

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

N° D'ORDRE : M ... / ...

Mémoire

Présenté pour obtenir

Le diplôme de magister

Spécialité : Génie Mécanique.

Option : matériaux et environnement

Par :

MARIH Sami

Thème :

**Influence du traitement thermique cyclique
sur la fragilisation par l'hydrogène des
aciers inoxydables.**

Président : HEBBAR Ahmed Professeur Université de Mostaganem

Examineurs :

ZENASNI Ramdane Professeur Université de Mostaganem

BELLOUL Med Maitre de conférence/A Université de Mostaganem

Encadreur : ABOURA Ahmed Maitre de conférence/A C. universitaire de Relizane

Remerciements

Je remercie honorablement notre dieu qui m'a donné le courage et la force pour continuer jusqu'à la fin ;

Je suis infiniment reconnaissant à remercie toutes les membres de jury qui ont accepté d'examiner ce travail dont, en premier lieu : le Pr. A.HEBBAR qui m'a fait l'honneur de le présider. Je tiens également à exprimer ma plus vive gratitude au Drs. Mr. M.BELLOUL et Mr. R.ZINASNI, pour avoir accepté d'analyser ce travail et d'en être rapporteurs ;

Je prie Mr. A.ABOURA mon encadreur de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir dirigé mon travail de recherche, sans oublié tout le soutien qui m'a accordé pendant tous les étapes de ce travail ; Je veux lui exprimer mes sincères remerciements pour ses orientations, pour ses conseils, pour sa disponibilité, et spécialement pour sa patience et sa grande gentillesse tout au long de la réalisation de cette thèse. Je lui adresse mes sincères respects pour sa compétence scientifique et son esprit critique ;

Je remercie en premier lieu M^{me} S.bendella, le chef de département de métallurgie de l'USTO pour son aide et sa patience pour le développement de notre département, je suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier tout particulièrement et chaleureusement M^{me} BENAOUDA Houaria, pour son aide et sa présence ;

Mes remerciements spéciaux pour Nawal et sa famille, Hanane et sa famille;
Mes remerciements vont également à Djebbar, Djilali, Lila, Yacine, Malika, Ramadan, Sarah, Fatima et Naâïma (de la bibliothèque de l'USTO), Kada (responsable du labo mécanique) ;

Je remercie aussi Mr. FOUATIH pour son aide à procurer de l'azote liquide qui a servi pour ma partie expérimentale.

Mon collègue de cette option (matériaux et environnement) Belkacem.

Un remerciement spécial est réservé pour la société GALVA-METAL et leur patron Mr. B.Maghraoui.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à la réalisation de ce travail. Espérant qu'ils trouvent ici, l'expression de mes plus vifs remerciements.

DEDICACE

Grâce à dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, la force, et qui m'a éclairé le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

- A mes très chers parents qui ont tout sacrifié pour moi, grâce à vous que je suis là, grâce à vous que je serai très loin, vous restez toujours dans mon cœur.
- A mes sœurs. Pour leurs encouragements, soutien moral, et leur compréhension, je les dis merci 1000 fois, et je leur souhaite tout la réussite et le bonheur du monde.
- A mes chères amis et collègues.
- A toute personne de ma grande famille.

INTRODUCTION

La diversité des nuances du fer ou plus précisément des aciers, et ses applications dans les domaines industriels les plus divers comme les industries mécanique, chimique, automobile, pétrolière, aéronautique, nucléaire...etc. Lui permet d'être l'élément de base, constituent une classe exceptionnelle dans tous les industries. On peut se demander quel aurait été le développement de notre planète si le fer et ces alliages n'existaient pas.

Parmi toutes les raisons que l'on peut invoquer pour expliquer l'importance du fer ou de l'acier dans la vie moderne, il en est une qui nous paraît absolument capitale : c'est la possibilité de faire varier les propriétés des aciers en agissant, d'une part sur leur composition chimique et, d'autre part sur les traitements thermiques, thermomécaniques, et thermo-chimiques qu'il est possible de leur faire subir ; ceci concerne aussi bien les propriétés qui interviennent pour la mise en œuvre : usinabilité, aptitude au formage à froid, emboutissabilité, soudabilité, par exemple, que les propriétés d'emploi : limite d'élasticité, résistance à la corrosion, à la traction, la fatigue, ténacité, à l'usure, au fluage...etc.

Vu le problème de réchauffement de la planète dû à l'effet de serre provoqué par la pollution atmosphérique qui est dû au dégagement du CO_2 à cause d'une utilisation excessive des combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) et la diminution des réserves de combustibles fossiles, le schéma énergétique mondial actuel n'est donc pas viable à moyen terme et doit être remplacé. Pour ce faire, les actions les plus importantes choisies actuellement :

- Le développement de l'utilisation des énergies dites renouvelables, telles que les énergies solaires ou les éoliennes.
- Mise en place de moyens de production, de transport, de stockage et de conversion de l'hydrogène, qui peut être utilisé comme vecteur énergétique.

L'hydrogène est l'un des atomes les plus abondants sur terre. De plus, sa molécule est près de deux fois plus énergétique que celle du gaz naturel. Enfin sa combustion, qui ne produit que de l'eau, est totalement propre. En tant que vecteur énergétique, l'hydrogène peut également être utilisé dans des véhicules électriques équipés de piles à combustibles (PAC). Toutefois, la mise en place à grande échelle d'une filière basée sur l'hydrogène nécessite la mise en place de nombreuses et lourdes infrastructures afin d'assurer sa production, sa conversion, son stockage et enfin son transport.

L'hydrogène est un vecteur énergétique, il doit donc être converti en énergie mécanique ou électrique. Pour ce faire, deux méthodes sont principalement utilisées. La première utilise l'hydrogène comme carburant dans un moteur thermique pour produire directement de l'énergie mécanique.

La deuxième méthode utilise de l'hydrogène dans des piles à combustibles (PAC) pour produire de l'énergie électrique.

Pour le transporter, la solution la plus économique consiste à utiliser des pipelines mais leur prix de revient de fabrication est essentiellement dicté par la quantité de matière première utilisée, donc par son épaisseur. L'utilisation d'aciers possédant de bonnes propriétés mécaniques permet donc de diminuer l'épaisseur des parois des pipelines, et ainsi de réaliser des économies substantielles, mais par contre les dernières études ont montré que plus un acier possède de bonnes propriétés mécaniques, plus il est sensible à la Fragilisation Par l'Hydrogène (FPH).

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 (FPH).

Dans le contrôle des équipements énergétiques, le système passe par différents niveaux de température en particulier lors des opérations de maintenance ou on est obligé d'arrêter et redémarrer le système. Ces opérations provoquent des changements de température en particulier dans les matériaux du gainage qui en contact avec un milieu hydrogéné agressif constitué du liquide caloporteur. Le choix d'un alliage n'est pas uniquement fondé sur sa résistance à la corrosion. Il convient en effet de prendre également en compte ses propriétés mécaniques. Les T.T ont justement de conférer au matériau une structure et des propriétés adaptées aux opérations de mise en œuvre et aux conditions d'emploi.

Pour mieux comprendre le phénomène de fragilisation par l'hydrogène (FPH) et voire l'influence du traitement thermique cyclique sur ce phénomène, ce travail porte sur l'étude expérimentale de l'influence de ces changements de température sur le phénomène de fragilisation par l'hydrogène (FPH) des aciers inoxydables qui peuvent être utilisés en contact directe ou indirecte avec l'hydrogène.

Le mémoire est divisé entre cinq chapitres. Au premier chapitre on a donné une présentation des aciers inoxydables avec leurs différents types. Le deuxième chapitre est consacré pour les traitements thermiques des aciers. Dans le troisième chapitre on a abordé le problème de la diffusion de l'hydrogène dans les aciers. Une synthèse bibliographique a été donnée relative aux questions d'adsorption, d'absorption, de diffusion, de transport et de piégeage de l'hydrogène dans les aciers en générale et dans les aciers inoxydables en particulier.

Le quatrième chapitre vise les techniques et les résultats expérimentaux utilisés pour étudier la FPH d'un côté mécanique en finissant par des essais de traction en présence d'hydrogène.

Ce mémoire s'achève sur un dernier chapitre qui est une discussion basée sur la prise en compte des résultats décrits dans le chapitre précédent. Par la synthèse de l'ensemble des données obtenues lors de cette étude, elle vise à proposer des mécanismes pour expliquer l'endommagement et la rupture prématurée des aciers inoxydables en environnement hydrogène gazeux après des cycles thermiques d'échauffement et de refroidissement.

Chapitre

I

I.1 Généralités sur les aciers

La plupart des métaux et des alliages doivent être considérés comme instables du point de vue thermodynamique, c'est-à-dire qu'ils ont tendance à produire des combinaisons métalliques comme par exemple métal + oxyde. La transformation non voulue d'un métal en une combinaison ou même en ion métallique représente le processus de base de la corrosion.

Au début du 20^{ème} siècle, on a découvert que l'introduction du chrome dans un acier exerçait une action décisive sur la corrosion. La résistance à la corrosion de l'acier était sensiblement améliorée. Aujourd'hui, il est reconnu que cette résistance est due à la formation superficielle d'un oxyde métallique exceptionnellement stable du point de vue thermodynamique.

L'existence spontanée de limite de phase métal / environnement détermine les deux limites de phase métal / couche recouvrant et couche recouvrant / environnement. C'est la composition chimique appropriée de la couche de protection qui confère à l'acier sa grande résistance chimique [2].

I.2 Historique

L'histoire des aciers inoxydables est intimement liée à celle du chrome et aux travaux du chimiste français Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1889) qui, en 1797, fut le premier à isoler cet élément.

Les premières observations des propriétés « inoxydables » du fer allié au chrome faites par Berthier, un autre français. Il montra dès 1821 que l'alliage fer-chrome était d'autant plus résistant à certains acides que sa teneur en chrome était plus élevée. Par contre, la quasi-impossibilité d'abaisser la teneur en carbone de l'alliage constitua un obstacle majeur à son développement.

En 1904, Léon Guillet puis Albert Portevin publièrent une série d'études relatives à la structure et aux propriétés des alliages fer-chrome couvrant les nuances martensitiques à 13 % de chrome et les nuances ferritiques à 17 % de chrome.

En 1909, L. Guillet publia une étude sur les aciers inoxydables au chrome-nickel ou aciers inoxydables austénitiques complétant ainsi ses études précédentes sur les alliages fer-chrome et couvrant pratiquement l'ensemble de la famille des aciers inoxydables. Le métallurgiste allemand W. Giesen fit, de son côté, et à la même époque, des recherches comparables.

Les études de L. Guillet, A. Portevin et W. Giesen permirent ainsi, dès 1909, de classer les aciers inoxydables en fonction de leur structure et de définir les trois familles principales : martensitique, ferritique et austénitique.

Le passage au stade industriel est attribué à Harry Brearley pour les aciers inoxydables martensitiques. Il serait à l'origine de la première élaboration réalisée à Sheffield en 1913.

Un mérite analogue reviendrait aux allemands Benno Strauss et Eduard Maurer pour la production des aciers inoxydables austénitiques et aux américains Frederick Becket et Christian Dantsizen pour celle des aciers inoxydables ferritiques.

La première description de la passivité des aciers inoxydables est attribuée à l'allemand Philipp Monnartz.

Les recherches ultérieures ont notamment porté sur le rôle des éléments d'alliage. Elles ont conduit à la mise au point des nuances à durcissement structural dont les propriétés aux températures élevées ont été mises en évidence par Pierre Chevenard. Enfin, c'est au début des années 1930 que J. Hochmann a découvert les nuances biphasées austéno-ferritiques appelées de nos jours **duplex**.

Si la période comprise entre 1904 et 1920 a été riche en travaux de laboratoire, il a fallu attendre presque un demi-siècle pour atteindre un stade véritablement industriel [5].

Les avantages des aciers inoxydables ne sont plus à démontrer. Créés simultanément en Europe et en Amérique au début de siècle, ces matériaux ont pénétrés de nombreux domaines industriels (bâtiment, industrie chimique et agro-alimentaire, transport, production d'énergie pour ne citer que les plus importants) et s'y sont développés d'une façon souvent spectaculaire.

Leur essor, surtout à partir des années 40, résulte de la solution qu'ils apportent à différents problèmes techniques. Le fait qu'ils aient traversé sans réel dommage les diverses crises économiques depuis 1974, est la preuve de leur succès sur le plan mondiale.

Ces développements ont été possible grâce aux avantages qu'ils offrent par rapport aux matériaux traditionnels (aciers pas ou peu alliés, aluminium et ces alliages, cuivre et ces alliages...).

Cette supériorité tient essentiellement en quatre points :

- Excellente résistance à la corrosion dans un grand nombre de milieux ;
- Résistance mécanique notablement plus élevée que celle des matériaux traditionnels ;
- Mise en œuvre plus aisée, en particulier grâce aux progrès réalisés dans le soudage ;
- Facilité d'entretien, qui compense le surcout des investissements initiaux [2].

I.3 Fabrication des aciers inoxydables

La fabrication des aciers inoxydables comporte quatre étapes principales qui sont, par ordre chronologique :

- ❖ L'**élaboration** qui comprend elle-même une phase de fusion dans un four à arc suivie d'une opération d'affinage ;
- ❖ La **coulée** soit sous forme de lingots, soit de plus en plus par coulée continue ;
- ❖ La **transformation à chaud** le plus souvent par laminage et plus rarement par forgeage ;
- ❖ La **transformation à froid** par laminage pour les produits plats et par tréfilage pour les produits longs [6].

I.3.1 Fusion

Pour la fusion des aciers inoxydables on se sert principalement de fours à arc électrique d'une capacité allant jusqu'à 150 tonnes. Les fours sont constitués d'une enceinte revêtue de matériaux réfractaires, refroidie partiellement par une circulation d'eau et d'une voûte ou couvercle en briques réfractaires percée de trois orifices permettant le passage de trois électrodes en graphite dans le laboratoire du four. Entre ces électrodes et les masses métalliques introduites dans le four éclate un arc électrique qui produit la chaleur nécessaire à la fusion. Le réglage aisé et précis du chauffage provoqué par l'arc électrique ainsi que la zone de température élevée permettent l'ajustage précis de la composition chimique du bain métallique et du laitier et l'obtention d'un degré élevée de pureté [2].

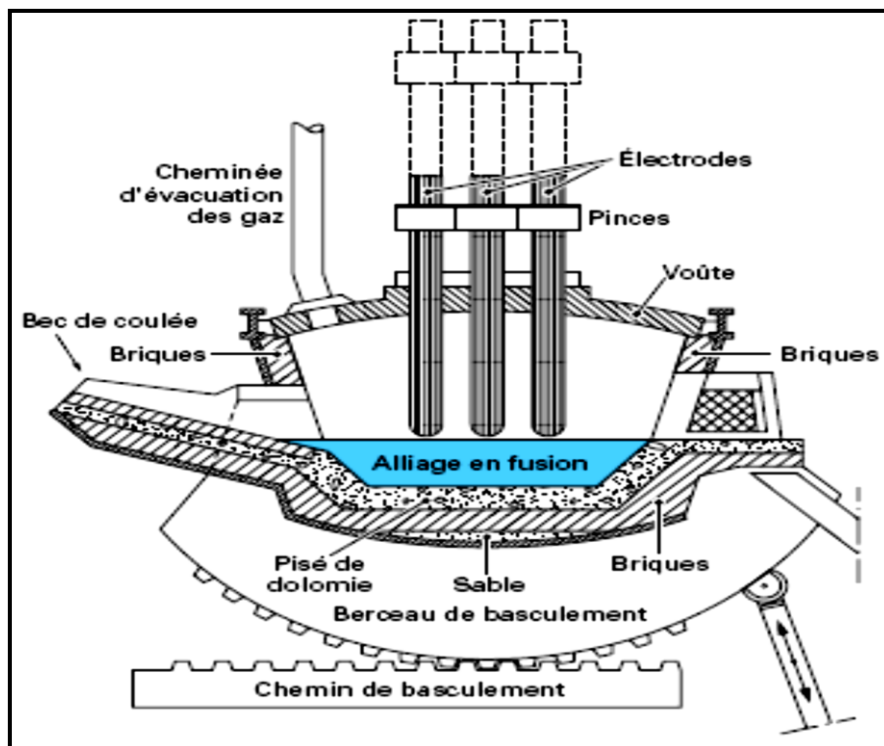
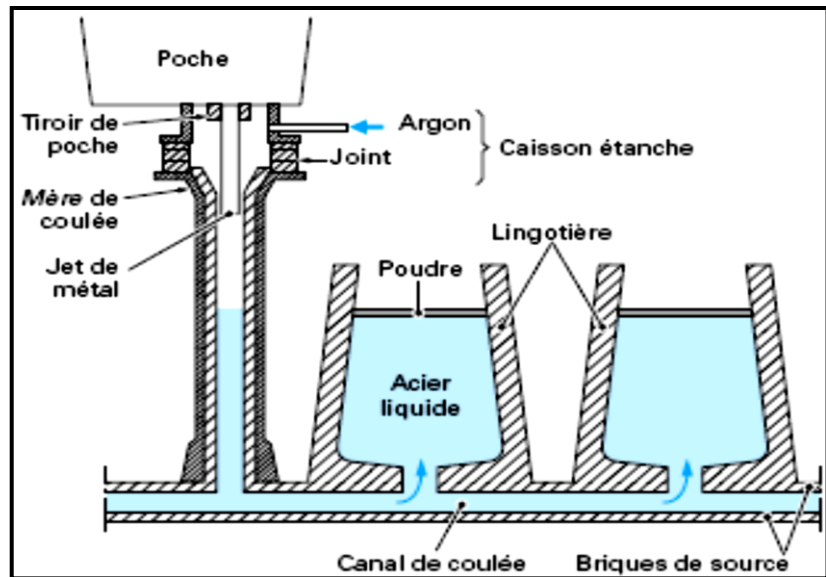


Figure I-1 : four électrique à arc [6].

I.3.2 Coulée

Le métal liquide est, soit versée dans des lingotières ou des moulages, soit destiné à l'installation de coulée continue. Lorsque les aciers inoxydables exigent un haut degré de pureté, on utilise le procédé de coulée en source. Par ce procédé, le métal est coulé dans une sorte d'entonnoir ou rehausse, s'introduit dans le conduit réfractaire du moulage et remonte dans celui-ci en vertu du principe des vases communicant. Suivant le type de transformation ultérieur le poids des lingots d'aciers inoxydables peut varier jusqu'à 30 tonnes [2].

Figure I-2 : Coulée de lingots en source [6].



La coulée continue présente, par rapport à la coulée en lingotière ou la coulée directe, quelques avantages. Le déroulement de processus de solidification peut être influencé dans une certaine mesure. En fonction de la qualité de l'acier et de la forme du produit, on peut faire l'économie d'une ou de plusieurs phases de transformation à chaud, ce qui diminue l'ampleur du travail et améliore sensiblement la production [2].

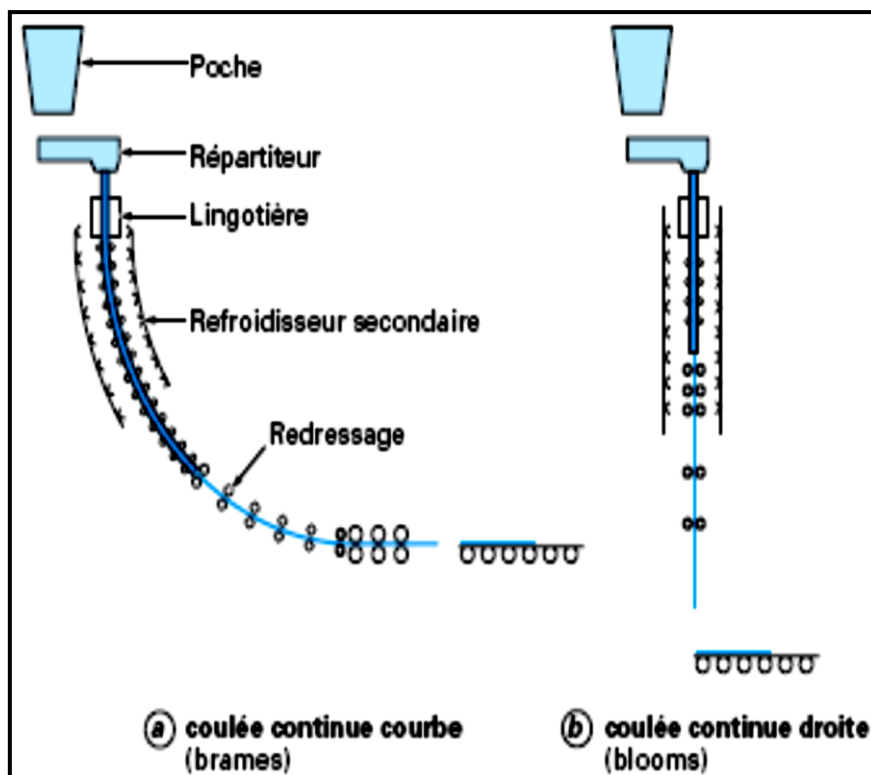


Figure I-3 : Principes des machines de coulée continue [6].

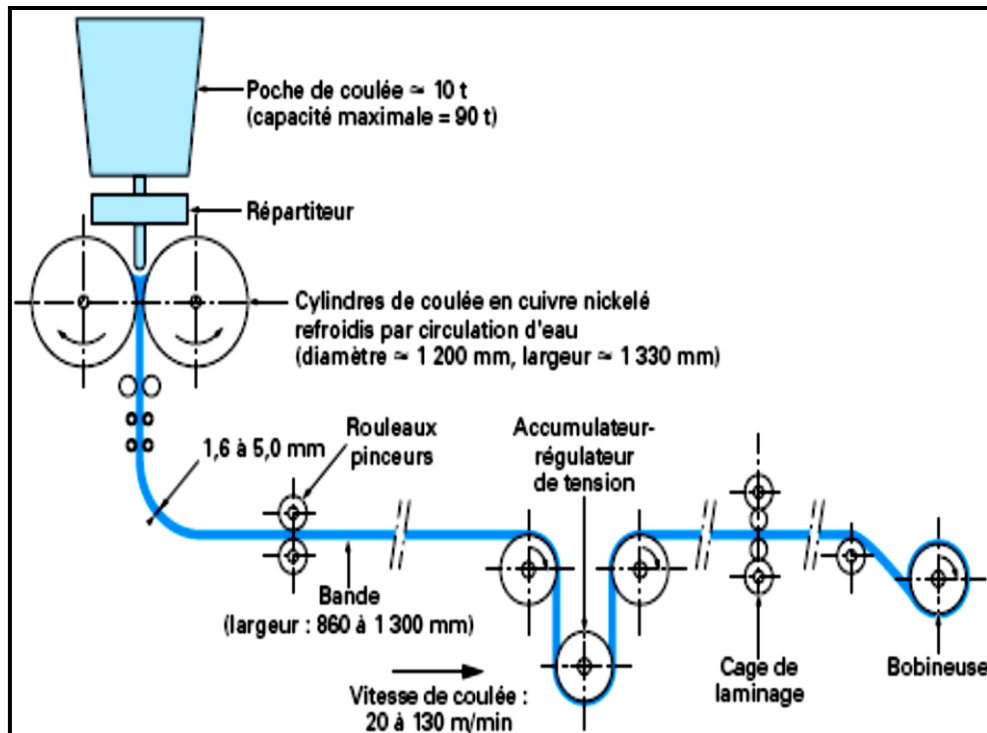


Figure I-4 : Principe d'une machine de coulée directe de bandes minces (productivité : 30 à 100 t/h) [6].

I.3.3 Procédés particuliers de fusion

- Pour la fusion de petites quantités de métal, on utilise les fours à induction. Un four à induction est un creuset réfractaire équipé d'un tube spiralé de cuivre parcouru par le courant électrique et refroidi par un courant d'eau. Lorsque cette bobine primaire est parcourue par un courant alternatif, il se produit dans le creuset un courant électrique secondaire induit, lequel par le moyen de la résistance électrique, produit de la chaleur. Bien que les fours à induction n'offrent pas les mêmes possibilités métallurgique de travail que celles des fours à arc, ils sont surtout à employés pour la fusion de petites quantité des métaux spéciaux et pour le moulage (en raison de leur bonne régulation de la température de bains métalliques), les poids de coulée au four à induction varient de 0.5 à 60 tonnes.
- Le procédé de fusion sous vide est basé sur l'emploi d'une très faible pression de l'ordre de millibar. Dans ces conditions et après fusion au four à arc électrique, on peut procéder à la décarburation sous vide de l'acier liquide. Suivant l'importance des coulées, on peut atteindre 10 tonnes de produit liquide et procéder au dégazage en poche sur installation VOD (vacuum oxygen decarburizing). La caractéristique essentielle de ce procédé est l'insufflation d'oxygène sous vide. Pour les domaines d'emplois formulant de très haute exigence en degré de pureté, il existe d'autres procédés de fusion. On peut citer la fusion sous vide en four à arc, la refusions sous bombardement électronique, la fusion sous vide pousser en four à induction et la refusions sous laitier.

- Dans le four à arc électrique sous vide, il se produit une séparation par fusion de l'électrode consommable avec l'aide de l'arc électrique. Le métal fond lentement goutte à goutte et il est recueilli dans une lingotière en cuivre refroidi par eau produisant ainsi un lingot convenable reconstitué. Il en résulte un degré de pureté très élevé et des propriétés exceptionnelles dans le sens long et le sens travers des produits finis.
- La refusions sous bombardement électronique se déroule de la même façon à ceci près que la chaleur de fusion est produite par le rayonnement de faisceaux électroniques énergétiques.
- Les deux procédés fonctionnent sous vide très poussé. Par contre la refusions sous laitier électro conducteur procédée sous pression atmosphérique. Dans ce cas la chaleur de fusion est obtenue par résistance électrique (effet Joule) d'une couche de laitier qui se trouve située entre l'électrode de refusions et le bain fondu.
- Le dernier procédé a mentionné est celui des fours à induction à vide très poussé. Il s'agit en effet d'un four à induction placé à l'intérieur d'une grande enceinte sous vide qui permet même la fusion et la coulée en lingotières sous vide très poussé (habituellement meilleur que 7.10^{-6} bar) [2].

I.3.4 Mise en œuvre ultérieure

La transformation ultérieure des lingots, des brames et des billettes obtenues par coulée continue en produits finis (tôles, bandes, barres, fils et tubes) est réalisée en deux étapes : [2]

I.3.4.1 Par transformation à chaud

Les opérations de transformation à chaud concernent le laminage, le forgeage et le matriçage. De toutes ces opérations, la plus importante est de loin le laminage car elle concerne l'essentiel du tonnage produit.

Par rapport aux aciers au carbone, il faut tenir compte des points spécifiques suivants, dans la transformation à chaud des aciers inoxydables :

- ❖ leur conductivité thermique étant plus faible, il faudra observer un temps de chauffage sensiblement plus long pour obtenir une homogénéité des températures ;
- ❖ leurs caractéristiques mécaniques à chaud étant plus élevées, les efforts mécaniques nécessaires à leur transformation le seront également ;
- ❖ l'impossibilité d'affinage du grain par traitement thermique pour les nuances ferritiques et austénitiques impose un strict contrôle de la température pour éviter tout grossissement du grain [6].

Les produits coulés en continues doivent être débarrassés des plus gros défauts avant la première transformation à chaud surtout par meulage, mais aussi au moyen de chalumeaux à gaz ou par usinage avec enlèvement de coupeaux [2].

I.3.4.2 Par transformation à froid

Après une opération de recuit, de grenailage et de décapage dont le but est d'obtenir un alliage adouci et sans oxyde superficiel, le produit est prêt pour la transformation à froid à la température ambiante par laminage, tréfilage ou étirage [6].

I.4 Définition des aciers inoxydables

La dénomination « aciers inoxydables » concerne un ensemble d'alliage ferreux résistant à un grand nombre de milieux corrosifs. Dans des limites étendu de température l'élément absolument indispensables dans les aciers inoxydables est le chrome à teneur suffisante variable selon les causes, Mais toujours supérieure à 12 %. La présence du chrome permet la formation en surface d'un film de passivation conférant à l'alliage ses caractères « d'inoxidabilité ». L'emploi des aciers inoxydables doit être considéré sous deux aspects principaux :

- Des résistances à la corrosion dans le milieu de service ;
- Les propriétés mécaniques exigées par la mise en œuvre et les conditions d'utilisation.

Les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 donnent quelques exemples d'acier de chaque catégorie, la correspondance avec les anciennes normes et la désignation AISI, très utilisée en pratique [1].

| Désignation | Ancienne norme | Nuance AISI |
|---------------|----------------|-------------|
| X6 Cr 13 | Z6 C 13 | 403 |
| X6 Cr 17 | Z6 C 17 | 430 |
| X6 Cr Mo 17-1 | Z8 CD 17-01 | 430 F |

Tableau I-1 : Aciers inoxydables ferritiques [1].

| Désignation | Ancienne norme | Nuance AISI |
|----------------|----------------|-------------|
| X12 Cr 13 | Z12 C 13 | 410 |
| X17 Cr Ni 16-2 | Z15 CN 16-2 | 431 |

Tableau I-2 : Aciers inoxydables martensitiques [1].

| Désignation | Ancienne norme | Nuance AISI |
|---------------------|----------------|-------------|
| X5 Cr Ni 18-10 | Z6 CN 18-09 | 304 |
| X5 Cr Ni Mo 17-12-2 | Z6 CND 17-11 | 316 |
| X6 Cr Ni Nb 18-10 | Z6 CNN 18-10 | 347 |

Tableau I-3 : Aciers inoxydables austénitiques [1].

| Désignation | Ancienne norme* |
|---------------------------------|-----------------|
| X2 Cr Ni N 23-4 | Z2 CN 23-4 |
| X3 Cr Ni Mo N 27-5-3 | Z3 CND 25-5-3 |
| X6 Cr Ni Mo Cu WN 25-7-4 | Z2 CNDUW 25-7-4 |
| * Correspondance approximative. | |

Tableau I-4 : Aciers inoxydables austéno-ferritiques [1].

I.4.1 Composition et structure

L'élément d'alliage chrome constitue jusqu'à nos jours le métal d'addition le plus important pour les aciers inoxydables. Au-delà de 12%, il confère à l'acier une bonne résistance à la corrosion. De plus il existe un certain nombre d'autres éléments d'alliage ayant une certaine importance. Ils influencent plus au moins la structure de l'acier selon leurs natures et quantités. Cette structure affecte deux formes différentes le fer non allier est constituée à la température ambiante de 20 °C de fer cubique centrée ou « fer alpha » qui se transforme en fer cubique à faces centrées (fer gamma) au-dessus de 906°C. Les éléments d'alliages se répartissant en deux catégories : ceux qui favorisent le maintien du fer α et ceux qui stabilise le fer γ .

Les informations suivantes montrent brièvement le type d'influence que pouvant avoir quelques éléments d'alliage : [2]

- **Carbone** : il favorise le fer γ . C'est l'élément essentiel non métallique de tous les aciers. Il élargit fortement le domaine austénitique [24]. Son effet aux basses teneurs est d'environ 30 fois celui du nickel pour des raisons de corrosion chimiques la teneur en C est dans la plupart des cas maintenue très basse [2], il améliore les caractéristiques mécaniques (charge à la rupture, fluage, et dureté). Son dosage est limité car il favorise le pouvoir trempant de l'acier et augmente le risque de fissuration lors du soudage [24], il a également une action stabilisatrice sur l'austénite formée à haute température. Le carbone, en présence d'un élément carburigène comme le chrome, peut former des carbures.
- **Chrome** : c'est un élément stabilisateur de fer α . Il est la cause de la passivation de l'acier et constitue au-delà de 12%, l'élément d'alliage essentiel des aciers inoxydables. Cet élément augmente la résistance à la rupture des aciers faiblement alliés, élément trempant très actif dans les aciers C + Mn. Il forme des carbures qui participent à la résistance à l'abrasion et s'oppose au grossissement de grains lors de l'austénite [24].
- **Molybdène** : c'est un élément formateur de fer α ; il améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables en milieux réducteur en présence d'ions halogènes [2], il améliore en particulier la résistance à la corrosion par piqure. De plus il augmente la résistance mécanique à chaud, il confère une plus grande sensibilité à la décarburation et au phénomène d'oxydation pour des maintiens entre 1000 et 1100 °C [24].
- **Silicium** : c'est un élément également formateur de fer α ; il améliore la résistance à l'oxydation à chaud [2]. À teneurs élevées et dans certaines conditions, il augmente la résistance à la corrosion par exemple en milieux concentrés d'acide nitrique [24].
- **Vanadium** : formateur de fer α (ferrite), De plus il élève la résistance mécanique au choc [24], il intervient en faible quantité dans les aciers martensitiques au chrome par formation de carbures pour rendre les aciers insensibles à la surchauffe [2].
- **Titane** : c'est un formateur de ferrite α . Il se combine dans les aciers ferritiques et austénitiques avec le carbone pour former un carbure de titane et avec l'azote pour former un nitrure de titane dont l'existence rend l'acier insensible à la corrosion inter cristalline [24].

- **Niobium** : il s'agit d'un formateur de ferrite [24], il se combine également avec le carbone dans les aciers en Cr et au Cr Ni [2], et s'oppose à la corrosion inter granulaire [24].
- **Nickel** : c'est un élément stabilisateur de fer γ [2]. Il élargit en effet le domaine d'existence de l'austénite [24] en fonction de sa teneur jusqu'aux températures inférieures à 20°C. Il est avec le chrome un des plus importants éléments d'alliage des aciers inoxydables austénitiques [2]. Le Ni améliore la résistance à la corrosion et renforce en particulier la résistance à la corrosion sous tension, il a une influence favorable sur la trempabilité, la résistance aux chocs et la ténacité des calamines. Ainsi qu'une influence plutôt défavorable sur le traitement thermique par revenu il est utilisé pour les aciers à très basses températures (-196°C) [24].
- **Manganèse** : il stabilise le fer γ et n'a pas d'influence reconnue sur la résistance à la corrosion [24], il rend plus difficile la transformation de l'austénite en martensite α dans les aciers Cr-Ni et lors de sollicitation mécanique aux basses températures [2].
- **Azote** : stabilisateur d'austénite. Il agit comme le carbone, contribue également à stabiliser l'austénite [24]. La solubilité de l'azote augmente dans les aciers au Cr et au CrNi avec l'accroissement de la teneur en Cr. Dans les aciers austénitiques l'azote accroît la stabilité de l'austénite et les caractéristiques mécaniques sans compromettre les valeurs de la ténacité [2].
- **Cuivre** : il est additionné aux aciers austénitiques dans des cas particuliers pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid [24].
- **Soufre** : il améliore l'usinabilité par enlèvement de copeaux ; l'augmentation de la teneur en S conduit cependant à remettre en cause la résistance à la corrosion [24] ce qui est à considérer lors du choix des aciers dans certaines conditions de sollicitations [2].

Le choix des éléments d'alliage détermine l'état structural résultant. Par un judicieux traitement thermique, la structure doit recouvrer ses caractéristiques mécaniques optimales. C'est aussi l'état structural qui détermine, dans une certaine mesure, les propriétés mécaniques et physiques et la résistance à la corrosion dans les normes d'ateliers DIN 17 440, 17 441 et SEW 400 [2].

I.5 Classification des aciers inoxydables

I.5.1 Notions de base

Il y'a une influence entre la nature et la teneur des éléments présents dans l'acier, exprimées en termes de Cr et de Ni équivalents, différents types peuvent être obtenus [3]. Ces aciers contiennent du fer, majoritaire en quantité, ce qui justifie la qualité d'acier, en outre, ils contiennent tous du chrome. Le carbone et le nickel vont également influencer sur les qualités de ces aciers. Les autres additions qui peuvent se rencontrer sont, dans tous les cas, du manganèse et du silicium et accessoirement de l'azote, du molybdène et du cuivre ; ces additions ne joueront que fort peu sur les caractères de base [8], le choix des éléments d'addition détermine l'état structural résultant et aussi détermine dans une certaine mesure, les propriétés mécaniques et physiques ainsi que la résistance à la corrosion. Les aciers inoxydables se répartissent en :

- Aciers martensitiques.
- Aciers ferritiques.
- Aciers austénitiques.
- Aciers austéno-ferritiques [24].

Dans ces quatre grandes familles, des sous familles peuvent être distinguées en fonction du type d'emploi envisagé ou de particularités d'analyse [3].

I.5.1.1 Aciers ferretiques

Par suite des teneurs élevées en éléments stabilisateur de la ferrite comme le Cr, le Mo, le Si, le Ti et le Nb, le domaine austénitique dans les aciers inoxydables ferretiques est fortement rétréci. Comme le montre le diagramme d'équilibre Fe-Cr (Figure I-5), la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ ou $\gamma \rightarrow \alpha$ n'affecte qu'une faible partie du diagramme [2]. Sur la majeure partie ces aciers sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique et la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ ou $\gamma \rightarrow \alpha$ est impossible [24].

α : ferrite.
 γ : austénite.
 σ : phase σ .
 L : liquide.

