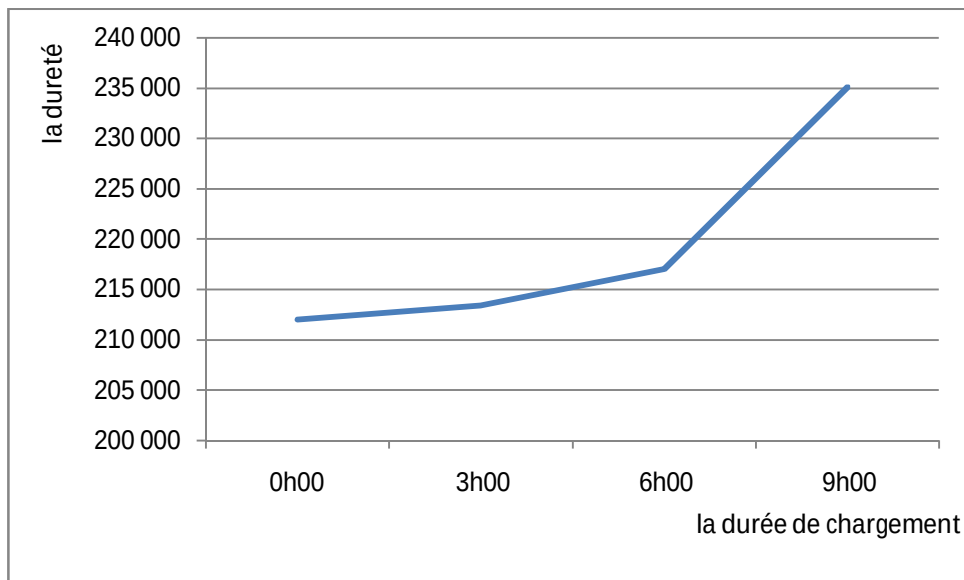


Figure IV-13: Variation de la dureté de l'éprouvette en fonction de la durée (en heures) de chargement en hydrogène avec différents chargements à une compression De $F_1 = 20 \text{ kN}$

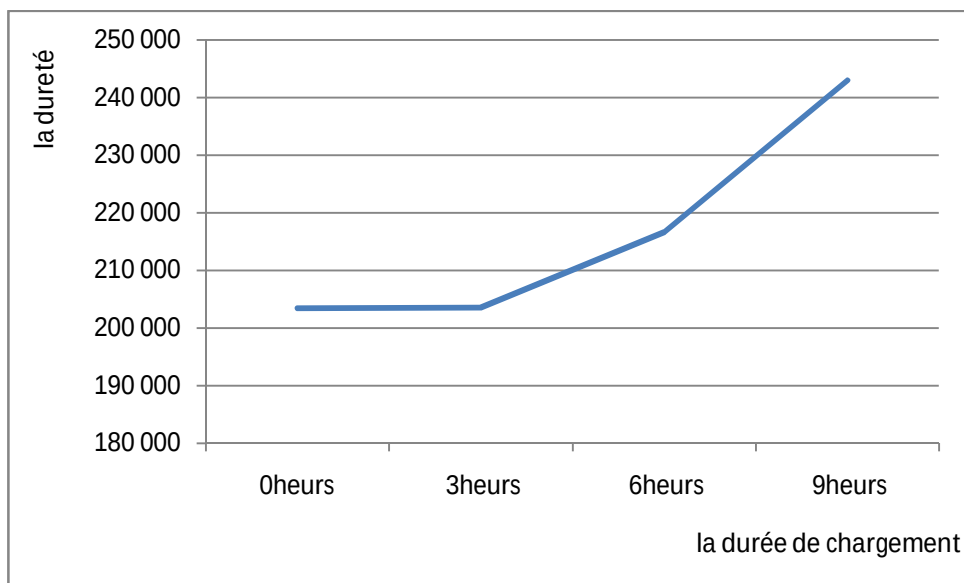


Figure IV-14 : Variation de la dureté de l'éprouvette en fonction de la durée (en heures) de chargement en hydrogène avec différents chargements à une compression De $F_2 = 40 \text{ kN}$

