

**Relation entre la microstructure des aciers  
Fe-Ni à 23 et 33% Ni,  
Fe-Ni-C à 23% Ni et 0,4% C  
et Fe-Cr-Ni 18-10,  
à l'état austénitique ou martensitique,  
et leur comportement  
après chargement cathodique en tritium\***

par  
José OVEJERO GARCIA\*\*

## 1ère partie

### INTRODUCTION

#### ORIGINE ET BUT DE CETTE ETUDE

Il semble que les premières manifestations des effets nocifs de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des métaux ou de leurs alliages aient été publiées dès 1856 par DICK<sup>1</sup>.

Ce problème concerne une gamme étendue de l'activité économique mondiale et des recherches très nombreuses ont déjà été effectuées sur ce phénomène : environ plus de 10.000 mémoires lui ont été consacrés depuis un siècle<sup>2</sup>. Cependant de nombreux

problèmes demeurent non résolus et certains mécanismes restent mal expliqués.

Dans tous les mécanismes invoqués pour rendre compte de la fragilisation par l'hydrogène des alliages à base fer, le rôle de l'hydrogène piégé dans la microstructure est reconnu<sup>3-4</sup>. L'observation de ce piégeage à l'aide de la technique d'autoradiographie à haut pouvoir de résolution, qui a déjà été appliquée à des matériaux martensitiques ou ferritiques tels que le fer, l'acier Maraging, les alliages Fe-Ti et Fe-Cr, permet d'étudier qualitativement et quantitativement ce phénomène<sup>5-6-7-8</sup>.

Dans ce contexte nous tenterons dans le

\* Thèse de Docteur-Ingénieur préparée au Laboratoire de Métallurgie Physique du Professeur P. LACOMBE (Université Paris-Sud, 91405 ORSAY) sous la direction de M. Marc AUCOUTURIER, Maître de Recherches au CNRS et soutenue le 22 juin 1979.

\*\* Actuellement au Département de Métallurgie de la "Comision Nacional de Energia Atomica" à BUENOS-AIRES.

présent travail, d'apporter une contribution à la compréhension de ce phénomène à l'aide de résultats obtenus par la même technique dans d'autres matériaux de structure différente : une structure à forte densité de dislocations Fe-23 % Ni, une martensite maclée des alliages Fe-Ni-C à 23 % Ni et 0,4 % C, Fe-33 % Ni et quelques alliages de structure austénitique (acier inoxydable austénitique et alliages Fe-Ni).

## POURQUOI AVONS-NOUS CHOISI CES MATERIAUX ?

### 1. - D'un point de vue pratique

Les nuances d'aciers au nickel sont très importantes de par la diversité de leurs domaines d'applications industrielles. Citons, par exemple, les aciers spéciaux au nickel-chrome-molybdène, très largement utilisés en construction mécanique, les nuances d'aciers au nickel réservés pour des emplois spécifiques aux basses températures, les aciers Maraging, les aciers austénitiques à teneurs très élevées en nickel (INVAR), utilisés dans le domaine nucléaire, enfin les aciers inoxydables austénitiques Fe-Cr-Ni, utilisés pour leur résistance à la corrosion.

### 2. - Du point de vue de la fragilisation par l'hydrogène

Les aciers inoxydables austénitiques que l'on pensait jusqu'ici être insensibles à l'hydrogène sont, en fait, aujourd'hui l'objet d'une attention particulière car l'existence de leur fragilisation par l'hydrogène n'est pas invraisemblable. De nombreux chercheurs ont montré que cette fragilisation peut résulter de l'apparition de phases nouvelles et en particulier de martensite.

Dans le but de préciser le rôle de la stabilité de la structure austénitique vis-à-vis du phénomène de fragilisation par l'hydrogène, nous avons choisi une nuance d'acier inoxydable austénitique instable et un acier Fe-Ni stable.

Le choix des alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C à l'état martensitique a pour but de préciser le rôle important déjà observé<sup>5-6</sup> du carbone hors de solution et des différents types de martensites (aculaire et en lattes) sur le phénomène de piégeage et de fragilisation par l'hydrogène d'origine cathodique. La confrontation des résultats obtenus sur des structures martensitiques et austénitiques devrait, de plus, faciliter l'élaboration d'un schéma global du comportement des alliages austénitiques et

martensitiques à base de fer en présence d'hydrogène.

En résumé, le but de ce travail est l'étude du phénomène de piégeage de l'hydrogène, en utilisant la technique d'autoradiographie à haut pouvoir de résolution, et des conditions de la fissuration qui en résulte pour mieux connaître les processus de fragilisation par l'hydrogène des structures c.c. et c.f.c. afin de permettre une meilleure utilisation des alliages industriels à base de fer, notamment des aciers inoxydables.

## PLAN DE TRAVAIL

Dans le *premier chapitre*, nous rappellerons l'essentiel sur le comportement microstructural des alliages étudiés et nous présenterons un court rappel bibliographique sur la fragilisation des métaux par l'hydrogène.

Les techniques expérimentales que nous avons utilisées dans cette étude sont décrites dans le *deuxième chapitre*.

Le *troisième chapitre* est consacré à l'étude des propriétés microstructurales des alliages utilisés dans ce travail étant donné le rôle important joué par la microstructure sur le processus de fragilisation par l'hydrogène. De plus, compte tenu du rôle très important de l'interaction hydrogène - carbone hors de solution, une grande partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de la ségrégation du carbone à la température ambiante dans l'alliage Fe-Ni-C en utilisant la technique d'autoradiographie à haute résolution du  $^{14}\text{C}$ .

Dans le *quatrième chapitre*, nous présentons les résultats expérimentaux sur le piégeage et la fissuration induite par l'hydrogène introduit par chargement cathodique et nous ferons une évaluation à partir de l'étude de la cinétique de dégazage en fonction de la température, des énergies de piégeage de l'hydrogène par les différents pièges.