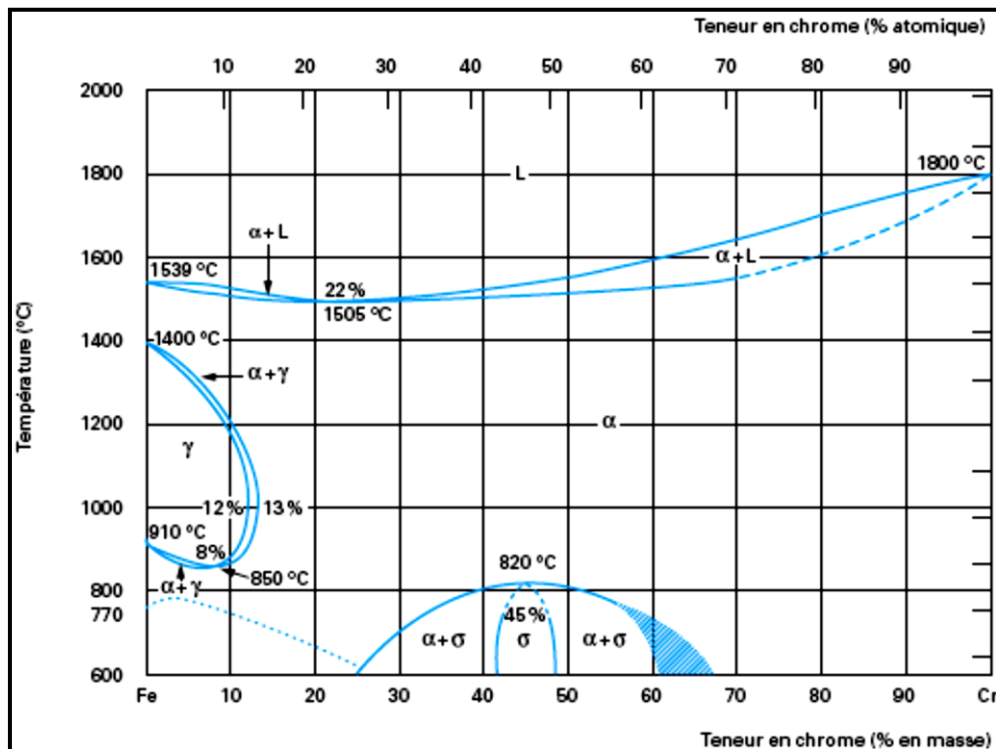


Figure I-5 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome, d'après Bain et Aborn [5].

La structure des aciers ferritiques est exempte de précipitation et consiste en un assemblage de grains polyédriques de dimensions moyennes. Les aciers ferretiques sont soigneusement traités thermiquement car la diffusion des éléments d'alliages et du C (et Cr) dans la ferrite à chaque température est 10^2 à 10^3 fois plus rapide que dans l'austénite et le processus d'activation thermique, comme la croissance de grosseur de grain, sont aussi significativement plus rapide que dans les phases ou matériaux austénitiques [2].

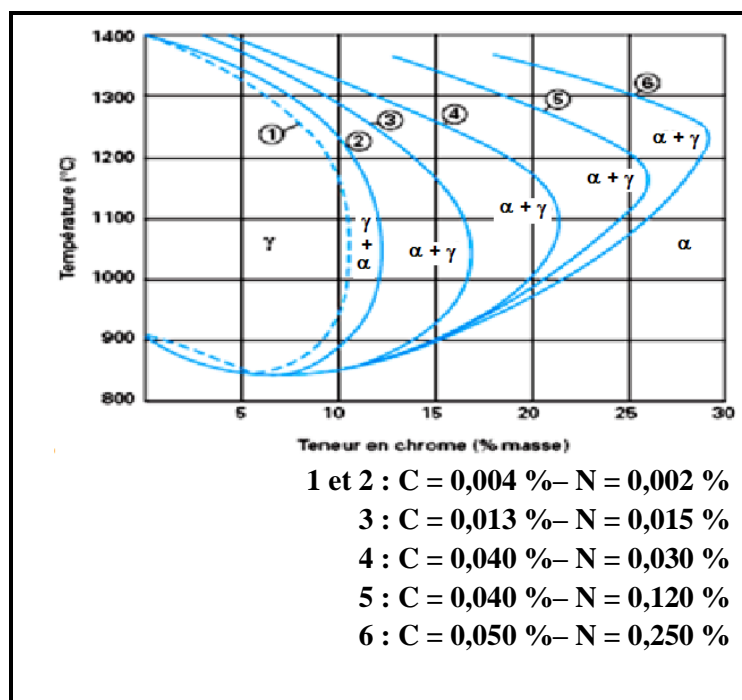
Aujourd'hui pratiquement la teneur en Cr dans les aciers ferretiques est comprise entre 13 et 30 % et le C inférieure à 0,10% [24]. Comme éléments d'alliage complémentaire, on préfère additionner ceux qui stabilisent la ferrite comme par exemple le molybdène pour améliorer la résistance à la corrosion. Le carbone et l'azote agissent sensiblement sur la résistance à la corrosion en raison de leur faible solubilité dans la matrice ferretique de ces aciers. Pour des résistances à la corrosion plus élevées les aciers inoxydables ferritiques sont élaborés avec des teneurs en C et N extrêmement basses, c'est le cas des superferrites (Z1 CNDNb 28.42 : Nr 1.4575) qui comportent une teneur C+N₂ de l'ordre de 0.015% et des éléments formateurs de carbures et de nitrures comme Nb-Zr-Ti. Les aciers ayant des teneurs en Cr nettement supérieures à 20% peuvent comporter du Ni sans perdre leur structure ferretique originelle. Pour les superferrites, on ajoute quelque fois jusqu'à 4% de Ni qui sert à élever les valeurs de résistance mécanique et améliore la ténacité.

Outre les aciers cités on utilise également aujourd'hui d'une façon importante des aciers qui possèdent moins de 12% de Cr. Les aciers de ce type ne possèdent pas cependant une résistance à la rouille satisfaisante [2].

I.5.1.2 Aciers martensitiques

Dans les aciers à haute teneur en Cr, des teneurs croissantes en éléments stabilisateurs de l'austénite comme le C et N₂, le Ni conduisent à un élargissement du domaine austénitique. On obtient ainsi des aciers capables de transformation structurale avec formation de produit de transformation comme la martensite. Avec le nickel, on obtient des aciers désignés sous le nom de martensites au nickel [2]. L'étendue du domaine γ va être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure ferritique) ; ce sont les éléments dits alphaséens. D'autres, à l'opposé, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique) ; ce sont les éléments dits gammagènes parmi lesquels le carbone et l'azote (Figure I-6) [5].

Figure I-6 : Influence de la somme des éléments carbone plus azote sur les domaines austénitique (γ) et ferritique (α) [5].



Comme la transformation n'est possible que pour une gamme de compositions données, on désigne ces matériaux sous le nom d'aciers ferrito-martensitiques. La transformation complète des aciers au Cr est déterminée par les hautes teneurs en C ou en Ni. Les aciers ayant 13% de Cr nécessitent plus de 0.15% de C et une austénitisation à au moins 950°C. Ceux ayant 17% de Cr exigent de même 0.3% de C et une température d'austénitisation d'au moins 1100°C.

Les propriétés d'emploi des aciers martensitiques au chrome, qui se différencient de tous les autres groupes d'aciers inoxydables par leur haute dureté et leurs valeurs de résistance mécanique élevées, dépendent fortement de l'état structural obtenu après traitement thermique et varient dans une large mesure. Suivant l'état de traitement thermique, il existe une structure constituée d'une martensite plus au moins revenue et de carbures précipités.

Outre le Cr et le C, les aciers martensitiques contiennent aussi principalement du molybdène pour améliorer la résistance à la corrosion, et du nickel pour améliorer la ténacité.

Dans les aciers martensitiques au Ni, qui se distinguent des aciers martensitiques proprement dits par une meilleure ténacité et de meilleures résistances à la corrosion, ces dernières peuvent être plus élevées par addition de Mo. La martensite au Ni est apte à un excellent durcissement par précipitation de phases intermétalliques dans le domaine de températures allant de 450 à 600°C. Avec le titane on obtient un effet durcissant maximal. Les éléments comme Al, Cu, Nb et Mo ont une influence moindre de ce point de vue [2].

Les teneurs en éléments d'addition se meuvent, dans les aciers martensitiques usuels, entre les limites suivantes : [24]

| | | | |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Cr : 12 à 18 % | C : 0.05 à 1.2% | Ni : jusqu'à 7% | Mo : jusqu'à 3% |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|

I.5.1.3 Aciers austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent 80 % du marché mondial. Ceci est dû au fait que leur structure cristallographique de type CFC, leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelle depuis les températures cryogéniques jusqu'à plusieurs centaines de °C, avec une excellente soudabilité opérationnelle et métallurgique [24].

En dehors du Cr, le Ni constitue le plus important des éléments d'alliage des aciers inoxydables austénitiques. Contrairement au chrome, le nickel élargit fortement le domaine austénitique, cet effet stabilisateur du Ni est plus intense encore dans les aciers au chrome que dans les alliages purs de fer, de telle sorte qu'il suffit 8% de Ni pour élargir jusqu'à la température ambiante de 20°C le domaine austénitique. De tels aciers sont exempts de transformation et par conséquent non durcissables par traitement thermique. La structure austénitique possède des propriétés paramagnétiques (amagnétisme) et peut par conséquent être différenciée immédiatement des structures ferretiques ou martensitiques au moyen d'aimant. La microstructure austénitique est caractérisée par le phénomène de maillage.

L'austénite est une modification à haute température d'alliage de fer dont le domaine d'existence dans les aciers inoxydables austénitiques s'élargit jusqu'à la température ambiante par le moyen d'additions spéciales ; la stabilité de la structure austénitique dans ces aciers peut être compromise par traitement à très basse température ou par déformation à froid.

Du point de vue corrosion chimique, la teneur en carbone des aciers austénitiques est maintenue à un bas niveau ou peut être neutralisée par l'addition des éléments ayant une forte affinité pour cet élément comme par exemple le Ti et le Nb qui forment avec lui des carbures. Le carbone est limité à environ 0.10% dans les aciers inoxydables austénitiques. Comme déjà dit, il agit comme un fort stabilisateur de la phase austénitique. La solubilité de cet élément dans un acier de type 18% Cr et 8% Ni, dépend de la température. Par chauffage aux environs de 1050°C, on peut dissoudre 0.08% de carbone dans l'austénite. Un refroidissement rapide de l'acier dans l'eau maintient le carbone en solution alors qu'aux températures moyennes, quelque peu supérieures à 500°C, le carbone dessous correspondant à la faible solubilité à l'état d'équilibre précipite sous formes de carbure de type $M_{23}C_6$ riches en chrome. Ces carbures apparaissent dans les joints des grains de l'austénite. A cet état peut se produire la corrosion intergranulaire aussi connue sous le nom de décohésion granulaire.

Les temps de sensibilisation au bout des quels se produit la décohésion granulaire en cas de sollicitation par corrosion, sont pour une teneur en carbone de 0.10% de l'ordre de quelques secondes [2].

Ces aciers contiennent à la base du fer et du carbone des additions de chrome et de nickel dont les quantités sont déterminées pour obtenir un acier totalement austénitique [24]. Dans les aciers inoxydables austénitiques actuels, les limites des teneurs de chacun des éléments d'addition, inscrivent comme suit :

| | | | | |
|-----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|
| Cr : 16 à 35 % | C : ≤ à 0.12% | Ni : 7 à 26 % | Mo : ≤ 6 % | N : ≤ 0.5% |
|-----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|

En outre ces aciers peuvent comporter des additions de Nb, de Ti, de Mn, de Cu et de S [2].

Ces aciers se classent en 04 groupes :

- Aciers austénitiques en dessous de 400 à 500 °C (hors fluage).
- Aciers austénitiques résistant mécaniquement aux températures élevées, jusqu'à 650 à 700 °C, selon les nuances.
- Aciers austénitiques réfractaires.
- Aciers austénitiques résistant à des attaques corrosives sévères [24].

I.5.1.4 Aciers austéno-ferritiques:

Les propriétés des aciers austéno-ferritiques sont dues, pour la plupart, à la structure biphasée de l'alliage. Ils combinent favorablement les propriétés mécaniques et de corrosion des aciers austénitiques et ferritiques [24].

Les aciers contenant de 22 à 27 % de Cr et environ 4 à 8 % de Ni, se situent aux moyennes températures dans un domaine de phases hétérogène dans lequel coexistent l'austénite et la

ferrite. Les limites de ce domaine de phases évoluent au-dessus d'une zone de températures pour une concentration presque constante de telle sorte que par traitement de recuit en dessous de 1000 °C, le rapport des phases ferritique et austénitique ne varie pas au fort peu. De même on observe après un traitement thermique et dans un matériau soumis à déformation un rétrécissement des divers domaines structuraux et ceci dans la direction principale de déformation [2], ces aciers contiennent à la base du fer et du carbone, des additions de chrome et de nickel dont les quantités sont déterminées pour obtenir un taux de ferrite situé aux environs de 50% [24].

Outre le chrome et le nickel, les aciers austéno-ferritiques peuvent comporter suivant prescription des additions de Mo, de Cu et de l'azote [2].

I.6 Diagrammes d'équilibres

Les aciers sont essentiellement des alliages Fe-Cr ou Fe-Cr-Ni à teneur en carbone variant de 0.02 à 1 % selon les nuances. Bien qu'un certains nombres d'autres éléments tels que Mo, Cu, Si, Ti, Nb,...etc. Soient ajoutés pour améliorer la tenue à la corrosion ou les propriétés mécaniques, l'essentiel des propriétés des aciers inoxydables est lié à la connaissance des diagrammes de phase et des diagrammes TRC des alliages ternaires Fe-C-Cr ou quaternaire Fe-C-Cr-Ni [1].

I.6.1 Binaires Fe-Cr

La considération du diagramme Fe-Cr et de l'influence du ou des éléments d'addition éventuellement présent sur le tracé de ce diagramme étant indispensable pour bien comprendre la dénomination des différentes classes d'aciers inoxydables, nous en rappellerons rapidement les aspects essentiels [3].

Le chrome (CC) est un élément alphasène : il favorise l'extension du domaine ferritique comme le montre l'existence de « la boucle- γ » sur le diagramme Fe-Cr. En contournant cette boucle. On peut passer continument de la ferrite α à la ferrite δ .

On peut délimiter deux régions de teneur en chrome :

% Cr < 13 : Ces alliages ont la possibilité d'être austénitisés totalement ou, partiellement peuvent donc subir la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ par refroidissement lent ou rapide.

% Cr > 13 : Ces alliages, toujours « ferritiques » ne peuvent pas subir de durcissement par trempe martensitique. Pour des teneurs suffisantes en Cr, il y a possibilité d'apparition d'une phase intermédiaire, phase sigma (σ) qui pour des refroidissements lents précipite dans la matrice ferritique ou aux joints de grains, entraînant une fragilisation importante de l'alliage [1].

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (Figure I-5) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » ; cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine α [5].

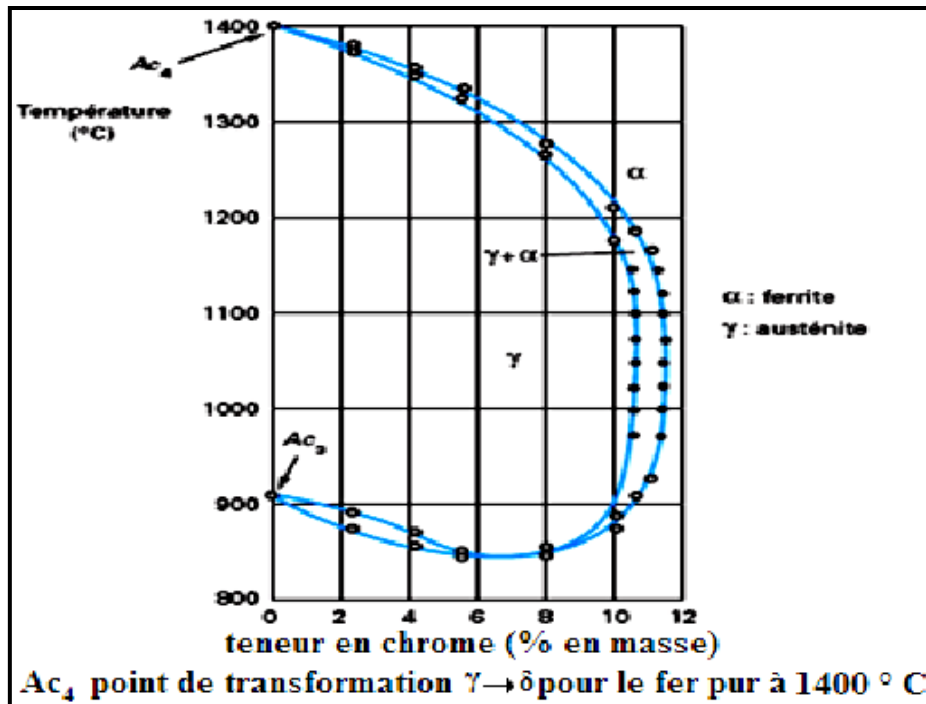


Figure I-7 : Détail de la boucle γ du diagramme fer-chrome pour des alliages contenant environ 0,004 % de carbone et 0,002 % d'azote [5].

Le détail de la boucle γ (Figure I-7), montre que pour des teneurs en chrome inférieures à 10,5 %, l'alliage Fe-Cr subit au chauffage une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ et inversement au refroidissement. Pour des teneurs en chrome supérieures à 11,5 %, seul le domaine α existe. L'alliage métallique ne subit aucun changement de phase et reste donc ferritique (phase α). Entre une teneur en chrome comprise entre 10,5 et 11,5 %, les deux phases α et γ coexistent sous la forme d'une structure mixte ou biphasée $\alpha + \gamma$.

L'étendue du domaine γ va être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure ferritique) ; ce sont les éléments dits alphasènes. D'autres, à l'opposé, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique) ; ce sont les éléments dits gammagènes parmi lesquels le carbone et l'azote (Figure I-6).

Suivant l'équilibre entre ces différents éléments, les alliages Fer-Chrome-Carbone peuvent avoir les structures suivantes :

- **martensitique**, après trempe (c'est-à-dire chauffage et maintien au-dessus de 950 °C suivi d'un refroidissement rapide) d'un alliage se situant à l'intérieur de la boucle γ . L'alliage à 13% de chrome et 0,3 % de carbone (X30Cr13/1.4028) est représentatif de cette famille ;
- **semi-ferritique**, après chauffage puis refroidissement d'un alliage se situant dans la zone biphasée ($\alpha + \gamma$). L'alliage à 17 % de chrome et 0,06 % de carbone (X6 Cr17/1.4016) est le plus représentatif de cette famille ;

— **ferritique**, après traitement thermique d'un alliage se situant à droite de la boucle γ . Il peut s'agir soit d'un alliage à teneurs élevées en chrome et en molybdène du type X2 CrMoTi 29-4 / 1.4592 (29 % Cr, 4 % Mo, 0,02 % C) ou le plus souvent un alliage à 17 % de chrome du type X3CrTi17/1.4510 (17 % Cr, 0,03 % C) stabilisé par une addition de titane. Pour obtenir cette structure ferritique il est indispensable non seulement d'avoir une teneur en carbone faible mais également de prévenir le risque de précipitation des carbures de chrome en utilisant un élément stabilisant (titane, niobium, vanadium, zirconium) qui a une plus grande affinité pour le carbone que le chrome.

Pour être complet, il faut noter que les alliages fer-chrome peuvent former une phase intermétallique dite phase σ qui se développe en dessous de 820 °C (Figure I-5). Les alliages à très haute teneur en chrome ($\text{Cr} > 30\%$) sont particulièrement sensibles à ce phénomène.

Cependant, son domaine d'existence peut également être rencontré dans des nuances à 17 % de chrome ayant subi un long maintien en température dans l'intervalle de 550 à 850 °C. Cette situation est rare et elle ne peut se présenter que, soit lors du refroidissement de pièces moulées présentant une très grande inertie thermique, soit lors du soudage multipasse à l'arc d'assemblages de forte section [5].

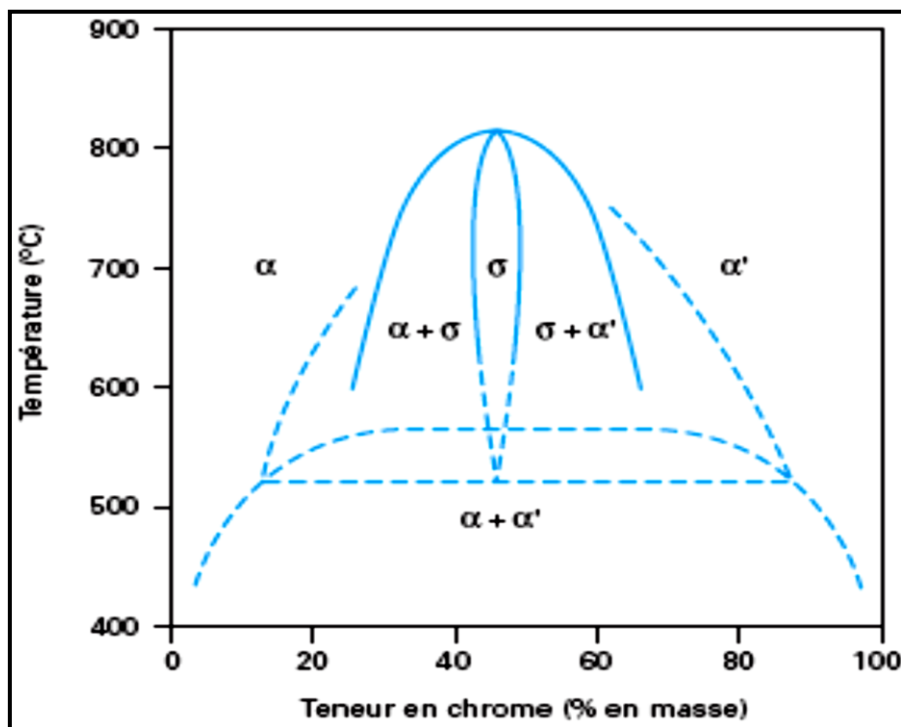


Figure I-8 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C [5].

Une dernière transformation peut se produire entre 400 et 550 °C (Figure I-8). Il s'agit d'une démixtion de la phase α en deux phases ferritiques dont l'une à teneur plus élevée en chrome est connue sous le terme de phase α' . Elle se présente sous la forme de très fins précipités

dans la matrice α . Ce mécanisme est analogue à un phénomène de durcissement structural mais il peut entraîner une fragilisation de l'alliage [5].

I.6.2 Binaires Fe-Ni

Le nickel (CFC) est un élément gammagène, il favorise l'extension du domaine austénitique, conduit à un domaine δ limité et fermé (existence d'une transformation péritectique à 1512°C) [1].

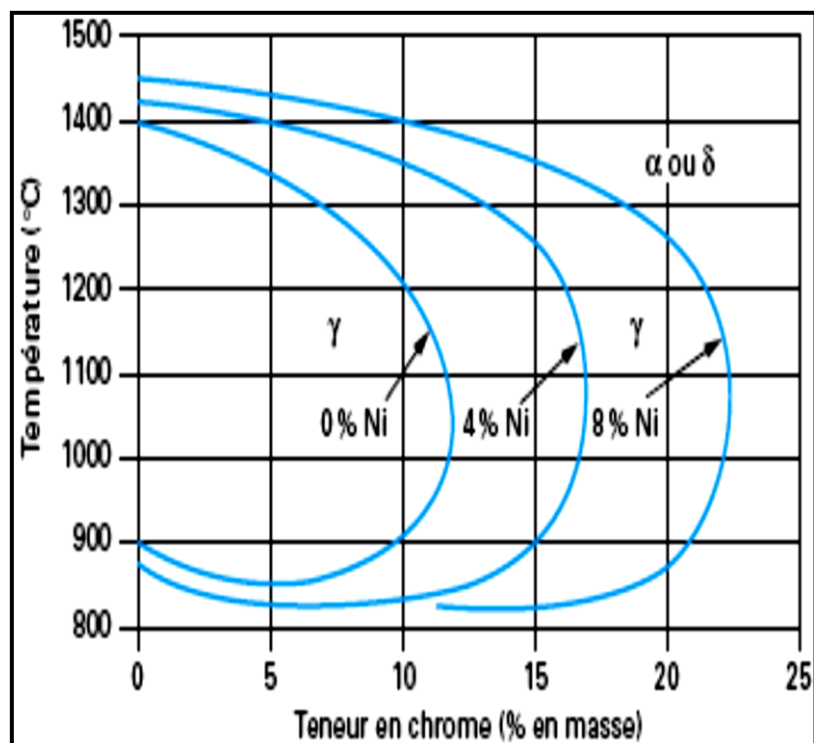
I.6.3 Ternaires Fe-Ni-Cr

La constitution d'équilibre des alliages Fe-Ni-Cr dépend des teneurs relatives en Ni (gammagène) et en Cr (alphagène). Montre l'influence du nickel sur la boucle γ du diagramme Fe-Cr : l'addition du nickel élargit, en teneurs et températures, le domaine austénitique. En outre, des coupes isothermes ternaires (refroidissement lents) montrent que la phase σ apparaît pour des teneurs en Cr inférieures à celle du binaire Fe-Cr : Ni favorise l'apparition de σ [1].

Le nickel, élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique. La Figure I-9 qui est une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni montre le déplacement de la boucle γ vers les teneurs élevées en chrome lorsqu'on augmente la teneur en nickel.

L'effet gammagène du nickel est cependant beaucoup plus faible que celui du carbone. Si, par convention, l'effet gammagène du nickel est affecté d'un coefficient égal à l'unité, celui du carbone est généralement affecté d'un coefficient égal à 30 [5].

Figure I-9 : Coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni pour des teneurs croissantes en nickel qui montre l'influence du nickel sur l'extension de la boucle γ [5].



C'est sur ces bases que plusieurs diagrammes ont été proposés pour déterminer la structure de ces alliages métalliques. Pryce et Andrews ont établi un diagramme permettant de déterminer la structure des alliages Fe-Cr-Ni à 1150 °C (Figure I-10), la température de 1150 °C correspondant sensiblement à celle de leur transformation à chaud [5].

Figure I-10 :
Diagramme de Pryce
et Andrews donnant
la structure des aciers
inoxydables [5].

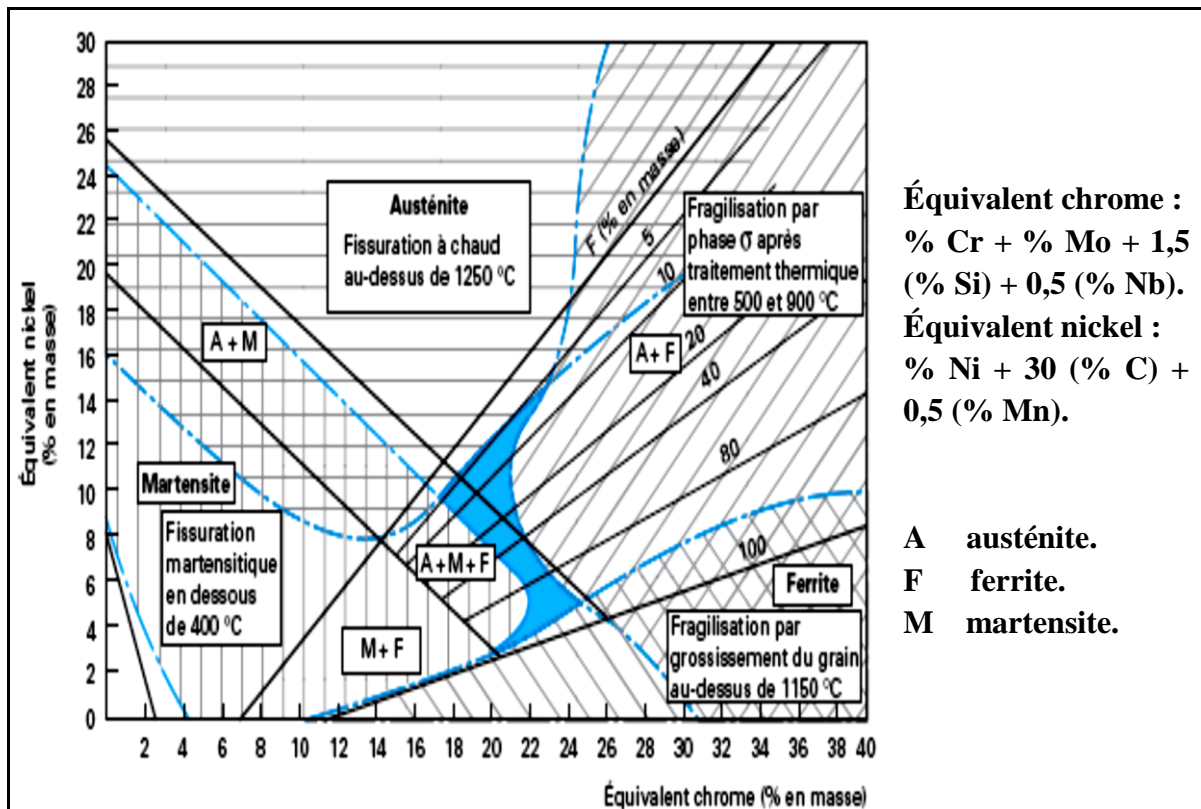
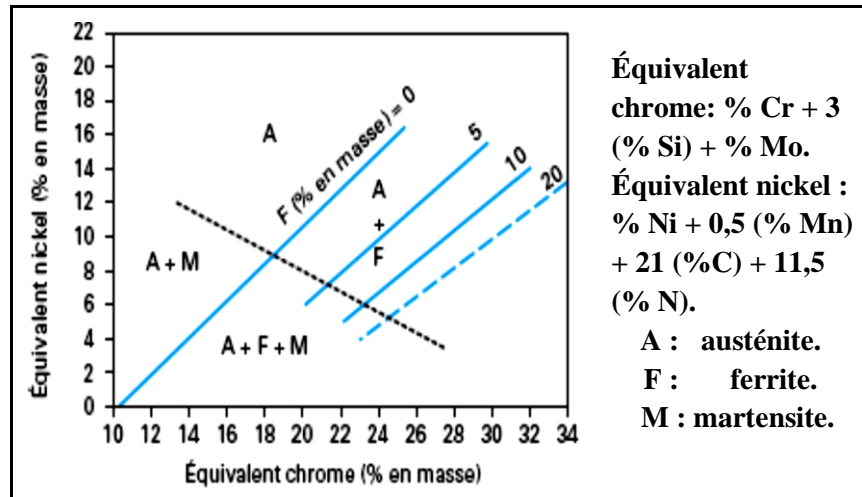
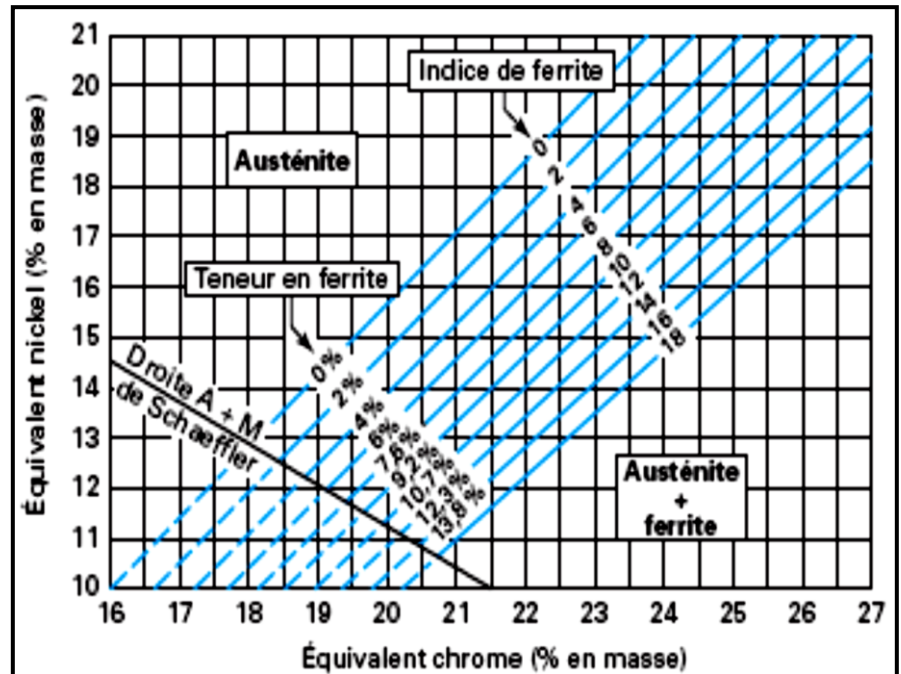


Figure I-11 : Diagramme de constitution des aciers inoxydables à l'état brut de soudage, d'après Schaeffler [5].

Le plus connu de ces diagrammes est le diagramme de Schaeffler (Figure I-11). Il permet de prévoir, à la température ambiante, la structure des joints soudés à l'état brut de soudage c'est-à-dire directement après solidification rapide. Ce diagramme a fait l'objet de plusieurs améliorations [5].

Figure I-12 :
Diagramme de constitution des aciers inoxydables à l'état brut de soudage, d'après Delong [5].



$$\text{Équivalent chrome} : \% \text{ Cr} + \% \text{ Mo} + 1,5 (\% \text{ Si}) + 0,5 (\% \text{ Nb})$$

$$\text{Équivalent nickel} : \% \text{ Ni} + 30 (\% \text{ C}) + 30 (\% \text{ N}) + 0,5 (\% \text{ Mn})$$

Parmi les plus marquantes, il faut signaler celle de DeLong (Figure I-12), qui prend en compte l'azote auquel, il affecte une valeur moyenne suivant le procédé de soudage utilisé. L'une des différences essentielles entre les diagrammes de DeLong et celui de Schaeffler réside dans la prise en compte de l'azote, puissant élément gammagène. Le diagramme de DeLong qui ne couvre qu'une partie des deux diagrammes précédents permet de calculer un indice de ferrite présentant une assez bonne corrélation avec la teneur en ferrite δ mesurée, à la température ambiante, à l'aide d'un capteur magnétique. Il permet ainsi de prévoir le risque de fissuration à chaud d'une structure obtenue par soudage [5].

I.6.4 Aciers inoxydables à n constituants

Pour les aciers inoxydables, plus complexes que les binaires ou ternaires précédents, la constitution dépendra également des teneurs respectives en élément α et γ -gènes.

Un certain nombre de solutions approximatives ont été apportées aux problèmes basées sur les notions de Ni et de Cr équivalents.

Le diagramme de Schaeffler (Figure I-11) est valable pour les alliages bruts de solidification, cas des joints soudés. Le diagramme établi par Pryce et Andrews concerne l'état laminé, ce diagramme est donné dans (Figure I-10) [1].

I.7 Caractéristiques mécaniques des aciers inoxydables

Les propriétés physiques particulières des aciers inoxydables sont considérées comme des critères d'emploi. Ainsi en raison de leurs propriétés magnétiques, ces aciers sont utilisés comme matériaux faiblement amagnétiques, voire même amagnétiques. Plus loin seront indiquées brièvement et systématiquement les différences entre chaque groupe d'aciers.

Le module d'élasticité des aciers austénitiques se situe à environ 10 % plus bas que celui des aciers inoxydables ferritiques et que celui des aciers de construction usuel.

Le coefficient de dilatation thermique des aciers austénitiques se situe à une valeur supérieure d'un tiers à celui des aciers ferritiques.

La conductivité thermique de ces mêmes aciers est habituellement plus faible que celle des aciers ferritiques.

La résistance spécifique électrique qui pour un fer pur est d'environ $0.1 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ est fortement accrue par les éléments d'alliages alors qu'on n'observe pas d'influence sur la structure du réseau cristallin.

L'emploi d'aciers toujours plus alliés fait que même pour les aciers de mêmes structures cristallines, on observe des différences significatives dans les propriétés physiques. En cas de besoin en devrait donc solliciter des informations du fabricant [2].

| Types d'aciers inoxydables | Masse Volumique (kg/dm³) | Module d'Young (N/mm²) | Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 °C (en 10^{-6}K^{-1}) | Capacité thermique massique (J.kg⁻¹. K⁻¹) | Résistivité électrique à 20 °C (mW.m) |
|-----------------------------------|--|--|--|--|--|
| Ferritiques | 7.7 | 220 000 | 10 | 460 | 0.6 |
| Martensitiques | 7.7 | 215 000 | 10.5 | 460 | 0.55 |
| Austénitiques | 7.9 | 200 000 | 16.0 | 500 | 0.73 |
| Austéno-ferritiques | 7.8 | 200 000 | 13.0 | 500 | 0.8 |

Tableau I-5 : Principaux propriétés physiques des aciers inoxydables [7].