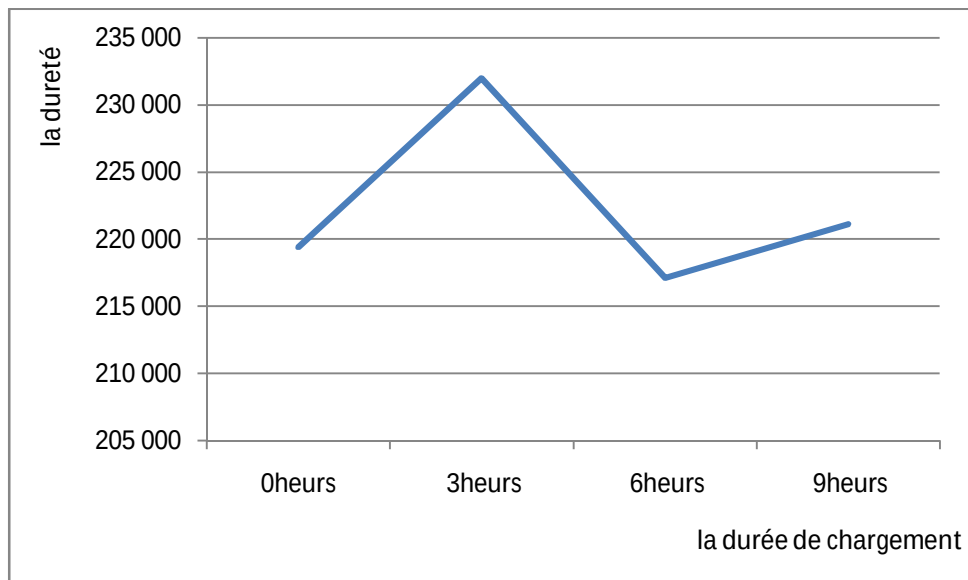


Figure IV-15: Variation de la dureté de l'éprouvette en fonction de la durée (en heures) de chargement en hydrogène avec différents chargements à une compression De **F3= 60kN**

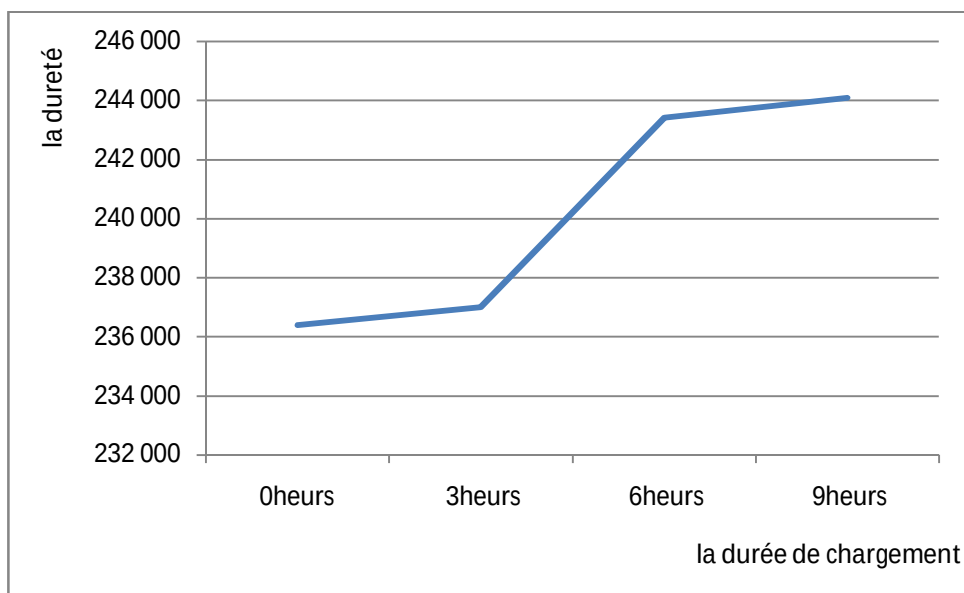


Figure IV-16 : Variation de la dureté de l'éprouvette en fonction de la durée (en heures) de chargement en hydrogène avec différents chargements à une compression De **F4= 80kN**