Enfin, le *cinquième et dernier chapitre*, le plus important, est consacré à la discussion et à l'analyse des résultats expérimentaux obtenus sur le piégeage et la fissuration induite par l'hydrogène d'origine cathodique. Nous tenterons d'en tirer des conclusions sur le comportement de ces alliages en présence d'hydrogène et d'élaborer un schéma global du comportement des alliages austénitiques et martensitiques à base de fer vis-à-vis de l'hydrogène.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES RELATIONS ENTRE MICROSTRUCTURE ET FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE DES ACIERS

Dans ce chapitre nous rappellerons d'abord l'essentiel sur le comportement microstructural des alliages étudiés et nous donnerons un court rappel bibliographique sur le phénomène de fragilisation des métaux et alliages par l'hydrogène.

I-1. - ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables proprement dits sont des aciers résistant aux agents corrosifs par voie humide ou par voie sèche, à la température ordinaire ou aux températures modérées (300°C). Il est bien connu qu'il existe trois types d'aciers inoxydables :

a) *martensitiques* : qui durcissent par trempe aux hautes températures comme les aciers ordinaires, généralement avec une teneur de 12 à 16 % de chrome et 0,1 à 0,4 % de carbone ;

b) *ferritiques* : ils contiennent de 16 à 30 % de chrome et présentent une meilleure inoxydabilité que les précédents mais, par contre, des propriétés mécaniques sensiblement moins élevées. Au contraire des alliages précédents, ils ne se transforment pas en austénite au cours du chauffage, quelle que soit la température du traitement.

c) *austénitiques* : ces aciers inoxydables ont une teneur de 12 à 30 % en chrome et de 7 à 25 % en nickel. Ils prennent à haute température une structure c.f.c. qu'ils conservent par trempe à la température ambiante. La stabilité de la structure austénitique dépend de la teneur en Ni, Cr et, surtout, en impuretés (C, N, Mo, Ti) ainsi que des traitements thermiques subis avant trempe. L'obtention d'une structure austénitique est donc due, en particulier, à la présence de nickel qui, non seulement, agrandit le domaine de la phase  $\gamma$  mais aussi la stabilise, inhibant - tout au moins jusqu'à la température ambiante - une transformation martensitique. La figure 1 montre l'influence de la teneur en nickel sur le point  $M_s$  des alliages binaires Fe-Ni<sup>9</sup>.

Les éléments alphas favorisent le domaine de stabilité de la ferrite aux hautes températures.

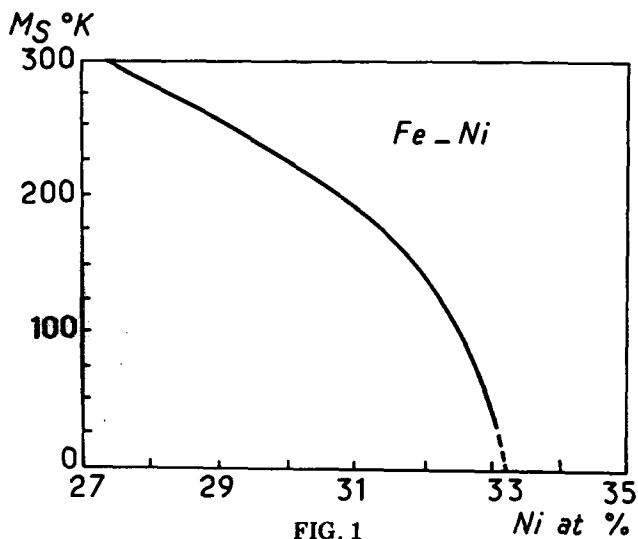


FIG. 1 Influence du nickel sur le point  $M_s$ . Alliage Fe-Ni<sup>9</sup>

On peut classer les éléments d'addition d'un acier comme étant soit alphas, c'est-à-dire favorisant la structure  $\alpha$  (c.c.), soit gammagènes qui favorisent la présence de la phase  $\gamma$  (c.f.c.). On a même pu obtenir une équivalence quantitative entre les différents éléments alphas, comme le montre la figure 2-10.

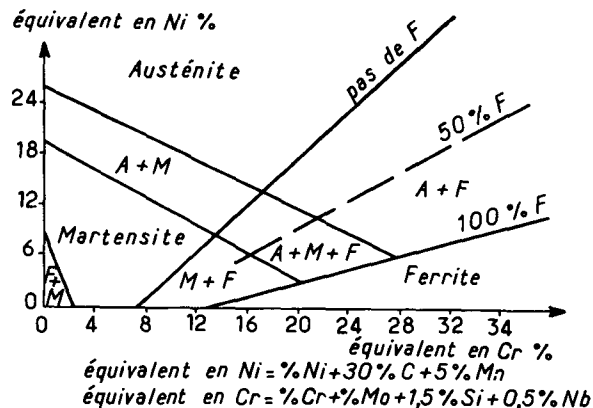


FIG. 2

Diagramme de SCHAEFFER<sup>10</sup>

## 1-2. - TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

Le nom de « martensite » (en l'honneur de MARTENS<sup>11</sup>), désigne le produit résultant de la trempe des aciers.

Depuis, le nom même de martensite n'a pas été réservé au constituant dur des aciers, et a été généralisé à un grand nombre de systèmes d'alliages dont les transformations possèdent certaines caractéristiques typiques de la transformation martensitique des aciers.

La transformation martensitique s'effectue par un mécanisme cristallographique correspondant à un déplacement coopératif de tous les atomes équivalant à un cisaillement. Dans tous les cas, la composition chimique d'un produit de transformation est identique à celle de la phase-mère<sup>12</sup>.