I.7.1 Conductivité thermique des aciers inoxydables

Il s'avère que les aciers inoxydables présentent des conductivités thermiques beaucoup plus faibles que les aciers peu alliés (1,5 à 3 fois plus faibles). Les austénitiques sont de loin les plus défavorisés (Figure I-13), même si une augmentation de la température diminue leur handicap. Les martensitiques sont les moins pénalisés, mais leur conductivité reste tout de même environ 1,5 fois plus faible que les aciers peu alliés.

Cette mauvaise conductivité a alors pour conséquences :

- ❖ des températures à l'interface outil / copeau élevées et des efforts de coupe importants ;
- ❖ une tendance à des conditions de déformation de type adiabatique aux vitesses de coupe élevées, d'où une instabilité plastique ;
- ❖ une usure des outils par fatigue thermique et par diffusion plus importante [19].

Nous pouvons signaler deux particularités des aciers inoxydables créant des risques spécifiques à la conductivité thermique:

- ❖ la faible conductivité thermique des aciers inoxydables austénitiques, aggrave, à pilotage de four donné, les gradients thermiques dans le produit ;
- ❖ la faible résistance au fluage des aciers ferritiques et austéno-ferritiques, implique des choix de supports particulièrement soignés [15].

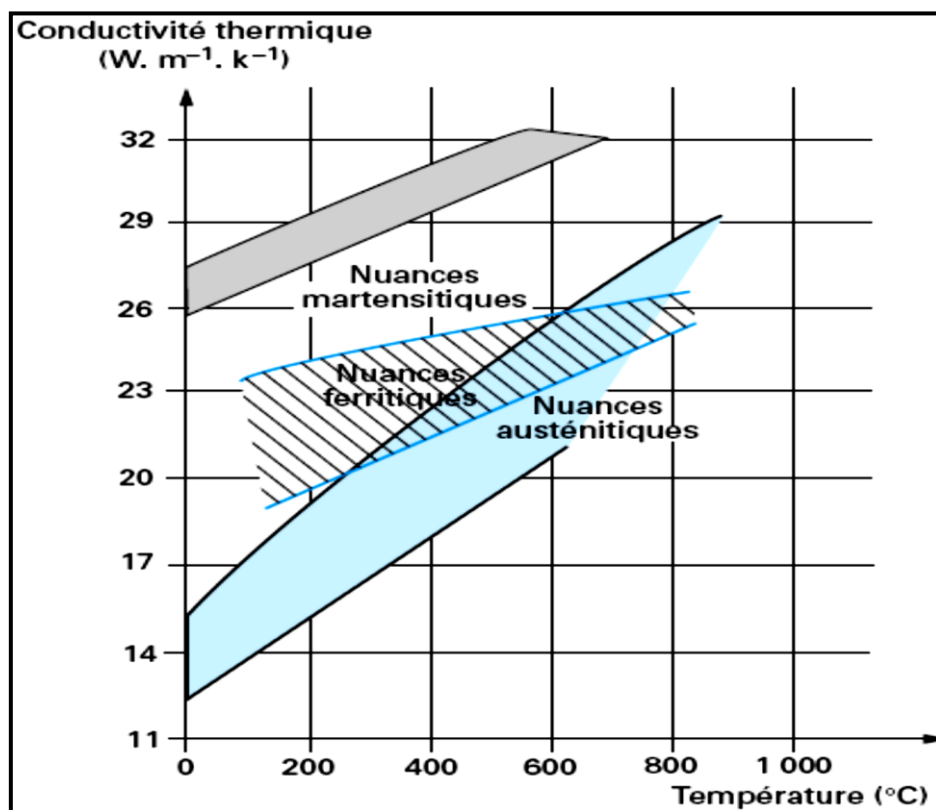


Figure I-13 : Conductivité thermique des aciers inoxydables [19].

I.8 Quelques problèmes des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables contenant toujours une teneur élevée en chrome, le précipité le plus fréquent est le carbure de chrome Cr_{23}C_6 . Le bore peut s'y substituer au carbone, le fer et d'autres éléments au chrome. La cinétique de précipitation est régie par la diffusion du chrome. Dans les aciers austénitiques, la précipitation est active entre 600 et 900 °C. Elle est plus rapide aux joints de grains qu'aux joints de macles et aux dislocations. La morphologie des précipités est différente dans ces trois cas. Ils sont semi-cohérents (le rapport des paramètres des mailles cubiques est très voisin de 3) avec une dislocation d'accommodation tous les 20nm. La précipitation de carbure de chrome aux joints de grains est à l'origine d'une corrosion localisée, du fait de l'appauvrissement en chrome au voisinage des joints à la suite de cette précipitation.

Dans les aciers inoxydables austénitiques stabilisés au titane ou au niobium (pour éviter la précipitation inter granulaire du carbure de chrome), le revenu vers 700 °C provoque la précipitation de carbure MC (M = Ti ou Nb), en orientation cube/cube avec la matrice γ . Les dislocations parfaites ou dissociées sont suivant la température des sites préférentiels de germination.

Signalons enfin la précipitation de composés intermétalliques qui peut se produire dans les conditions de service pour des maintiens de longue durée à des températures assez basses (chaudronnerie des centrales nucléaires notamment). Le plus célèbre de ces composés est la phase σ , bien connue source de fragilité ; signalons aussi suivant les compositions, des phases de Laves ou des phases de Hume-Rothery. Dans les aciers ferritiques et austéno-ferritiques, la démixtion spinodale de la solution Fe-Cr de structure CC est très lente, mais elle est à l'origine d'une fragilisation du métal [10].

I.9 Peut-on remplacer les aciers inoxydables austénitiques par des alliages moins coûteux ?

Les nuances courantes d'acier inoxydable ferritique permettent d'obtenir le même niveau de résistance à la corrosion que celui offert par les aciers austénitiques au chrome-nickel (AISI 304/304L) ou au chrome-nickel-molybdène (AISI 316/316L). Outre la nuance de référence bien connue X6Cr17 (AISI 430) de moindre résistance à la corrosion, on peut notamment envisager d'utiliser :

- un X3CrTi17 (AISI 430 Ti [bas C+Ti]) en remplacement d'un AISI 304 ou 304L ;
- un X2CrMoTi18-2 (AISI 444) à la place d'un AISI 316 ou 316L.

Avant d'envisager une telle substitution, il faut bien tenir compte des différences de propriétés entre les aciers austénitiques et ferritiques :

- d'une manière générale, la meilleure conductivité thermique, le plus faible coefficient de dilatation thermique, la meilleure résistance à la corrosion sous contrainte est éventuellement le magnétisme des aciers ferritiques sont généralement considérés comme des avantages ;
- par contre, leur moindre aptitude à se déformer plastiquement et leur grande sensibilité à l'effet d'entaille limitent leur utilisation à des pièces sollicitées en statique (cuves,

- tuyauterie, etc.). l'emploi des aciers ferritiques est déconseillé pour des applications mécaniques (pièces en mouvement) surtout si elles risquent d'être soumises à des chocs ;
- de même, la soudabilité des aciers ferritiques est plus limitée, tout particulièrement celle de l'AISI 430. Même si on peut emboutir un acier ferritique comme notamment l'AISI 430Ti, l'emboutissabilité d'un acier austénitique est nettement meilleur. Par contre un acier ferritique s'usine beaucoup plus facilement qu'un acier austénitique.

L'utilisation d'un acier ferritique à la place d'un acier austénitique ne se résume donc généralement pas à une simple substitution de matériau mais peut nécessiter une reconception de la pièce et une modification de la gamme de fabrication.

Du point de vue de la matière, avec toute la circonspection de rigueur dans ce domaine, il semblerait que l'on s'oriente à très court terme vers une certaine baisse de prix des aciers inox austénitiques, baisse qui pourrait se poursuivre à moyen terme avec des capacités de production à la fin de la décennie qui seraient bien supérieures à la demande [27].

Chapitre

II

II.1 Historique

L'utilisation des traitements thermiques pour améliorer la dureté et la résistance des alliages remonte à des temps reculés. Alors qu'à l'âge du cuivre c'est la composition des alliages qui détermine leurs qualités, à l'âge du fer, ce sont les traitements thermiques et les gammes de fabrication qui deviennent prédominants. C'est l'art et l'habileté des forgerons, entièrement fondés sur l'empirisme et dépourvus de tout moyen de contrôle précis, qui comptent le plus, si bien que les traitements thermiques sont restés très longtemps voilés de mystère, tenant plus de la magie que de la science.

La toute première industrie du fer a utilisé, à partir de 3 000 ans avant Jésus-Christ, du fer extrait des météorites : pourtant le lien étymologique entre le mot sidérurgie et le mot sidéral n'a pu être clairement établi. Ce sont les Chalybes, en Asie Mineure, qui développèrent la sidérurgie et obtinrent involontairement, vers 1000 ans avant Jésus-Christ, lors du réchauffage du métal dans du charbon de bois pour sa mise en forme, un acier suffisamment carburé pour pouvoir être durci par trempe. Mais ignorant l'origine de ce phénomène, et n'étant pas maîtres des facteurs qui le contrôlent, ils obtenaient des résultats inégaux pour la fabrication d'outils ou d'armes. Certaines épées se pliaient au combat, d'autres se brisaient brutalement. Certaines régions d'Europe centrale produisaient, vers 500 ans avant Jésus-Christ, des armes de qualité car elles disposaient de minerais chargés en manganèse fournissant des aciers de bonne trempabilité, même à faible teneur en carbone.

Mais ce n'est qu'à l'époque romaine, vers 50 ans avant Jésus-Christ, qu'a été découverte l'influence bénéfique du revenu pour diminuer la fragilité de l'acier, et du recuit pour augmenter sa malléabilité et faciliter le travail du métal.

Les techniques de fabrication se sont perfectionnées au V^e siècle, à partir de l'époque mérovingienne où se sont développées les épées damassées par soudure. Les traitements thermiques deviennent plus reproductibles et l'on voit apparaître la cémentation, la carbonituration et même la nitruration des tranchants rapportés par soudure, cimentés, trempés et nitrurés. Avec une structure martensitique, la dureté peut atteindre 610 Vickers. Les techniques métallurgiques n'évoluent alors plus guère jusqu'au XVIII^e siècle et restent surtout fondées sur l'expérience et le sens de l'observation : elles restent toujours très mystérieuses. Les forgerons ne réussissent alors leurs fabrications que grâce à des tours de main acquis par la pratique et qui les font comparer alors tantôt à des dieux, tantôt à des démons, et à cette époque les épées des héros portent toutes un nom.

C'est au début du XVIII^e siècle que Réaumur entreprit d'importantes recherches sur les traitements thermiques des aciers et des fontes : trempe, revenu, cémentation, nitruration des aciers et recuit des fontes blanches permettant l'obtention de fonte malléable à cœur blanc. C'est lui qui inaugura l'utilisation du microscope pour l'étude de la constitution des métaux, et fonda ainsi la métallographie.

Cependant, il y a une centaine d'années, on ne maîtrisait pas encore convenablement les traitements thermiques des aciers, et l'on peut lire, dans un ouvrage de 1874 : « Chaque fois que cela sera possible, on fera bien de donner aux pièces en acier la dureté désirée, par la teneur en carbone plutôt que par la trempe qui est un moyen irrégulier, brutal, dont il est difficile de prévoir l'énergie ». Ce n'est qu'à la fin du XIX^e siècle que commença à se

développer, de façon approfondie et rationnelle, la connaissance des phénomènes métallurgiques à l'état solide, particulièrement en France avec les travaux d'Osmond, Le Chatelier, Charpy, Guillet, Portevin, Chevenard et Guinier. Mais, si les traitements thermiques ont été appliqués aux aciers depuis longtemps, ils ne se sont développés, pour les fontes, que plus tard (obtention de la fonte malléable à cœur noir au début du XXe siècle), et ce n'est que plus récemment encore que l'on a développé les traitements thermiques des autres alliages. Des progrès considérables sur les propriétés des alliages modernes ont été obtenus par la mise au point des traitements thermiques de durcissement par précipitation, de conception beaucoup plus originale, qui se sont développés à partir de l'étude des duralumins, alliages d'aluminium conçus en Allemagne, à Düren (d'où leur nom), et étudiés depuis 1910 seulement. Néanmoins, ces traitements thermiques de durcissement par précipitation n'ont été compris et maîtrisés que beaucoup plus récemment, à partir de 1935, grâce en particulier aux études entreprises par Guinier au moyen d'appareils scientifiques sophistiqués. Les traitements thermiques se sont ensuite développés pour les aciers inoxydables et les alliages réfractaires, les alliages de magnésium, les alliages de cuivre et, depuis une vingtaine d'années seulement, pour les aciers à haute résistance du type maraging et les superalliages à base du nickel ou du cobalt [14].

II.2 Généralités

Les innombrables applications des aciers sont dues en premier lieu au rôle joué par les éléments d'addition entrant aussi bien en solution solide interstitielle que substitutionnelle. C'est l'une des premières difficultés que rencontre les chercheurs métallurgistes pour définir l'importance que joue chacun des éléments d'addition qui peuvent avoir une influence synergique ou opposée suivant leurs teneurs respectives mais surtout en fonction des traitements thermiques postérieurs à l'élaboration[3].

Les traitements thermiques ont pour objet de soumettre l'acier à l'action de cycles thermiques appropriés afin de lui conférer des propriétés particulière adaptées à sa mise en œuvre ou à son utilisation.

Les principaux objectifs poursuivis peuvent être décrits comme suite :

- Produire de modification de la nature de constituants présents sans changement de la composition chimique globale moyenne. Ces constituants peuvent être en équilibre ou hors d'équilibre en fin d'opération. Les principaux traitements de ce type sont les traitements de durcissement par trempe, le traitement de durcissement par précipitation, le recuit du traitement par le froid ;
- produire des modifications microstructurales de la dimension, de la forme et de la répartition des constituants sans modifié leurs natures, les principaux traitements de ce types sont le recuit de globularisation, le traitement d'affinage structural, le recuit de grossissement du grain, le traitement de recristallisation, le traitement de normalisation ;
- provoquer la formation de microstructures favorables, par exemple à l'usinage ou à la mise en forme par déformation à froid. Les principaux traitements de ce type sont le traitement d'adoucissement, le parentage, le revenu classique ;

- éliminer ou réduire les contraintes internes propres ou modifié leur répartition, avec modification de la microstructure. Le revenu de détente ou de détentionnement est l'exemple le plus courant ;
- provoquer le rétablissement ou moins partiel de propriétés physiques ou mécaniques d'un acier écroui sans modifications apparentes de la structure par un traitement de restauration;
- atténuer les hétérogénéités de composition chimique par un recuit d'homogénéisation [1].

II.3 Traitements thermiques dans les conditions industrielles

Dans les situations industrielles, les contraintes pratiques de réalisation conduisent à des situations plus complexes que celles du laboratoire. En voici quelques exemples. Il n'est pas toujours possible d'assurer une trempe homogène d'une pièce massive (grosses pièces de forge ou tôles fortes). La trempe de tôles peut conduire à une modification importante de leur planéité : on doit alors les étirer plastiquement et le traitement thermique se fera sur une structure déformée. La procédure du traitement thermique industriel sur des pièces massives rend difficile une mise en température rapide : on doit donc considérer dans les paramètres du procédé la vitesse de montée en température du four et/ou de la pièce. Les cadences de production peuvent conduire à laisser le matériau en attente peut se traduire par une maturation, un vieillissement, l'apparition de phases métastables qui influenceront la réponse du matériau au traitement thermique ultérieur. Assurer la reproductibilité des propriétés issues d'un traitement thermique sur un alliage industriel suppose un contrôle serré de tous ces paramètres du procédé [10].

II.3.1 Modification de la structure et des propriétés des métaux provoquée par le traitement thermique

Le traitement thermique des métaux et des alliages est l'ensemble des opérations de chauffage, de maintien et de refroidissement ultérieur ayant pour but de modifier la structure et de conférer aux métaux et aux alliages les propriétés nécessaires : résistance, dureté, résistance à l'usure, aptitude à la coupe, ou des propriétés physiques et chimiques spéciales, ainsi que de modifier leur état de contrainte.

Un spécialiste russe de la métallurgie D.Tchernov joue un grand rôle dans le développement du traitement thermique grâce à ses travaux qui posent le principe de l'étude des transformations qui produisent dans le métal lors du passage de la température par les points critiques, et de l'influence de la structure sur les propriétés de résistance de l'acier [4].

II.3.2 Transformations dans l'acier lors du chauffage (formation de l'austénite)

Le chauffage de l'acier lors du traitement thermique est utilisé, dans la plupart des cas, pour obtenir une structure austénitique.

Comme on le sait, d'après le diagramme d'équilibre Fe-C, la structure de l'acier hypoeutectoïde avec une teneur en carbone au-dessous de 0.8 % est constituée, étant chauffée

jusqu'à la température Ac_1 , de grains de perlite et de ferrite. Au point Ac_1 s'effectue la recristallisation de la perlite, c'est-à-dire que la perlite se transforme en austénite à grains fins. Lors du chauffage consécutif de la température Ac_1 jusqu'à Ac_3 , la ferrite en excès se dissout dans l'austénite, et quand on atteint la température Ac_3 (correspond à la ligne GSE sur le diagramme d'équilibre Fe-C), les transformations se terminent. Au-dessus du point Ac_m , la structure de l'acier se compose seulement d'austénite.

La transformation s'effectue de la même manière lors du chauffage de l'acier hypereutectoïde, mais avec la seule différence qu'au-dessus de la température Ac_1 , c'est la cémentite en excès qui commence à se dissoudre dans l'austénite. Au-dessus du point Ac_1 la structure ne se compose que d'austénite.

D'après sa composition chimique l'austénite n'est pas homogène. Aux endroits où se trouvaient des lames de cémentite, l'austénite est plus riche en carbone et elle est plus pauvre aux endroits où se trouvaient les lames de ferrite. C'est pourquoi, lors du traitement thermique, pour égaliser la composition chimique des grains d'austénite, l'acier est chauffé un peu au-dessus du point critique supérieur Ac_3 , et on le maintient un certain temps à cette température [4].

II.3.3 Grosseur des grains de l'acier

La structure de l'acier chauffé au-dessus du point critique se compose de grains fins d'austénite. Lors de l'élévation consécutive de la température, les grains fins d'austénite commencent à s'assembler et plus la température de chauffage est élevée, plus la croissance des grains est intensive.

Dans l'acier, on distingue trois sortes de grains : initiaux, réels et naturels.

- **Le grain initial**, on suppose la dimension des grains au moment final du processus de transformation de la perlite en austénite.
- **Le grain réel** d'austénite est celui qui est obtenu dans des conditions concrètes données du chauffage. La grandeur de ce grain dépend du procédé de fusion de l'acier et de la nature du dernier chauffage à la trempe ou au recuit. La grandeur du grain réel peut être réglée par les régimes de traitement thermique.
- **Le grain naturel** (héréditaire) est caractérisé par l'aptitude à l'accroissement du grain d'austénite. Même dans les aciers à composition chimique identique, le grain d'austénite peu s'accroître à différentes vitesses. Ceci dépend du procédé de fusion de l'acier, de ses déformations à basse ou à haute température, de la température du chauffage pendant le traitement thermique.

On divise les aciers en métal à grains fins et à gros grains. Pour les aciers à grains fins, les microgranules se maintiennent à une température de 950 à 1000°C, tandis que pour les aciers à gros grains, les granules commencent déjà à s'accroître rapidement à une température un peu au-dessus de 800°C. La grosseur du grain est définie par comparaison entre la microstructure de l'acier agrandie de 100 fois et les dimensions normalisées des grains

classifiés par le GOST 5639-51 en huit numéros (classes). Du n°1 au 4 les grains sont considérés comme gros, et du n°5 au n°8 comme fins [4].

II.3.4 Transformations dans l'acier lors du refroidissement (décomposition de l'austénite)

L'austénite n'est stable qu'à une température supérieure à 723°C (Point A_{r1}). Lors du refroidissement de l'acier, préalablement chauffé jusqu'à l'état d'austénite, au-dessous du point A_{r1} l'austénite devient instable, sa transformation s'amorce.

Si l'on commence à refroidir lentement l'acier eutectoïde à 0.8 % de carbone, à la température correspondant à la ligne PSK, l'austénite se transforme en perlite, c'est-à-dire en mélange mécanique de ferrite et de cémentite. Ce processus est aussi conforme aux règles de la cristallisation.

L'étude du processus de transformation de l'austénite en perlite est menée expérimentalement non pas à un refroidissement continu, mais à une température constante, c'est-à-dire dans des conditions isothermes. Ceci se fait de manière suivante. Les échantillons de l'acier à étudier sont chauffés jusqu'à une température au-dessus du point A_{c3} , et après la temporisation nécessaire pour le réchauffement complet, ils sont rapidement transférés dans un bain dont la température est au-dessous du point A_{c1} . De cette manière, la transformation de l'austénite en perlite s'effectue quand l'échantillon d'acier se trouve dans ce bain [4].

II.4 Paramètres disponibles pour la réalisation des traitements thermiques

Les paramètres que l'on peut utiliser pour la réalisation des traitements thermiques sont ceux qui caractérisent l'existence des différentes phases d'un même alliage, les transformations entre elles et les mécanismes de ces transformations. Le rôle de la température et du temps s'impose largement parmi ces paramètres qui sont les suivants :

- composition chimique globale de l'alliage ;
- hétérogénéités chimiques locales à l'échelle de la structure micrographique (à l'échelle des grains ou des défauts cristallins) ;
- hétérogénéité chimique à l'échelle d'une pièce métallique (enrichissement ou appauvrissement superficiel en certains éléments, macroségrégation) ;
- structure micrographique de l'alliage (morphologie des phases, phases dispersées) ;
- texture de l'alliage ;
- atmosphère ou milieu de traitement pour éviter ou favoriser des modifications de composition superficielle (protection contre l'oxydation ou traitements superficiels) ;
- température de traitement ; elle est le plus souvent supérieure à la température ambiante, mais peut parfois être inférieure (destabilisation de l'austénite résiduelle dans les aciers) ;
- vitesses de chauffage jusqu'à la température de traitement et de refroidissement depuis cette température : elles dépendent beaucoup de la taille des pièces à traiter et plus précisément de la diffusivité thermique du matériau, elles ne peuvent donc pas toujours être librement choisies ;
- temps de séjour à la température de traitement ;

- profondeur chauffée (pour les traitements thermiques superficiels) ;
- cycles thermiques complexes faisant intervenir de multiples combinaisons température-temps (trempes isothermes, etc.) ;
- écrouissage, conduisant à une modification du taux de défauts cristallins ;
- contraintes résiduelles, internes ou superficielles ;
- contraintes ou déformations appliquées pendant le traitement ;
- champ magnétique appliqué pendant le traitement thermique de certains aimants ;
- champ électrique appliqué pour la nitruration ionique ou la cémentation sous vide.

Dans la recherche d'une amélioration des caractéristiques des alliages, obtenues par traitement thermique, le choix des paramètres joue évidemment un rôle capital et l'on s'aventure désormais dans des domaines autrefois interdits comme le traitement dans le domaine de brûlure pour les alliages d'aluminium, ou le laminage dans des domaines biphasés pour les aciers, par exemple[14].

II.5 Traitements thermiques des aciers

Rappelons tout d'abord que l'on distingue les aciers au carbone des teneurs en éléments d'alliages limitées. Des aciers peu alliés, des aciers alliés et enfin des fontes ($C > 2\%$). Plus précisément on peut classer les quelques 3000 nuances d'aciers en quatre grandes catégories:

- 1)** les aciers plats au carbone, spécialement les tôles à base carbone ($< 0.05\%$) ; ce sont des aciers ferritiques auxquels on demande une bonne emboutissabilité (automobile, bâtiment, emballage, etc.), et les valeurs typiques de la résistance sont : 200-300 MPa ;
- 2)** les aciers de construction pour le génie civil, les navires, les oléoducs, etc. Ce sont traditionnellement des aciers au carbone-manganèse de structure ferrite + perlite, et de résistance de l'ordre de 500 MPa. On exige de ces aciers une bonne soudabilité, alliée à de bonnes valeurs de la résistance, de la ductilité et de la ténacité ;
- 3)** les aciers spéciaux de limite d'élasticité supérieure à 750 MPa, pour applications mécaniques. Ce sont des aciers alliés au nickel, chrome et molybdène qui doivent subir des traitements thermiques de trempe et revenu qui exigent des qualités de trempabilité. On peut mettre dans cette catégorie les aciers à rails, les aciers de décolletage destinés à être usinés (qui contiennent du soufre), les aciers rapides pour outils de coupe ;
- 4)** les aciers inoxydables qui contiennent à la base des teneurs en chrome supérieures à 10% (jusqu'à 20%), et d'autres éléments comme le nickel (7 à 20%) ou le molybdène. On distingue suivant leurs compositions et leur microstructure des aciers ferritiques, austénitiques, martensitiques et austéno-ferritiques. Se rattachent à ce groupe les aciers réfractaires, également très alliés.

Les quantités exigées sont obtenues par le choix de la composition et par des traitements thermiques et thermomécaniques qui confèrent la microstructure voulue. A cet effet, la métallurgie dispose de procédés :

- De durcissement, grâce à la finesse des grains, aux éléments d'alliage en solution solide, à des constituants carburés (perlite, bainite, martensite) avec des densités de dislocations plus au moins élevées, à des précipités de carbures ou de nitrures ou des intermétalliques ;
- D'adoucissement (restauration, recristallisation) pour éviter des constituants durs (cause de fragilité) ou pour piéger les interstitiels (responsables d'un vieillissement).

Les propriétés mécaniques dépendent de la nature des phases en présence et de leurs distributions. La ferrite est relativement ductile alors que la cémentite est dure et fragile [10].

II.5.1 Influence des éléments d'alliage sur les transformations des aciers

La teneur en élément d'addition peut être suffisamment élevée pour supprimer la transformation allotropique du fer (alliages fer-chrome) à plus de 13% de chrome, fer-silicium à plus de 3% de silicium). Mais dans de nombreux aciers cette teneur est telle que la transformation de l'austénite peut se produire suivant différents modes. Les microstructures résultant de la décomposition de l'austénite alliée restent les mêmes : perlite, bainite, martensite ; mais les éléments d'additions modifient la cinétique des transformations ainsi que la composition et la morphologie des différentes phases. A condition que le traitement d'austénitisation soit fait à une température suffisamment élevée pour réaliser une bonne homogénéisation de la solution solide CFC, deux facteurs supplémentaires interviennent par rapport aux aciers non alliés :

- D'une part, la grande différence des vitesses de diffusion des atomes de carbone en solution interstitielle et des atomes d'addition en solution de substitution : à 400 °C, le carbone diffus dans le fer environ 10 fois plus vite que le nickel ;
- D'autre part, la répartition différente des éléments d'alliage dans la phase carbure et dans la phase ferritique.

D'une manière générale, les éléments d'alliage diminuent la vitesse des transformations. Les courbes TTT et TRC sont déplacées vers la droite, ce qui a pour effet de diminuer la vitesse critique de trempe ; la trempabilité des aciers alliés s'en trouve accrue. La trempabilité caractérise l'aptitude d'un acier à donner lieu aux transformations bainitique et / ou martensitique. Elle est d'autant plus grande que les transformations intermédiaires (précipitation de ferrite, transformation perlitique...) sont plus lentes. Un simple refroidissement à l'air à la température ordinaire peut être suffisant pour réaliser une trempe douce de certains aciers dits autotrepants. Si la teneur en éléments d'alliage est assez élevée, la transformation martensitique n'est pas complète après trempe : la fraction d'austénite résiduelle joue un rôle important sur l'aptitude au durcissement. La trempabilité se mesure par l'essai Jominy.

Certains éléments tels que Cu, Ni, Mn repoussent les courbes TTT vers la droite sans modifier leur forme de façon appréciable. D'autres éléments tels que Cr, W, Mo, V, Ti, Zr, Nb provoquent un déplacement vers la droite plus important pour la transformation perlitique que pour la transformation bainitique. En donne un exemple dans le cas d'un acier relativement peu allié. A ce décalage dans l'échelle des temps s'ajoute souvent un décalage dans l'échelle

des températures, ce qui a pour effet d'éloigner les deux domaines de transformation et de faire apparaître une zone d'austénite métastable. Dans le domaine bainitique, la température est insuffisante pour que les éléments en substitution puissent diffuser et former des carbures ; par contre, dans le domaine perlitique ou intervient une diffusion à grande distance, les carbures formés peuvent contenir des pourcentages élevées en éléments d'addition. Il s'agit :

- Soit de cémentite alliée précipitant sous forme de lamelles et créant une morphologie analogue à la perlite, mais beaucoup plus fine ;
- Soit, pour les éléments les plus carburigènes, de carbures spéciaux très fins et très disséminés [10].

II.6 Les types de traitements thermiques

Au cours de son histoire, un acier peut se trouver dans des états hors d'équilibre provoqués par des traitements thermiques ou mécaniques antérieurs [1].

Exemples

- Ségrégations au cours du processus de la solidification ;
- Ecrouissage par déformation à froid ;
- Contrainte de soudage, etc [1].

Le cycle thermique de traitement comprend :

- Un chauffage jusqu'à une température dite de traitement qui dépend du type de (correction) a réalisé, il est liée aux difficultés énergétiques des processus microphysiques intervenant ;
- Un maintien isotherme à la température de traitement ou des oscillations autour de cette température ;
- Un refroidissement à l'air calme ou au four selon une loi programmée. La vitesse de refroidissement doit être en général inférieure à la vitesse critique de recuit V_3 [1].

II.6.1 Recuit et traitements connexes

II.6.1.1 Objectifs et principes

Un certain nombre de traitements thermiques sont adaptés à l'élimination ou à la réduction des effets néfastes de tels états, en vue d'opérations ultérieures sur le métal ou de l'utilisation en service correcte de l'acier.

Parmi ceux-ci, les recuits forment un ensemble de traitements visant l'obtention d'états proches de l'équilibre stable [1].

II.6.1.2 Différents types de recuit

Le terme de recuit comporte l'idée de réaliser un état stable à froid (\leq température ambiante) ou de tendre vers cet état, s'il a été perturbé par des traitements thermiques ou thermomécaniques antérieurs.

L'état stable à froid est constitué par un mélange de ferrite et de carbures dont la répartition varie suivant l'histoire thermomécanique antérieure. En outre, du point de vue mécanique, l'état stable comporte l'absence de contraintes résiduelles.

Suivant l'état structural ou mécanique de l'acier et le but à atteindre, on peut distinguer plusieurs genres de recuit :

- **Le recuit complet**, généralement appelé simplement recuit, qui a pour but de provoquer la formation d'une structure de dureté minimale favorable à l'usinage ou à la déformation à froid ;
- **Le recuit de détente**, dont la finalité est de faire relâcher plus ou moins complètement les tensions résiduelles dues aux opérations thermiques ou mécaniques antérieures ;
- **Le recuit de globularisation** (ou sphéroïdisation), qui donne à l'acier une structure la plus homogène possible avec des carbures globulaires très favorable pour la déformation ou la frappe à froid ;
- **La normalisation**, dont le but est d'effacer des précipitations de carbures aux joints de grains, néfastes pour les propriétés d'emploi ;
- **Le recuit d'adoucissement**, qui atténue l'état des contraintes le plus complètement possible, sans changer la structure de trempe [11].

II.6.2 Traitement de durcissement par trempe

La possibilité de faire subir à un acier un durcissement par trempe est soumise à deux conditions indispensables : métallurgique et thermique [1].

II.6.2.1 Condition métallurgique

- Existence d'un domaine austénitique (γ) sur le diagramme d'équilibre, de manière à pouvoir austénitiser l'acier en le portant à une température convenable ;
- Existence de la transformation (γ en α) sur le diagramme d'équilibre. La ferrite (CC) est la phase stable à température ambiante.

Les aciers correspondants ont, à la température ambiante, à l'état recuit, une constitution ferrite + perlite ou carbures + perlite. C'est-à-dire plus généralement ferrite + carbures.

En contrepartie, les aciers constamment ferritiques ou constamment austénitiques ne peuvent pas subir de durcissement par trempe : les premiers par ce qu'ils ne sont pas austénitisables, les seconds parce que la phase CFC est stable à la température ambiante [1].

II.6.2.2 Condition thermique

Possibilité de refroidir l'acier à une vitesse suffisante à partir de l'état initial austénitique de manière à provoquer la formation des constituants hors d'équilibre recherchés. On appelle trempe l'opération qui consiste à refroidir un alliage plus rapidement qu'à l'air calme. L'expression « trempe à l'air » est incorrecte et le mot trempe n'est absolument pas synonyme de durcissement [1].

II.6.2.3 Conditions de refroidissement lors de la trempe

Dans la pratique, la trempe est généralement réalisée par immersion de la pièce dans un milieu qui extrait la chaleur contenue dans celle-ci, ce milieu peut être :

- Gazeux : air, gaz (N_2 , Ar, H_2 , He, etc.) ;
- Liquide : eau, huiles et bains de sels fondus (l'eau et les huiles peuvent contenir des additifs qui modifient leur pouvoir refroidissant) ;
- Mixte : brouillard (gaz + liquide atomisé), lit fluidisé (gaz + solide pulvérulent).

Le milieu de trempe peut être plus ou moins agité (brassage) ou projeté (refroidissement par aspersion).

Le refroidissement en chaque point d'un volume d'acier dépend :

- Des propriétés thermiques du métal ;
- De la géométrie de la pièce (forme, dimensions, etc.) ;
- De la position du point considéré dans la section de la pièce ;
- Des propriétés thermiques du milieu de trempe et de certaines de ses propriétés physiques (viscosité notamment) ;
- De la température du milieu de trempe ;
- Des conditions dans lesquelles se déroule l'échange thermique entre pièce et milieu de trempe (volume et agitation du milieu de trempe, état de surface de la pièce, etc.).

Cette énumération montre que le praticien dispose d'un petit nombre de moyens de refroidissement et qu'il va devoir tenir compte d'un très grand nombre de paramètres [12].

II.6.3 Revenu après durcissement par trempe

Après trempe anisotherme, une pièce est caractérisée par :

- Son état métallurgique, défini par la connaissance en chaque point des fractions massiques des constituants ;
- Son état mécanique, défini par la connaissance du champ des contraintes résiduelles.

Mis à part la martensite qui est le constituant privilégié. L'acier peut contenir de l'austénite résiduelle, de la ferrite, de la perlite, de la bainite inférieure ou supérieure et parfois des carbures non dissous [1].

II.6.3.1 Objectifs et principes du revenu

Après trempe, l'acier présente :

- Des caractéristiques de résistance R_e , R_m et HV élevées ;
- Des caractéristiques de déformabilité A %, Z %, et de ténacité KCV, K_{IC} relativement faibles.

Le but du traitement de revenu est de « corriger » ces états extrêmes par amélioration des caractéristiques de déformabilité et de ténacité, au détriment des caractéristiques de résistance.

Il corrige aussi l'état mécanique par relaxation des contraintes résiduelles.

Le revenu est un traitement thermique subcritique pratiqué après trempe en continu. Il comprend :

- Un réchauffage à la température de revenu $T_R < A_{c1}$;
- Un maintien de durée T_R ;
- Un refroidissement selon une loi programmée ou non.

Deux catégories de revenu y sont schématisées :

- Un revenu classique à haute température suivant immédiatement le traitement de trempe, pratiqué au-dessus de 500°C. Les modifications métallurgiques sont importantes ;
- Un revenu à basse température précédé ici d'un traitement cryogénique, pratiqué en dessous de 200°C. Les modifications métallurgiques sont peu importantes [1].

II.6.4 Coordination entre le choix d'un acier et celui des conditions de trempe et revenu

Le processus de choix d'un acier adopté à une réalisation mécanique donnée peut, schématiquement, être décomposé en trois étapes :

- la **première étape** consiste en un inventaire systématique de toutes les exigences requises en service d'une part, et de celles résultant des conditions de fabrication d'autre part ;
- la **deuxième étape** consiste, pour le mécanicien, à chiffrer toutes les exigences ainsi recensées de façon à les relier aux caractéristiques mécaniques et métallurgiques que doit posséder l'acier adéquat ;
- la **troisième étape** est la recherche et le choix proprement dits de la nuance d'acier qui peut présenter les caractéristiques souhaitées après avoir subi une trempe et un revenu.

Cette troisième étape met en cause le traitement thermique, elle doit donc prendre en compte :

- les paramètres dont dépend le durcissement de l'acier par trempe et revenu ;
- les paramètres qui rendent possible la réalisation industrielle de la trempe et du revenu [12].

II.7 Traitement thermiques des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables martensitiques à teneur en chrome supérieur à 12% présentent la transformation allotropique au chauffage et au refroidissement et peuvent donc faire l'objet d'un traitement de durcissement par trempe ou analogue.

Par contre, une grande famille extrêmement importante d'acier très alliés, les aciers inoxydables qui, à l'exception des aciers martensitiques présentent la particularité d'être soit monophasés plus ou moins totalement à toutes températures comme les aciers ferritiques ou austénitiques, soit biphasés comme les aciers austeno-ferritiques, n'a pratiquement pas été mentionnée jusqu'à maintenant, car les traitements thermiques mis en œuvre pour ces aciers leur sont particuliers. L'étude de ces traitements est donc nécessaire pour compléter le tour

d'horizon des principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques, et thermochimiques des aciers [3].