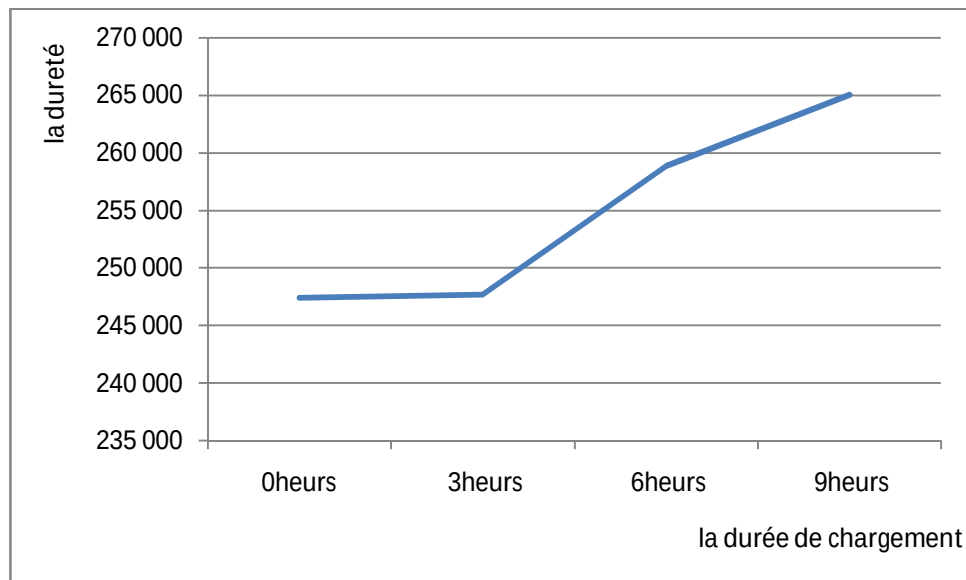


Figure IV-17 : Variation de la dureté de l'éprouvette en fonction de la durée (en heures) de chargement en hydrogène avec différents chargements à une compression De **F5= 100KN**

- En appliquant différentes contraintes de compression sur l'éprouvette non chargée en hydrogène, la dureté croît légèrement (figure IV-18). Avec un chargement constant en hydrogène pour des éprouvettes ayant subi des contraintes de compression croissantes, leur dureté croît. Cette croissance peut être expliquée par l'augmentation des défauts superficiels créés par déformation du matériau (figure IV-19 ; 20 ; 21) qui favorise l'adsorption de l'hydrogène.
- D'autre part la transformation de l'austénite par déformation en martensite, favorise elle aussi une diffusion importante de l'hydrogène vers l'intérieur du matériau qui peut être expliquée par le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la martensite est plus important que dans l'austénite (voir figure IV-13 ; 14 ; 15 ; 16 ; 17).

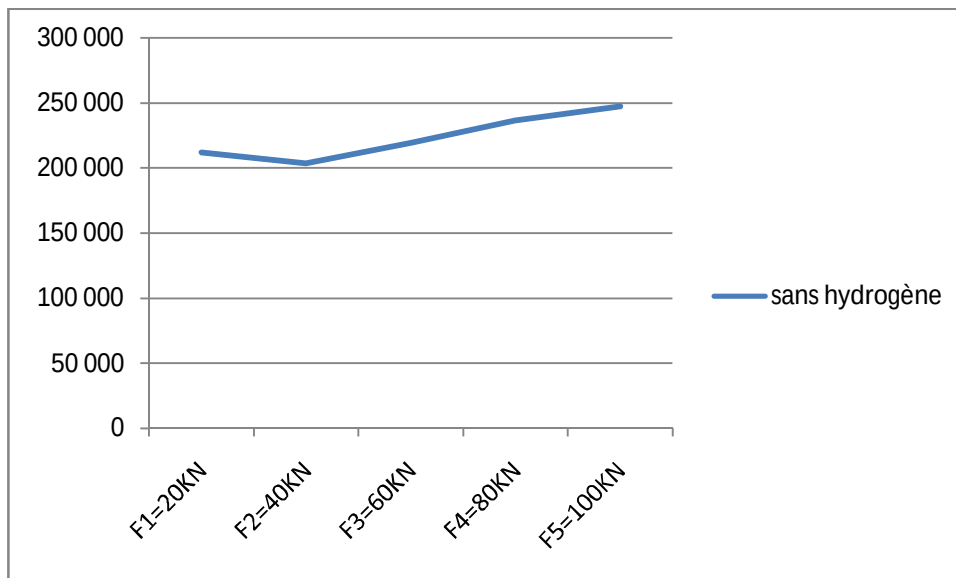


Figure IV-18 : L'évolution de la dureté de l'acier inox sans hydrogène
Avec différents charges de compression.