### 1.2.1. - Structure de la martensite

La structure du produit martensitique dépend essentiellement de la nature de l'alliage. Dans le cas des alliages ferreux on peut envisager trois classes principales de martensite.

- La *martensite quadratique centrée*, obtenue par trempe des alliages Fe-C.
- La *martensite cubique centrée  $\alpha'$* , indiscernable par sa structure de la ferrite  $\alpha$  (phase d'équilibre) de même composition et obtenue par trempe ou déformation dans les alliages Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Cr et divers alliages binaires<sup>12</sup> ou ternaires.
- La martensite de structure hexagonale, appelée martensite  $\epsilon$ , que l'on rencontre dans les aciers alliés Fe-Cr-C, les aciers inoxydables austénitiques, certains alliages Fe-Mn avec addition de Ni, Cr, Co ou C. Cette martensite présente un aspect micrographique différent de celui de la martensite *lenticulaire* des alliages Fe-C.

### 1-2.2. - Morphologie de la martensite

On distingue habituellement dans les alliages à base de fer deux types principaux de morphologie caractéristiques de la martensite formée :

- a) martensite en lattes, généralement à haute densité de dislocations,
- b) martensite aciculaire, ou en plaquettes, présentant parfois des macles.

#### 1-2.2.1. - Martensite en lattes

Ce type de morphologie en lattes existe habituellement dans le cas des alliages à faible ou moyenne concentration en éléments d'addition<sup>13</sup>. Elle s'observe notamment dans les systèmes Fe-C, Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Cr, etc.

Sa structure est constituée de lattes alignées parallèlement les unes aux autres et groupées au sein d'ensembles appelés « paquets » (Fig. 3 A). La structure fine de ces lattes, déterminée par microscopie électronique en transmission, révèle une forte densité de dislocations ( $10^{12}$  à  $10^{13}/\text{cm}^2$  environ) enchevêtrées (Fig. 3C et D)<sup>13-14</sup>.

#### 1-2.2.2. - Martensite aciculaire ou en plaquettes

Cette morphologie est engendrée par un mécanisme à prédominance de maillage<sup>15-16</sup>. Elle apparaît au microscope sous forme d'aiguilles plus ou moins fines dont la zone centrale est appelée : *nerveure* ("mid-rib"). C'est la partie de l'aiguille qui est formée la première. L'analyse par microscopie électronique révèle, dans certains cas, la présence de micromacles disposées en rubans transversaux, parallèles entre elles et concentrées le long de la nerveure. Dans la partie voisine de l'interface, ces rubans maclés peuvent disparaître pour faire place à un système dense de dislocations (Fig. 3 B-E-F).

#### 1-2.3. - Martensite des alliages Fe-Ni

Des structures différentes et, par suite des morphologies distinctes ont pu être mises en évidence par refroidissement pour la martensite des alliages Fe-Ni, suivant la teneur en nickel et la vitesse de refroidissement.

Pour les alliages Fe-Ni de faible teneur en nickel (10 % à 27 % Ni), la martensite est riche en dislocations et non maclée ; lorsque le nickel est entre 27 et 30 %, elle devient partiellement maclée<sup>17</sup> et fortement maclée si la teneur en nickel est comprise entre 33 et 34 %.

Suivant la teneur en nickel l'austénite des alliages Fe-Ni peut présenter un caractère para ou ferro-magnétique. DAVIES et MAQEE<sup>18</sup> ont montré qu'une austénite paramagnétique donnera naissance à une martensite riche en dislocations alors qu'une austénite ferromagnétique donnera naissance à une martensite maclée.