Les aciers inoxydables peuvent subir différents traitements thermiques.

- 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. Ces traitements de qualité sont pratiqués tard dans la gamme soit par le sidérurgiste, soit par l'utilisateur final de l'acier.

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 de phases riches en chrome (carbonitrides de chrome, ou phases intermétalliques riches en chrome) et donc toute diminution de la teneur en chrome dans les zones avoisinantes. En effet, c'est le chrome qui assure l'inoxidabilité des aciers inoxydables et une teneur en chrome supérieure à 10,5 % en tout point du métal est à cet égard indispensable.

D'autre part et même si la caractéristique première des aciers inoxydables est leur tenue à la corrosion, il convient de se rappeler qu'ils peuvent par traitement thermique approprié acquérir des caractéristiques mécaniques ou une dureté non négligeables, ce qui peut permettre des économies de matière, un allègement des structures, ou tout simplement l'aptitude à une utilisation donnée. En parallèle, il faut conserver une ductilité suffisante au métal compte-tenu de l'application. Pour certaines nuances, c'est une fragilisation que l'on cherche à éviter, ce qui interdit les maintiens dans certaines plages de température.

- 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.

Ces traitements thermiques ou thermomécaniques sont évidemment différents selon la structure métallurgique recherchée à la température ambiante : ferritique, martensitique, austénitique, ou mixte (ferrito-martensitique ou austéno-ferritique).

- Des traitements de détentionnement de contraintes dont les effets, tout au moins recherchés, sont plus mécaniques que métallurgiques.
- Des traitements appliqués après soudage pour restaurer les propriétés du métal, en particulier en zone affectée par la chaleur.

Lors de l'exécution de ces divers traitements thermiques, il est important de prendre un certain nombre de précautions.

- La nature du fluide caloporteur utilisé lors du traitement thermique ayant une incidence sur la composition chimique de surface de la pièce (perte ou apport d'éléments chimiques) et donc sur les propriétés de surface de l'acier inoxydable, en particulier sa brillance, sa dureté et sa résistance à la corrosion. Les atmosphères à utiliser lors des traitements thermiques varient en fonction des qualités souhaitées en surface de produit, et des défauts pouvant résulter l'atmosphère inadaptée.
- Certaines conditions de traitement thermique portant sur le couple temps température doivent être respectées afin d'éviter un grossissement de grain excessif, il s'agit ici de limiter le temps de traitement, tout en lui gardant une valeur suffisante pour atteindre son but, en général une dissolution de précipités [16].

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 [6] :

II.7.1 Aciers ferretiques

Nous avons vu qu'au-delà de 13% Cr, un alliage Fe-Cr est ferritique à toute température. Suivant leur tendance, gammagène ou alphagène, et leur teneur. Les éléments d'alliage ajoutés pourront soit rendre l'acier susceptible de se transformer plus ou moins complètement en austénite au chauffage, soit ne pas affecter son état ferritique.

Les aciers ferritiques couvrent une large gamme de teneurs en chrome allant de 12 à 30% environs ; leur teneur en carbone est très faible toujours $\leq 0.08\%$, elle peut être $\leq 0.03\%$ pour certains d'entre eux. En plus du chrome, ils peuvent contenir d'autres éléments alphagènes tels que le Mo, Ti ou le Niobium. Leur traitement thermique final est un traitement de recuit effectué entre 750 et 1000°C environ, à une température d'autant plus élevée que la teneur en chrome et en autres éléments alphagènes. Jusqu'à une teneur en chrome de 17%, la limite d'élasticité de ces aciers est comprise entre 200 et 300MPa ; elle est de l'ordre de 450MPa pour l'acier à 29% Cr, qui contient également des teneurs élevées en autres éléments alphagènes tels que le Mo et le Ti. Les nuances ferritiques ne peuvent être utilisées à chaud au-delà de 250 – 300°C, car des maintiens à plus haute température conduisent à une grande fragilité due à la démixtion de la ferrite et à l'apparition d'une phase α' . Ce phénomène est appelé fragilisation à 475°C, car il est le plus marqué à cette température. La durée de maintien à 475°C qui déclenche la fragilisation est d'autant plus faible que la teneur en chrome est plus élevée : elle est de plusieurs milliers d'heures pour 13% Cr et seulement de quelques dizaines de minutes pour une teneur en chrome de l'ordre de 25%. A des températures plus élevées, 900°C par exemple, des temps de maintien relativement courts donnent lieu à des précipitations de phases intermétalliques (sigma, chi) également très fragilisantes, dans les aciers à très hautes teneurs en éléments alphagènes [3].

Depuis le début de leur solidification jusqu'à la température ambiante, certains de ces aciers restent exclusivement ferretiques. Ces alliages ne sont pas thermiquement durcissables. Avec des aciers ferretiques on obtient une structure à grains fins lorsque les dernières passes de formage à chaud sont effectuées en dessous de la température de recristallisation dynamique. Après un traitement thermique final effectué aux fins de recristallisation, de solubilisation ou de stabilisation des précipitations, ces aciers possèdent de bonnes propriétés. La température de recuit est guidée par le type de précipitation. Pour les aciers ferretiques de 13 à 18 % de Cr, le recuit final s'effectue jusqu'à 800°C. Les caractéristiques mécaniques déterminées lors de l'essai de traction de ces aciers se situent alors comme suit :

- Limite d'élasticité : environ 300 N/mm² ;
- Limite de rupture : 450 à 650 N/mm² ;
- Allongement de rupture sur 5d : environ 25%.

La condition pour l'obtention de ces caractéristiques technologiques assorties de grands allongements et d'une suffisante résilience, est une structure à grains fins.

Cependant cette granulation fine ne peut être sûrement obtenue que sur les tôles et les bandes dont l'épaisseur est inférieure à 5 mm ou sur des barres et fils dont le diamètre est inférieur à 15 mm. Pour les plus fortes épaisseurs ou les plus grands diamètres survient une perte de ténacité.

Par chauffage à une température supérieure à 1000°C, la structure à grains fins disparaît très rapidement au profit d'une granulation grossière. Ce grossissement des grains s'accompagne d'une fragilisation par précipitation de carbures aux joints des grains. Après un traitement thermique effectué à haute température, les éprouvettes de traction et de pliage se rompent sans déformation. Il en est ainsi lors du soudage ou les zones affectées par la chaleur produite subissent un grossissement de grains entraînant par voie de conséquence une certaine fragilité du joint.

Les aciers ferreux hautement alliés par contre peuvent et doivent être recuits à haute température car d'une part on dissout les phases intermétalliques (σ et χ) précipitées dans ces aciers, et d'autre part la sensibilité de grossissement du grain devient inférieure à celle affectant les aciers ferreux de teneurs moins élevées en Cr.

Les caractéristiques mécaniques des aciers à haute teneur en chrome se situent comme suit :

- Limite d'élasticité : environ 450 N/mm² ;
- Limite de rupture à la traction : 550 à 700 N/mm² ;
- Allongement sur 5 d : environ 20%.

Les aciers ferreux en Cr et Cr-Mo, entre 400 et 500°C, sont l'objet de phénomènes de durcissement structural accompagné de fragilisation lorsque leurs teneurs en Cr, ou autre éléments stabilisateurs de ferrite (comme le Mo), s'accroissent.

La fragilité bien connue à 475°C repose sur une ségrégation fine monophasée et submicroscopique qui ne peut pas être mise en évidence par observation au microscope optique classique. Déjà après une durée de recuit de quelques heures, elle se manifeste par une chute de ténacité sans que les caractéristiques usuelles de traction ne soient affectées. Tous d'abord après de long recuit, la limite d'élasticité et la limite de rupture à la traction, s'élèvent et les allongements de traction se diminuent.

Le domaine des phases intermétalliques comme par exemple la phase σ en équilibre s'étale souvent loin dans la zone d'alliage des aciers au Cr. De cette façon et pour des vitesses de refroidissement usuel après laminage ou forgeage, on doit s'attendre à la précipitation de telles phases. Les précipitations de phases intermétalliques peuvent s'observer dans la structure comme celles des carbures et des nitrures à l'aide des méthodes classiques d'examen au microscope optique. Elles conduisent à une montée légère des valeurs de dureté et de résistance ainsi qu'à une forte chute des valeurs de ténacité. Pour un acier à haute teneur en chrome additionné de Mo, à basses teneurs en C et N₂.

Par accroissement de la teneur en Cr et dans une plus forte mesure de celle du Mo, la tendance à la fragilisation des aciers inoxydables ferreux s'accroît. En outre, on doit compter sur

une certaine fragilité des aciers ferritiques non stabilisés due à la formation de carbures et de nitrures.

Les aciers ferritiques montrent lors de l'essai de résilience, une transition marquée entre deux populations de valeurs de résilience, l'une située dans un domaine haut, l'autre dans un domaine bas, mais pour des températures placées au-dessus de la température ambiante (phénomène dit de bimodalité ou de bipolarisation). Au moyen de cet essai on peut comprendre que des variations dans la composition des aciers aient un effet très sensible sur les températures de transition. Pour compléter ici les informations à ce sujet, il faut encore mentionner que les variations de ces aciers, c'est-à-dire les précipitations de carbures, de nitrures ou la présence des phases intermétalliques influencent sur la résistance à la corrosion [2].

II.7.1.1 Choix de la température pour le recuit des aciers inoxydables ferritiques

Les traitements thermiques appliqués aux aciers inoxydables ferritiques peuvent génériquement être qualifiés de recuits soit qu'il s'agisse de recristalliser le métal, soit qu'il s'agisse de restaurer certaines de ses propriétés de ductilité ou de corrosion.

Dans le premier cas, le recuit aura lieu entre 750°C et A_{c1} puisque les températures les plus élevées sont interdites par la crainte de redissoudre les carbonitrures ou de former de l'austénite se transformant ensuite en martensite.

Dans le second cas, le recuit pourra avoir lieu entre 850 et 1000 °C, car les températures élevées accélèrent les phénomènes de restauration ou de recristallisation. La stabilité en température des carbures formés par l'élément stabilisant est supérieure à celle des carbures de chrome ; cette stabilité est d'autant plus prononcée si l'on passe du titane au niobium et enfin au zirconium. Il faut éviter de redissoudre les carbures de titane (à partir de 1000°C) ou les carbures de niobium (à partir de 1150°C) car ils reprécipitent rapidement et sous forme fine au refroidissement en provoquant un certain durcissement.

Dans tous les cas, le refroidissement devra être rapide pour passer rapidement à travers les zones fragilisantes, en particulier autour de 475°C.

Les durées de maintien en température seront fonction de l'épaisseur, inférieure à 3 mm s'agissant de nuances ferritiques. On peut conseiller d'utiliser, une à deux minutes par millimètre d'épaisseur, temps généralement nécessaire pour atteindre la température maximale [16].

II.7.2 Aciers martensitiques

Leur structure totalement martensitique confère à ces aciers une limite d'élasticité, une résistance, ainsi qu'une dureté élevée. Leur ductilité est par contre moindre que celle des aciers inoxydables ferritiques ou austénitiques et, afin de l'améliorer, les aciers inoxydables martensitiques subissent en général un traitement de revenu plus ou moins prononcé [16].

Ces aciers peuvent se transformer totalement en austénite au cours du chauffage car, malgré leur teneur élevée en chrome ($Cr \geq 12\%$), ils contiennent des teneurs suffisantes en élément gammagènes tels que le carbone et le nickel. Ils peuvent donc faire l'objet d'un traitement classique de durcissement par trempe suivi d'un revenu [3].

Les Aciers martensitiques ayant de teneur en carbone s'élevant jusqu'à 0.4 % sont essentiellement des aciers de traitement. Ceux ayant une teneur en C supérieure à 0.4 % sont considérés comme des aciers trempants. Les premiers se caractérisent, de la même façon que les aciers de traitement, par de bonnes caractéristiques mécaniques.

Les aciers martensitiques dont la teneur en carbone est $\geq 0.4\%$ sont avant tout à l'état durci et détendu (température de revenu de 100 à 350°C). Pour obtenir une croissance maximale de la dureté dans les aciers à teneurs élevées en carbone on doit choisir une température adaptée à la mise en solution suffisante des carbures. Les températures très élevées de trempe provoquent le maintien d'une partie de l'austénite dans la structure (austénite résiduelle) est par voie de conséquence une diminution de la dureté. Ces teneurs résiduelles en austénite peuvent cependant être détruites par refroidissement à basses ou très basses températures.

On reconnaît nettement que l'accroissement de dureté après trempe jusqu'à la température ambiante, passe par un maximum de valeur vers 1030°C. Après trempe suit un refroidissement à très basse température (-180°C) qui déplace la température optimale de durcissement vers de plus hautes duretés (vers 1050°C). Tout ceci est fortement perceptible lors de l'accroissement de la température de trempe, car en dehors de la précipitation des carbures après revenu, intervient la formation de martensite issue de l'austénite résiduelle qui disparaît. La dureté maximale secondaire, après trempe à 1100°C jusqu'à la température ambiante, est fortement perceptible.

Pour les aciers martensitiques au Ni, le rôle du carbone dépend de cette teneur en élément d'alliage. La capacité de traitement reste acquise sans que les inconvénients de teneurs en carbone élevées (précipitations de carbure, haute trempabilité) surviennent. De plus le domaine dimensionnel des diamètres traitables s'étend au-delà de 400mm. Le traitement d'amélioration des aciers martensitiques au nickel est analogue à celui des aciers martensitiques déjà cités.

La trempe suit le maintien à la température de mise en solution entre 950 et 1050°C.

Aux températures de revenu entre 500 et 600 °C, les valeurs de résistance mécaniques chutent en raison de la forme finement dispersée des précipitations de l'austénite pendant que s'élèvent d'une façon remarquable des valeurs de la ténacité.

Des températures de revenu au-dessus conduisent à un nouveau durcissement pendant que les valeurs de résistance augmentent à nouveau. Les valeurs de résistances mécaniques chutent en raison de la forme finement dispersée des précipitations de l'austénite stable pendant que s'élèvent d'une façon remarquable les valeurs de la ténacité. Des températures de revenu au-dessus de 620°C conduisent à un nouveau durcissement pendant que les valeurs de résistance augmentent à nouveau. Les valeurs de résilience (sur barreau entaillé) des aciers

martensitiques au nickel restent constantes jusqu'à un domaine de température avoisinant les 100°C est ceci contrairement à ce qui se passe pour les aciers martensitiques au chrome sans nickel.

Avec les aciers durcissables martensitiques au nickel comme par exemple l'acier ZCNUNb 17.4 (Wk. Nr. 1.4542) qui durcit avec précipitation d'une phase de cuivre, on obtient des valeurs supérieures de résistance sans que l'on doive renoncer aux avantages fondamentaux des aciers martensitiques au nickel [2].

Généralement, on cherche à obtenir, après traitement, une structure entièrement martensitique. Pour ce faire, il est nécessaire de partir du domaine monophasé austénitique atteint suivant les nuances à des températures de l'ordre de 900 °C représentant le point de transformation Ac_3 . Le point de transformation Ac_3 (température à laquelle la ferrite achève de se transformer en austénite au cours du chauffage) et la température de trempe des nuances martensitiques utilisées en traitement thermique sont donnés dans le tableau II-1 [6].

| Tableau II-1 : Point de transformation Ac_3 et température de trempe des nuances martensitiques utilisées en traitement thermique [6]. | | |
|--|--------------------------------|------------------------------|
| Teneur de l'alliage | Point Ac_3 | Température de trempe |
| C < 0,15 % Cr 11,5 à 13,5 % | 920 °C | 950 à 1 100 °C |
| C 0,15 à 0,5 % Cr 12 à 16 % | 850 à 900 °C | 950 à 1 100 °C |
| C 0,6 à 1,2 % Cr 17 à 18 % | 830 à 860 °C | 1 000 à 1 050 °C |
| C < 0,2 % Cr 12 à 18 % Ni 1,5 % à 5 % | 800 à 900 °C | 950 à 1 000 °C |

Le refroidissement depuis la température de trempe jusqu'à la température ambiante doit s'effectuer en un temps très court (moins de 1 min). Pour les pièces d'épaisseur fine, le milieu de trempe peut être simplement l'air ambiant ou un courant d'air pulsé. Pour les épaisseurs dépassant 5 mm, il est nécessaire d'effectuer une trempe à l'huile.

Avec les nuances les plus chargées en carbone toute l'austénite ne se transforme pas en martensite au refroidissement et reste sous la forme d'austénite résiduelle entraînant une diminution de la dureté. Pour l'éliminer, un traitement par le froid, à des températures de l'ordre de - 80 °C, est efficace.

L'opération de trempe provoque un choc thermique générateur de contraintes internes rendant le matériau fragile. Pour améliorer la ductilité et la ténacité, on pratique un traitement de revenu de quelques heures entre 150 et 300 °C diminuant les contraintes résiduelles [6].

II.7.3 Aciers austénitiques

A côté du chrome, alphas, ces aciers contiennent des éléments gamma, nickel, manganèse, carbone, azote..., en teneurs suffisantes pour qu'il reste à l'état austénitique à la température ambiante. Le chrome et le nickel, en teneur de l'ordre de 18% et 10% respectivement sont les éléments d'alliage de base des aciers inoxydables austénitiques, dont la teneur en carbone constitue également un facteur primordiale.

D'après la norme NFA02-010, l'hypertrempe est le traitement thermique aux aciers austénitiques. Il comporte un chauffage à haute température suivi d'un refroidissement suffisamment rapide pour conserver une structure austénitique homogène après retour à la température ambiante. Le but de ce traitement est de mettre les carbures en solution à une température élevée, comprise entre 1000 et 1150°C, et d'éviter leur précipitation au cours d'un refroidissement rapide à l'eau, ou à l'air pour de petites pièces. En effet, les carbures présents dans les aciers inoxydables austénitiques sont du type $(Cr Fe Mo)_{23}$ à forte teneur en chrome et leur précipitation au joint de grain correspond à un appauvrissement en chrome de la matrice adjacente, qui provoque une sensibilisation du métal à la corrosion intergranulaire.

D'autres éléments d'addition tels que le molybdène, le cuivre ou l'azote peuvent également être utilisés pour améliorer telle ou telle propriétés des aciers inoxydables austénitiques. En particulier la maîtrise des techniques d'élaboration a permis le développement des nuances à l'azote, contenant jusqu'à 0.2 % d'azote, pour mettre à profit à la fois le rôle gamma de cet élément et son influence importante sur la limite d'élasticité. Alors que la limite d'élasticité $R_{p0.2}$ est de l'ordre de 200 à 250 MPa pour les nuances classiques, elle peut dépasser 310 MPa pour les aciers austénitiques avec addition d'azote.

Un autre moyen permet d'obtenir une amélioration des caractéristiques mécaniques des aciers austénitiques, l'écroutissage réalisé, soit à chaud ou à froid, ce dernier pouvant, ou non, entraîner une transformation plus ou moins complète en martensite hexagonale ou cubique centré. En effet, des variations des teneurs en éléments gamma, carbone et nickel, dans les aciers austénitiques les moins alliés sont importantes en agissant sur la plus ou moins grande stabilité de la structure austénitique, qui peut se transformer en martensite, au cours d'un refroidissement au-dessous de la température ambiante.

Le pourcentage de martensite formée dépend à la fois du taux de déformation plastique vrai et de la température : pour un taux de déformation donné, il augmente avec une température décroissante. Les procédés de mise en forme des aciers austénitiques qui font intervenir une déformation plastique sont susceptibles de donner lieu à une transformation martensitique de son genre [3].

Pour les aciers inoxydables austénitiques une structure granulaire à grains fins est requise pendant ou après la transformation à chaud grâce à la recristallisation consécutive. On opère alors un traitement thermique finale qui est en fait recuit de mise en solution effectué à une température comprise entre 1000 et 1150 °C avec un refroidissement final rapide dans l'eau ou l'air. La température nécessaire de mise en solution est guidée par les phases à résoudre et peu

en cas de besoins c-à-dire lors de l'apparition de phases hautement alliées se situe au-dessus de 1150°C.

Par rapport aux aciers ferretiques et martensitiques ou martensitiques au nickel, les aciers ayant une structure austénitique pure montrent des valeurs de résistance sensiblement inférieures. A la température ambiante (20°C) les valeurs de limite d'élasticité à 0.2 % des aciers standards austénitiques sont de l'ordre de 200 à 250 N/mm² alors que les valeurs de résistance à la traction se situent vers 600N/mm². Les aciers austénitiques offrent ainsi une très basse limite d'élasticité et une grande sécurité quant à la rupture sous contrainte. Les hautes valeurs de ténacité sont particulièrement évidentes pour les aciers austénitiques. Les valeurs typiques d'allongements à la rupture se situent entre 40 et 50 % et sont ainsi pratiquement le double de celles des aciers ferritiques, martensitiques et austeno-ferritiques. Les valeurs de résilience sur éprouvettes entaillées à la température ambiante de 20°C se situent à un très haut niveau et le restent à la condition de disposer d'une forte stabilité de l'austénite jusqu'aux basses températures.

Les aciers austénitiques à bas chrome et bas nickel, se situent non loin du domaine de structures mixtes austénite-martensite. Dans ce domaine, l'austénite est déjà instable et peut se transformer, en cas de refroidissement aux basses températures ou par déformation à froid. Cette transformation peut être partielle ou même complète en martensite α' qui est magnétique comme la ferrite de sorte que la transformation peut être observée par le moyen de mesure de magnétisme.

En raison du durcissement par écrouissage, les cristaux mixtes austénitiques font que les propriétés de ces aciers varient au cours d'une transformation à froid. Les valeurs caractéristiques de résistance augmentent alors que celles de la ténacité diminuent. Par déformation à froid on produit aussi de la martensite α' qui détermine un nouveau gain de résistance.

Les aciers austénitiques à hautes teneurs en Cr et en Ni additionnés de quantités croissantes de Mo peuvent contenir de petites quantités de ferrite dont l'appréciation est faite essentiellement par mesure des propriétés magnétiques. La teneur en ferrite peut ainsi déterminée grossièrement par l'essai non destructif de mesure de la perméabilité magnétique.

Pour des cas particuliers d'emploi on dispose d'aciers inoxydables austénitiques à haute limite d'élasticité. Cette élévation des valeurs de cette caractéristique de traction peut être obtenue par différentes manières. Comme déjà mentionné les caractéristiques de résistance à la traction peuvent être considérablement augmentées par déformation à froid (écrouissage) ou par déformation à chaud (corroyage). Alors que le durcissement par déformation à froid (par laminage ou par étirage) est efficace ou régulier pour toutes les faibles épaisseurs et faibles sections, la déformation à températures moyennes inférieures à 800°C par laminage et par forgeage intéresse des sections et des diamètres (jusqu'à 200 mm) plus grands [2].

| | Diamètres des barres (mm) | | | |
|---|----------------------------------|-----|-----|-----|
| | 20 | 40 | 60 | 150 |
| Limite d'élasticité (N/mm²) | 965 | 785 | 735 | 510 |
| Limite de rupture (N/mm²) | 1040 | 945 | 830 | 740 |
| Allongement (I₀=5d) (%) | 24 | 28 | 30 | 38 |
| Résilience (sens long) (J) | 115 | 130 | 145 | 95 |
| (Analyse chimique – C : 0.03%; Cr : 17.3%; Mo : 2.9%; Mn : 1.6 %; Ni : 13.7 %; N : 0.18%) | | | | |
| Tableau II-2 : Caractéristiques mécaniques d'acier austénitique en barres déformées à chaud à la température ambiante [2]. | | | | |

Le tableau II-2 permet de voir nettement que la déformation à chaud à diamètre décroissant conduit à des valeurs plus élevées de résistance. Pour la déformation à températures moyennes, les aciers contenant de l'azote s'avèrent particulièrement bons car leur température de recristallisation est plus élevée que celle des aciers sans teneur d'azote majorée.

Une autre méthode fréquente est utilisée pour l'élévation des caractéristiques de résistance des aciers inoxydables austénitiques. Elle consiste à l'écroutissage des cristaux mixtes de l'austénite par modification des modalités d'alliage. Il est possible aussi bien par substitution que par insertion intercrystalline de relever considérablement les valeurs de limite d'élasticité et de résistance à la traction des cristaux d'austénite [2].

| Teneur en carbone % | Limite d'élasticité à 0.2%(N/mm²) | Limite de rupture (N/mm²) |
|---|---|---|
| 0.020 | 176 | 590 |
| 0.065 | 250 | 625 |
| 0.140 | 308 | 706 |
| 0.210 | 335 | 745 |
| 0.305 | 358 | 800 |
| Tableau II-3 : Influence de la teneur en carbone sur la limite à 0.2% et la limite de rupture d'un acier inoxydable austénitique ; Traitement thermique : 1150°C/eau. D'après L.Colombier et J.Hochmann [2]. | | |

La forte influence du carbone est démontrée dans ce tableau. Alors qu'un accroissement de résistance par addition de carbone n'est pensable dans les aciers inoxydables austénitiques et ceci pour des raisons concernant la résistance à la corrosion chimique, on peut par contre obtenir un tel résultat par augmentation de la teneur en azote. Par un réglage des teneurs d'éléments d'alliage, on peut accroître la solubilité de l'azote jusqu'à un certain point de telle façon que l'élaboration sous courant d'air puisse permettre une teneur en azote > 0.4%. Dans ces conditions la limite d'élasticité à 0.2% à la température ambiante peut être élevée de 500N/mm².

Par élaboration sous pression on peut encore produire des teneurs élevées en N_2 et accroître davantage les propriétés de résistance. Cependant de tels aciers posent des problèmes lors de leur transformation car ils sont très éloignés des conditions d'équilibre thermodynamique. Outre le durcissement du cristal mixte on obtient aussi une élévation de résistance en accroissant les teneurs du carbone et d'azote, et par voie de conséquence celles des carbures et nitrides précipités.

Les aciers inoxydables austénitiques se distinguent aussi par leurs bonnes caractéristiques mécaniques aussi bien qu'à hautes qu'à basses températures. Jusqu'aux températures environ $600^\circ C$ se produit une chute lente de résistance. Aux températures de service situées au-dessus de $600^\circ C$, les aciers inoxydables austénitiques se distinguent essentiellement des aciers ferreux par de meilleures caractéristiques mécaniques. Moyennant certaines restrictions ou modifications de leur composition chimique ces aciers sont aussi utilisés comme matériaux réfractaires et résistants mécaniquement à chaud.

En raison de leurs bonnes caractéristiques mécaniques aux basses températures, les aciers inoxydables austénitiques sont considérés comme tenaces à froid. Il a déjà été mentionné à plusieurs reprises qu'en raison de la plus forte compacité du réseau cristallin de l'austénite (cubique centré) les processus de diffusion nécessaires à la précipitation s'accomplissent d'une façon ralentie. Tout cela signifie nettement que les vitesses de précipitation dans les aciers austénitiques sont moins élevées que dans la structure ferritique. La tendance à la formation de précipité dépend dans chaque cas de la composition de l'alliage. Elle peut être si grande dans les aciers inoxydables austénitiques que ces alliages se fragilisent par travail à froid ou bien ont une résistance à la corrosion variable. Le rôle joué par le carbone dans ces circonstances a déjà été mentionné. Des teneurs croissantes en chrome et en particulier celles du molybdène favorisent la précipitation de phases intermétalliques χ , et σ et phases de Laves. Dans les aciers alliés au molybdène la tendance à la précipitation ainsi que la vitesse de précipitation sont diminuées lorsque s'élève la teneur en azote.

Durant les processus de déformation à froid précédents, la tendance à la précipitation s'accroît et le comportement de cette dernière est de se déplacer vers de plus courts temps d'accomplissement. De plus il faut noter que l'éventuelle apparition de ferrite delta (δ) (modification à haute température de la ferrite α) dans la structure austénitique forme déjà des précipitations précoces sur le fond structural austénitique.

En principe les aciers inoxydables austénitiques sont aujourd'hui des matériaux qui ne posent pas de problèmes et qui sont utilisés dans de nombreux cas d'application et mis en œuvre dans une large mesure. En raison de leur constitution structurale austénitique, ces aciers se comportent pourtant presque comme des aciers usuels de construction tant la structure métallographique est constituée par de la martensite ou de la ferrite [2].

II.7.4 Aciers austéno-ferritiques

La structure d'une catégorie importante d'acier de ce type est constituée par un mélange de ferrite et d'austénite dans une proportion de l'ordre de 50% pour chacune de ces phases. Les teneurs en élément alphasé et gammagènes sont choisis de telle sorte que la proportion de

ferrite et d'austénite obtenues après hypertrempe à haute température, de 950 à 1120°C, suivant les nuances, soit de l'ordre de 50%.

Comme dans les aciers ferritiques à très haute teneur en chrome, des phénomènes de fragilisation, dus à des précipitations de phases intermétalliques, peuvent apparaître si le refroidissement qui fait suite à la mise en solution n'est pas suffisamment rapide dans le domaine des températures comprises entre 950 et 700 °C environ.

Les valeurs de limites d'élasticité des aciers austéno-ferritiques sont notablement plus élevées que celles des aciers ferritiques ou austénitiques puisqu'elles peuvent dépasser 500MPa, et ces aciers présentent, en outre, une excellente résistance à la corrosion intergranulaire et à la corrosion sous tension.

Le traitement de durcissement par précipitation est également utilisé pour d'autres catégories d'aciers très alliés [3].

En dehors des aciers purement ferritiques ou purement austénitiques, le traitement thermique des aciers austéno-ferritiques a pour but non seulement de mettre en solution les précipitations mais aussi d'établir la répartition des quantités de phases structurales. Par la distribution quantitative des deux différentes phases structurales et par la composition chimique, les propriétés des aciers austéno-ferritiques peuvent être influencées d'une façon déterminante. Par recuit la structure se recristallise et peut éventuellement redissoudre les précipitations existantes. Simultanément la limite de résistance à la traction est diminuée alors que s'accroît la ténacité. Par des recuits au-dessus de 1000 à 1050°C, le rapport des constituants de la structure se modifie en faveur de la phase ferrite et les valeurs de résistance augmentent. La limite d'élasticité et la résistance à la traction des aciers inoxydables austéno-ferritiques se situent à des niveaux plus élevés que ceux des aciers ferritiques ou austénitiques. Ainsi les valeurs de limite d'élasticité à 0.2% peuvent atteindre et dépasser 500 N/mm². L'avantage effectif de résistance par rapport aux aciers ferritiques et austénitiques se maintient aux hautes températures.

Comme pour les aciers ferritiques et austénitiques, il existe aussi pour le group des aciers austéno-ferritiques des variantes stabilisées par le niobium ou le titane ainsi que des nuances dérivées à teneur élevée en azote. Ces derniers offrent à l'intérieur de ce groupe les valeurs de résistance les plus élevées.

Le comportement de la ténacité des aciers austéno-ferritiques est analogue à celui des aciers ferritiques car on peut observer une transition marquée des valeurs de résistance à l'effet d'entaille (résilience) entre les deux populations haute et basse valeurs. Cependant le niveau des valeurs de ténacité se situe nettement au-dessus de celui des aciers ferritiques. En raison de la tendance à la fragilisation de ces aciers. Les propriétés de ténacité sont fortement marquées par la vitesse de refroidissement à l'issue du traitement thermique finale. Pour l'appréciation du comportement de la ténacité, on doit donc prendre en considération les dimensions de chaque produit et le milieu de refroidissement utilisé.

En raison des hautes teneurs en chrome et en molybdène ainsi que du fort pourcentage de phase ferritique qui en résulte, les aciers austeno-ferritiques montrent par rapport aux aciers austénitiques une tendance marquée à la fragilisation. Comme pour les aciers ferritiques, les aciers austeno-ferritiques montrent deux domaines de fragilité dont les aspects métallographiques ont déjà été décrits. L'évolution de la fragilité dépend ainsi assurément et dans une large mesure de la distribution des constituants dans la structure métallographique. Lors du refroidissement à partir de très hautes températures, comme par exemple dans la zone de haute température du soudage, une certaine vitesse critique de refroidissement ne doit pas être dépassée car autrement la précipitation de l'austénite à partir d'une structure presque entièrement ferritique ne se produit pas, et il existe ainsi une plus haute teneur en ferrite dans ce domaine structural avec une fragilité correspondante et variable. La tendance au durcissement par écrouissage des aciers austeno-ferritiques correspond à peu près à celle des aciers austénitiques. Lors de la mise en œuvre de ces aciers, il faut pourtant prendre en considération leur haut niveau de résistance [2].

En ce qui concerne le choix de la température d'hypertrempe, les implications sont les suivantes :

- la température d'hypertrempe doit être contrôlée avec précision pour assurer le rapport ferrite/austénite visé ;
- on peut envisager pour une analyse donnée de régler ce rapport en jouant sur la température d'hypertrempe ; nous ne le recommandons cependant pas, car il est préférable de limiter la température d'hypertrempe, et donc de choisir celle imposée par la nécessité de dissolution complète des phases intermétalliques.

Pour augmenter la teneur en ferrite, on jouera donc sur l'analyse de l'acier plutôt que sur le choix de la température d'hypertrempe [16].

II.8 Incidents et remèdes des traitements thermiques des aciers inoxydables

II.8.1 Tapures

La tapure est une fissuration du métal due aux contraintes d'origine thermique : elle peut apparaître au chauffage (fissuration à l'intérieur de la pièce) ou au refroidissement (fissuration en peau de pièce).

La tapure au chauffage concerne essentiellement les aciers inoxydables martensitiques, en particulier à forte teneur en carbone. Les précautions à prendre peuvent être les suivantes (elles visent toutes à limiter le gradient thermique cœur-peau) :

- entrer la pièce dans un four froid ;
- limiter la vitesse de montée en température (par exemple, ne pas dépasser 300 °C/h) ;
- effectuer un palier lors de la montée (en particulier à 600 °C ou avant de franchir le point de transformation A_{c1}) ;
- dans le cas des pièces traitées en bain de sels, réchauffer au préalable dans un bain à température inférieure à celle d'austénitisation.

La tapure au refroidissement concerne également les aciers inoxydables martensitiques. Le risque de tapure élimine en pratique le choix de l'eau comme milieu de trempe pour ces nuances. Il impose parfois de pratiquer une trempe étagée (maintien vers 600 °C avant de descendre à la température ambiante).

On notera que la tapure peut apparaître durant un maintien à l'ambiante (tapure en différé) sur nuance martensitique ou sur nuance austénitique après écrouissage à froid ayant provoqué l'apparition de martensite. Dans les deux cas, on évitera toute prise d'hydrogène par le métal lors de traitements thermiques et l'on procèdera dès que possible après la trempe ou l'écrouissage à un traitement de détente ou d'adoucissement.

Notons également qu'un choix judicieux de la géométrie des pièces traitées (pas d'angles vifs, ni de variations trop brusques de section) limite les risques de tapure [15].

II.8.2 Fragilité

Nous résumons ci-après les principales sources de fragilité pour les aciers inoxydables en précisant les plages de températures à éviter lors des traitements thermiques (la fragilisation en service n'est pas abordée).

Pour les aciers martensitiques, on évitera le revenu dans la plage 350-550 °C, source de fragilisation par formation de fins carbures M_7C_3 .

Pour les aciers austénitiques, aucun risque de fragilisation lors des traitements thermiques.

Pour les aciers ferritiques les moins chargés en chrome (< 20 %), le seul risque lors des traitements thermiques sera, pour les nuances non stabilisées ou à teneur en carbone élevée, lié à la formation de carbonitrides de chrome fins et fragilisants ou à une austénitisation partielle. On évitera tout traitement à une température supérieure au point de transformation Ac_1 (risque d'austénitisation partielle) ou à 920 °C (remise en solution des carbures).

Pour les aciers superferritiques (chrome > 20 %, présence de molybdène) et pour les aciers austénoferritiques, il peut y avoir fragilisation par formation de phase σ et/ou de phases intermétalliques (plage à éviter 600 à 950 °C), ou de phase α' (plage à éviter 300 à 500 °C). On évitera tous les refroidissements lents après opération de mise en forme à chaud.

Pour les aciers superferritiques, mentionnons la fragilisation par grossissement de grain, qui est irréversible (elle ne peut pas être éliminée par un traitement thermique ultérieur). Les recuits de recristallisation seront donc de courte durée et l'énergie de soudage limitée [15].

II.8.3 Sensibilisation

La sensibilisation des aciers inoxydables apparaît par précipitation de carbures de chrome intergranulaires. Cette précipitation peut se produire :

— dans la phase austénitique, lors de la trempe à l'air d'aciers inoxydables martensitiques. La parade consiste dans ce cas à utiliser une trempe plus énergique, à l'huile par exemple, non nécessaire du point de vue de la transformation martensitique, mais indispensable pour échapper au nez de précipitation des carbures intergranulaires ;

— lors de tout refroidissement même rapide d'un acier inoxydable ferritique dans lequel les carbures ont été dissous à haute température.