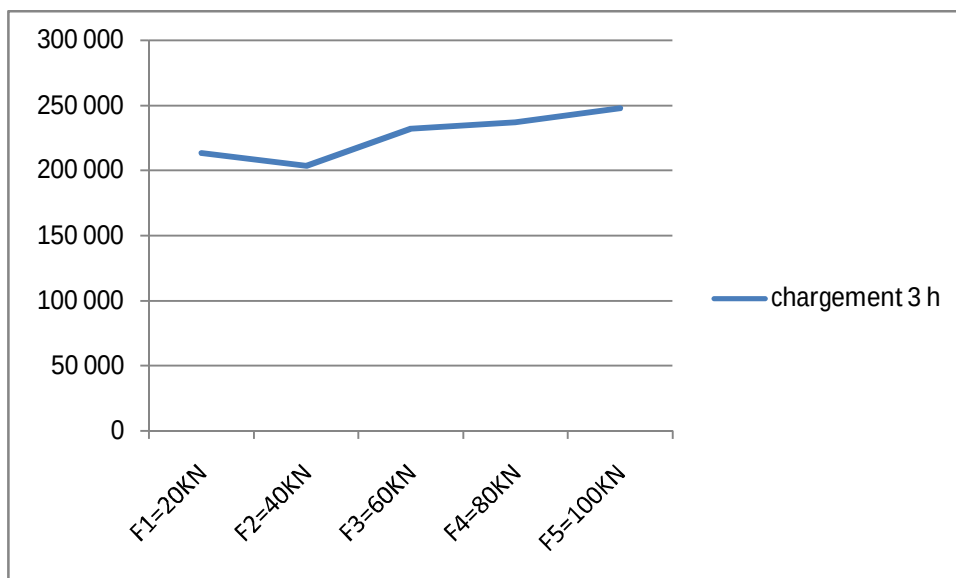


Figure IV-19 : L'évolution de la dureté de l'acier inox pour un chargement de 3heurs
En hydrogène avec différents charges de compression

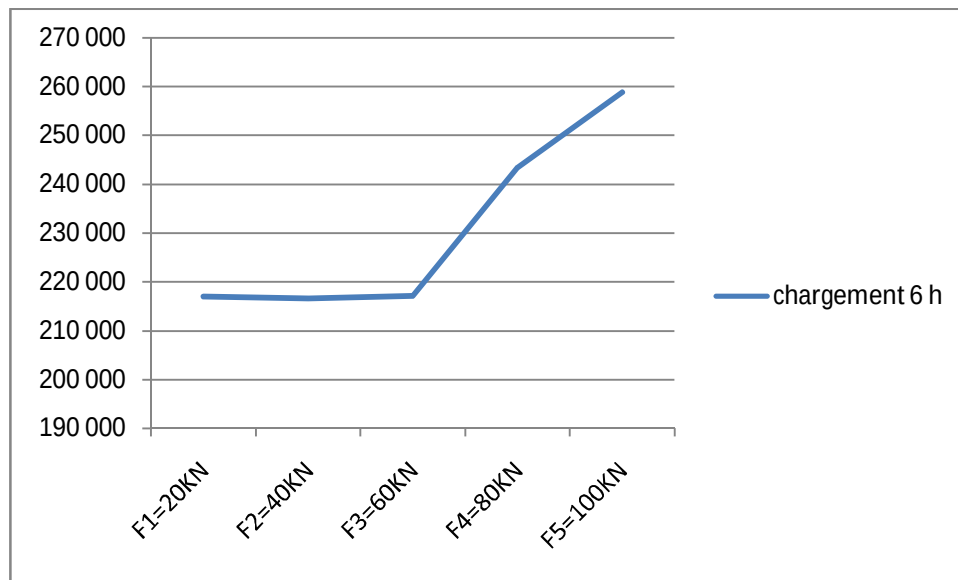


Figure IV-20 : L'évolution de la dureté de l'acier inox pour un chargement de 6 heures
En hydrogène avec différents charges de compression