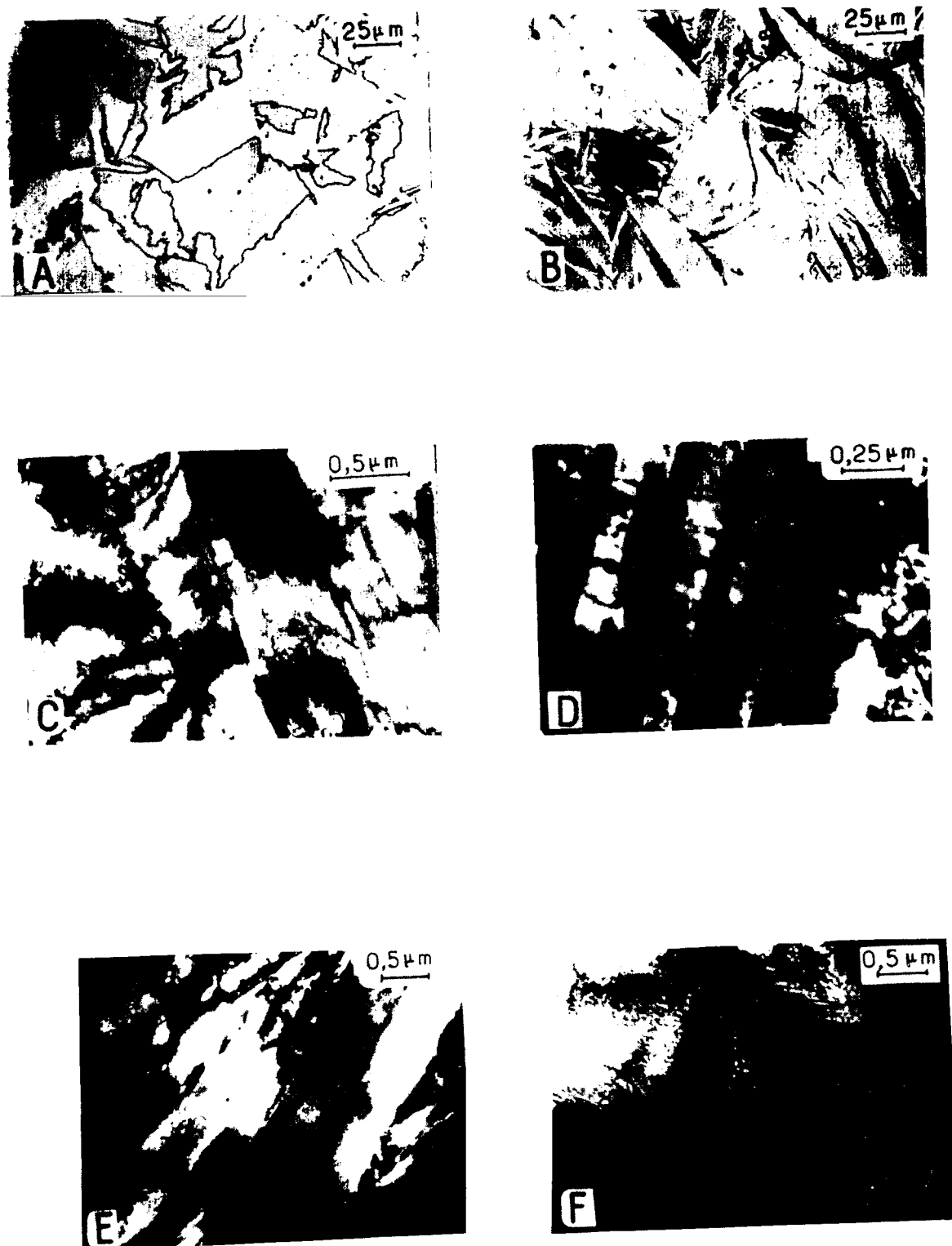


FIG. 3

Morphologie de la martensite.

Martensite en lattes :

- A) Alliage Fe-Ni 23 % ; microscopie optique
- C) Alliage Fe-23 % Ni ; microscopie électronique par transmission.

Martensite aciculaire :

- B) Alliage Fe-33 % Ni ; microscopie optique
- D) Alliage Fe-33 % Ni ; lames minces
- E) Alliage Fe-Ni-C ; lames minces
- F) Alliage Fe-Ni-C ; lames minces.

L'addition de carbone, même à faible teneur à un alliage Fe-30 % Ni favorise la formation de micromacles internes identifiées par le plan de macles (112)  $\alpha'$ . La martensite des alliages Fe-Ni-C est partiellement maclée si le nickel et le carbone varient respectivement de 5 à 31 % Ni et de 1,5 à 0,1 % C ; mais pour les alliages à 30-32 % Ni et 0,3-0,1 % C <sup>19</sup> elle est entièrement maclée. De plus on sait que la teneur en carbone joue un rôle important sur le caractère quadratique de la martensite.

#### 1-2.4. - Transformations martensitiques dans les aciers Fe-Cr-Ni du type 18/8

Les transformations martensitiques dans les aciers inoxydables austénitiques du type 18/8 conduisent à la formation d'une phase  $\epsilon$  hexagonale compacte et amagnétique et à celle de la phase  $\alpha'$  cubique centrée ferromagnétique <sup>20</sup>.

Ces transformations dépendent d'un grand nombre de facteurs :

- composition de l'alliage,
- température et conditions de transformations.

La martensite  $\alpha'$  formée par trempe se présente sous forme de lattes non maclées, lattes toujours adjacentes à de fines plaquettes de martensite  $\epsilon$ .

Par déformation plastique à des températures supérieures à la température  $M_s$ , la martensite  $\alpha'$  produite a également la forme de lattes de taille cependant plus faible que celles obtenues par trempe. Ces lattes sont présentes dans des bandes parallèles aux plans denses de l'austénite <sup>21</sup>.

Suivant la température et le taux de déformation, on peut former des plaquettes de martensite  $\epsilon$ , des macles de déformation dans l'austénite, ou de simples défauts d'empilement intrinsèques (Fig. 4) <sup>21</sup>. A température croissante, pour un taux de déformation donné, le maillage remplace peu à peu la martensite  $\alpha'$  dans les bandes de déformation (pour un alliage 16 % Cr-13 % Ni-0,01 % C) <sup>22</sup>.

Les lattes de martensite  $\alpha'$  sont situées en général à l'intersection de deux bandes de déformation actives dans l'austénite (Fig. 5), mais des sites de transformation favorables sont également formés lorsque la déformation s'effectue par maillage ou par simple glissement de dislocations dissociées <sup>23</sup>.

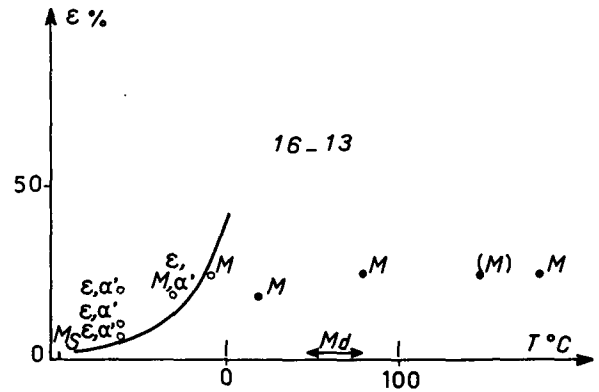


FIG. 4

Alliage 16-13. Structures obtenues en fonction du taux de déformation rationnelle et de la température  $T$  ( $0^\circ\text{C}$ ).

$\epsilon$ ,  $\alpha'$ ,  $M$  indiquent la présence de martensite  $\epsilon$ , de martensite  $\alpha'$  et de macles dans l'austénite respectivement. Le maillage dans l'austénite n'est plus observé au-dessus de  $180^\circ\text{C}$  environ <sup>23</sup>.