La parade consiste préférentiellement à utiliser des nuances stabilisées ou, dans le cas où l'on emploie une nuance non stabilisée, à éviter toute montée à une température supérieure à 920°C ou à A_{c1} ;

— après hypertrempe ou travail à chaud (900 - 1200°C) des aciers inoxydables austénitiques non stabilisés, si le refroidissement est plus lent qu'une valeur critique de vitesse dépendant de la teneur en carbone. Cette vitesse critique est d'autant plus élevée que la teneur en carbone est forte : pour C = 0,05 %, par exemple, on pourra laisser refroidir à l'air des barres jusqu'à un diamètre limite de 150 mm sans sensibiliser, pour C = 0,08 %, ce diamètre limité sera ramené à 80 mm.

Si la sensibilisation n'a pu être évitée, ce qui est généralement le cas lors d'opérations de soudage, on peut soit hypertremper (nuances austénitiques), soit désensibiliser (nuances ferritiques et austénitiques [15]).

II.8.4 Variations dimensionnelles

Les variations dimensionnelles des pièces lors des traitements thermiques sont liées aux phénomènes suivants :

- relaxation des contraintes résiduelles présentes avant traitement ;
- dilatation thermique différentielle due aux gradients thermiques lors du traitement ;
- variation de volume lors des changements de phase (la ferrite et la martensite sont moins denses à température donnée que l'austénite) ;
- fluage des pièces sous leur propre masse.

Ces phénomènes ne sont pas propres aux aciers inoxydables et peuvent être limités par des dispositions pratiques du type utilisation d'un supportage adéquat pour les pièces (lutte contre les déformations liés au fluage sous la masse propre) et limitation des gradients thermiques, particulièrement lors du passage des températures de transformation de phase.

Mentionnons pour finir l'apport possible des méthodes numériques (en particulier du type éléments finis) dans le domaine de la thermique (prévision des gradients thermiques) mais surtout dans le domaine thermomécanique (prévision des températures et des transformations de phase, puis des déformations et contraintes en cours de traitement). Ces méthodes numériques pourront donc contribuer à une meilleure connaissance aussi bien des variations dimensionnelles que des contraintes résiduelles générées par un traitement thermique [15].

II.8.5 Modification d'analyse en peau

Le tableau II-4 regroupe les incidents qui peuvent résulter des atmosphères de four, noté les conséquences, et proposé des remèdes [15].

| Modification chimique | Causes | Conséquences | Remèdes |
|------------------------------|---|--|---|
| Décarburation | Atmosphère oxydante. | — Généralement acceptable sur les nuances autres que martensitiques. — Généralement inacceptable sur les nuances martensitiques (dureté insuffisante en peau) | — Régler le four réducteur (excès d'hydrocarbures). — Utiliser les bains de sels. |
| Carburation | — Atmosphère avec excès d'hydrocarbures. — Présence d'huiles ou de graisses en surface de produit. | — Généralement inacceptable sur les nuances autres que martensitiques (sensibilisation à la corrosion intergranulaire). — Généralement acceptable sur les nuances martensitiques. | — Si une certaine déchromisation peut être acceptée, régler l'atmosphère oxydante. — Sinon, utiliser une atmosphère plus inerte (recuit brillant, vide) en dégraissant soigneusement avant traitement. |
| Dénitruration | Absence d'azote dans l'atmosphère de traitement (vide ou hydrogène pur). | Modification de l'équilibre ferrite-austénite des nuances austéno-ferritiques. | Travailler avec de l'azote dans l'atmosphère ($N_2 + H_2$, par exemple). |
| Nitruration | Atmosphères de recuit brillant, ou d'azote pur. | Sensibilisation éventuelle à la corrosion intergranulaire. | — Limiter le temps de traitement (traitement en statique exclu). — Utiliser l'hydrogène pur. |
| Déchromisation | Atmosphère oxydante. | Aspect de surface dégradé, corrosion superficielle initiale, corrosion plus profonde amorcée sur zones déchromées (on appréciera l'acceptabilité au cas par cas). | — Sur les nuances martensitiques, régler le four réducteur. — Utiliser une atmosphère neutre (recuit brillant, vide). — Éliminer mécaniquement la couche déchromée après traitement. |

Tableau II-4 : Défauts de surface causés par les atmosphères de traitements thermiques [15].

À titre de résumé, dans le tableau II-5, (dressé par C. Leroux) sont répertoriées les principales anomalies qui peuvent se manifester à l'occasion des traitements thermiques dans la masse [13].

| Opération | Causes | Conséquences |
|--|-------------------------------------|---|
| Préparation | mauvais nettoyage | aspect coloration points doux |
| | Oxydation | aspect coloration points doux |
| | mauvais positionnement | déformations |
| | charge mal constituée | déformations hétérogénéités de dureté |
| | Protections | écarts de dureté |
| Montée en température et maintien | gradient thermique trop élevé | déformations tapures |
| | atmosphère oxydante | calamine décarburation oxydation intergranulaire |
| | Pyrométrie | structure incorrecte déformations surchauffe brûlure |
| | programmation du temps | grossissement du grain |
| Refroidissement | trop lent | défaut structure dureté faible |
| | trop rapide | déformations tapures |
| | Agitation | déformations tapures |
| | présentation dans le bain de trempe | déformations tapures |

Tableau II-5 : Principales anomalies dues aux traitements thermiques [13].

Chapitre

III

Le stockage de l'hydrogène décrit généralement l'absorption ou l'adsorption de l'hydrogène par un matériau. Cette méthode consiste à stocker à basse pression l'hydrogène sous forme atomique dans la structure cristalline des métaux en formant ce qu'on appelle des hydrures métalliques.

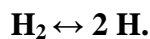
La réaction directe entre un gaz tel que l'hydrogène et la surface d'un solide tel que l'acier nécessite d'étudier ce processus d'interaction dans un système hydrogène-métal dans des conditions thermodynamiques de température et de pression [22].

III.1 Quelques caractéristiques de l'hydrogène

L'écorce terrestre (y compris l'hydrosphère et l'atmosphère) contient environ 1% d'hydrogène. Au voisinage de la surface de la terre, l'hydrogène à l'état libre est plutôt rare ; on le trouve pourtant assez souvent dans les gaz d'origine volcanique, ainsi que dans les autres gaz naturels. Par contre les couches supérieures de l'atmosphère, à des hauteurs supérieures à 100 km, consistent pour la plupart en hydrogène. L'atmosphère du soleil contient 84 % d'hydrogène. On suppose que certaines étoiles sont exclusivement constituées d'agglomérations d'hydrogène incandescent [20]. Environ 90% des atomes et 75% de la masse dans l'univers sont composés d'hydrogène, le plus léger de tous les éléments. Sur la terre, on trouve l'hydrogène lié sous forme chimique principalement à l'oxygène (eau) ou au carbone (matières organiques). L'hydrogène est un élément d'électronégativité moyenne, il peut être présent sous la forme d'un gaz pur moléculaire (H_2), sous forme des atomes d'hydrogènes (H), ou sous forme des atomes ionisés (H^+), dans le but de l'implantation de l'hydrogène, il possède trois isotopes (hydrogène $_1^1H$, deutérium $_1^2H$, tritium $_1^3H$) [22].

L'hydrogène est le plus petit des atomes ; son rayon atomique, du même ordre de grandeur que la taille des sites interstitiels du réseau métallique, lui permet d'entrer facilement en solution d'insertion dans le fer et les aciers. Les sites interstitiels privilégiés sont les sites tétraédriques pour la structure cubique centrée et octaédriques pour la structure cubique à faces centrées [18].

L'hydrogène solide cristallise dans le système hexagonal compact, en formant une substance exceptionnellement plastique. Ainsi, à la pression de 2000 atm, il s'élimine par l'interstice entre une matrice et son poinçon, même lorsque cet interstice est inférieur à 5μ . Dans certaines conditions, la molécule d'hydrogène est dissociée en ces deux composants. C'est ainsi qu'on peut obtenir l'hydrogène atomique suivant la réaction :



Qui est fortement exothermique et n'exige en principe l'appoint d'aucune énergie d'origine externe ; seule doit être surmontée l'énergie liée à la création de l'interface métal/gaz [10].

L'hydrogène à l'état atomique jouit de la propriété de réduire à des températures ordinaires, toute une série d'oxydes métalliques tels que CuO , PbO , HgO , Ag_2O , Bi_2O_3 , aussi bien que des sulfures et des halogénures. Avec l'oxygène moléculaire il forme en général le peroxyde H_2O_2 , si la réaction se produit à des températures basses (dans le cas contraire, c'est l'eau qui est formée) [20].

La mobilité de l'atome d'hydrogène est très grande dans les aciers ; cela est dû à sa taille (volume d'activation négligeable), sa masse (fréquence de saut élevée) et l'existence d'une forte densité de sites interstitiels disponibles. Bien que fortement dépendante de la structure cristalline, elle est -à la température ambiante- supérieure d'environ 10 ordres de grandeur à celle des autres interstitiels. L'hydrogène est en fait le seul élément pour lequel les vitesses de diffusion sont directement mesurables à température ambiante. La valeur de son coefficient de diffusion correspond à un parcours quadratique moyen de l'ordre de 1 mm en 1 min à 20 °C dans le fer α et explique sa très grande aptitude à pénétrer dans les aciers [18].

Certains métaux dissolvent des quantités importantes d'hydrogène en donnant naissance à des places nouvelles (hydrures) que l'on a cherché à utiliser pour le stockage de l'hydrogène (de préférence aux bouteilles de gaz sous pression ou de conteneurs de liquide). La solubilité est exprimée en moles de gaz par gramme de métal ou en cm^3 d'hydrogène (pris à 0 °C sous une atmosphère) par unité de masse ou de volume de métal [10].

La solubilité de l'hydrogène dans un métal est étroitement liée à son interaction électronique avec les atomes du réseau et, donc, à la structure électronique du métal considéré. Elle est généralement faible pour les métaux de transition (cas du fer et des aciers), mais dépend également de la structure cristalline de l'acier. Cette faible solubilité favorise la migration de l'hydrogène interstitiel vers des sites microstructuraux (défauts, interfaces, impuretés...) énergétiquement plus favorables, communément appelés « pièges ».

Voici quelques caractéristiques en plus pour l'hydrogène:

- faible solubilité, donc tendance à la ségrégation ;
- forte mobilité, donc aptitude à la ségrégation ;
- grand volume molaire partiel, donc sensibilité à la présence de champs de contrainte ;
- forte interaction électronique, donc aptitude à une modification de l'environnement électronique des atomes du métal.

Ces caractéristiques sont à l'origine des phénomènes de piégeage et constituent la base des propriétés fragilisantes de l'hydrogène présent à température modérée dans les aciers [18].

III.2 Origine et état de l'hydrogène dans un métal

La présence d'hydrogène dans les atmosphères au sein desquelles sont élaborés les métaux, notamment sa solubilité très élevée dans les métaux liquides, expliquent qu'il peut se retrouver à l'état dissous dans la plupart d'entre eux. De l'hydrogène peut également être introduit au cours de certaines opérations telles que le soudage ou les dépôts électrolytiques. Au laboratoire on peut dissoudre de l'hydrogène dans les métaux soit par chauffage sous des pressions d'hydrogène croissantes, soit par électrolyse d'une solution, le métal étant placé à la cathode [10].

Les différents états possibles de l'hydrogène dans les aciers dépendent de son activité, de la température et de la microstructure du matériau. À 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 [18].

III.2.1 Dommages créés par l'hydrogène dans les matériaux

Ils prennent différentes formes :

- Fragilisation par l'hydrogène gazeux ;
- Chute de ductilité, en général due à une sursaturation du matériau en hydrogène ;
- Dégradation des propriétés d'écoulement ou de la résistance au fluage ;
- Fissuration interne (ou cloquage) ;
- les fissures se forment souvent dans les zones contenant un maximum d'impuretés ségréguées et/ou sur des inclusions (sulfure de manganèse) ;
- rupture différée : on désigne sous ce terme la rupture fragile de matériaux ductiles, survenant à des niveaux de contraintes inférieure à leur limite d'élasticité ;
- formation de phases fragiles ;
- attaque par l'hydrogène : l'exposition de longue durée sous des pressions élevées d'hydrogène conduit à une réaction entre l'hydrogène absorbé et le carbone de l'acier pour former des cavités contenant du méthane ;

Ce dernier cas est très fréquemment rencontré pour la rupture différée ou la localisation du dommage est souvent lié à la localisation de l'absorption de l'hydrogène [10].



Figure III-1 : Usine après la rupture et l'explosion d'un réservoir de stockage pour l'hydrogène [28].

III.2.2 Manifestations industrielles des problèmes 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 [17].

III.3 Etat et localisation de l'hydrogène dans les aciers

L'approfondissement et la diversification des recherches sur l'action et le comportement de l'hydrogène dans les aciers conduisent, en dernière analyse, à la question : sous quelle forme l'hydrogène se trouve-t-il dans le réseau cristallin ou dans la masse de l'acier – ion positif (proton), ion négatif, atome neutre ou molécule – et où se localise-t-il de préférence ?

Puisque la réponse de ce problème ne saurait assumer un caractère de généralité qu'à la condition qu'elle soit valable non seulement dans le cas du fer et de ces alliages, mais aussi dans le cas de tous ou de la plupart des métaux.

Les métaux sont divisés en deux grands groupes : dans le premier, la solubilité de l'hydrogène augmente lorsque la température s'élève, dans le second elle diminue. Le fer est le représentant typique du premier group et le titane du second. Tout aussi importante est la constatation que la température se rapproche du point de fusion, les solubilités de l'hydrogène dans les métaux appartenant aux deux groupes tendent à se rapprocher les unes des autres. Seuls font exception les métaux Zn, Cd et Hg dans lesquels la solubilité de l'hydrogène est très faible.

La position des métaux dans le système périodique des éléments est fixée selon la structure électronique des atomes, en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli, ainsi que la tendance qu'à chaque électron d'occuper la place « vacante » au moyen de la moindre dépense d'énergie possible (en effet, dans le cas contraire ce n'est pas l'état fondamental de l'atome qui serait réalisé, mais un état excité quelconque).

Même si l'on ne tenait compte que du fait que la solubilité de l'hydrogène dans les métaux suit la loi de périodicité, on serait parfaitement en droit d'affirmer que : même lorsque l'hydrogène ne forme avec le métal des combinaisons chimiques (hydrures), l'interaction des atomes d'hydrogène avec les atomes de métal est toujours établie au niveau des couches électroniques incomplètes [20].

III.4 Mécanismes de diffusion et de fragilisation par l'hydrogène

Le mécanisme de la diffusion dans les métaux et les alliages est extrêmement compliqué et les connaissances actuelles de la théorie des corps solides ne permettent pas encore d'en donner une explication complète. Il y a bien, aujourd'hui, quelques travaux qui synthétisent les principales théories et hypothèses qui, bien qu'énoncées il y a plus d'un demi-siècle, ont gardé leur validité, même de nos jours ou la connaissance de l'atome a fait des progrès immenses.

L'hydrogène forme, avec le fer, des solutions solides de pénétration aussi bien que le carbone, l'azote et le bore. Aussi, considère-t-on que tous ces éléments diffusent suivant le même mécanisme : déplacement des atomes d'insertion le long des divers tracés interatomiques du réseau cristallin du métal. Le paramètre du réseau de fer étant constant il était tout naturel de supposer que la diffusion est d'autant plus facile que le diamètre de l'atome d'insertion est plus petit [20].

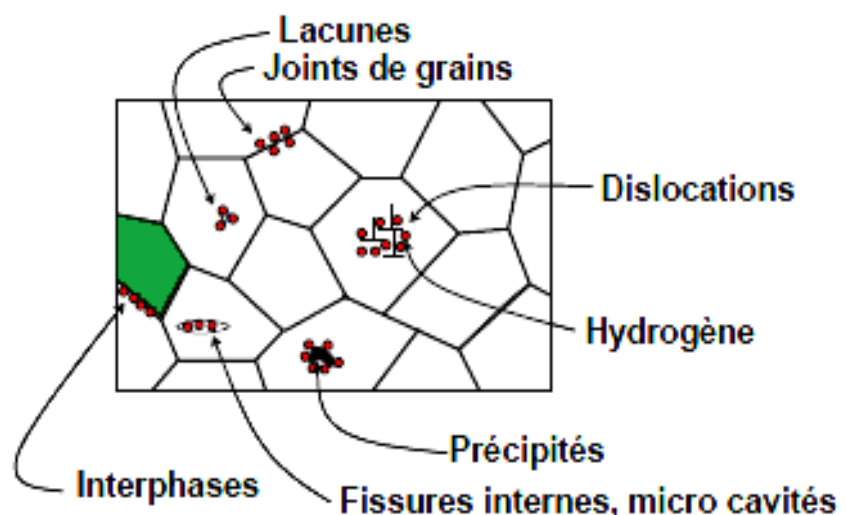
Différents mécanismes sont invoqués pour rendre compte de l'altération par l'hydrogène des propriétés mécaniques ou de la rupture des matériaux en absence de changement de phase ou de précipitation.

La fragilisation par l'hydrogène est caractérisée par une décroissance de la ductilité (parfois une fragilisation totale), un effet qui passe par un maximum -en fonction de la température-, qui se déplace vers des températures croissantes pour des vitesses de déformation plus élevées. L'effet est observé quelle que soit la structure cristallographique du métal : aciers, alliages légers, alliages à base de nickel, aciers inoxydables...Il est plus prononcé sur les alliages à haute limite d'élasticité ou les composés intermétalliques [10].

La diffusion peut également être influencée par la présence :

- D'un champ de contrainte.
- D'un gradient de température.
- D'un champ électrique [21].

Figure III-2 :
Schématisation des sites de piégeage de l'hydrogène [21].



Dans les matériaux métalliques, l'hydrogène peut être présent soit en réseau, dans les sites interstitiels, soit dans les pièges. Mis en évidence au moyen de diverses techniques expérimentales, ces pièges, qui sont des sites sur lesquels le potentiel chimique des atomes d'hydrogène diminue, sont essentiellement constitués par les défauts microstructuraux des matériaux (précipités, cavités, lacunes...), les joints de grains, les interphases et les dislocations. Ces dernières peuvent, sous certaines conditions, transporter l'hydrogène sous forme d'atmosphère de Cottrell et ainsi augmenter le flux d'hydrogène dans le matériau [21].

III.4.1 La pénétration de l'hydrogène

La mesure de la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le fer et l'acier a fait l'objet de maintes études, parce que cette diffusion ne peut être observée que par le phénomène de pénétration. Dans le cas de l'hydrogène, cela n'est pas possible, puisque sa présence dans l'acier ne saurait être décelée au microscope. La détermination de l'hydrogène ne peut être faite que volumétriquement.

Durant le processus de pénétration de l'hydrogène à travers une membrane de métal, la vitesse de pénétration devient constante après un certain temps et le processus devient, donc, stationnaire. Dans ce cas la perméabilité peut être définie par la quantité de gaz qui traverse une membrane de 1 mm d'épaisseur et 1 cm² d'aire, en 1 seconde, la différence de pression étant de 1 atm [20].

L'hydrogène est plus ou moins soluble dans de nombreux métaux cristallisés ou amorphes. Il peut donc précipiter s'il se trouve en sursaturation et former des bulles, dans lesquelles il se trouve sous pression élevée. C'est ce qui peut se passer à la suite de la solidification de l'aluminium ou de l'acier, la solubilité de l'hydrogène étant beaucoup plus élevée dans le métal liquide que dans le solide (l'oxygène peut jouer le même rôle. C'est le cas bien connu de l'argent qui à l'état liquide peut dissoudre de très grandes quantités d'oxygène. Au voisinage du point de fusion, la solubilité de ce gaz est environ 40 fois plus forte dans le liquide que dans le solide. L'oxygène qui précipite à la solidification donne lieu au phénomène connu depuis des siècles sous le nom de « rochage » de l'argent) [10].

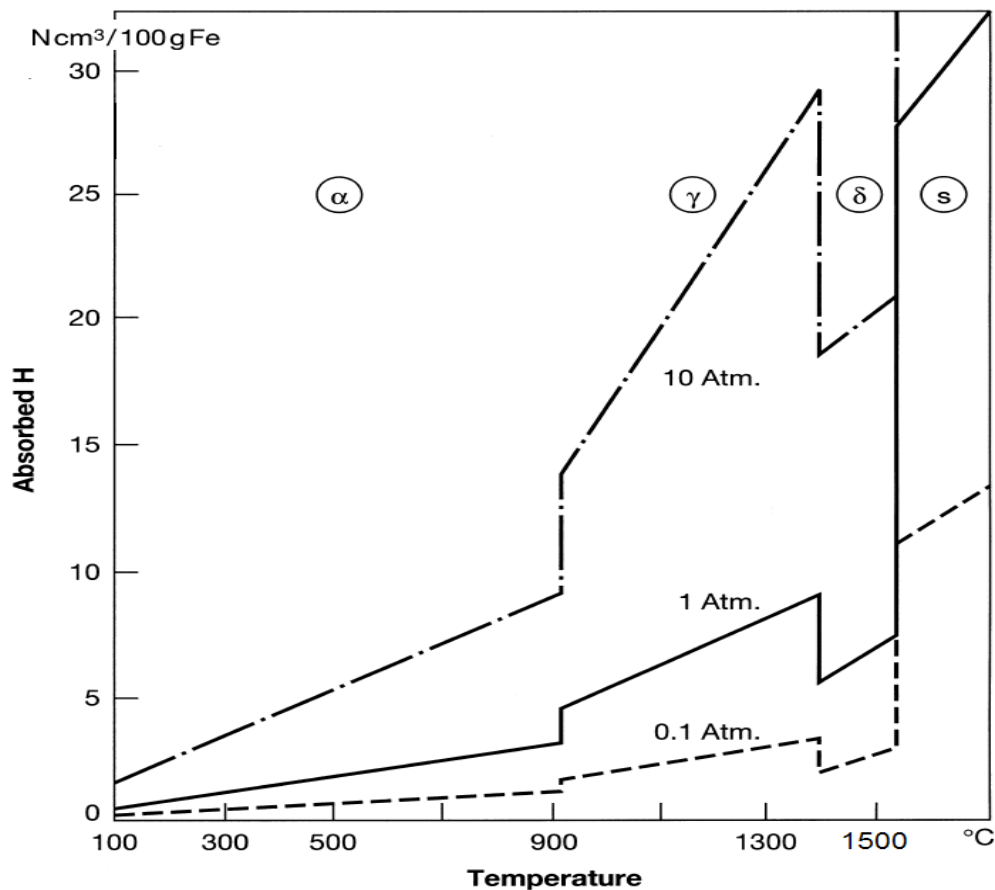


Figure III-3 : Solubilité d'hydrogène en fer en fonction de la température et de pression [28].

III.4.2 Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte

Dans des circonstances particulières, un milieu corrosif peut conduire à une rupture d'aspect fragile de matériaux soumis à des sollicitations mécaniques trop faibles pour entraîner la rupture en absence de milieu corrosif. Ceci recouvre un ensemble de cinq types de phénomènes regroupés en anglais sous les vocables de « *environmentally assisted cracking* » (EAC), « *environment induced cracking* » (EIC) ou encore « *environment sensitive cracking* » (ESC), sans qu'aucun terme français vraiment satisfaisant ne soit utilisé de façon courante à ce jour [10]:

- La corrosion sous contrainte est comprise comme formation des fissures en métaux avec l'impact simultané de certains milieux corrosifs et de contrainte de traction. La corrosion sous contrainte cause non seulement de basses ruptures de ductilité en matériaux à haute résistance mais également en matériaux malléables [28]. La corrosion sous contrainte est en présence de diverses origines de contraintes (externes, contraintes de soudage, de traitement mécanique, ou thermiques, etc.) et des milieux chlorurés, les aciers austénitiques subissent une fissuration transgranulaire sévère. Les aciers ferritiques sont

moins sensibles à ce type de corrosion, et dans l'industrie pétrolière les aciers inoxydables austénitiques présentent un phénomène de corrosion intergranulaire sous tension [1] ;

- **La fragilisation par l'hydrogène** est due à une dégradation des propriétés du matériau par l'hydrogène dissous. Elle peut conduire à des ruptures sous contraintes statique ou dynamique, mais, contrairement à ce qui se passe en corrosion sous contrainte, le dommage infligé au matériau peut parfois être antérieur à l'application des contraintes;
- **La fatigue-corrosion** est due à des contraintes cycliques en présence d'un milieu corrosif ;
- **La fragilisation par les métaux liquides** (ou solides) est une fissuration rapide, en général intergranulaire, de certains matériaux au contact de certains métaux fondus (ou proches de leur point de fusion) ;
- **La fissuration par oxydation à chaud** se produit en atmosphère gazeuse oxydante sur des matériaux soumis à des conditions de fluage ou de fatigue.

La séparation entre fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte est parfois illusoire car il est vraisemblable que, dans la zone en pointe de fissure, la fragilisation par l'hydrogène soit un des mécanismes de propagation de certaines fissures de corrosion sous contrainte.

De même, la distinction entre corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion est souvent difficile car il existe un continuum de morphologies et de mécanismes entre les deux phénomènes. La fragilisation par l'hydrogène peut également jouer un rôle dans les processus de fatigue-corrosion.

La propagation des fissures de CSC (corrosion sous contrainte) peut résulter d'une diminution ou d'une augmentation locale de plasticité. L'hydrogène absorbé en pointe de fissure, qui peut avoir l'un ou l'autre de ces effets, peut donc jouer un rôle déterminant dans de nombreux phénomènes de corrosion sous contrainte (et de fatigue-corrosion), même sur des matériaux à structure CFC peu sensible à la fragilisation.

Un autre effet possible de l'hydrogène sur les phénomènes de CSC réside dans la formation de phases fragiles en pointe de fissure. La formation locale d'hydrure est ainsi invoquée dans certains cas de fissuration d'alliages de titane, celle de martensite pour les aciers inoxydables en milieux chlorurés. Ceci montre combien la distinction traditionnelle entre CSC et fragilisation par l'hydrogène peut être difficile [10].

III.4.2.1 CSC des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des métaux normalement ductiles. Quand il y a CSC, les aciers inoxydables ont un comportement fragile d'un point de vue macroscopique. De plus en présence de CSC, leurs propriétés mécaniques sont transformées. L'allongement et la diminution de section à la rupture sont très bas. Un exemple très connu est la mauvaise tenue des aciers inoxydables austénitiques dans un milieu $MgCl_2$ [23].

III.4.3 Fragilisation induite par la précipitation d'hydrures

La formation d'hydrure, modèle proposé à l'origine par Westlake, n'est en fait valable que pour certains alliages non-ferreux selon Baranovski. En effet l'auteur suppose la formation d'hydrures stable près du fond de fissure, ce qui n'est pas possible dans le cas du fer à moins d'une pression en hydrogène de 2 GPa [23].

La précipitation d'un hydrure associée à une sursaturation en hydrogène dans des conditions de température et de pression données et/ou assistée par un champ de contrainte peut induire une forte fragilité de certains matériaux. Ce mécanisme ne concerne pas le fer et les aciers ferritiques dans lesquels la faible solubilité de l'hydrogène ne peut pas conduire à la formation d'hydrure. Seuls certains alliages à base de fer comme les aciers inoxydables austénitiques donnent lieu, dans des conditions très sévères d'hydrogénation, à la formation d'un hydrure instable dont la décomposition peut conduire à une fissuration [18].

III.4.4 Interaction hydrogène/déformation plastique

L'interaction entre l'hydrogène et les dislocations peut modifier la mobilité des dislocations et, par voie de conséquence, la plasticité.

Deux effets opposés ont été observés, notamment sur différents matériaux ferreux :

- Une diminution de la plasticité ;
- Une diminution des contraintes d'écoulement.

Chacun de ces deux effets peut contribuer à promouvoir des ruptures en pointe de fissure :

- la diminution de ductilité peut occasionner un durcissement en pointe de fissure ;
- la diminution des contraintes d'écoulement peut faciliter le déplacement ou l'émission de dislocations et favoriser la rupture en localisant la déformation plastique [10].

La présence d'hydrogène dans les métaux se traduit par la baisse de l'allongement à la rupture et de la réduction de section pour les métaux sensibles à la fragilisation de l'hydrogène.

Cependant cette chute de ductilité peut se traduire tout aussi bien par une diminution qu'une augmentation de la contrainte d'écoulement. Une étude de Matsui et Kimura montre que, pour le fer relativement pur, la contrainte d'écoulement est augmentée en dessous de 190°K et diminuée au-dessus. Dans le cas d'un fer moins pur, l'hydrogène a plus tendance à durcir le métal à température ambiante. En ce qui concerne le mécanisme expliquant l'adoucissement, les auteurs proposent une interaction entre l'hydrogène et les dislocations vis. La présence d'hydrogène piégé au cœur des dislocations permettrait une augmentation de leur mobilité. Selon les auteurs, le durcissement et l'adoucissement par l'hydrogène seraient des propriétés intrinsèques au fer pur [23].

III.5 Fragilisation par l'hydrogène interne

III.5.1 Pression interne d'hydrogène

La théorie de la pression interne a été proposée par Zapffe et Tetelman. L'hydrogène transporté précipite au niveau des microvides, ce qui augmente la pression interne dans ces cavités. Elle peut atteindre 105 atmosphères selon Tetelman. Cette pression élevée permet

alors la formation de microfissures en avant du fond de fissures, et ceci même si la contrainte externe appliquée est faible. Quand la fissure avance, il y a une augmentation significative du volume de microvide, ce qui diminue la pression interne. Il faut alors attendre que plus d'hydrogène précipite, ce qui explique le caractère discontinu de la propagation [23].

La recombinaison de l'hydrogène absorbé aboutit à la formation d'hydrogène moléculaire dans les défauts de structure. Une fissuration peut se produire si la pression d'hydrogène atteint des valeurs critiques de l'ordre de 10^5 bars.

Ce mécanisme exige des fugacités en hydrogène très élevées, il peut donc éventuellement contribuer de façon significatif à l'endommagement dans des milieux aqueux acides (aciers doux en milieux acides contenant de l'hydrogène sulfures) ou sous protection cathodique mais probablement pas en hydrogène gazeux [10].

III.6 Fragilisation par l'hydrogène externe

III.6.1 Sous forte activité

On considère ici les cas où le matériau est exposé à un environnement, source d'hydrogène, susceptible d'introduire des quantités importantes d'hydrogène dans l'acier (de l'ordre du ppm masse ou plus pour les aciers au carbone ou faiblement alliés). Il s'agit en général d'environnements aqueux pour lesquels l'activité en hydrogène est due à la réaction cathodique de décharge d'hydrogène [17].

III.6.1.1 Fissuration induite par l'hydrogène

Ce type d'endommagement a fréquemment été décrit dans l'industrie pétrolière pour les environnements contenant H_2S , en présence d'humidité.

Dans ces environnements généralement acides en raison de la présence de CO_2 , une réaction de corrosion se produit en surface du matériau. À la réaction anodique de dissolution du métal de base est associée une réaction cathodique de décharge d'hydrogène à la surface du matériau, le H_2S agit comme un poison qui, en freinant la recombinaison d'hydrogène sous forme moléculaire, favorise la diffusion d'hydrogène dans l'acier. Des quantités élevées d'hydrogène vont ainsi être introduites dans le matériau (un à quelques ppm masse). L'hydrogène en sursaturation peut se recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire aux interfaces avec les défauts de la structure (inclusions, carbures...). Sous l'effet de pressions importantes (jusqu'à 10 000 bar), une fissure peut s'amorcer et se propager. La propagation des fissures est d'autant plus aisée qu'il y a présence de structures sensibles (ségrégations). Ce type d'endommagement se produit en absence de contraintes externes appliquées. Il est généralement observé pour des aciers présentant des caractéristiques mécaniques relativement faibles, tels que les aciers au carbone ou faiblement alliés utilisés pour la fabrication de pipelines ou d'appareils à pression.

Tous les environnements susceptibles de favoriser l'absorption de quantités importantes d'hydrogène par le matériau peuvent être à l'origine des mêmes phénomènes pour ce type d'acier. Des essais de laboratoire montrent que ce type de fissuration peut être généré dans de nombreux aciers alors que le milieu favorise une activité en hydrogène sur la surface

suffisamment élevée pour que la teneur en hydrogène absorbé dépasse une concentration critique, qui dépend du matériau considéré [17].

III.6.1.2 Rupture différée, propagation de fissures

Les conditions de service qui permettent l'absorption de quantités importantes d'hydrogène peuvent également conduire à des problèmes de rupture différée ou de propagation de fissures. Là encore les environnements contenant H_2S humide sont propices à ce type d'endommagement. On utilise alors fréquemment le terme de Sulfide Stress Cracking (SSC). La figure III-2.b, illustre un exemple de rupture SSC survenue en service dans un appareil à pression fonctionnant en milieu H_2S humide. La fissure s'est amorcée dans la ZAT d'une soudure. En général, pour un matériau donné, la sensibilité au phénomène de SSC est d'autant plus grande que les caractéristiques mécaniques sont élevées. Les aciers faiblement alliés de structure bainitique ou martensitique, ou les aciers inoxydables martensitiques, peuvent être sensibles à ce type d'endommagement, plus particulièrement au voisinage de la température ambiante. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex) présentent un maximum de sensibilité pour des températures comprises entre 60 et 100 °C [17].

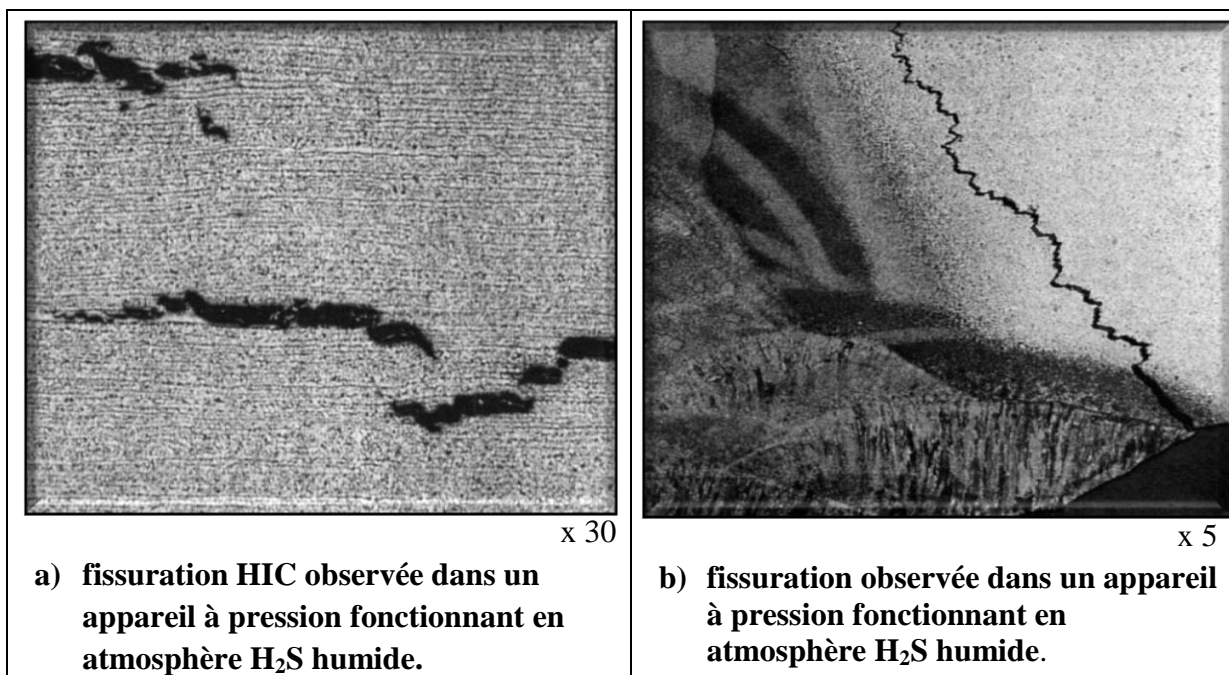


Figure III-4 : Exemples d'endommagements dus à l'hydrogène externe [17].

Pour le cas (b) La fissure s'est amorcée dans la zone affectée de la soudure (SSC : Sulfide Stress Cracking) et se propage par un mécanisme de SOHIC (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking) dans le métal de base.

Un cas particulier de rupture différée combine les phénomènes de SSC et de HIC. Il s'agit du phénomène dit de SOHIC (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking). Il se manifeste dans

les aciers faiblement alliés sensibles au phénomène de HIC en présence de contraintes (figure III-2.b) [17].

III.6.2 Sous faible activité

On considère ici les endommagements qui se produisent en présence d'environnements gazeux ou aqueux conduisant à l'introduction de faibles quantités d'hydrogène dans le métal (inférieures, par exemple à 0.2 ppm masse pour les aciers au carbone) [17].