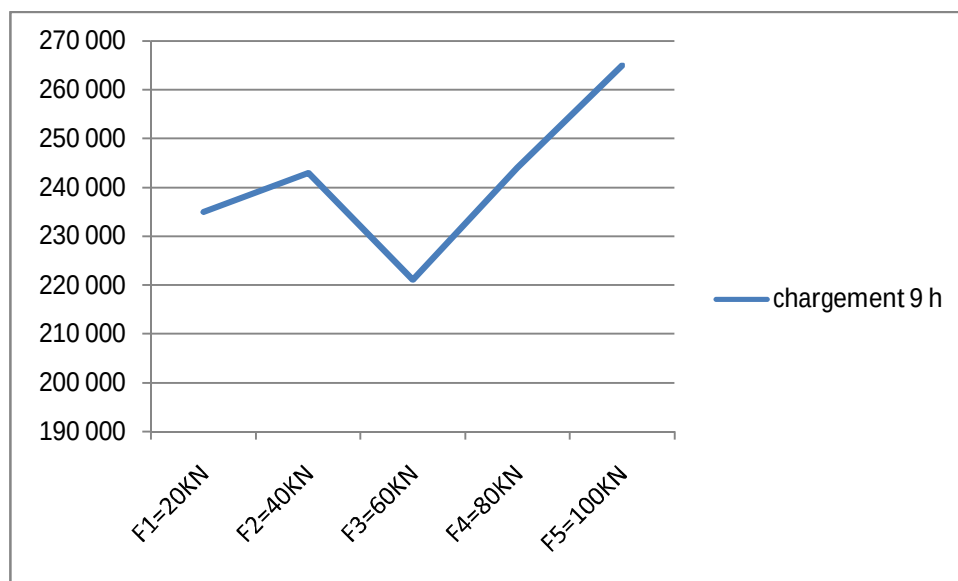


Figure IV-21 : L'évolution de la dureté de l'acier inox pour un chargement de 9 heures
En hydrogène avec différents charges de compression

Du point de vue microscopique, l'hydrogène à différents états possibles dans les aciers dépendant de son activité, de la température et de la microstructure du matériau [39]. A l'équilibre sous une pression modérée, l'hydrogène est en solution dans le métal à l'état dissocié avec une concentration

qui suit la loi de Sieverts. Le modèle du proton écranté par les électrons de conduction du métal permet alors de décrire l'état de l'hydrogène interstitiel dans les aciers.

Le piégeage de l'hydrogène résulte de son interaction attractive avec des sites énergétiquement plus favorables que les sites interstitiels ; il s'accompagne d'une diminution de sa mobilité qui est fonction de l'énergie de piégeage [40]. Il correspond à différents états possibles :

- Piégeage d'atomes sur les défauts micro structuraux (interaction élastique ou électronique) ;
- Adsorption d'atomes ou de molécules sur les surfaces ou interfaces ;
- Recombinaison moléculaires sur des défauts (fissures, cavités..) lorsque l'activité de l'hydrogène dans le réseau est élevée ;
- Etat combiné avec des impuretés (formation de CH_4 , NH_3 ...) à pression et température élevées.

L'hydrogène dans les aciers va exister sous de multiples formes, ces formes peuvent être ou non en équilibre mutuelles, mobile ou immobile.

On distingue ainsi :

- a) L'hydrogène sous forme protonique (H^+) : Selon Friedel, l'hydrogène monoatomique donne son électron à la couche conductrice 3d du métal ; on parle alors de proton écranté en position interstitielle dans le réseau, et cette forme est mobile (diffusion interstitielle)
- b) L'hydrogène (fissure, cavité, etc....) a un volume suffisant, l'hydrogène peut représenter de l'état atomique ($\underline{\text{H}}$) à l'état moléculaire H_2 , comme pour l'hydrogène moléculaire situé à l'extérieur du métal, on peut théoriquement parler d'un équilibre de Sievert :

$$(\underline{\text{H}}) = K P_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (1)$$

Avec

$(\underline{\text{H}})$ concentration en H protonique interstitiel,

P_{H_2} pression (interne) en H_2 moléculaire.

A moins que le défaut en question ne grossisse ou ne se déplace au cours du temps, auquel cas les molécules d'hydrogène peuvent le suivre, cette forme d'hydrogène est immobile : l'hydrogène moléculaire ne peut diffuser dans le réseau [41].

c) L'hydrogène sous forme adsorbée (H_{ad}) : Que ce soit sur une surface externe ou interne l'hydrogène peut être adsorbé, il peut être sous forme monoatomique, moléculaire ou autre (plusieurs atomes), et l'on parle ainsi de physisorption, chimisorption, etc.

d) L'hydrogène sous forme piégée (H_{ab}) : Plusieurs états de piégeage atomique sont possible, il peut être mobile (piégeage par les dislocations et les lacunes) ou immobile (piégeage sur un carbure stable par exemple), on peut cependant aussi envisager des formes moléculaires piégé de l'hydrogène (piégeage aux interfaces ou piégeage volumique) ;

e) L'hydrogène sous forme combiné (H_c) : C'est une forme extrême de piégeage, où des liaisons chimiques réelles sont formées entre l'hydrogène et d'autres atomes, du méthane (CH_4) se forme par décomposition des carbures à haute température et sous haute pression d'hydrogène.