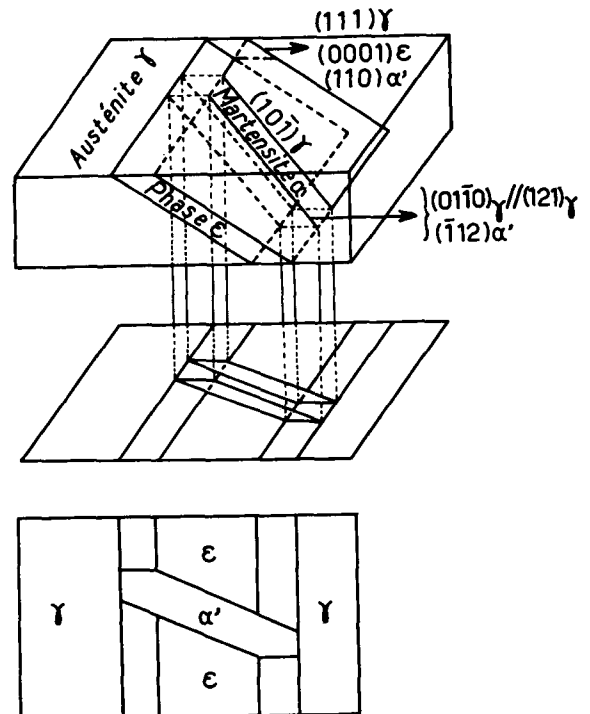


FIG. 5

Morphologie des cristallites de phase  $\alpha'$  formés dans les plaquettes de phase  $\epsilon$ , <sup>22</sup>.

La transformation  $\gamma \longrightarrow \epsilon$  s'accompagne d'une contraction du réseau de l'ordre de 1,7 %, alors qu'il y a dilatation (du même ordre de grandeur) pour la transformation  $\gamma \longrightarrow \alpha'$  (Tableau I).

**TABLEAU I**

Données cristallographiques sur les phases présentes dans un acier inoxydable.

Phase	Paramètres	Volume atomique
austénite c.f.c.	$a_\gamma = 3,591 \text{ \AA}$	$V_\gamma = 11,57 \text{ \AA}^3$
martensite $\alpha'$	$a_\alpha = 2,975 \text{ \AA}$	$V_{\alpha'} = 11,85 \text{ \AA}^3$
phase $\epsilon$ h.c.	$a_\epsilon = 2,54 \text{ \AA}$	$V_\epsilon = 11,39 \text{ \AA}^3$
par traction à T ambiante	$c_\epsilon = 4,08 \text{ \AA}$	

(d'après G. BLANC et coll. <sup>22</sup>).

Ceci explique que les plaquettes de phase  $\epsilon$  ne peuvent dépasser une épaisseur de 120Å environ.

Les déformations par compression favorisent la formation de martensite  $\epsilon$  et défavorisent celle de la phase  $\alpha'$  qui est, elle, favorisée par déformation par traction. Ainsi, la phase  $\epsilon$  apparaît toujours plus rapidement et la phase  $\alpha'$  plus lentement (Fig. 6)<sup>22</sup>.

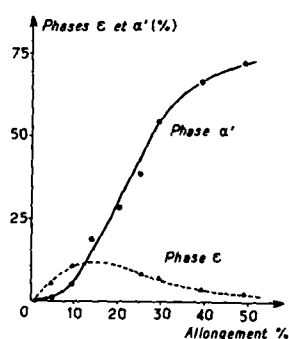


FIG. 6

Evolution des phases  $\epsilon$  et  $\alpha'$  en fonction de l'écroutissage à 20°C <sup>22</sup>

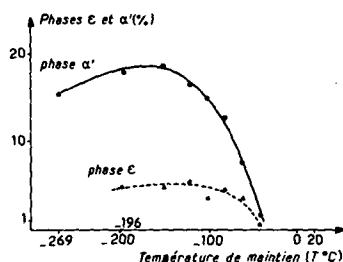


FIG. 7

Formation des phases  $\epsilon$  et  $\alpha'$  par maintien de 3 heures à basse température <sup>22</sup>.

Pour de très basses énergies de défaut d'empilement, la déformation de l'austénite s'effectue de façon hétérogène par bandes constituées essentiellement de martensite  $\epsilon$ . Pour des énergies de défaut croissantes, les macles de déformation remplacent peu à peu la martensite  $\epsilon$ , puis le maclage lui-même disparaît progressivement (Fig. 4)<sup>22</sup>.

L'effet de la composition chimique sur l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque dans les aciers inoxydables austénitiques et, en général, dans les alliages Fe-Cr-Ni est bien connu <sup>22</sup> comme le rappelle le Tableau II.

**TABLEAU II**

Alliage	Température (°C)	EFE (erg/cm)
Nickel pur	25	415
90 Ni-10 Cr	25	127
20-Ni-20 Cr-0,015C	25	21 - 27
12,5 Ni-10 Cr-0,01C	25	22
9 Ni-19 Cr-0,07C	25	12 - 18

De basses énergies de défaut d'empilement favorisent la formation de martensite  $\epsilon$  ou de macles puisque ces deux structures peuvent être obtenues par superposition de défauts d'empilement intrinsèques <sup>22</sup>.

Un léger écroutissage, effectué à une température supérieure à celle du point  $M_d$  afin qu'il n'entraîne pas lui-même la transformation, facilite les transformations ultérieures par maintien à basse température. Toutefois, un écroutissage plus important renforce la stabilité de l'austénite.

### 1-3. - PHENOMENES DE REVENU

#### 1-3.1. - Revenu de la martensite aciculaire Fe-Ni-C

De nombreuses modifications structurales interviennent lors du vieillissement des martensites fer-carbone. Elles portent sur la redistribution des atomes de carbone, puisque la phase martensitique est une phase instable sursaturée en carbone <sup>15</sup>.