III.6.2.1 Hydrogène gazeux

La fragilisation en présence d'hydrogène gazeux des aciers faiblement alliés se manifeste en général au voisinage de la température ambiante. Ce type de fragilisation se traduit par une dégradation des caractéristiques mécaniques du matériau et en particulier, des caractéristiques de ductilité. La quantité d'hydrogène introduite à l'équilibre dans les aciers exposés à l'hydrogène gazeux, au voisinage de la température ambiante, est généralement faible (ainsi pour le fer α à 25 °C sous pression de 100 bar d'hydrogène, la solubilité est de l'ordre de $3,3 \times 10^{-3}$ ppm masse, alors qu'elle est de l'ordre de 2,9 ppm masse à 450 °C). Ces conditions ne sont donc pas propices à l'apparition des phénomènes décrits précédemment. Un endommagement pourra se produire si on associe un matériau présentant une structure sensible à des sollicitations mécaniques importantes. Une déformation plastique est généralement nécessaire pour qu'il y ait fragilisation en présence d'hydrogène gazeux. Ce type d'endommagement est particulièrement bien mis en évidence par des essais de rupture de disques sous pression ou des essais de traction en ambiance d'hydrogène. L'hydrogène gazeux a également un effet néfaste en fatigue (diminution des limites d'endurance, accélération des vitesses de fissuration) [17].

III.7 Autres types d'endommagement

III.7.1 Formation d'hydrures métalliques

Le mécanisme de fragilisation par hydrogène varie d'un système métallique à un autre. Le plus simple, mais pas nécessairement le plus représentatif, est lié à la formation d'hydrures fragiles qui clivent et amorcent la rupture (ce qui est le cas des métaux IVb (zirconium et titane) et Vb (à enthalpie de dissolution de l'hydrogène négative) : la fissure se propage par clivage de l'hydrure.

Dans le cas des aciers, des alliages légers ou des alliages de nickel pour lesquels on a observé cette fragilisation sans formation d'hydrure (enthalpie de dissolution positive), deux questions se posent : d'une part celle du transport de l'hydrogène, et d'autre part celle du mécanisme fragilisant lui-même. Les atomes d'hydrogène se trouvent en position interstitielle, et ils diffusent très vite. Dans le fer α , à 25 °C la solubilité de l'hydrogène est très faible mais son coefficient de diffusion ($\approx 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$) est de douze ordres de grandeur supérieur à celui du carbone. C'est plutôt l'inverse dans la structure FCC ou HC où la solubilité est élevée mais le coefficient de diffusion n'atteint que 10^{-8} à $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$ à 25°C ; c'est pourquoi les défauts

tels les dislocations ou les joints de grains peuvent y jouer le rôle de court-circuit de diffusion. En tant qu'interstitiel l'hydrogène induit une distorsion du réseau qui a pour conséquence une interaction élastique avec les dislocations. Celles-ci constituent des pièges mobiles, les atomes d'hydrogène étant assez mobiles pour suivre les dislocations. La désorption de l'hydrogène peut être accélérée au cours d'une déformation plastique. Le transport de l'hydrogène pourrait être accéléré par le mouvement des dislocations dans la structure CFC, un effet qui serait « noyé » dans la structure CC du fait de la diffusivité énorme de l'hydrogène. Le transport de l'hydrogène couplé à l'écoulement plastique reste cependant un fait bien observé, mais dont la généralité ne fait pas l'unanimité [10].

III.7.2 Attaque par l'hydrogène

Ce phénomène est observé dans les aciers au carbone ou faiblement alliés, quand ils sont exposés à des températures élevées, sous pression élevée d'hydrogène, pendant de longues périodes.

L'hydrogène réagit avec le carbone, provenant d'une décomposition des carbures, pour former du méthane. Cela se traduit par une décarburation en surface du métal et la croissance de cavités contenant du méthane. Les caractéristiques mécaniques et la ténacité du matériau sont réduites. Une augmentation de la résistance du matériau à ce phénomène peut être obtenue par l'ajout d'éléments qui stabilisent les carbures (Cr, Mo, V...) [17].

III.7.3 Rupture transgranulaire par quasi-clivage et intergranulaire

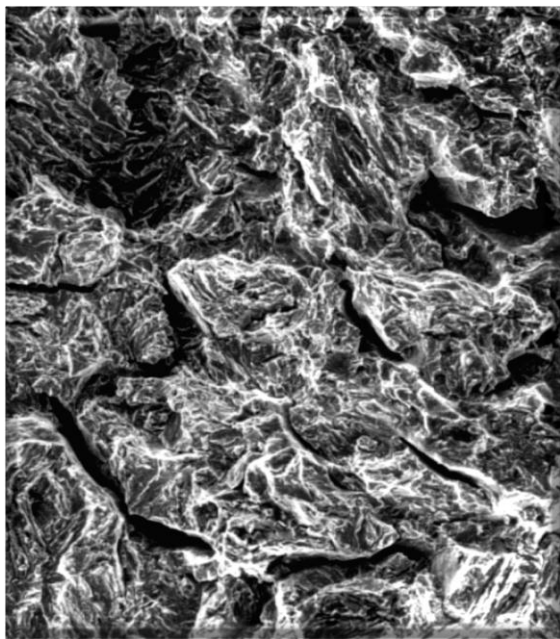
Les faciès de rupture peuvent être intergranulaires ou transgranulaires (faciès dit de quasi-clivage) -c'est le cas des aciers- et si la rupture a un caractère assez fragile, une certaine déformation plastique est très souvent un ingrédient indispensable pour provoquer la fragilisation par l'hydrogène [10].

III.8 Le mécanisme physique responsable de l'effet fragilisant

Divers scénarios ont été proposés ; bornons-nous à citer :

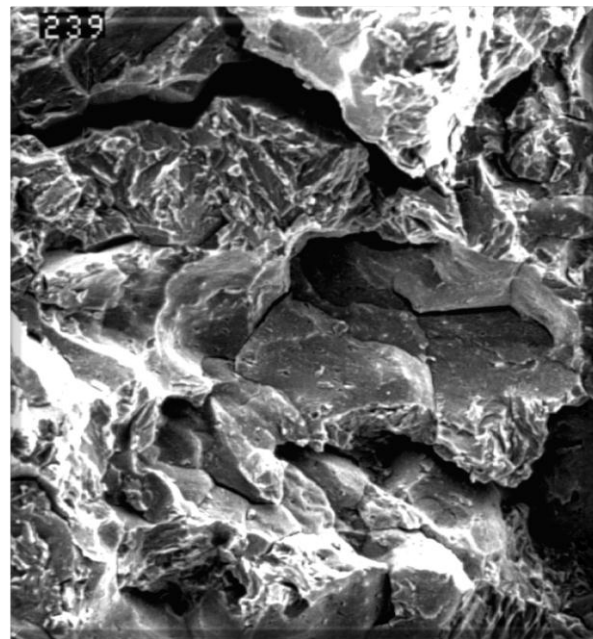
- La formation d'hydrogène moléculaire sur des défauts, conduisant, si la pression résultante est assez forte, à la formation de bulles par déformation plastique ou fissuration interne;
- L'émission de dislocations et/ou l'accroissement de leur mobilité par la présence d'hydrogène est observé par microscopie électronique sur des lames minces. Ceci va entraîner une localisation du cisaillement avec formation d'empilements générateurs d'amorces de fissures, l'hydrogène se concentrant localement par accumulation de dislocations contre un obstacle;
- La diminution de cohésion de la liaison interatomique par la présence d'hydrogène ; des calculs théoriques suggèrent un fort affaiblissement des forces de cohésion des métaux de transition par l'hydrogène, ce qui faciliterait la progression des fissures du fait de la ségrégation de l'hydrogène dans le champ de contrainte en tête de fissure.

L'hydrogène peut aussi contribuer à écranter, de façon anisotrope, les interactions entre dislocations dans un empilement. Cela conduirait à amplifier les concentrations de contrainte en tête d'empilement en permettant de rassembler un plus grand nombre de dislocations. Cet effet conjugué avec l'abaissement de l'énergie de clivage permettrait d'expliquer la fragilisation par l'hydrogène par une suite de microclivages amorcés par ces empilements [10].



quasi-clivage

x 500



aspect mixte, quasi-clivage et intergranulaire

x 1 000

Figure III–5 Exemples de faciès de rupture dus à l'hydrogène observés dans un acier à haute limite d'élasticité [17].

III.9 Méthodes d'étude

III.9.1 Techniques d'hydrogénation

L'introduction d'hydrogène dans les matériaux, au laboratoire, destinée à étudier l'influence de cet élément sur leurs propriétés, nécessite une bonne préparation préalable de la surface. La possibilité d'évolution de la microstructure sous l'effet de la pression d'hydrogène ou de la température (précipitation de secondes phases, recristallisation, formation de défauts...) pendant l'hydrogénation doit également être prise en compte. La durée du chargement sera déterminée à partir de la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène à la température de travail pour obtenir la profondeur souhaitée de zone hydrogénée. De plus, une fois l'hydrogène introduit, des précautions doivent être prises pour éviter sa redésorption des échantillons avant essai et, dans le cas d'éprouvettes destinées à des études de cinétique de désorption, pour éliminer toute couche de surface susceptible de contrôler la désorption de l'hydrogène [17].

III.9.2 Chargement électrolytique en milieux aqueux

À température ambiante et jusqu'à 80 °C, l'hydrogène peut être introduit par électrolyse en solution aqueuse, avec ou sans désaération par bullage de gaz inerte (les solutions utilisées sont le plus souvent des solutions d'acide sulfurique ou de soude). Les conditions de polarisation cathodique (choix de la densité de courant cathodique totale appliquée à la surface de l'échantillon ou de la surtension) peuvent être déterminées par le tracé préalable de courbes intensité-potential dans le milieu choisi à la température considérée. Une polarisation de l'échantillon à potentiel constant imposé nécessite un montage électrochimique à trois électrodes, l'électrode de travail étant l'échantillon, l'électrode de référence une électrode telle que Hg/HgCl₂, Hg/HgSO₄, Hg/HgO..., et la contre-électrode une électrode de platine. Un chargement par voie galvanostatique ne nécessite que deux électrodes (cathode et anode). Du fait de réactions évolutives de surface durant le chargement cathodique, il est utile de connaître la variation du courant ou du potentiel correspondant, respectivement, soit au potentiel imposé, soit à la densité de courant imposée. La durée du chargement cathodique est fonction du but recherché, de l'épaisseur de l'échantillon et du coefficient de diffusion de l'hydrogène à la température choisie. Un calcul simple permet donc d'évaluer le temps nécessaire à l'obtention d'une concentration uniforme d'hydrogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon [17].

III.9.3 Chargement électrolytique en bain de sels fondus

L'introduction d'hydrogène dans des matériaux dans lesquels la mobilité de l'hydrogène est faible à température ambiante (structures austénitiques, par exemple) peut être réalisée jusqu'à 300 °C environ, par électrolyse dans un mélange de sels fondus (solide à température ambiante) constitué par exemple de 57 % (masse) de sulfate acide de sodium et 43 % (masse) de sulfate acide de potassium. Les échantillons doivent être trempés rapidement dans un milieu à basse température à la fin du chargement pour éviter une redésorption de l'hydrogène lors du refroidissement. Ce type de chargement est difficile à réaliser pendant des durées longues du fait de l'évolution de la composition du bain. D'autres mélanges de sels fondus peuvent être utilisés pour une hydrogénation cathodique à température élevée [17].

III.9.4 Chargement gazeux

Le chargement en hydrogène peut être effectué sous pression d'hydrogène gazeux de la température ambiante à quelques centaines de degrés. Cette méthode onéreuse et délicate de mise en œuvre, si des pressions élevées d'hydrogène doivent être utilisées, nécessite un dispositif expérimental soigneusement étudié pour assurer toute absence de contamination de la surface métallique par de l'oxygène qui perturberait l'absorption d'hydrogène. Il faut également éviter une redésorption d'hydrogène au cours du démontage de l'échantillon et, bien sûr, tout risque de fuite ou d'explosion.

L'hydrogène peut aussi être introduit dans les matériaux par exposition dans une atmosphère d'hydrogène ou d'hydrocarbure soumise à une décharge lumineuse. L'échantillon, placé dans le plasma ainsi engendré ou en aval de la décharge, peut être hydrogéné dans différentes conditions de température (100 à 400 °C), de puissance (0,1 à 1 W.cm⁻²), de pression (0,1 à 1

bar) ainsi que dans une atmosphère d'hydrogène contenant différents types d'impuretés. Les mécanismes d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène présent sous forme H et H⁺ dans le plasma ne sont pas encore bien connus [17].

III.10 Essais mécaniques en présence d'hydrogène

III.10.1 Essais sous chargement statique (ou essais de rupture différée)

Ces essais consistent à déterminer la durée de vie à rupture d'une éprouvette soumise à une contrainte ou à une charge constante. Les essais de rupture différée peuvent se distinguer par le type d'éprouvette et par la façon d'effectuer le chargement en hydrogène.

Le plus souvent on utilise des éprouvettes de traction cylindriques lisses qui permettent un meilleur contrôle de la contrainte. Mais, en fonction du produit de départ, d'autres types d'éprouvettes peuvent être retenues : éprouvettes de traction plates, éprouvettes de traction entaillées, éprouvettes de flexion (flexion 4 points, flexion 3 points), éprouvettes C ring... Les systèmes de mise sous contrainte sont également très variés : machine de traction à charge constante avec bras de levier, anneaux dynamométriques, ressorts calibrés, systèmes de flexion 4 points...

Les essais peuvent être conduits sur des éprouvettes préalablement chargées en hydrogène ou encore la contrainte peut être appliquée simultanément au chargement en hydrogène. Dans le premier cas, la durée des essais doit être limitée en raison du dégazage qui peut se produire.

Les essais de rupture différée sont largement utilisés pour la qualification des aciers devant être mis en œuvre en présence d'H₂S humide (industrie du gaz et du pétrole) [17].

III.10.2 Essais sous chargement dynamique

III.10.2.1 Essais de traction

L'influence de l'hydrogène sur les caractéristiques mécaniques peut être étudiée à partir d'essais de traction. Là encore les essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes préchargées en hydrogène ou au cours du chargement.

L'essai le plus simple consiste à comparer les caractéristiques de traction d'une éprouvette chargée en hydrogène et d'une éprouvette de référence non chargée.

Les essais de traction sur éprouvettes préchargées sont réalisés aux vitesses classiquement mises en œuvre pour les essais de traction, de façon à limiter tout dégazage pendant la durée de l'essai.

Les essais de traction peuvent être réalisés en présence d'hydrogène gazeux, sous chargement électrolytique, en environnement H₂S humide ou dans toute condition susceptible d'introduire de l'hydrogène dans le matériau. Lorsque les essais sont réalisés simultanément au chargement en hydrogène, le paramètre vitesse de déformation devient essentiel : plus la vitesse de déformation est faible plus l'endommagement est important. Les vitesses de déformation utilisées peuvent être abaissées jusqu'à 10⁻⁶ voire 10⁻⁷ s⁻¹.

Rappelons ici que les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène étant favorisés par les faibles vitesses de déformation, ils ne sont pas mis en évidence par les essais de rupture par choc (hormis les cas où il y a un endommagement irréversible préalable).

Les essais de traction lente sont en général très sévères. Il est très difficile d'extrapoler les résultats à un comportement en service. Ils sont cependant intéressants dans la mesure où ils peuvent permettre une comparaison rapide (comparativement aux essais de ruptures différées) de matériaux [17].

III.10.2.2 Essais de fatigue

Afin d'étudier l'influence de l'hydrogène sur le comportement sous chargement cyclique, des essais de fatigue peuvent être réalisés dans des environnements susceptibles de générer de l'hydrogène dans le matériau (hydrogène gazeux, environnements aqueux, protection cathodique...). Ces essais sont mis en œuvre sur éprouvettes lisses, lorsqu'il s'agit de déterminer les limites d'endurance, ou sur éprouvettes entaillées, pour la détermination des vitesses de propagation de fissures. Comme pour les essais de traction, le paramètre vitesse de déformation est essentiel, de sorte que, pour être significatifs, les essais de fatigue doivent être réalisés avec des fréquences représentatives de celles observées en conditions de service [17].

III.10.3 Autres techniques d'essais

III.10.3.1 Essai HIC

L'essai HIC (Hydrogen Induced Cracking) a été développé pour simuler les conditions d'apparition de fissures en absence de contraintes externes lorsque les aciers sont exposés en milieu H_2S humide.

L'essai consiste à prélever trois échantillons parallélépipédiques dans le tube ou la tôle à caractériser (dimensions 100 x 20 x ép). La grande longueur correspond au sens long du produit, l'épaisseur est l'épaisseur du produit, (ou 20 ou 30 mm, dans le cas de produits épais) et à les exposer pendant 96 h dans une solution saturée en H_2S . Alors qu'à l'origine les essais étaient conduits avec une solution d'eau de mer synthétique de pH égal à **8,2**, la tendance actuelle est d'utiliser une solution acidifiée. Après exposition, trois coupes sont examinées sur chacun des échantillons pour la quantification des fissures. Les rapports CLR (Crack Length Ratio : rapport entre le cumul des longueurs de fissure et la largeur de la coupe métallographique), CTR (Crack Transverse Ratio : rapport entre le cumul des épaisseurs de fissure et l'épaisseur de la coupe métallographique) et CSR (Crack Sensitivity Ratio : rapport entre le cumul des surfaces de fissure et la surface de la coupe métallographique) calculés à partir de ces examens donnent des indices de sensibilité à la fissuration induite par hydrogène [17].

III.10.3.2 Essai de disbonding

L'essai de disbonding a pour objectif d'évaluer la résistance au décollement d'un revêtement en acier inoxydable déposé sur un acier faiblement allié. Les techniques d'essais de mises en œuvre visent à simuler les conditions de service d'un appareil fonctionnant sous pression d'hydrogène à température élevée. Des éprouvettes cylindriques ou parallélépipédiques sont exposées en autoclave en température et sous pression d'hydrogène (par exemple 450°C-150bar) pendant une durée suffisante pour obtenir la saturation en hydrogène. Les éprouvettes

sont alors refroidies à vitesse contrôlée. Le taux de décollement est ensuite déterminé soit par contrôle aux ultrasons, soit par examen métallographique. Le contrôle de décollement est en général effectué plusieurs jours après l'essai (jusqu'à 2 semaines), car le taux de décollement peut évoluer dans le temps. Cet essai a été récemment normalisé aux États-Unis par l'ASTM [17].

III.11 La fragilisation des aciers inoxydables

Les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène dans les aciers inoxydables ont été beaucoup moins étudiés que dans le cas des aciers au carbone ou faiblement alliés :

III.11.1 Aciers inoxydables martensitiques

La sensibilité à l'hydrogène dépend considérablement de leur microstructure. La structure brute de trempe est la plus sensible à l'hydrogène. L'opération de soudage qui créant des zones martensitiques non revenues donc particulièrement dommageable vis à vis de la fragilisation par l'hydrogène [10]. Et par conséquence de cette structure cubique centrée des aciers inoxydables martensitiques, leur comportement vis-à-vis de l'hydrogène se rapproche de celui des aciers au carbone ou faiblement alliés [17].

Les aciers martensitiques trempés revenues sont d'autant plus sensibles à la fragilisation par l'hydrogène que leur limite d'élasticité est élevée. Pour certaines utilisations, notamment dans l'industrie pétrolière, une dureté maximale est donc spécifiée pour les utilisations dans des milieux susceptibles de provoquer une fragilisation par l'hydrogène. Dans d'autres cas une température minimale de revenu est imposée : c'est le cas des aciers inoxydables martensitiques utilisés dans les réacteurs nucléaires à eau sous pression pour lesquels la température minimale de revenu est de 580°C pour les aciers sans durcissement structural et de 620°C pour les aciers à durcissement structural [10].

D'une façon générale, la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène augmente lorsque les caractéristiques mécaniques augmentent. Cependant, là encore, les paramètres métallurgiques ont leur importance [17]. Pour un niveau de caractéristiques mécaniques données, on peut classer comme suit les structures par résistance croissante à fragilisation par l'hydrogène :

Martensite brute < bainite < ferrite : perlite < bainite revenue < martensite revenue de trempe [10].

III.11.2 Aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques ont une résistance plus élevée à la fragilisation par l'hydrogène (FPH) que le nickel et le fer α en raison de leur enthalpie élevée d'activation pour la migration d'hydrogène (0.52-0.57 eV). Cependant, en atmosphères où la pression de l'hydrogène gazeux est haute ou dans le remplissage cathodique, les aciers inoxydables austénitiques souffriront toujours de la rupture fragile. Tandis que la fragilisation par l'hydrogène des aciers inoxydables, particulièrement les catégories austénitiques, ont été

étudiées par beaucoup d'ouvriers, la recherche sur les mécanismes fondamentaux de la fragilisation Hydrogène-induite et des changements de phase propres est encore continue [25]. La présence d'hydrogène dans les aciers inoxydables métastables comme le 304 ou le 316, peut entraîner une transformation de l'austénite en martensite en fond de fissure. Des observations en microscopie à transmission ont montré une nette différence entre une rupture en présence d'hydrogène avec une fragilisation et une rupture classique par coalescence de microvides [23].

Au cours des années, différents mécanismes ont été proposés pour expliciter la fragilisation par l'hydrogène des aciers inoxydables austénitiques et ce qui suit peut être considéré comme les principaux :

- *Hydrogen-induced localised plasticity (i.e., HELP).*
- *Hydrogen-induced decohesion.*
- *Formation of H-induced ϵ martensite or pseudo-hydride.*
- *Lowering of stacking fault energy by hydrogen.*
- *The formation of bcc α' martensite.*
- *Trapping/accumulation of hydrogen at the interfaces between matrix and precipitates.*
- *The transport of hydrogen to defects/precipitates/crack tips and the interactions between hydrogen and dislocations [25].*

III.11.3 Aciers inoxydables ferritiques et austéno-ferritiques

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex) sont de plus en plus largement utilisés. Du fait de la structure mixte austénite-ferrite, la question de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de ce type de nuance se pose naturellement [17].

Les aciers inoxydables duplex (austéno-ferritiques) sont vulnérables à la fragilisation par l'hydrogène en raison de la présence de la phase de ferrite, qui possède des taux plus élevés de diffusivité et de perméabilité pour l'hydrogène que la phase austénitique. En conséquence, on pense que la phase de ferrite est plus susceptible de la formation hydrogène-induite de fragilisation et de fissuration. Néanmoins, la phase d'austénite peut être également l'emplacement de déclenchement du début de fissuration. Pour les aciers inoxydables duplex qui sont cathodiquement chargés, l'hydrogène favorise la rupture transgranulaire de la phase de ferrite, qui induit alors des microfissures dans la phase d'austénite [25].

La fragilisation par l'hydrogène peut se manifester lors des opérations de soudage. Le cycle thermique provoqué par l'opération de soudage peut conduire à des teneurs en ferrite excessives dans les zones affectées thermiquement des soudures et, par conséquent, à une sensibilité à des phénomènes de type fissuration à froid. L'utilisation des nuances duplex à haute teneur en azote a permis de résoudre ce type de problème, l'azote étant un stabilisateur de la phase austénitique.

En service, des cas de fragilisation par hydrogène ont été signalés qui montrent qu'une sensibilité peut se manifester en présence d'écaillage excessif ou lorsque la structure est fragilisée par la précipitation de phases intermétalliques. Dans les environnements contenant H_2S humide tels que ceux rencontrés dans l'exploitation pétrolière, les aciers inoxydables austéno-ferritiques peuvent être utilisés dans des conditions plus sévères que celles autorisées

pour les aciers inoxydables martensitiques. De plus, en raison de leurs caractéristiques mécaniques élevées, ils présentent une alternative intéressante aux aciers inoxydables austénitiques [17].

III.11.3.1 Transport d'hydrogène en aciers inoxydables duplex

Le transport de l'hydrogène, qui est attaché directement à la fragilisation par l'hydrogène des aciers inoxydables duplex, a été étudié intensivement. La diffusivité de l'hydrogène dans la phase ferritique est plus haute que cela dans la phase austénitique, et par conséquent il va y avoir un effet significatif sur le transport global de l'hydrogène des aciers inoxydables austénoferritiques. Les diffusivités de l'hydrogène dans la phase ferritique et la phase austénitique ont été déterminées par Owczarek et Zakroczymski. Ils proposent que le coefficient de diffusion global d'acier inoxydable duplex puisse être indiqué par l'expression suivante :

$$\frac{1}{D_H} = \frac{f_\alpha}{D_{H\alpha}} + \frac{f_\gamma}{D_{H\gamma}}$$

D_H : Coefficient de diffusion ;

f_α et f_γ : les fractions de volume de la phase de ferrite et de la phase d'austénite, respectivement ;

$D_{H\alpha}$: Le coefficient de diffusion d'hydrogène dans la phase de ferrite ;

$D_{H\gamma}$: Le coefficient de diffusion d'HYDROGÈNE dans la phase d'austénite [25].

III.12 Les remèdes

Les seuls remèdes possibles sont :

- Eviter que l'hydrogène ne soit présent en opérant correctement pendant l'élaboration et la mise en œuvre des matériaux (dans les lingots d'acier pour l'industrie nucléaire, les teneurs inférieures à la ppm sont exigées) ;
- Le piéger efficacement et limiter sa diffusion. Comme les interfaces de certains précipités peuvent constituer des « pièges profonds », la lutte contre la fragilisation par l'hydrogène passe par un meilleur contrôle de la microstructure des précipitations. Toutefois, dès que les pièges sont saturés, ils deviennent inopérants ;
- Eviter les concentrations de contrainte.

Un cas de fragilisation par l'hydrogène a eu des conséquences particulièrement importantes dans ces dernières années. Le réacteur Superphénix a été arrêté pendant près de deux ans (1987-1989) à la suite d'une fuite de sodium de la cuve du « barillet » (un organe de manutention des assemblages de combustible). Le responsable en était l'hydrogène qui a fragilisé l'acier ferritique au molybdène dans les zones proches des soudures. L'hydrogène aurait été introduit au cours du premier remplissage de sodium par décomposition

d'impuretés. Les contraintes résiduelles au niveau des soudures se conjuguant avec cette fragilisation du matériau conduisent alors au désastre qui devait gravement compromettre l'avenir de la filière des surrégénérateurs [10].

Remarque : la fragilisation par l'hydrogène peut être avantageuse dans certaines opérations. La formation d'hydrures est utilisée pour obtenir des poudres fines (par fragmentation) compactées ensuite par métallurgie des poudres pour l'élaboration d'aimants permanents à bases de terres rares. Dans des cas favorables on a pu étudier les joints de grains en examinant directement leur surface mise au jour par rupture fragile provoquée par introduction d'hydrogène. L'hydrogène peut même être bénéfique : le silicium amorphe hydrogéné est le matériau de base de photopiles les plus courantes [10].

Chapitre

IV

Les aciers inoxydables sont utilisés dans les installations de liquéfaction de gaz, pour les réservoirs et les citernes routières ou maritimes de gaz liquéfiés, d'autre part ils possèdent des qualités de résistance mécanique à chaud. Ils sont utilisés à haute température dans les surchauffeurs, les échangeurs et récupérateurs de chaleur, les chaudières, les fours de pétrochimie, les turbines à vapeur et à gaz. Généralement ces matériaux travaillent dans des milieux hydrogénés agressifs, et le changement de température pendant le chauffage et le refroidissement dans ces milieux peut avoir une influence sur les caractéristiques mécaniques. Dans notre travail nous avons étudié l'influence du traitement thermique cyclique sur les aciers inoxydables en milieu hydrogéné, la méthode expérimentale utilisée est décrite comme suit :

IV.1 Type d'acier utilisé

Dans notre travail nous avons utilisé l'acier inoxydable AISI 304 austénitique et l'acier inoxydable AISI 430 Ferritique dont leur composition chimique est donnée au tableau IV-1 ci-dessous :

| Matériaux étudiés | Eléments (%) | | | | | | | | | | | |
|-------------------|---------------|-------|-------|--------|---------|--------------|---------|--------------|--------|--------|---------|--------------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Ni | Cu | V | Pb | Fe |
| AISI 304 | 0.0658 | 0.318 | 1.34 | 0.0119 | 0.00351 | 16.94 | 0.193 | 7.87 | 0.334 | 0.0763 | 0.00726 | 72.83 |
| AISI 430 | 0.0741 | 0.312 | 0.259 | 0.0081 | 0.00167 | 15.19 | 0.00623 | 0.193 | 0.0331 | 0.0924 | 0.00412 | 83.82 |

Tableau IV- I : Composition chimique des aciers inoxydables utilisés

Cette analyse chimique a été réalisée à l'aide d'un spectromètre. Le principe consiste à créer un courant électrique qui provoque la destruction de la matière en contact avec l'électrode, et analyse les éléments constituant la matière détruite par mesure des longueurs d'ondes, puis leur conversion en pourcentage des éléments correspondants. Elle nécessite donc une surface parfaitement propre et bien polie.

Les deux matériaux ont été utilisés afin d'effectuer une comparaison du comportement mécanique dans le milieu hydrogéné étudié.

Les caractéristiques mécaniques des matériaux utilisés avant les traitements thermiques cycliques sont présentés dans le tableau IV-2 ci-dessous :

| matériaux | Caractéristiques mécaniques | | | | | |
|-----------|-----------------------------|------------------|------------------|-------|-------|----------------------------|
| | σ_e (Mpa) | σ_m (Mpa) | σ_r (Mpa) | Z(%) | A(%) | HV (N/mm ²) |
| AISI 304 | 452 | 560 | 482 | 35.36 | 65.27 | 172 |
| AISI 430 | 498 | 562 | 461 | 28.67 | 25.07 | 182 |

Tableau IV-2 : Caractéristiques mécaniques des aciers étudiés.

Pour compléter les caractéristiques mécaniques des matériaux utilisés ; la dureté Vickers a été mesurée en utilisant le duremètre dont la photo est donnée dans la figure IV-1 ci-dessous :



Figure IV-1: Appareil utilisé pour la mesure de la dureté.

IV.2 Procédure expérimentale

IV.2.1 Usinage des éprouvettes

Les caractéristiques mécaniques des matériaux utilisés dans notre expérience sont déterminées par des tests de traction. Les éprouvettes utilisées sont de forme plate obtenue par usinage en utilisant une poinçonneuse à commande numérique de marque AMADA (AC 255 NT), dotée d'une commande numérique AMNC-F et d'une tourelle de 51 postes. Elle est équipée d'un système de frappe "single électrique drive" installé dans le bâti de la machine, ce système très compact permet de transformer le mouvement rotatif d'un servomoteur en mouvement linéaire du marteau. La transformation de ce mouvement est obtenue par une vis à bille actionnant un levier articulé autour d'un axe. Ce procédé permet également de démultiplier l'effort et d'obtenir environ 20 tonnes de puissance au niveau du marteau. La poinçonneuse permet l'usinage des tôles jusqu'à 6mm d'épaisseur (en version tables à billes). La gestion de la lubrification "air Blow" est adaptée à la nature des opérations à réaliser. L'ensemble est composé d'une tourelle supérieure et d'une tourelle inférieure de grands diamètres permettant d'accueillir 51 outils.

Durant cette préparation des précautions ont été prises pour éviter toute modification de la structure du métal, résultant soit d'un échauffement, soit d'une déformation de l'alliage.

IV.2.2 Le polissage

Avant d'effectuer une analyse ou exécuter un essai, il est nécessaire d'effectuer un nettoyage des surfaces des éprouvettes sur lesquelles pourraient être déposées des impuretés durant les étapes de la préparation des éprouvettes.

Durant ce nettoyage, un polissage a été effectué par frottement de l'échantillon sur des papiers abrasifs de granulométrie du plus en plus fine (dans l'ordre de l'emploi de 120, 180, 240, 400, 600, 800, 1000, et 1200) sous eau pour éliminer tout risque d'échauffement de l'échantillon.

Pour l'analyse de la microstructure et les fluctuations qui peuvent se produire durant les tests mécaniques dans le milieu étudié, un examen micrographique a été effectué en utilisant une attaque chimique avec une solution de 10% d'acide oxalique (voir figure IV-2, ci-dessus).

Remarque

Avant de commencer chaque essai, les échantillons sont nettoyés dans un bain d'eau savonneuse et rincés d'abord à l'eau distillée puis à l'acétone pendant 5 mn et enfin un séchage sous flux d'air froid.

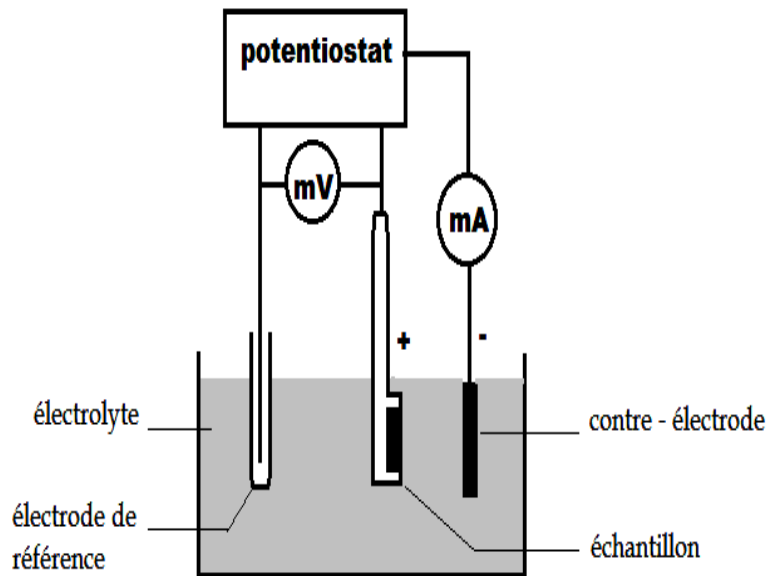


Figure IV-2: Principe utilisé pour l'attaque chimique.

L'examen micrographique a pour but principale la mise en évidence de la structure de l'échantillon et des inclusions non métallique lors de l'observation en microscope optique.

Après observation au microscope optique, les structures obtenues des matériaux utilisés sont présentées dans la figure IV-3 suivante :

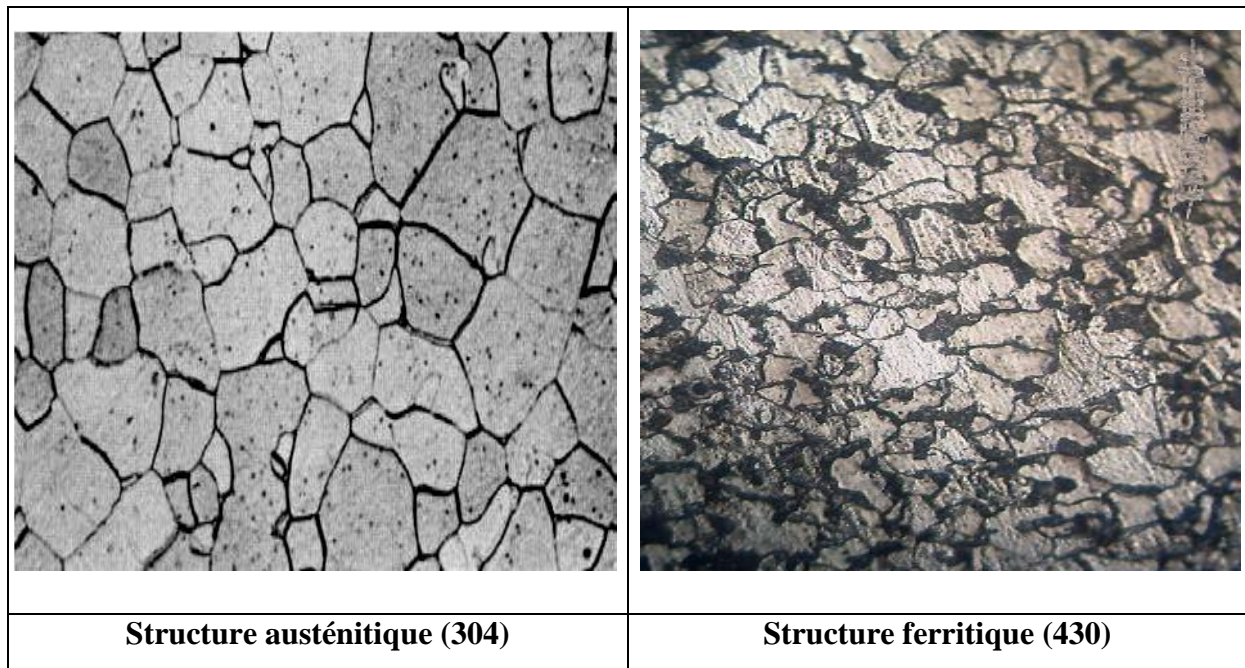


Figure IV-3 : Structures des aciers inoxydables utilisés (x100).