Ces diverses formes d'existence de l'hydrogène donnent lieu à divers types de mobilité : diffusion interstitielle Fickienne, avec pièges, avec repoussoirs (barrière énergétique locale due à l'interaction de l'élément piégé), avec obstacles, transport par dislocation par court circuit de diffusion (par exemple diffusion en phase), puis rencontre d'un joint de grain le long de celui-ci) etc...

IV.5. CONCLUSION

Par écrouissage, la dureté des aciers inoxydables austénitiques augmente légèrement en fonction de la contrainte appliquée et cette croissance est plus prononcée quand le matériau est chargé en hydrogène. Ce phénomène peut être expliqué par l'interaction de l'hydrogène avec les défauts superficiels créés par la déformation du matériau et la transformation structurale de l'austénite en martensite qui est caractérisée par un coefficient de diffusion de l'hydrogène plus important que celui de l'austénite et inversement une solubilité plus faible. Le déplacement des dislocations créées est bloqué par l'hydrogène absorbé et précipité aux joints de grains. Ce blocage est responsable de l'augmentation de la dureté.

CONCLUSION GENERALE

Le travail effectué dans ce mémoire a été consacré à l'étude de l'influence de l'écrouissage sur le phénomène FPH des aciers inoxydables.

En premier lieu, pour effectuer cette étude, une préparation des éprouvettes de forme cylindrique a été nécessaire. La seconde opération concerne le test de compression. Différentes contraintes de valeurs croissantes ont été appliquées sur les éprouvettes préparées. Après un polissage fin et un nettoyage des éprouvettes déformées, ces dernières ont été chargées électrolytiquement en hydrogène en utilisant une cellule en verre avec une anode en platine, l'éprouvette est reliée à la cathode. Les deux électrodes plongent dans une solution 1N d'acide sulfurique.

Selon les résultats obtenus de la mesure de la dureté des éprouvettes on déduit que :

- En appliquant différentes contraintes de compression sur le matériau sans chargement d'hydrogène, la dureté croît légèrement.
- Avec une charge constante en hydrogène pour des éprouvettes ayant subi des contraintes de compression croissantes, leur dureté croît aussi. Cette croissance peut être expliquée par l'augmentation des défauts superficiels créés par déformation du matériau qui favorise l'adsorption de l'hydrogène.
- L'absorption et la diffusion de l'hydrogène dans les aciers inoxydables sans contrainte de déformation provoque le même phénomène d'augmentation de la dureté.
- La transformation par déformation de l'austénite en martensite, favorise elle aussi une diffusion importante de l'hydrogène vers l'intérieur du matériau qui peut être expliquée par le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la martensite est plus important que dans l'austénite.

- [01] A. CAMPA, technologie professionnelle générale pour les mécaniciens, Tome II, éditions foucher – paris, pp. 55 – 56 (1971)
- [02] COLLECTION J.NIARD, F. BOUJU, Y.RENOUX, métallurgie, Editions nathan technique (1973), pp. 26 - 38
- [03] S. KRAKOWIAK, K. DAROWICKI, P. SLEPSKI, ELECTROCHIMICA Acta 50 (2005) pp.2699-2704
- [04] C. PIERRE-JEAN, Acier inoxydable, Critère de choix et structure, In : Techniques de L'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol, MB4, dossier M4540, Paris (2000)
- [05] N. LEBOZEC, Thèse Doctorat de l'université de Bretagne Occidentale (2000)
- [06] S. MAKER, Thèse doctorat, Lyon (2006)
- [07] F. CARDARELLI, thèse Doctorat de l'université de Paul Sabatier-Toulouse, (1996)
- [08] M. GUY, transformation dans les aciers, Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol M, dossier M1115 (1998), pp. 56 - 57
- [09] G. DAVID, Les aciers inoxydables, propriété, mise en oeuvre, emploi, Technique et Documentation-Lavoisier, (1990) ; pp.43-47
- [10] C. R. ALENTEJANO, I. V. Aoki, Electrochimica Acta 49 (2004) pp.2779–2785
- [11] S. PAYAN, Thèse Doctorat, de l'université de Bordeaux (2001)
- [12] S. BRUNET, H. CORIOU, L. GRALL, C. MAHIEU, M. PELRAS, desalination, 3(1967) pp.118-124
- [13] M. ABDALLAH, Materials Chemistry and Physics 82 (2003); pp.786 - 7921
- [14] D. SAZOU, M. KOUROUZIDOU, E. PAVLIDOU, Electrochimica Acta 52 (2007) pp.4385 - 4397
- [15] K.M. PERKINS, M.R. BACHE, International Journal of Fatigue 27 (2005) pp.1499 - 1508
- [16] L. HAMADOU, M. OULLADJ, A. KADRI, Laboratoire des matériaux, électrochimie et corrosion (université Mouloud Mammeri, Algérie), Matériaux (2002)