En particulier dans le cas des alliages Fe-Ni-C à 23 % Ni et 0,4 % C, on distingue les transformations de revenu qui englobent tous les changements survenant entre environ 100°C et 600°C et les transformations de vieillissement qui interviennent à plus basse température ( $T < 100^\circ\text{C}$ ).

Le premier stade de revenu ( $50^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$  environ) est accompagné d'une ségrégation de carbone soit sur les dislocations individuelles, soit sur les parois de dislocation. La formation de carbure epsilon ( $\epsilon$ ) de structure hexagonale,  $\text{Fe}_{2,3}\text{C}^{24-25}$  peut avoir lieu à partir de  $60^{\circ}\text{C}$ . Les sites préférentiels de germination sont les joints de macles de la martensite.

Entre  $200$  et  $500^{\circ}\text{C}$ , les carbures  $\epsilon$  se redissolvent et la cémentite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) se forme alors aux joints de macle où elle croît. L'austénite résiduelle, inchangée dans le premier stade de revenu (si  $T < 200^{\circ}\text{C}$ ) se transforme en bainite entre  $200$  et  $300^{\circ}\text{C}$ .

A  $500^{\circ}\text{C}$  environ, la sphéroïdisation de la cémentite se produit et peut être suivie à  $600^{\circ}\text{C}$  par la recristallisation de l'austénite de réversion.

### 1-3.2. - Réversion de la structure martensitique dans un acier Fe-Ni-C à 23 % Ni et 0,4 % C

Au cours d'un revenu, cet alliage évolue vers l'état austénitique qui est l'état stable à haute température. Ce phénomène est appelé "réversion" de la structure martensitique.

KRAUSS et COHEN ont mis en évidence <sup>26</sup> une nette modification des propriétés mécaniques de la phase austénitique d'alliages fer-nickel (29 à 31 % Ni). La microstructure de l'austénite obtenue par réversion montre la présence d'importantes distorsions dans la phase austénitique. Ces distorsions sont alors susceptibles de réduire considérablement la germination ultérieure de la martensite au cours du refroidissement à la température ambiante.

Dans le cas des alliages binaires Fe-Ni, la transformation martensite  $\longrightarrow$  austénite s'effectue en une seule étape <sup>27</sup>. La température de transformation  $M \longrightarrow \Gamma$  est environ de  $500^{\circ}\text{C}$  pour l'alliage Fe-23 % Ni et de  $450^{\circ}\text{C}$  pour l'alliage Fe-33 % Ni.

### 1-3.3. - Recuit des aciers inoxydables austénitiques Fe-Cr-Ni 18/10 à 0,02 C ou 0,05 % C

Le traitement thermique de recuit des aciers inoxydables austénitiques comporte un chauffage à des températures voisines de  $1100^{\circ}\text{C}$  avec refroidissement rapide à l'air ou à l'eau suivant la dimension des pièces. Ce traitement est connu comme traitement d'hypertrempe, il est nécessaire :

a) pour mettre en solution les carbures de chrome en particulier et pour obtenir une solution solide homogène ;

b) pour faire disparaître toute trace d'érouissage antérieur.

Le carbone est maintenu en solution solide au cours de l'hypertrempe, même pour des vitesses de refroidissement plus lentes que pour les aciers Fe-C.

Le réchauffage d'un acier hypertrempe dans la zone des températures comprises entre  $500$  et  $800^{\circ}\text{C}$  provoque la précipitation du carbone maintenu en sursaturation. Ce carbone précipite dans les joints de grains sous forme de carbure de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Cette précipitation provoque la sensibilisation à la corrosion intergranulaire de l'acier. Cette sensibilisation est due à un phénomène d'appauvrissement en chrome dit de "déchromisation" dans les zones voisines des joints de grains.

Le titane et le niobium sont les remèdes classiques contre la sensibilité à la corrosion intergranulaire. La fixation du carbone à l'état de carbures  $\text{TiC}$  ou  $\text{NbC}$  empêche la précipitation de carbures de chrome et donc la formation des zones déchromisées. Les teneurs nécessaires sont six à huit fois la teneur en carbone pour le titane et dix à douze fois pour le niobium.

En raison de la fixation même du carbone par ces additions, celles-ci rendent les austénites moins stables et augmentent la tendance à la formation de la ferrite  $\delta$ . En outre, elles agissent elles-mêmes comme éléments alpha-gènes <sup>28</sup>.

## 1-4. - FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE

### 1-4.1. - Introduction

Les premières manifestations de la fragilisation par l'hydrogène ont été mises en évidence au siècle dernier <sup>1</sup> et de très nombreux travaux lui ont été consacrés par la suite.

Ce type de fragilisation se manifeste au cours des processus de traitements de surfaces des métaux, d'élaboration, de mise en forme ou de transformation et de soudage <sup>29-30-31</sup>. Elle concerne une vaste gamme de matériaux, bien qu'un intérêt particulier soit porté aux matériaux ferreux du fait de leur utilisation intensive.

Malgré les nombreux travaux réalisés dans ce domaine, beaucoup de problèmes demeurent

rent non résolus, les mécanismes n'étant pas encore connus avec la clarté souhaitable.

#### 1-4.2. - Types de fragilisation par l'hydrogène

Deux formes de fragilisation par l'hydrogène peuvent être distinguées :

- a) fragilisation par l'hydrogène combiné ;
- b) fragilisation par l'hydrogène en solution solide.

Dans le premier cas, citons parmi des exemples industriels les plus importants, la fragilisation par le méthane des aciers au carbone, la fragilisation par la vapeur d'eau sous pression, la fragilisation par formation d'hydrures...

Trois points sont importants à souligner :

- a) la fragilisation peut être détectée en temps utile par contrôle non destructif ;
- b) elle est de caractère irréversible ;
- c) elle ne nécessite pas l'application de contraintes<sup>2</sup>.