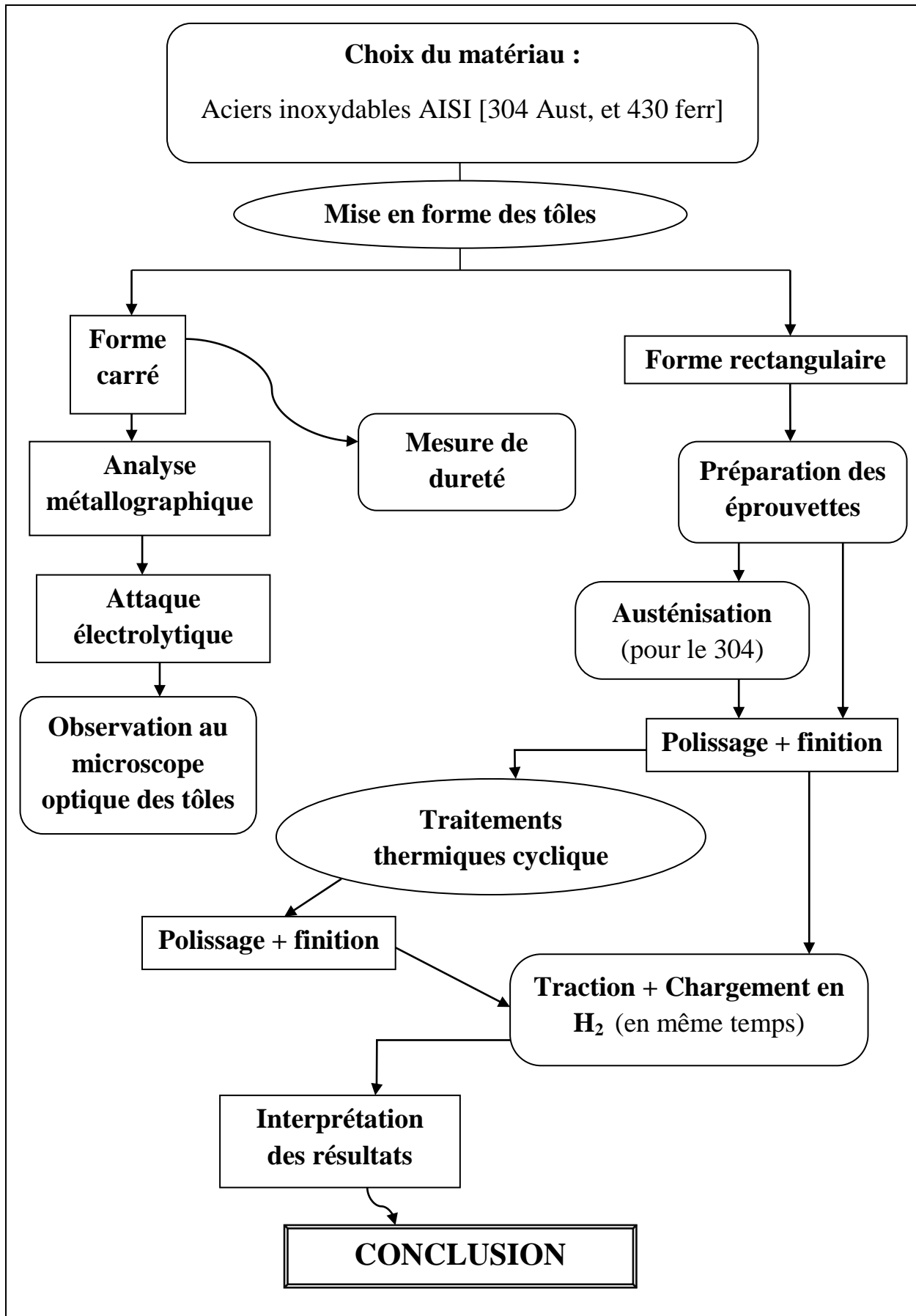


Figure IV-4 : Organigramme des différentes étapes du travail expérimental.

IV.3 Traitements thermiques des éprouvettes

IV.3.1 Traitement d'austénisation

Toutes les éprouvettes inoxydables AISI 304 (18-10) ont été traitées thermiquement selon le mode opératoire suivant :

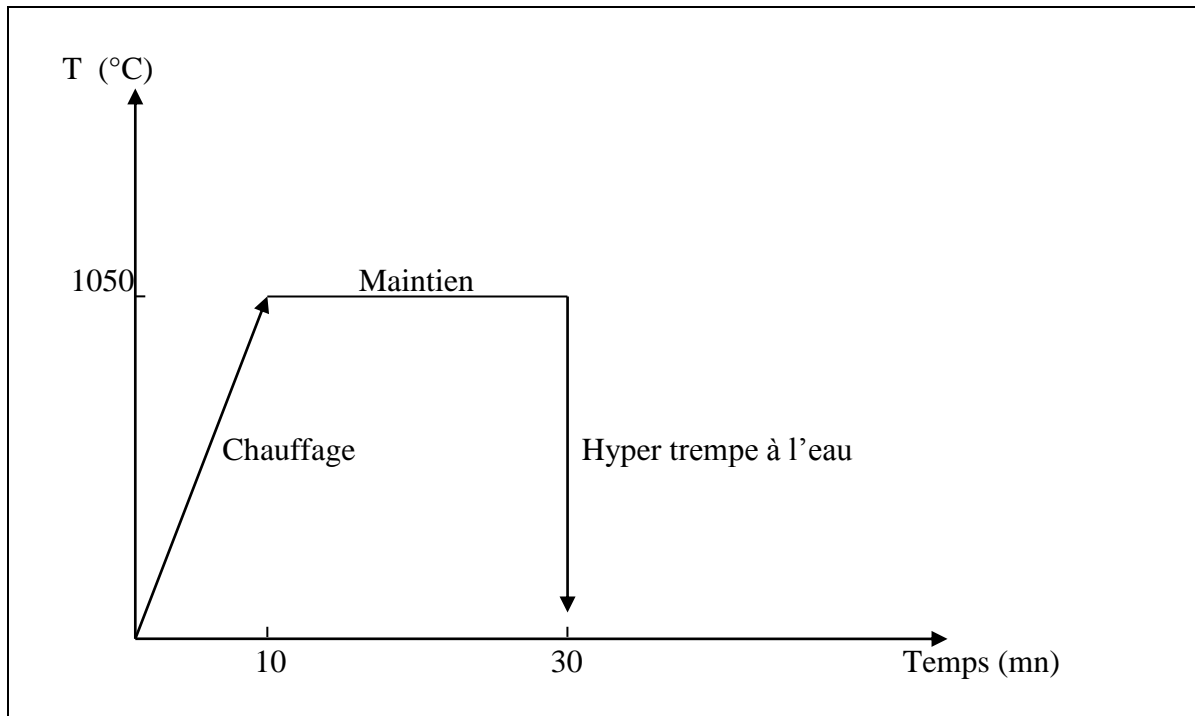


Figure IV-5 : Schéma du traitement d'austénisation.

Les étapes sont comme suite :

- Chauffage à 1050 °C ;
- Maintien à cette température pendant 20 mn ;
- Refroidissement rapide à l'eau (hyper trempe) ;

Remarque

Les éprouvettes afin d'éviter leur oxydation ont été recouvertes par une couche superficielle d'argile.

IV.3.2 Traitement thermique cyclique

Après l'austénisation, toutes les éprouvettes des deux nuances ont été traitées par l'azote liquide à partir de la température de (-156°C) selon le mode opératoire ci-dessous:

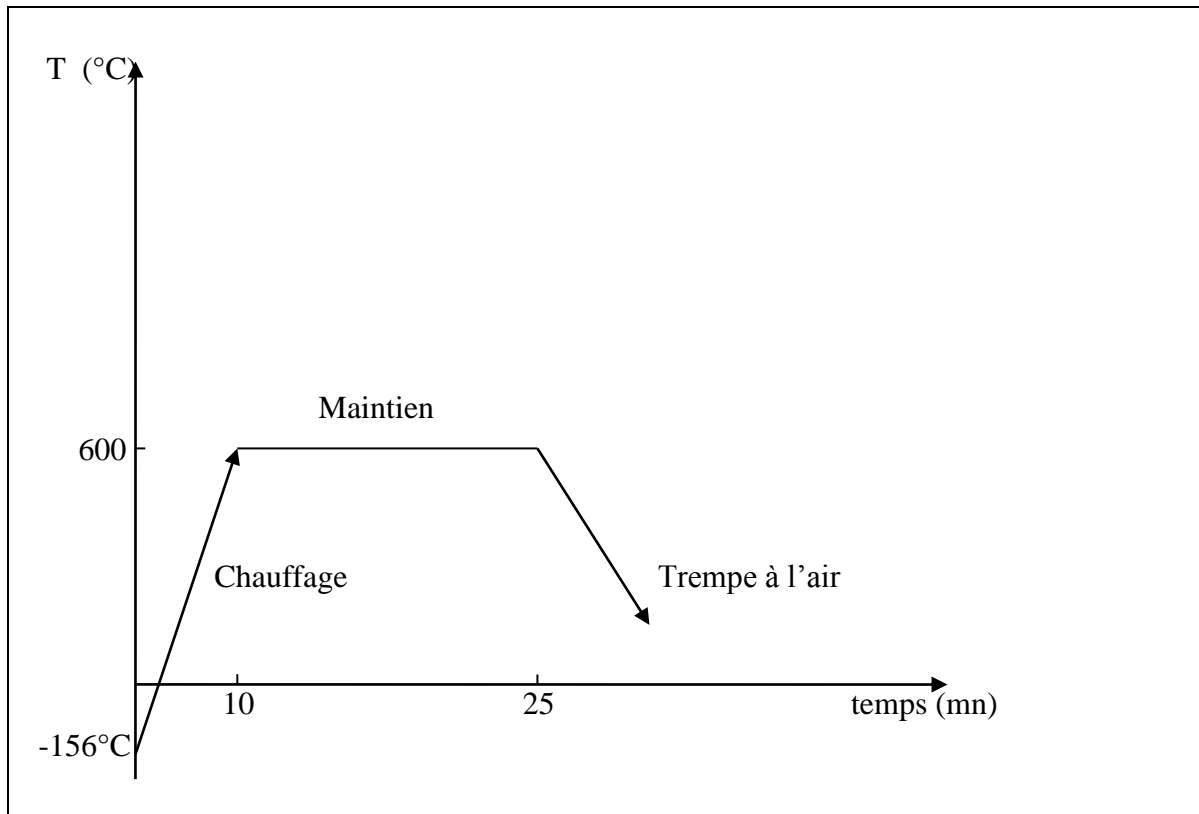


Figure IV-6 : Schéma du traitement thermique par l'azote

Ce travail a été fait comme suit :

- Immersion des éprouvettes dans l'azote liquide à la température (-156°C) ;
- Chauffage à T = 600 ° C ;
- Maintien à cette température pendant 15 mn ;
- Refroidissement à l'air ;
- Immersion dans l'azote et refaire le cycle.

Remarque

Ce cycle va être répéter jusqu'à 8 fois et refroidit toujours avec l'azote liquide.

IV.4 Essai de traction

L'essai mécanique le plus usuel et le souvent utilisé en métallurgie pour déterminer certains caractéristiques tel que la limite élastique et l'allongement... est sans aucun doute : l'essai de « traction simple ».

IV.4.1 Principe d'essai

L'essai consiste à soumettre une éprouvette à un effort de traction, et cela généralement jusqu'à rupture en vue de déterminer une ou plusieurs caractéristiques mécaniques. Il est défini dans la norme NF EN 10002 [26].

On impose en général une déformation croissante à une éprouvette sur laquelle on a tracé initialement distants de L_0 , et on mesure simultanément l'effort F et l'allongement ($\Delta L=L-L_0$).

IV.4.2 Symboles et désignations

Les symboles et leur désignation sont bien donnés dans le tableau suivant :

| symbole | unité | désignation |
|------------|-----------------|---|
| a | mm | Epaisseur de l'éprouvette plate ; |
| b | mm | Largeur de la longueur de la partie calibrée de l'éprouvette ; |
| B | mm | Largeur totale de l'éprouvette ; |
| L_0 | mm | Longueur initiale entre repères ; |
| L_c | mm | Longueur de la partie calibrée ; |
| L_t | mm | Longueur totale de l'éprouvette ; |
| L | mm | Longueur après rupture entre repères ; |
| S_0 | mm ² | Aire de la section initiale de la partie calibrée ; |
| S | mm ² | Aire final de la section après rupture. |
| Z | % | Coefficient de striction : $(\frac{S_0 - S}{S_0}) * 100$ |
| A | % | Allongement pour cent après rupture : $(\frac{L - L_0}{L_0}) * 100$ |
| F_e | N | Charge correspond à la limite apparente d'élasticité ; |
| F_m | N | Charge maximale ; |
| F_r | N | Charge à la rupture ; |
| σ_e | Mpa | Contrainte correspond à la limite d'élasticité ou limite d'écoulement ; |
| σ_m | Mpa | Contrainte maximale ; |
| σ_r | Mpa | Contrainte à la rupture ; |

Tableau IV-3 : Symboles et désignations [26].

IV.4.3 Forme et dimensions des éprouvettes

L'éprouvette est obtenue par usinage d'un prélèvement de deux tôles de différentes nuances (austénitique 304 et ferritique 430). Elle comporte une partie calibrée de longueur L_c qui est accordée par un congé de raccordement aux têtes d'amarrage. Il y a des repères qui définissent la longueur initiale L_0 [26].

La forme de l'éprouvette et ces dimensions sont bien mentionnés dans ce tableau :

| | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ○ $a = 1 ; b = 12,5 ;$ ○ $L_0 = k \sqrt{S_0} = 50 ;$ ○ $L_c = L_0 + 2 b = 75 ;$ ○ $L_t = L_c + 3d =$ $75 + (3 * 12,5) = 112,5 ;$ ○ $B = 1,2 d + 3 = 18 ;$ ○ S_0 : section initiale de l'éprouvette. <p style="text-align: center;">$S_0 = a * b$</p> | |
|---|--|

Tableau IV-4 : Formes et dimensions de l'éprouvette [26].

IV.4.3.1 Longueur entre repères

Les éprouvettes pour lesquelles la longueur initiale entre repères est liée à l'aire de la section initiale selon la relation $L_0 = k \sqrt{S_0}$ sont dites proportionnelles ($k = 5,65$ avec $L_0 \geq 20$ mm). Si l'aire de la section droite est trop faible pour répondre à la condition $L_0 \geq 20$, on peut utiliser soit une valeur de k supérieure ($k = 11,3$ de préférences), soit une éprouvette non proportionnelle. Dans le cas d'éprouvettes non proportionnelles, la longueur initiale entre repères L_0 est prise indépendamment de la valeur de S_0 .

Les tolérances dimensionnelles des éprouvettes doivent être en accord avec les annexes de la norme NF EN 10002 [26].





|  Tôles – plats Dont l'épaisseur en millimètre est | Fils – barres – profiles    Dont le diamètre ou le coté, en millimètres est | Annexe correspondante de la norme NF EN 10002 |
|--|--|--|
| $0,1 \leq \text{épaisseur} < 3$ | - | A |
| - | $<$ | B |
| ≥ 3 | ≥ 4 | C |
| Tubes | | D |

Tableau IV-5 : Types de produits [22]

On peut aussi donner l'exemple des dimensions d'éprouvette à section rectangulaire dans le tableau suivant :

| a (mm) | b (mm) | L₀ (mm) | L_c (mm) | L_t (mm) |
|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0,5 – 3,0 | 12,5 | 50 | 75 | 87.5 |
| 0,5 – 3,0 | 20 | 80 | 120 | 140 |

Tableau IV-6 : Exemples de dimensions d'éprouvettes [1].

IV.4.4 Diagramme conventionnel

Le diagramme de traction est dit conventionnel lorsque l'on rapporte respectivement les mesures de résistance unitaire et d'allongement unitaire aux valeurs initiales S_0 et L_0 de l'éprouvette.

Ce diagramme représente l'évolution de la charge unitaire $\sigma = F/S_0$ en fonction du taux d'allongement $A\%$ [1].

IV.4.5 Diagramme rationnel

Le diagramme rationnel est la représentation de la courbe de traction avec en ordonnées la contrainte vraie ($\sigma = F/S$), et en abscisses la déformation rationnelle ϵ [26].

IV.4.6 Déformation rationnelle ϵ

L'allongement instantané est égal à $\Delta L/L$ et, au même instant, l'allongement depuis le début de l'essai est, en considérant des allongements infiniment petits dL :

$$\epsilon = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0} = \ln \left(\frac{L_0 + \Delta L}{L_0} \right) = \ln (1+A)$$

L'avantage de cette définition est la propriété d'additivité, utile pour les calculs de plasticité [1].

La différence entre A et ϵ devient importante au-delà de 20 % de déformation comme le montre le tableau suivant :

| | | | | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
| ϵ | 0.095 | 0.182 | 0.262 | 0.336 | 0.405 |

Tableau IV-7 : Evolution de A et ϵ [1].

La courbe (σ , ϵ) est le diagramme rationnel de traction. Il se déduit du diagramme conventionnel [1].

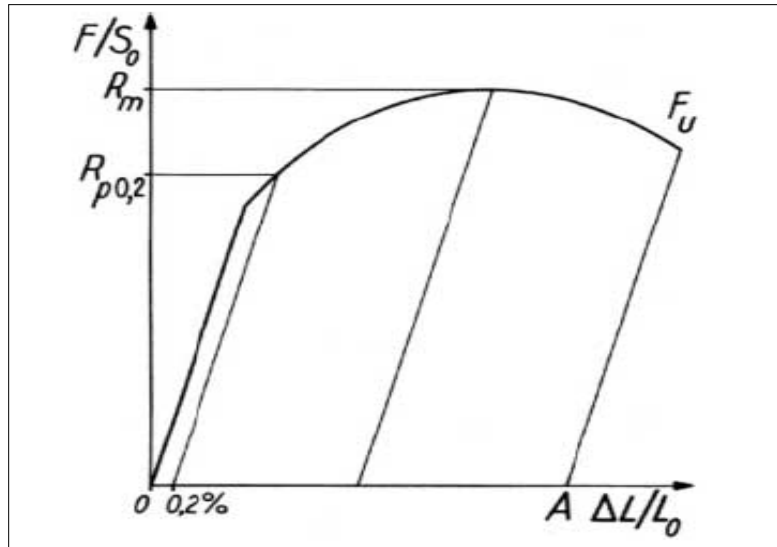


Figure IV-7 : Courbe de traction typique [26]

IV.4.7 Vitesse de la machine

Sauf spécification contraire dans la norme de produit. La vitesse de la machine qui dépend de la nature du matériau doit être conforme aux prescriptions suivantes [26] :

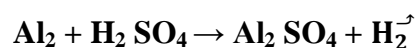
| Module d'élasticité du matériau E (Mpa) | Vitesse de mise en charge V (Mpa.s ⁻¹) | |
|---|--|-----|
| | min | max |
| < 150 000 | 2 | 10 |
| ≥ 150 000 | 6 | 30 |

Tableau IV-8: Vitesse de mise en charge [26].

Remarque : pour se rapprocher du cas réel, dans notre cas on a fait le test mécanique en même temps que le chargement d'hydrogène.

IV.5 Chargement en hydrogène

L'hydrogène utilisé dans notre expérience est obtenu par action d'une solution 1N (27.2 ml H₂ SO₄ dans 1000 ml d'eau distillé), sur des déchets d'aluminium provenant des opérations d'usinage selon la réaction suivante :



Le gaz d'hydrogène obtenu est canalisé vers l'enceinte où se trouve fixée l'éprouvette de traction. L'enceinte est constituée d'un dispositif transparent.

L'essai de traction est effectué avec une très faible vitesse de déformation pour permettre la facilité de diffusion d'hydrogène dans les éprouvettes de traction (voir schéma ci-dessous)

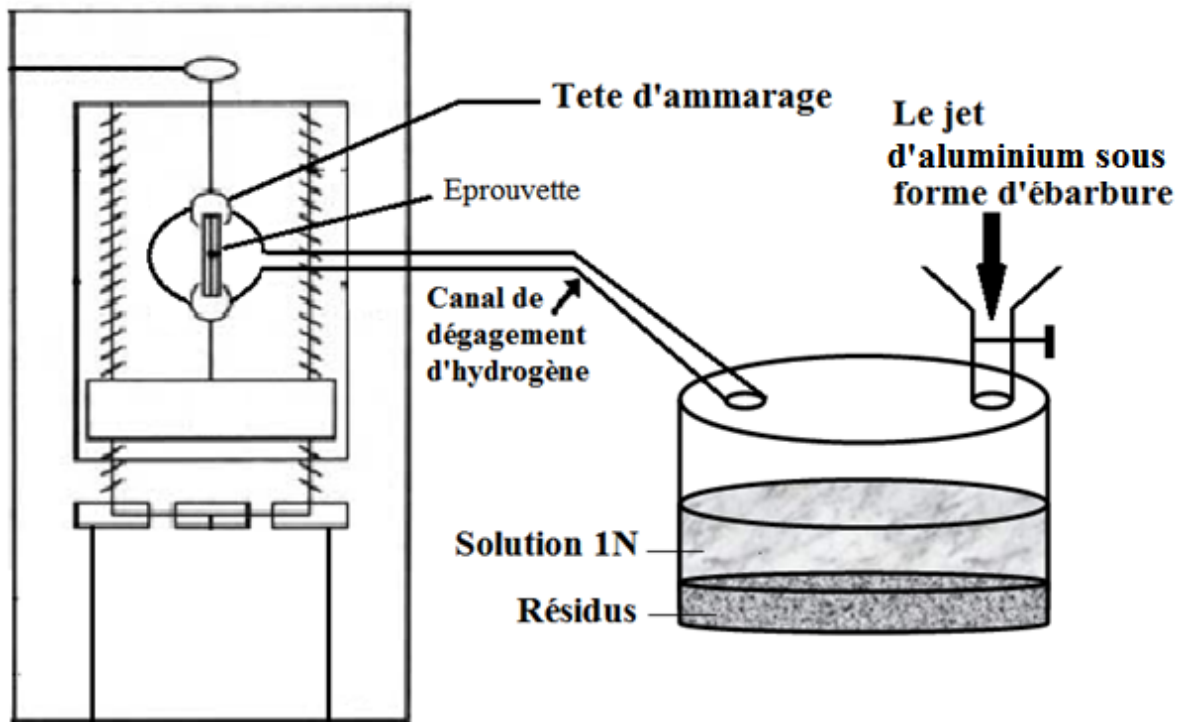


Figure IV-8 : Mode d'emploi d'essai de traction avec chargement d'H₂

Chapitre

V

| E₀₀ | E₀ | E₁ | E₂ | E₃ | E₄ | E₅ | E₆ | E₇ | E₈ |
|--|--|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| E'₀₀ | E'₀ | E'₁ | E'₂ | E'₃ | E'₄ | E'₅ | E'₆ | E'₇ | E'₈ |
| Sans tr. thermique et sans chargement H ₂ | Sans tr. thermique et avec chargement H ₂ | 1 cycle thermique | 2 cycles thermiques | 3 cycles thermiques | 4 cycles thermiques | 5 cycles thermiques | 6 cycles thermiques | 7 cycles thermiques | 8 cycles thermiques |
| | | Avec chargement hydrogène | | | | | | | |

Tableau V – 1 : Description des symboles utilisés dans les graphes.

L (mm) ; S (mm²); F (N); σ (Mpa); A (%); Z (%)

$$\sigma_e = \frac{F_e}{S_0} \quad ; \quad \sigma_m = \frac{F_m}{S_0} \quad ; \quad \sigma_r = \frac{F_r}{S}$$

$$\text{L'allongement } \underline{A}(\%) = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) * 100$$

$$\text{La striction } \underline{Z}(\%) = \left(\frac{S_0 - S}{S_0} \right) * 100$$

V.1 Les graphes

Le résultat graphique est représenté dans les graphes suivants :

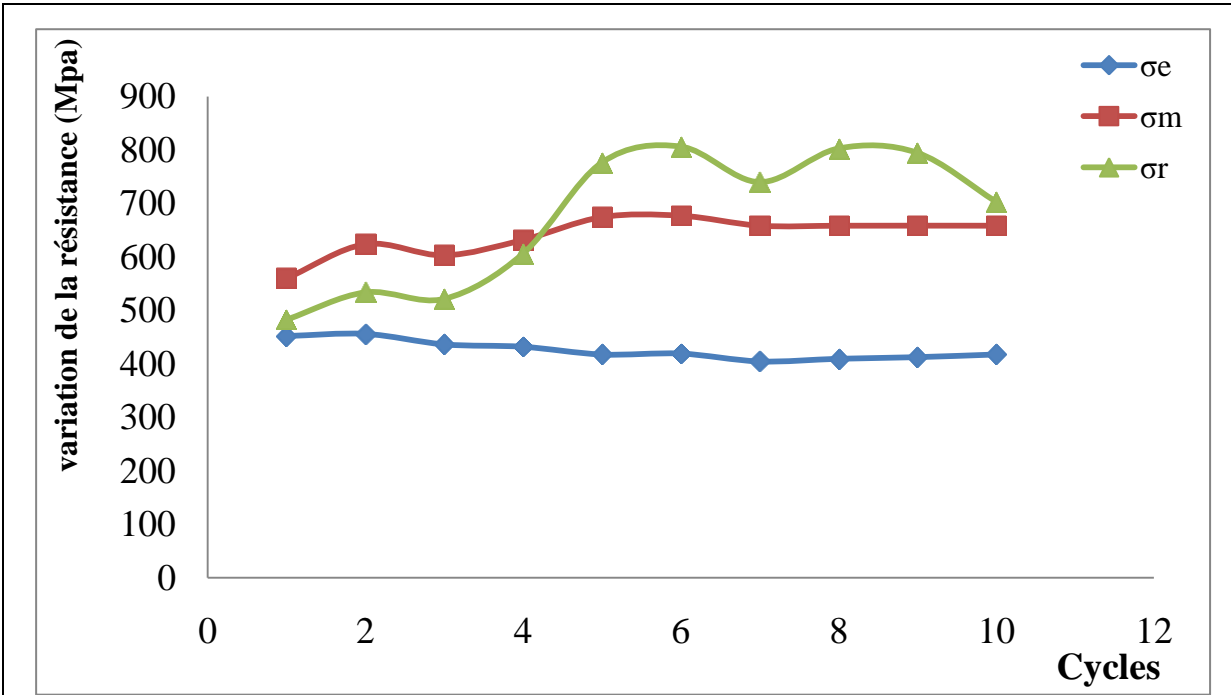


Figure V-1 : Influence du T.T.C et de l'hydrogène sur la résistance de l'acier austénitique 304.

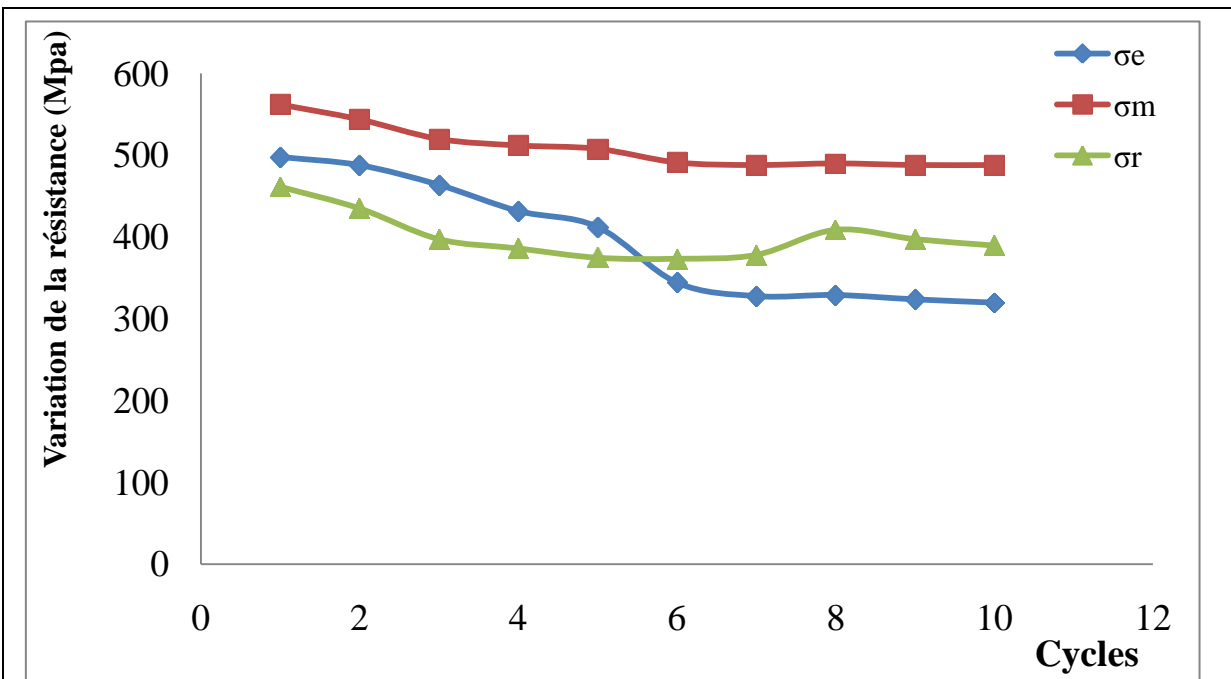


Figure V-2 : Influence du T.T.C et de l'hydrogène sur la résistance de l'acier ferritique 430.

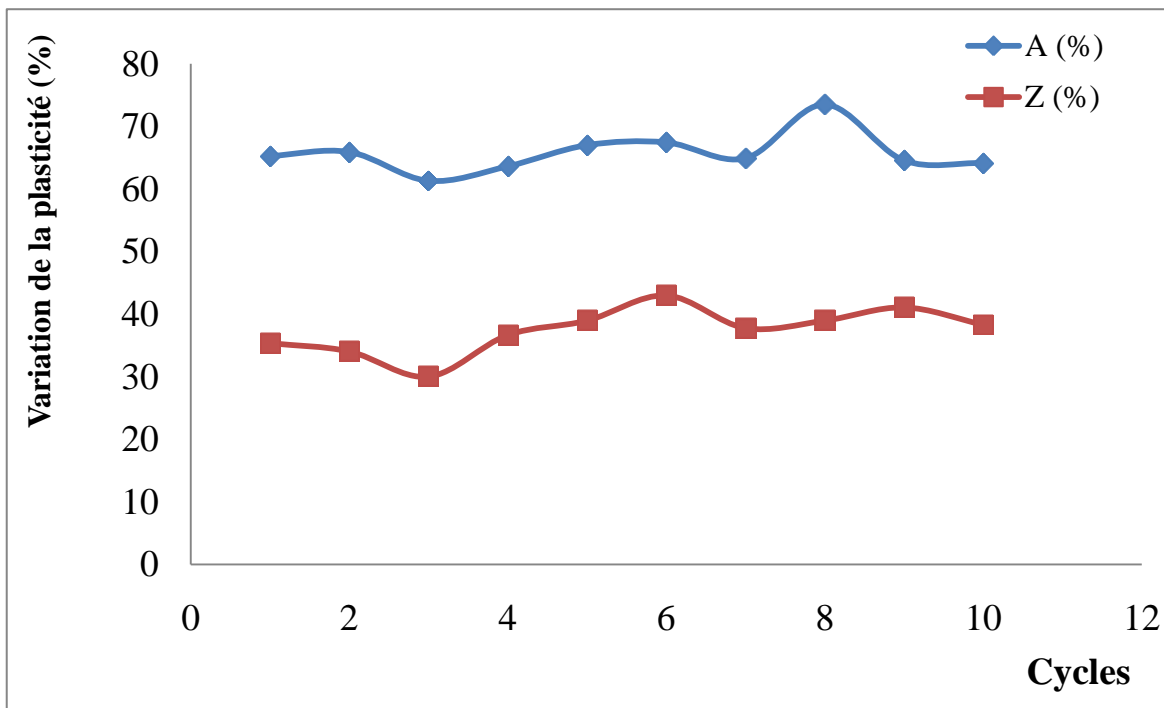


Figure V-3 : Influence du T.T.C et de l'hydrogène sur la plasticité de l'acier austénitique 304.

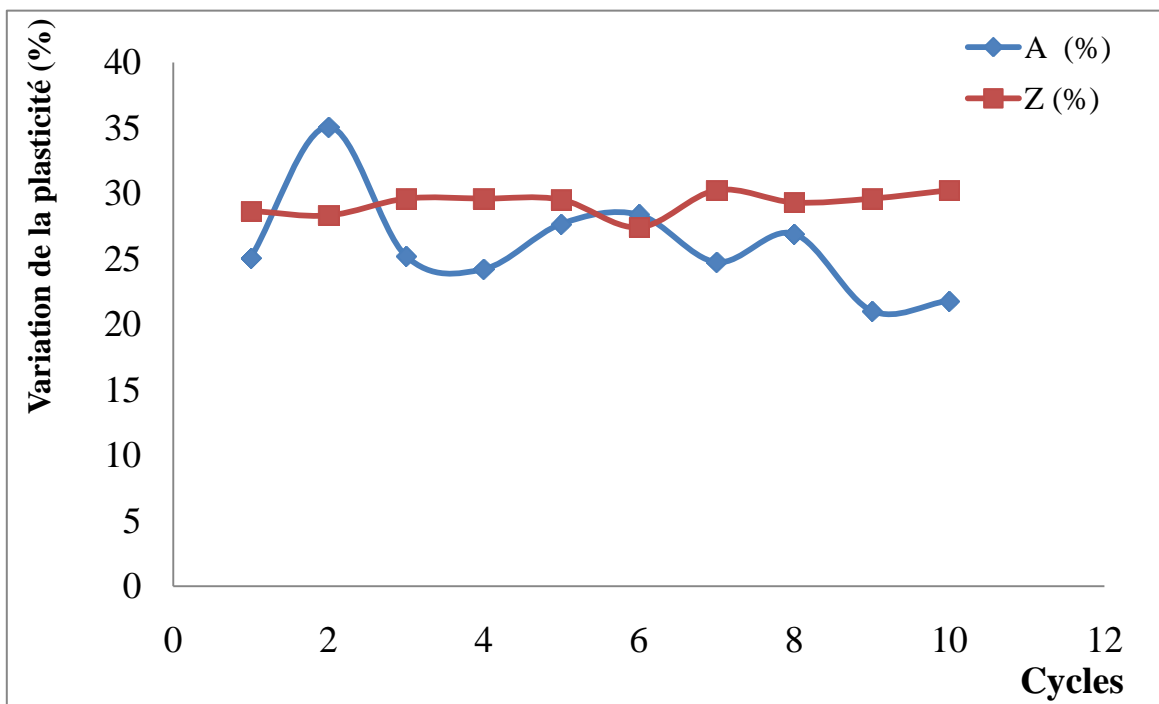


Figure V-4 : Influence du T.T.C et de l'hydrogène sur la plasticité de l'acier ferritique 430.

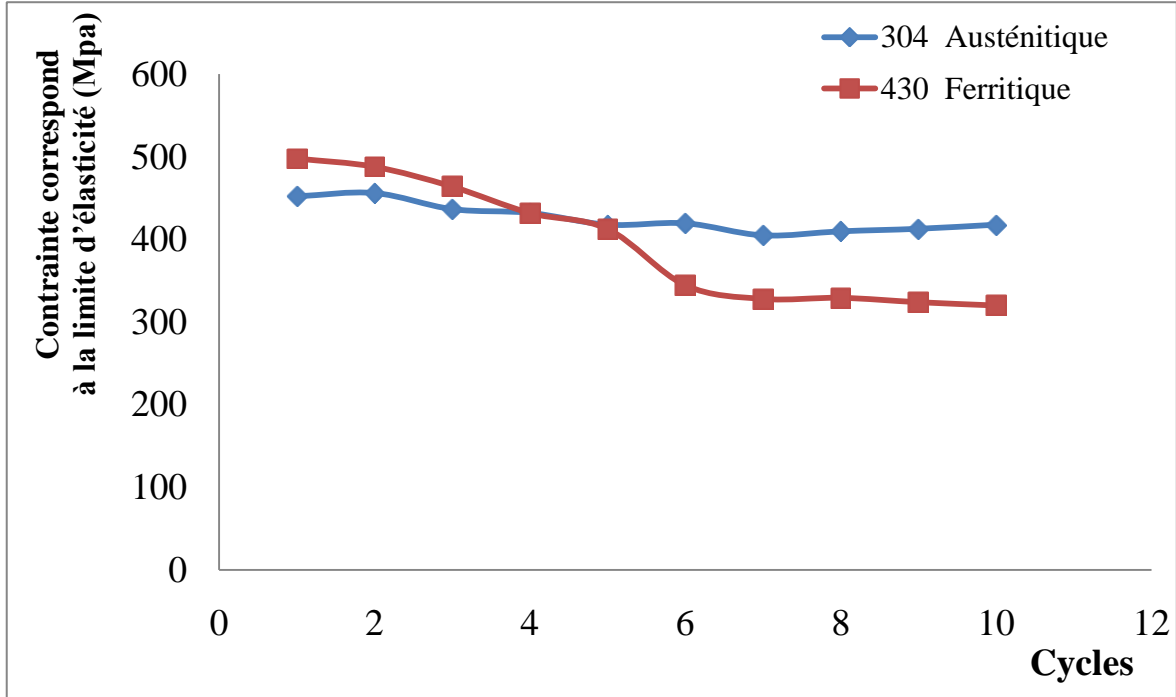


Figure V-5 : Comparaison de la variation de la limite élastique des deux nuances des aciers inoxydables.