- [17] A.A. HERMAS, M. NAKAYAMA, K. OGURA, *Electrochimica Acta* 50 (2005) pp. 3640 - 3647
- [18] BERANGER G, LEMAITRE C., Université Technologie, Compiègne, France, (2006)
- [19] S.A.M. REFAEY, F. TAHA, A.M. ABD EL-MALAK, *Applied Surface Science* 236 (2004) pp.175 - 185
- [20] S. HERVE, *Traitement thermique des aciers inoxydables*, Techniques de l'ingénieur, traité matériaux métallique, Vol M, dossier M1115 (1997)
- [21] S. HERVE, *traitement thermique des aciers inoxydables*, Guide de choix, Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol M, dossier M1160 (1997)
- [22] PIERRE JEAN CUNAT, *Techniques de l'ingénieur, traité matériaux métallique*, Vol M, dossier M4543 (2000)
- [23] THE NICKEL INSTITUTE IN (2010), *Knowledge for a brighter future*, pp.12-19
- [24] Thèse : Université des sciences technologique de Lille (2001)
- [25] BRASS A.M, CHENE J., COUDREUSE L. *Fragilisation des aciers par l'hydrogène, mécanismes*, Techniques de l'ingénieur. (Paris), 2000, M176, p 12
- [26] CHENE J. *L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité-environnement*, Plastox (2007) Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité-Environnement Oxydation, Corrosion, Hydrogène, Mai (2007), Argelès-sur-Mer, France
- [27] JEWETT, R.P. *Fragilisation d'environnement d'hydrogène des métaux*. Rapport NASA-CR-2163 de la NASA(1973).
- [28] PLOMB-BISMUTH LIQUIDE; *Etude mécanique de la sensibilité à la fragilisation de l'acier Martensitique T91* (2000)
- [29] NORTH AMERICAN CORROSION ENGINEERING. *Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S containing environments in oil and gas production - Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials*. NACE MR0175/ISO 15156-2, (2003), p11

- [30] CROLET J-L. Vers un mécanisme unifié des diverses manifestations de l'hydrogène en corrosion aqueuse des aciers. La Revue de Métallurgie, (2004), vol. 101, n°12, pp.1053 -1086
- [31] EASTMAN J., MATSUMOTO T., NARITA N., HEUBAUM F., BIRNBAUM H.K. Hydrogen effects in nickel, embrittlement or enhanced ductility, Metall Soc of AIME, (1981), pp.397 - 409
- [32] SOJKA J, Fragilisation par l'hydrogène d'aciers faiblement alliés utilisés dans l'industrie nucléaire. Rôle de la microstructure et de l'état inclusionnaire Thèse de l'École Centrale de Paris (juill. 1997)
- [33] GRANJON H, Soudage et technique connexes (sept.-oct. 1979) pp. 19 - 24
- [34] WILLIAMS (E.M.) et ANDERSON (D.M.), Hydrogen embrittlement of AISI 8740 alloy steel fasteners. Materials Performance (déc.1985) pp.9-12
- [35] BAGDASARIAN (A.J.), BEREZKY (E.L.), ISHIGURO (T.), KIMURA (K.) et TAHARA (T.), Material degradation and hydrogen assisted crack growth in first generation hydroprocessing reactors . Second Int. Conf. on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service, MPC, Vienne, Autriche (oct. 1994) pp. 19 - 21
- [36] OKADA H, NAITO K, WATANABE J, OHNISHI K et CHIBA R Hydrogen induced disbonding of stainless weld overlay in hydro desulfuring reactors .Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, ASM.Éd. C.G. Interrante - G.M. Pressouyre (1982) pp. 331-339;
- [37] VIGNES (A.), PALENGAT (R.) et BOCQUET(P.). – Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service .Éd. M. Prager, The Material Properties Council (1993) p. 139;
- [38] LIONEL COUDREUSE, JACQUES CHÊNE, Fragilisation des aciers par l'hydrogène ; étude préventive, Technique de l'ingénieur 10 juin 2000 ;