La fragilisation par l'hydrogène en solution est le mode de fragilisation le plus général et le plus important. Elle est alors de *caractère réversible* mais est plus *dangereuse* du fait qu'on ne la détecte pas facilement par contrôle non destructif. Ce qui est particulièrement grave c'est que, dans le cas de pièces exemptes de contraintes résiduelles, la fragilisation ne se déclenche que lors de l'application d'une contrainte, c'est-à-dire à la mise en service de la pièce<sup>2</sup>.

L'origine de ce type de fragilisation n'est pas encore connue de façon précise.

#### 1-4.3. - Facteurs métallurgiques qui influencent la fragilisation par l'hydrogène

##### 1-4.3.1 - Structure cristallographique

En général, la structure cubique centrée (c.c.) confère une forte sensibilité à l'action de l'hydrogène tandis que la structure cubique à faces centrées (c.f.c.) est peu sensible à la fragilisation par l'hydrogène. Cette tendance n'est pas absolue ; c'est ainsi que certains métaux c.f.c. (exemple le nickel) peuvent être beaucoup plus fortement fragilisés que des métaux c.c. (exemple le titane).

##### 1-4.3.2. - Microstructure

La tendance à la fragilisation par l'hydrogène varie beaucoup avec la microstructure.

Dans le cas des aciers, les structures thermodynamiquement stables sont moins sensibles que les structures moins stables. Parmi les structures martensitiques mêmes, la fragilité est moins importante pour les basses teneurs en carbone que pour les fortes teneurs en carbone<sup>3 2-3 3-3 4</sup>.

La présence de particules ou de précipités peut provoquer soit une forte augmentation, soit une diminution de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène, ceci dépend de leur nature, de leur quantité et de leur répartition<sup>3 5</sup>.

La taille de grains joue un rôle également dans la fragilisation par l'hydrogène. Celle-ci augmente généralement avec la taille du grain. Cet effet observé dans divers aciers semble provenir soit de la variation du niveau de résistance mécanique, soit de la variation de la quantité d'hydrogène ségréguée aux joints de grain<sup>3 6-3 7</sup>.

Enfin les textures résultant d'écroissements, suivis ou non de traitements thermiques, jouent un rôle dans la fragilisation par l'hydrogène.

Il faut noter que la texture de laminage peut jouer un rôle bénéfique ; cet effet est observé dans le fer et dans divers aciers<sup>3 6 3 7-3 8-3 9</sup>.

##### 1-4.3.3. - Ecroissage

L'écroissage peut provoquer la formation de phases plus sensibles que la matrice à la fragilisation par l'hydrogène. C'est, par exemple, le cas des aciers inoxydables austénitiques 18/8 où l'écroissage provoque la formation de martensite  $\alpha'$  (c.c.) plus sensible que la matrice austénitique (c.f.c.).

Néanmoins, en l'absence de transformations de phases, un écroissage homogène peut diminuer la nocivité de l'hydrogène. Par exemple un grenailage peut limiter dans certains cas les risques de cloquage par l'hydrogène, dans la mesure où il provoque un écroissage homogène de la surface. Par contre les contraintes hétérogènes induites par un cordon de soudure sont généralement néfastes<sup>4 0</sup>.

#### 1-4.4. - Etat de l'hydrogène dans les métaux

Tout d'abord, l'hydrogène peut exister au sein des structures métalliques sous deux formes principales : combinée ou non.

Dans l'état non combiné, la présence d'hydrogène atomique dissous dans les métaux, localisé préférentiellement dans les sites octaédriques, a été confirmée par plusieurs techniques : frottement intérieur, résistivité électrique, diffraction de neutrons...<sup>41-42</sup>.

L'existence d'hydrogène sous forme atomique dans les sites interstitiels tétraédriques, plus stables que dans le cas précédent mais avec une distorsion plus importante du réseau, a été aussi proposée<sup>40</sup>.

Dans l'état combiné, l'hydrogène peut être ségrégué dans les pores, les fissures... à l'état moléculaire H<sub>2</sub> ou combiné soit à d'autres métalloïdes, soit à l'état d'hydrure.

Certaines de ces formes peuvent coexister dans un métal dans des conditions données, ce qui donnera lieu à plusieurs types de fragilisation par l'hydrogène.

La fragilisation par l'hydrogène dissous est non seulement l'une des plus graves mais aussi la plus importante et la plus fréquente en la pratique.

#### 1-4.5. - Concept du piégeage de l'hydrogène

De nombreuses déterminations expérimentales montrent que des quantités d'hydrogène très supérieures à la teneur de la solution solide peuvent être introduites dans le fer et les aciers et que cette quantité augmente considérablement par la présence de défauts dans le réseau cristallin, c'est-à-dire qu'il existe une interaction de l'hydrogène avec les défauts cristallins ponctuels, linéaires, plans ou volumiques. L'idée de l'existence de cette interaction a été introduite par DARKEN et SMITH<sup>43</sup> et constatée par certains chercheurs ; elle semble être actuellement admise par tous. Cette interaction est connue sous le nom de "piégeage".

Ce piégeage joue un rôle très important dans le processus de fragilisation par l'hydrogène et nous y reviendrons en détail dans le développement de ce travail.

#### 1-4.6. - Interaction entre l'hydrogène et les défauts structuraux

##### 1-4.6.1. - Défauts ponctuels

Il existe une interaction entre l'hydrogène et les atomes interstitiels, substitutionnels et les lacunes atomiques.

Il existe relativement peu de résultats expérimentaux sur l'interaction entre l'hydrogène et les atomes de solutés.