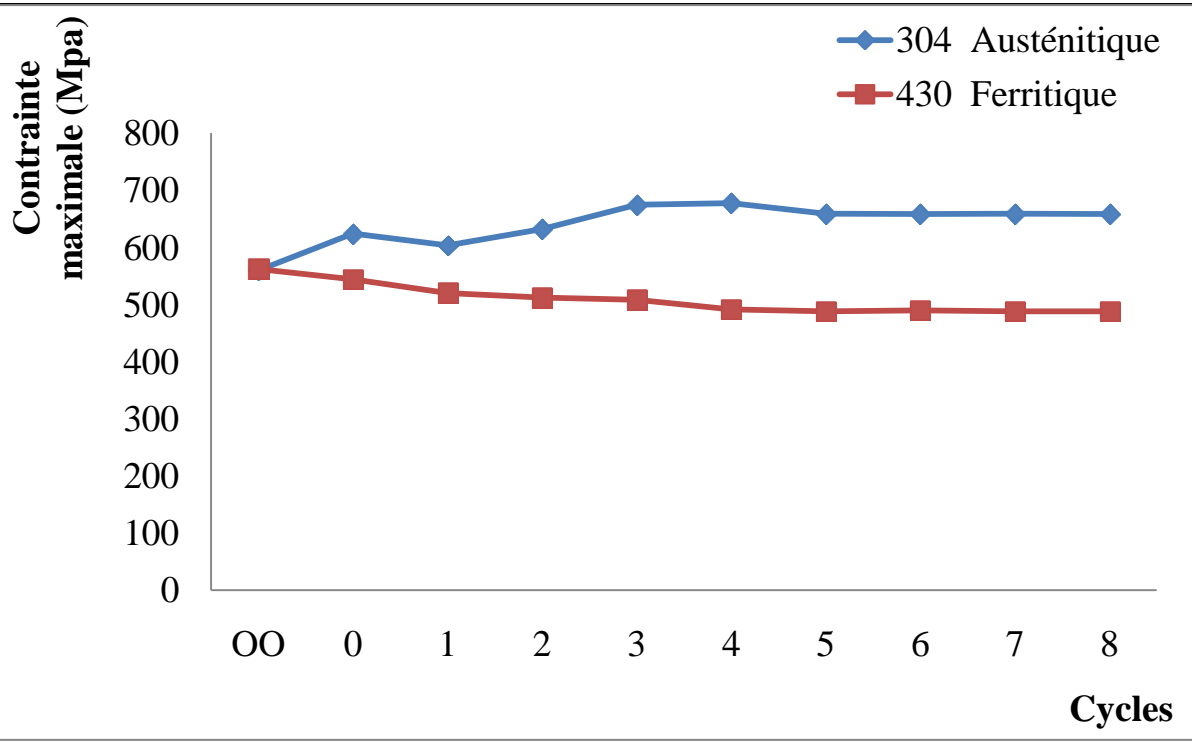


Figure V-6 : Comparaison de la variation de la contrainte maximale des deux nuances des aciers inoxydables.

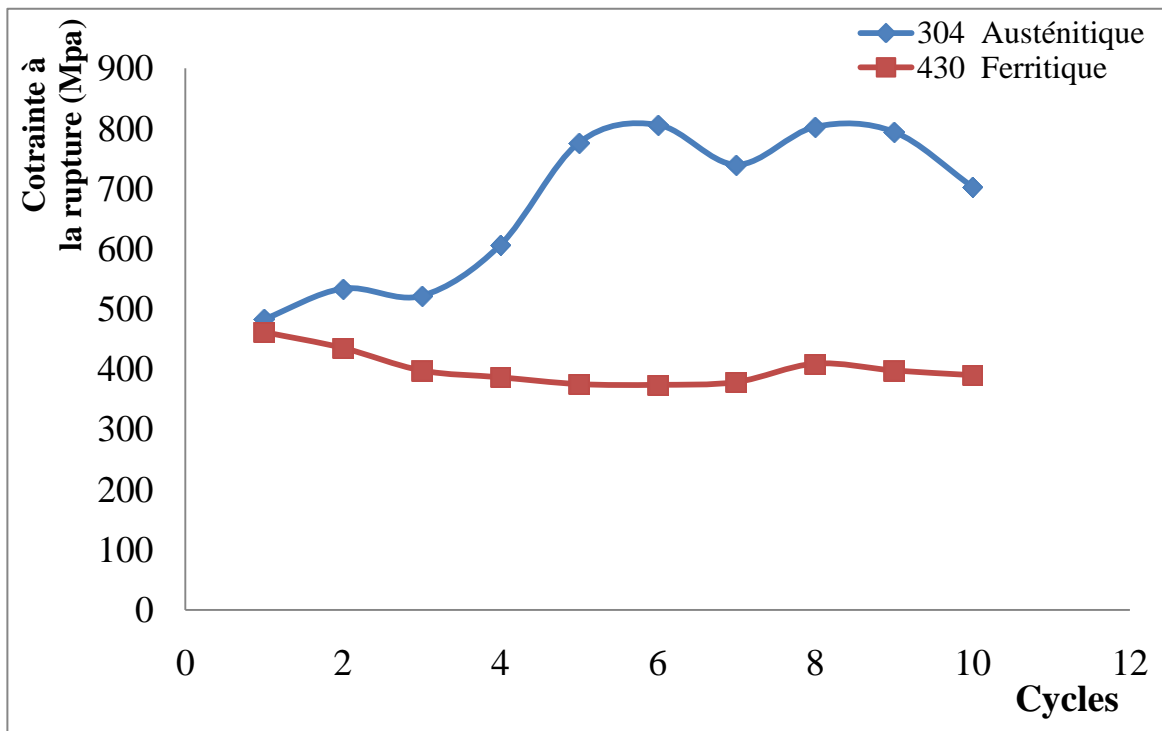


Figure V-7 : Comparaison de la variation de la contrainte à la rupture des deux nuances des aciers inoxydables.

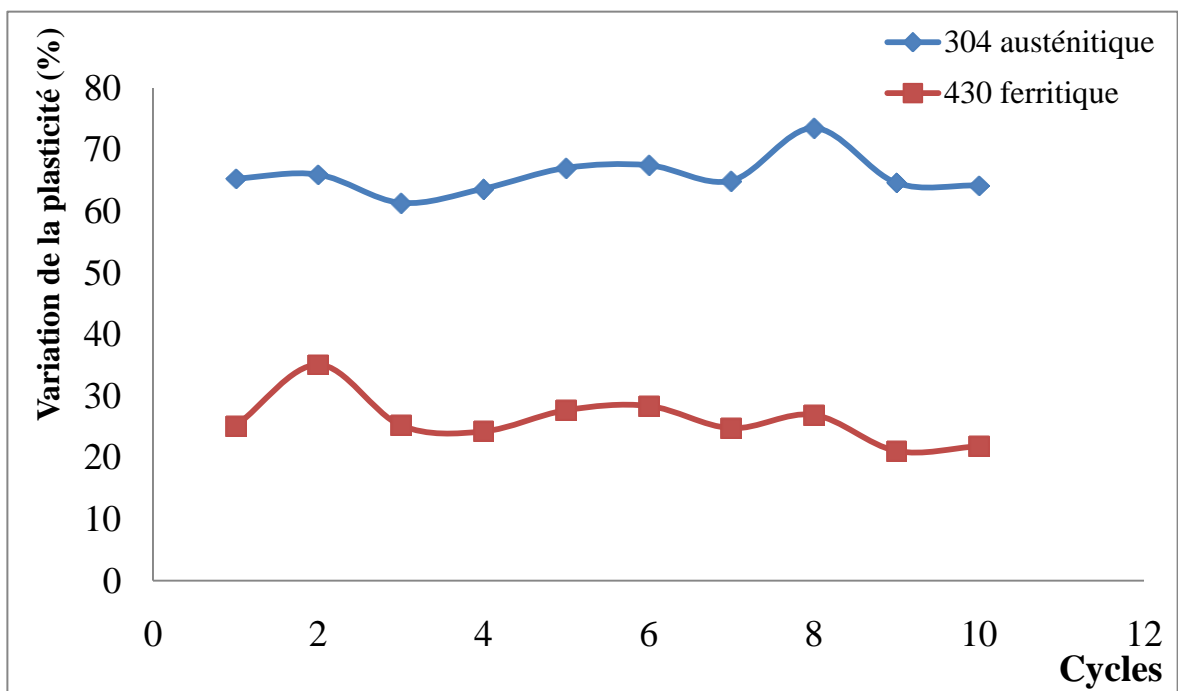
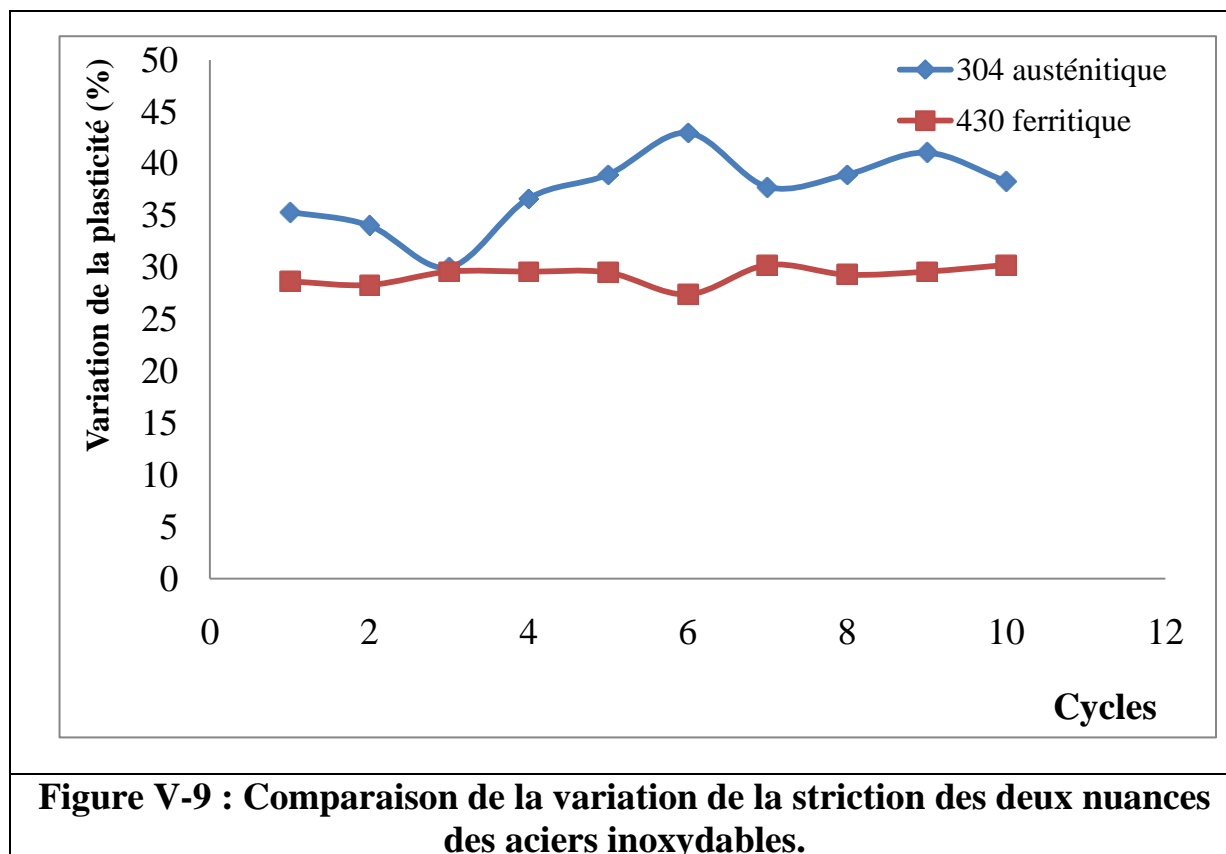


Figure V-8 : Comparaison de la variation de l'allongement des deux nuances des aciers inoxydables.



V.2 Interprétation des résultats

L'analyse des courbes tracées, représentant les résultats obtenus, lors des essais de traction, des caractéristiques mécaniques en fonction du nombre de cycle du traitement thermique dans un environnement hydrogéné, nous a permis de déduire les remarques suivantes :

- La limite élastique de l'acier 304 décroît légèrement avec l'augmentation du nombre de cycles, mais la décroissance est plus prononcée pour le cas de l'acier 430 (voir figure V-5).
- La résistance (σ_m , σ_r) croît avec l'augmentation du nombre de cycles pour l'acier 304 mais décroît dans le cas de l'acier 430 (voir figures V-6 et V-7).
- La plasticité de l'acier 304 croît légèrement avec le nombre de cycles tandis que pour le cas de l'acier 430 est presque constante.

L'échauffement de l'acier dans des atmosphères contenant l'hydrogène rend possible son hydrogénation, ce qui diminue sa plasticité et augmente son aptitude à une lente désagrégation. L'hydrogène qui dissous dans l'acier, est un élément très nocif, exerce une forte action fragilisante. La diffusion de ce gaz est plus importante dans l'acier ferritique que dans le cas austénitique ($\lambda_\alpha > \lambda_\gamma$).

En général dans le réseau cristallin des métaux, l'hydrogène occupe des positions interstitielles octaédrique ou tétraédrique. Les sites octaédriques des mailles cubiques à faces centrées (C.F.C) et hexagonale compacte (H.C) possède une symétrie plus élevée que ceux des mailles cubiques centrées (C.C) où la distance entre deux atomes voisins est plus petite. L'occupation par l'atome interstitiel d'un site de symétrie élevée est plus favorable d'un point de vue énergétique car elle perturbe moins le réseau, du fait que la solubilité de l'hydrogène est légèrement plus élevée dans l'acier inoxydable austénitique que dans l'acier ferritique.

Tout l'hydrogène absorbé sous forme atomique, durant le test mécanique, diffuse et se recombine dans les poches en hydrogène moléculaire susceptible d'établir des pressions très élevées dans ces défauts. La fragilité est due probablement à cette pression exercée par l'hydrogène moléculaire à l'intérieure de l'acier. L'action fragilisante de l'hydrogène est liée à la diffusion vers les foyers de rupture éventuelle ou, si la vitesse de déformation de l'hydrogène est inférieure à la vitesse de diffusion de l'hydrogène ; l'hydrogène va occuper le front d'une crique en progression dans les zones de contrainte de traction.

Sous l'effet des traitements thermiques cycliques (TTC), ce phénomène de fragilisation par hydrogène se voit diminuer d'effet, cela peut être expliqué par le fait que les TTC améliorent sensiblement les propriétés mécaniques des aciers :

- la structure de l'acier austénitique 304 s'affine avec une faible quantité de carbures dispersés, par conséquent le durcissement de l'acier dans ce cas est dû non seulement à l'écroutissage des phases mais aussi à l'effet du mécanisme de diffusion de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ dans l'acier, conduisant à l'affinement de la structure et au durcissement par dispersion des phases secondaires dans les aciers austénitiques, parallèlement avec la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, se déroule aussi la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ ce qui donne une possibilité d'influer sur la structure et les propriétés de ces aciers. Donc l'effet de durcissement est dû à l'affinement de

grain initial à la suite de l'apparition d'un grand nombre des lames de la phase σ . Ceci améliore les propriétés principales de l'acier inoxydable austénitique 304.

- Selon le diagramme Fe-Cr, le chrome est un élément alphagène, il favorise l'extension du domaine ferritique, pour des alliages contenant plus de 13% Cr (cas de l'acier 430), ces derniers sont toujours ferritiques et de ce fait ne peuvent pas subir de durcissement par trempe martensitique, cependant ils sont très sensibles au grossissement de grains sans régénération possible, un maintien prolongé aux environs de 475°C entraînerait la formation de la phase σ (dure et fragile), un refroidissement à l'air suffit pour éviter cela.

CONCLUSION

La Fragilisation par Hydrogène est à l'origine de la dégradation de certains équipements travaillant en milieu hydrogéné. Bien que ce phénomène soit complexe, et à l'heure actuelle, difficile à prédire et à prévenir, la compréhension des mécanismes sous-jacents est un enjeu industriel majeur pour le développement d'une économie énergétique basée sur l'hydrogène, ce qui justifie la multiplicité des études menées sur le sujet.

Dans ce contexte, l'objectif de notre étude était, d'une part, d'étudier la sensibilité des aciers inoxydables à l'hydrogène et d'autre part, étudier l'effet des traitements thermiques cycliques d'échauffement à une température de 600 °C et de refroidissement avec de l'azote liquide, sur le phénomène FPH.

Les aciers inoxydables ont été mis au point pour résoudre les problèmes de corrosion humide posée par les alliages qui sont ferreux.

L'étude des propriétés mécaniques des deux nuances d'acier nous a conduits à mener d'abord une recherche bibliographique afin de connaître ces alliages, et les paramètres qui influent sur leurs caractéristiques mécaniques.

La fragilisation par l'hydrogène est une forme d'endommagement bien connue de nombreux matériaux métalliques exposés à un milieu agressif source d'hydrogène (H₂).

La fragilisation des métaux et de leurs alliages par l'hydrogène est un problème très important, dans tous les cas, on remarque que l'hydrogène diminue la plasticité des aciers.

Selon les résultats obtenus, les TTC améliorent sensiblement les propriétés mécaniques des aciers par : "affinement du grain initiale", ce qui diminue la porosité superficielle et empêche la diffusion de l'hydrogène en donnant une légère amélioration de l'acier 304.

Pour le cas de l'acier ferritique 430 (Cr > 13%) et selon le diagramme Fe-Cr, le chrome est un élément alphasène, il favorise l'extension du domaine ferritique, et de ce fait il ne peut pas subir de durcissement par trempe martensitique, cependant il est très sensible au grossissement de grains sans régénération possible.

Les travaux présentés dans ce mémoire pourraient utilement être complétés sur plusieurs points. Tout d'abord, étant donné le rôle majeur de l'hydrogène adsorbé dans la FPH des aciers inoxydables sous traitement thermique, il serait profitable de s'intéresser de plus près aux mécanismes et aux cinétiques d'adsorption de l'hydrogène à la surface de l'acier. La réalisation d'autoradiographies tritium sur l'acier 304 et 430 permettrait également de conforter l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène piégé en surconcentration aux interfaces ferrite/perlite induit un délaminage du matériau. Enfin, l'essai de rupture de disques à géométries modifiées mérite d'être développé plus amplement afin de le valider pour d'autres types d'aciers, et d'en faire un essai de mécanique de la rupture permettant éventuellement la mise en place d'un critère de rupture sous hydrogène gazeux.

Références

- [1] : J. BARRALIS, G. MAEDER, "précis de métallurgie : élaboration, structures-propriétés, normalisation", NATHAN, (2004), p 68-193.
- [2] Edelstahl-VEREINIGUNG et Verein DEUTSCHER, "Les aciers inoxydables édité par Eisenhüttenleute : traduit par Guy David – technique et documentation –", LAVOISIER, (1990), p 02-42.
- [3] A.CONSTANT, G.HENRY, "Principes de base des traitements thermiques thermomécaniques et thermochimiques des aciers", édition PYC, (1992); p357
- [4] I. KOROTINE, G.SGUIBNEV, "Thermiste : traduction par G. Torossian –", imprimé en union soviétique, p 203-207.
- [5] P.Jean CUNAT "Aciers inoxydables : Critères de choix et structure", Technique de l'Ingénieur, M4540, 2001.
- [6] P.Jean CUNAT "Aciers inoxydables : Fabrication", Technique de l'Ingénieur M 4543, 2001.
- [7] P.Jean CUNAT "Aciers inoxydables : Propriétés, Résistance à la corrosion", Technique de l'ingénieur M 4541, 2001.
- [8] Jean VARRIOT, "Chaudronnerie en aciers inoxydables" Technique de l'ingénieur A 869, 2001.
- [9] Albert KOZLOWSKI, "Données numériques sur les aciers inoxydables" Technique de l'ingénieur M 323, 1999.
- [10] J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRECHET, P. COMBRADE "Métallurgie –du minerai au matériau 2^e édition", DUNOD, 2002, p 424 – 1103.
- [11] Robert LÉVÊQUE, "Traitements thermiques dans la masse des aciers à outils" Technique de l'ingénieur M 1134, 2002.
- [12] Guy MURRY, "Traitements thermiques dans la masse des aciers. Partie 1", Technique de l'ingénieur M 1126, 2000.
- [13] Guy MURRY, "Traitements thermiques dans la masse des aciers. Partie 2", Technique de l'ingénieur M 1127, 2000.

- [14] Philippe POUPEAU, "Traitements thermiques des métaux et alliages" Technique de l'ingénieur M1105, 2001.
- [15] Hervé SASSOULAS, "Traitements thermiques des aciers inoxydables : Guide de choix" Technique de l'ingénieur M 1160, 2000.
- [16] Hervé SASSOULAS, "Traitements thermiques des aciers inoxydables" Technique de l'ingénieur M 1155, 2000.
- [17] Anne-Marie BRASS, Jacques CHÊNE, Lionel COUDREUSE, "Fragilisation des aciers par l'hydrogène : étude et prévention" Technique de l'ingénieur M 175, 2000.
- [18] Anne-Marie BRASS, Jacques CHÊNE, Lionel COUDREUSE, "Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes" Technique de l'ingénieur M 176, 2001.
- [19] Christian TROMBERT, "Usinabilité des aciers inoxydables" Technique de l'ingénieur M 726, 1999.
- [20] A.MILLION, C. MILLION, "l'hydrogène dans les aciers et dans les joints soudés", DUNOD PARIS, (1971) ; p 14 – P 80.
- [21] I.MORO " Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80" Thèse doctorat, Université de Toulouse, (2009), p 39 à 47.
- [22] M. SOUICI "Influence de l'hydrogène sur le comportement du nickel pur (Ni) et de ses alliages" Thèse de magister, Mentouri CONSTANTINE, (2007).
- [23] R. CHAMBON "Effet de la prédéformation Sur la CSC d'acier inoxydable 316L, Mesuré en traction lente", en vue de l'obtention du diplôme de : maitre en sciences appliquées, Université MONTEREAL, (2000).
- [24] S. OULBANI "L'influence de la fatigue mécanique sur la microstructure et les propriétés mécaniques d'un joint soudé en acier inox (316L)", Mémoire de magister, université M'hamed Bougara – BOUMERDES, (2008).
- [25] K. H. Lo, C. H. Shek, J. K. L. Lai, "Recent developments in stainless steels", The university of Macau, Macau-China, (2009).

[26] Norme française, matériaux métalliques : Essai de traction, NF 10002-1, AFNOR, Octobre (1990).

[27] "peut-on remplacer les aciers inoxydables austénitiques par des alliages moins coûteux", CETIM, 2005.

[28] J. Woodtli, R. Kieselbach, "Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking", EMPA, Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf, Switzerland, 2000.

Sommaire des figures

| | |
|--|----|
| Figure I-1 : four électrique à arc. | 3 |
| Figure I-2 : Coulée de lingots en source..... | 4 |
| Figure I-3 : Principes des machines de coulée continue..... | 4 |
| Figure I-4 : Principe d'une machine de coulée directe de bandes minces..... | 5 |
| Figure I-5 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome, d'après Bain et Aborn..... | 10 |
| Figure I-7 : Influence de la somme des éléments carbone plus azote sur les domaines austénitique (γ) et ferritique (α)..... | 11 |
| Figure I-6 : Détail de la boucle γ du diagramme fer-chrome pour des alliages contenant environ 0,004 % de carbone et 0,002 % d'azote..... | 15 |
| Figure I-8 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C..... | 16 |
| Figure I-9 : Coupe du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en nickel qui montre l'influence du nickel sur l'extension de la boucle γ | 17 |
| Figure I-10 : Diagramme de Pryce et Andrews donnant la structure des aciers inoxydables..... | 18 |
| Figure I-11 : Diagramme de constitution des aciers inoxydables à l'état brut de soudage, d'après Schaeffler..... | 18 |
| Figure I-12 : Diagramme de constitution des aciers inoxydables à l'état brut de soudage, d'après Delong..... | 19 |
| Figure I-13 : Conductivité thermique des aciers inoxydables..... | 21 |
| Figure III-1 : Usine après la rupture et l'explosion d'un réservoir de stockage pour l'hydrogène..... | 53 |
| Figure III-2: Schématisation des sites de piégeage de l'hydrogène..... | 55 |
| Figure III-3 : Solubilité d'hydrogène en fer en fonction de la température et de pression..... | 57 |
| Figure III-4 Exemples d'endommagements dus à l'hydrogène externe..... | 61 |
| Figure III-5 Exemples de faciès de rupture dus à l'hydrogène observés dans un acier à haute limite d'élasticité..... | 64 |
| Figure IV-1: Appareil utilisé pour la mesure de la dureté Vickers..... | 73 |

| | |
|---|----|
| Figure IV-2: Principe utilisé pour l'attaque chimique..... | 75 |
| Figure IV-3 : Structures des aciers inoxydables utilisés (x100)..... | 75 |
| Figure IV-4 : Organigramme des différentes étapes du travail expérimentale..... | 76 |
| Figure IV-5 : Schéma du traitement d'austénisation..... | 77 |
| Figure IV-6 : Schéma de traitement thermique par l'azote..... | 78 |
| Figure IV-7 : Courbe de traction typique..... | 82 |
| Figure IV-8 : Mode d'emploi d'essai de traction avec chargement d'H ₂ | 83 |
| Figure V-1 : Influence du T.T.C et de l'hydrogène sur la résistance de l'acier austénitique 304..... | 85 |
| Figure V-2 : Influence du T.T.C et de l'hydrogène sur la résistance de l'acier ferritique 430..... | 85 |
| Figure V-3 : Influence du T.T.C et de l'hydrogène sur la plasticité de l'acier austénitique 304..... | 86 |
| Figure V-4 : Influence du T.T.C et de l'hydrogène sur la plasticité de l'acier ferritique 430..... | 86 |
| Figure V-5 : Comparaison de la variation de la limite élastique des deux nuances des aciers inoxydables..... | 87 |
| Figure V-6 : Comparaison de la variation de la contrainte maximale des deux nuances des aciers inoxydables..... | 87 |
| Figure V-7 : Comparaison de la variation de la contrainte à la rupture des deux nuances des aciers inoxydables..... | 88 |
| Figure V-8 : Comparaison de la variation de l'allongement des deux nuances des aciers inoxydables..... | 88 |
| Figure V-9 : Comparaison de la variation de la striction des deux nuances des aciers inoxydables..... | 89 |

Sommaire des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I-1 : Aciers inoxydables ferritiques..... | 7 |
| Tableau I-2 : Aciers inoxydables martensitiques..... | 7 |
| Tableau I-3 : Aciers inoxydables austénitiques..... | 7 |
| Tableau I-4 : Aciers inoxydables austéno-ferritiques..... | 7 |
| Tableau I-5 : Principaux propriétés physiques des aciers inoxydables..... | 20 |
| Tableau II-1 : Point de transformation A_{c3} et température de trempe des nuances martensitiques utilisées en traitement thermique..... | 40 |
| Tab. II-2 : Caractéristiques mécaniques d'acier austénitique en barres déformées à chaud à la température ambiante..... | 43 |
| Tableau II-3 : Influence de la teneur en carbone sur la limite à 0.2% et la limite de rupture d'un acier inoxydable austénitique | 43 |
| Tableau II-4 : Défauts de surface causés par les atmosphères de traitements thermiques..... | 49 |
| Tableau II-5 : Principales anomalies dues aux traitements thermiques..... | 50 |
| Tableau IV- I : Composition chimique des aciers inoxydables utilisés..... | 72 |
| Tableau IV-2 : caractéristiques mécaniques des aciers étudiés..... | 73 |
| Tableau IV-3 : Symboles et désignation..... | 79 |
| Tableau IV-4 : Formes et dimensions de l'éprouvette..... | 80 |
| Tableau IV-5 : Types de produits..... | 80 |
| Tableau IV-6 : Exemples de dimensions d'éprouvettes..... | 81 |
| Tableau IV-7 : Evolution de A et ϵ | 81 |
| Tableau IV-8: Vitesse de mise en charge..... | 82 |
| Tableau V – 1 : Description des symboles utilisés dans les graphes..... | 84 |

Sommaire

| | |
|--|----|
| Remerciements | 1 |
| Dédicace | 2 |
| INTRODUCTION | 3 |
| Chapitre I : ACIERS INOXYDABLES | 5 |
| I.1 Généralités sur les aciers | 6 |
| I.2 Historique..... | 6 |
| I.3 Fabrication des aciers inoxydables..... | 7 |
| I.3.1 Fusion..... | 8 |
| I.3.2 Coulée..... | 8 |
| I.3.3 Procédés particuliers de fusion..... | 10 |
| I.3.4 Mise en œuvre ultérieure..... | 11 |
| I.3.4.1 Par transformation à chaud..... | 11 |
| I.3.4.2 Par transformation à froid..... | 11 |
| I.4 Définition des aciers inoxydables..... | 12 |
| I.4.1 Composition et structure..... | 13 |
| I.5 Classification des aciers inoxydables..... | 14 |
| I.5.1 Notions de base..... | 14 |
| I.5.1.1 Aciers ferreux..... | 15 |
| I.5.1.2 Aciers martensitiques..... | 16 |
| I.5.1.3 Aciers austénitiques..... | 17 |
| I.5.1.4 Aciers austéno-ferritiques..... | 18 |
| I.6 Diagrammes d'équilibres..... | 19 |
| I.6.1 Binaires Fe-Cr..... | 19 |
| I.6.2 Binaires Fe-Ni..... | 22 |

| | |
|---|-----------|
| I.6.3 Ternaires Fe-Ni-Cr..... | 22 |
| I.6.4 Aciers inoxydables à n constituants..... | 24 |
| I.7 Caractéristiques mécaniques des aciers inoxydables..... | 25 |
| I.7.1 Conductivité thermique des aciers inoxydables..... | 26 |
| I.8 Quelques problèmes des aciers inoxydables..... | 27 |
| I.9 Peut-on remplacer les aciers inoxydables austénitiques par des alliages moins couteux...27 | |
| Chapitre II : LES TRAITEMENTS THERMIQUES..... | 29 |
| II.1 Historique..... | 30 |
| II.2 Généralités..... | 31 |
| II.3 Traitements thermiques dans les conditions industrielles..... | 32 |
| II.3.1 Modification de la structure et des propriétés des métaux provoquée par le traitement thermique..... | 32 |
| II.3.2 Transformations dans l'acier lors du chauffage (formation de l'austénite)..... | 32 |
| II.3.3 Grosseur des grains de l'acier..... | 33 |
| II.3.4 Transformations dont l'acier l'or du refroidissement (décomposition de l'austénite)..... | 34 |
| II.4 Paramètres disponibles pour la réalisation des traitements thermiques..... | 34 |
| II.5 traitements thermiques des aciers..... | 35 |
| II.5.1 Influence des éléments d'alliage sur les transformations des aciers..... | 36 |
| II.6 Les types de traitements thermique..... | 37 |
| II.6.1 Recuit et traitements connexes..... | 37 |
| II.6.1.1 Objectifs et principes..... | 37 |
| II.6.1.2 Différents types de recuit..... | 37 |
| II.6.2 Traitement de durcissement par trempe..... | 38 |
| II.6.2.1 Condition métallurgique..... | 37 |
| II.6.2.2 Condition thermique..... | 38 |
| II.6.2.3 Conditions de refroidissement lors de la trempe..... | 39 |
| II.6.3 Revenu après durcissement par trempe..... | 39 |

| | |
|--|-----------|
| II.6.3.1 Objectifs et principes du revenu..... | 39 |
| II.6.4 Coordination entre le choix d'un acier et celui des conditions de trempe et revenu. | 40 |
| II.7 Traitement thermiques des aciers inoxydables..... | 40 |
| II.7.1 Aciers ferretiques..... | 42 |
| II.7.1.1 Choix de la température pour le recuit des aciers inoxydables ferritiques..... | 44 |
| II.7.2 Aciers martensitiques..... | 44 |
| II.7.3 Aciers austénitiques..... | 47 |
| II.7.4 Aciers austéno-ferritiques..... | 50 |
| II.8 Incidents et remèdes des traitements thermiques des aciers inoxydables..... | 52 |
| II.8.1 Tapures..... | 52 |
| II.8.2 Fragilité..... | 53 |
| II.8.3 Sensibilisation..... | 53 |
| II.8.4 Variations dimensionnelles..... | 54 |
| II.8.5 Modification d'analyse en peau..... | 54 |
| Chapitre III : La fragilisation par l'hydrogène..... | 57 |
| III.1 Quelques caractéristiques de l'hydrogène..... | 58 |
| III.2 Origine et état de l'hydrogène dans un métal..... | 59 |
| III.2.1 Dommages créés par l'hydrogène dans les matériaux..... | 60 |
| III.2.2 Manifestations industrielles des problèmes de fragilisation..... | 61 |
| III.3 Etat et localisation de l'hydrogène dans les aciers..... | 61 |
| III.4 Mécanismes de diffusion et de fragilisation par l'hydrogène..... | 62 |
| III.4.1 La pénétration de l'hydrogène..... | 63 |
| III.4.2 Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte..... | 64 |
| III.4.2.1 CSC des aciers inoxydables..... | 65 |
| III.4.3 Fragilisation induite par la précipitation d'hydrures..... | 66 |
| III.4.4 Interaction hydrogène/déformation plastique..... | 66 |
| III.5 Fragilisation par l'hydrogène interne..... | 66 |

| | |
|--|----|
| III.5.1 Pression interne d'hydrogène..... | 66 |
| III.6 Fragilisation par l'hydrogène externe..... | 67 |
| III.6.1 sous forte activité..... | 67 |
| III.6.1.1 Fissuration induite par l'hydrogène..... | 67 |
| III.6.1.2 Rupture différée, propagation de fissures..... | 68 |
| III.6.2 sous faible activité..... | 69 |
| III.6.2.1 Hydrogène gazeux..... | 69 |
| III.7 Autres types d'endommagement..... | 69 |
| III.7.1 Formation d'hydrures métalliques..... | 69 |
| III.7.2 Attaque par l'hydrogène..... | 70 |
| III.7.3 Rupture transgranulaire par quasi-clivage et intergranulaire..... | 70 |
| III.8 Le mécanisme physique responsable de l'effet fragilisant..... | 70 |
| III.9 Méthodes d'étude..... | 71 |
| III.9.1 Techniques d'hydrogénation..... | 71 |
| III.9.2 Chargement électrolytique en milieux aqueux..... | 72 |
| III.9.3 Chargement électrolytique en bain de sels fondus..... | 72 |
| III.9.4 Chargement gazeux..... | 72 |
| III.10 Essais mécaniques en présence d'hydrogène..... | 73 |
| III.10.1 Essais sous chargement statique (ou essais de rupture différée) | 73 |
| III.10.2 Essais sous chargement dynamique..... | 73 |
| III.10.2.1 Essais de traction..... | 73 |
| III.10.2.2 Essais de fatigue..... | 74 |
| III.10.3 Autres techniques d'essais..... | 74 |
| III.10.3.1 Essai HIC..... | 74 |
| III.10.3.2 Essai de disbonding..... | 74 |
| III.11 La fragilisation des aciers inoxydables..... | 75 |
| III.11.1 Aciers inoxydables martensitiques..... | 75 |

| | |
|---|------------|
| III.11.2 Aciers inoxydables austénitiques..... | 75 |
| III.11.3 Aciers inoxydables ferritiques et austéno-ferritiques..... | 76 |
| III.11.3.1 Transport d'hydrogène en aciers inoxydables duplex..... | 77 |
| III.12 Les remèdes..... | 77 |
| Chapitre IV : Techniques et procédures expérimentaux..... | 79 |
| IV.1 Type d'acier utilisé..... | 80 |
| IV.2 Procédure expérimentale..... | 82 |
| IV.2.1 Usinage des éprouvettes..... | 82 |
| IV.2.2 Le polissage..... | 82 |
| IV.3 Traitements thermiques des éprouvettes..... | 85 |
| IV.3.1 Traitement d'austénisation..... | 85 |
| IV.3.2 Traitement thermique cyclique..... | 85 |
| IV.4 Essai de traction..... | 86 |
| IV.4.1 Principe d'essai..... | 86 |
| IV.4.2 Symboles et désignations..... | 87 |
| IV.4.3 Forme et dimensions des éprouvettes..... | 87 |
| IV.4.3.1 Longueur entre repères..... | 88 |
| IV.4.4 Diagramme conventionnel..... | 89 |
| IV.4.5 Diagramme rationnel..... | 89 |
| IV.4.6 Déformation rationnelle ϵ | 89 |
| IV.4.7 Vitesse de la machine..... | 90 |
| IV.5 Chargement en hydrogène..... | 90 |
| Chapitre 5 : Résultats et discussions..... | 92 |
| V.1 Les graphes..... | 93 |
| V.2 Interprétation des résultats..... | 98 |
| CONCLUSION..... | 101 |

| | |
|-----------------------------|-----|
| Références | 102 |
| Sommaires des figures..... | 105 |
| Sommaires des tableaux..... | 107 |