[39] SPEISE. R, Hydrogen in metals, Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys, NACE Pub, France (1973), pp. 226 - 243

[40] MORTIER .F, Scripta Met. (USA) 9 1975 P.51.Information (F) 58 (1978), P.44

[41] FRIDELLE. J, Elimination structure of H in metal, Ber.Der Buns Gesell.VOL. 76, , (1972); pp.828-831

[42] GALLAND J., SOJKA J., JEROME M. Introduction d'hydrogène dans les aciers. 1^{ère} partie : Rôle de paramètres physicochimique et métallurgiques sur la fragilisation par l'hydrogène, NORMAND B., PEBERE N., RICHARD C., WERY M. Prévention et lutte contre la corrosion : Une approche scientifique et technique. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2004), pp.311-319;

[43] TANG H.H., CAYARD M.S. Test methods for the evaluation of materials for wet H₂S service, NACE Corrosion 99 conference, San Antonio USA, paper n°421, (1999), pp.421/1-421/14;

[44] RENAUD V. Suivi par émission acoustique des phénomènes d'endommagement des aciers par l'hydrogène : rapport de stage de master de recherche. Master de recherche matériaux. Lyon : INSA de Lyon, (2005), p.67 ;

[45] BRUNO T.V., CHRISTENSEN C., HILL R.T. History and development of TM0284, NACE Corrosion 99 conference, San Antonio USA, paper n°421, (1999), pp.421/1 - 421/14;

[46] KANE R.D., CAYARD M.S. Role of H₂S in the behavior of engineering alloys : a review of literature and experience, NACE Corrosion 98 conference, San Diego USA, paper n°274,(1998), pp.274/1 - 274/28;

[48] INTERRANTE C.G, Basic aspects of the problem of hydrogen in steels, Current solutions to hydrogen problems in steels. Édts C.G. Interrante, G.M. Pressouyre, ASM (1982), pp. 3 - 17.

- [49] COLOMBIER M et COLL, matériaux industrielles, Matériaux Métalliques, Edition Dunod, paris (2000), pp. 200 – 201
- [50] PIERRE JEAN CUNAT, Techniques de l'ingénieur, traité matériaux métallique, Vol M, dossier M4541 (2000) p. 25
- [51] COHEN L.J.R, CHARLES J.A, SMITH G.C, the Minerals, Metals Materials SOC.NR et A.W Thompson Edition (1990) p. 130
- [52] NILLSON J.O, Materials science and technology, (1992) vol 8, p. 685
- [53] C.HAZARD, F.LELONG, B.QUIZAIN, Mémotech structures métalliques, Casteilla, (1997) (ISBN 2-7135-1751-6), pp. 20 - 21
- [54] MOHSEN BOTSHEKAN, SUZANNE DEGALLAIX AND YANNICK DESPLANQUES, influence of martensitic transformation on the low, Materials science and engineering (1997), Vol 234-236, pp.463 – 466
- [55] JAMES JB, CARPENTER SH, HAMSTAD MA, An investigation of the acoustic emission generated during the deformation of standar and hydrogen charged 304 stainless steel, proceedings of seventh international acoustic emission symposium, JSNDI, TOKYO (1984),pp. 33 - 41
- [56] PRESSOUYRE G.M., BERNSTEIN I.M., Metallurgical Transaction A, 1978, vol.9A, p.1571.
- [57] PRESSOUYRE G.M., Metallurgical Transaction A, 1979, vol. 10A, p.1571.
- [58] J.LIGNON, R.MAILLEBUAU, technologie des fabrications mécaniques, métaux ferreux (1980), p.69
- [59] LOUTHAN M.R, CASKEY G.R, DONOVAN J.A, RAWEL D.E, hydrogen embrittlement of metals, materials science and engineering, 1972 vol 10, pp. 357 - 368