Les mesures de diffusion dans le fer de haute pureté et les mesures de frottement interne montrent les possibilités d'interaction entre l'hydrogène et les atomes de solutés interstitiels<sup>44</sup>.

De même les résultats des mesures de frottement interne, de solubilité et de diffusivité montrent l'existence d'interactions entre l'hydrogène et les atomes de solutés substitutionnels<sup>45</sup>.

CHANG et WERT<sup>46</sup> ont évalué l'énergie d'interaction H-C, H-N et H-O (voir tableau III) par mesure de frottement interne et solubilité.

TABLEAU III

Energie d'interaction H-C, H-N, H-O

H - C	: 3100 cal/mol
N - H	: 3000 cal/mol
H <sub>2</sub> - N	: 3000 cal/mol
H - O	: 2000 cal/mol
H <sub>2</sub> - O	: 2000 cal/mol
H <sub>3</sub> - O	: 2000 cal/mol

d'après CHANG<sup>46</sup>.

##### 1-4.6.2. - Interaction hydrogène-dislocations

L'interaction hydrogènes-dislocations a été étudiée par de nombreux chercheurs. Cette interaction, pressentie par BASTIEN et AZOU<sup>47</sup>, a été confirmée par les travaux de BROUDEUR, FIDELLE et AUCHERE<sup>48</sup>, et d'autres auteurs.

GIBALA<sup>42</sup> a calculé l'énergie d'interaction de l'hydrogène avec les dislocations et la grande quantité d'hydrogène piégée aux dislocations à partir des mesures du pic d'écrouissage.

Par contre, WRIEDT et ORIANI<sup>49</sup> à partir des considérations thermodynamiques ont

trouvé une valeur un peu plus élevée (Tableau IV). Cette énergie a été aussi estimée par MIODOWNIK et COLL<sup>50</sup>.

**TABLEAU IV**

Energie d'interaction hydrogène-dislocations

GIBALA	:	25 KJ/mol	42
ORIANI	:	37 KJ/mol	49
MIODOWNIK	:	31 KJ/mol	50

Il n'existe pas de preuve directe d'existence de telles interactions hydrogène-dislocations.

Les expériences d'autoradiographies H.P.R. sur le fer Armco<sup>51</sup> ne sont en effet pas totalement probantes dans la mesure où les dislocations observées étaient sans doute décorées par du carbone précipité.

**1-4.6.3. - Interaction hydrogène-joints de grains**

L'observation d'une diminution de la fragilisation par l'hydrogène dans les monocristaux du fer de zone fondue par rapport aux polycristaux montre l'existence d'une interaction hydrogène-joints de grains<sup>51</sup>.

D'autre part des observations par autoradiographie du tritium à haute résolution montrent la présence d'hydrogène piégé sur les joints de grains<sup>51</sup>.

La fragilité du joint de grains est fonction de la taille des grains. Un métal à gros grains est plus fragile que celui à petits grains<sup>53-54</sup>. La situation inverse a aussi été observée<sup>55</sup>.

BERNSTEIN<sup>36</sup> a remarqué que les joints de grains cohérents sont moins susceptibles à la fragilisation par l'hydrogène que les joints incohérents, cependant les résultats d'autres chercheurs<sup>35-56</sup> tendent à montrer que les joints de grains ne jouent pas de rôle important pour le piégeage de l'hydrogène.

L'origine de cette incertitude sur l'interaction hydrogène-joints de grains peut provenir d'une compétition complexe des interactions de l'hydrogène avec les interfaces, les dislocations, les atomes de solutés et d'impuretés ségréguées dans les joints et tout type de défaut autour des joints de grains.

**1-4.6.4. - Interaction hydrogène-précipités**

ASAOKA<sup>55</sup> a montré que les particules de carbure de titane sont des sites de piégeage très intense de l'hydrogène dans la ferrite à

température ambiante avec une énergie d'interaction de 84 KJ/mol. Le piégeage est plus fort et uniforme si les particules ont des interfaces incohérentes avec la matrice<sup>55</sup>.

De même, LAPASSET et coll.<sup>57</sup> ont montré par autoradiographie H.P.R. le piégeage de l'hydrogène à l'interface carbure-matrice dans le fer avec une énergie d'interaction de 60 KJ/mol.

Avec une distribution appropriée de précipités (ex. : sulfures, piégeage très intense de l'hydrogène), il est possible de réduire considérablement la susceptibilité des métaux à la fragilisation par l'hydrogène.

**1-4.6.5. - Interaction hydrogène-micromacles et défauts d'empilement**

LAPASSET et coll.<sup>57</sup> ont démontré, par autoradiographie H.P.R. l'existence du piégeage de l'hydrogène dans les interfaces incohérentes de macles.

D'autre part, LAGNEBORG<sup>58</sup> a observé l'existence de microfissurariations produites à par l'hydrogène à l'aplomb des joints de macles d'un acier austénitique inoxydable.

Par ailleurs, HOWIE et SWANN proposent l'existence d'une interaction hydrogène-défauts d'empilement<sup>59</sup>.

**1-4.7. - Théories de la fragilisation par l'hydrogène**

Diverses théories ont été proposées pour rendre compte de la perte de ductilité et de la fissuration observées en présence d'hydrogène.

Elles peuvent être classées en trois grands groupes selon le type d'action : pression, décohésion et adsorption. Nous examinerons d'abord les trois théories puis nous verrons le rôle du piégeage sur la fragilisation par l'hydrogène, qui est le principal but de notre étude.

**1-4.7.1. - Théorie de la pression**

Cette théorie propose la précipitation de l'hydrogène sous forme moléculaire dans les microcavités préexistant dans les métaux. La pression due à cette ségrégation d'hydrogène provoquerait une fissure et sa propagation.

Ce mécanisme a été proposé initialement

par ZAPFFE et SIMS <sup>60</sup> et affiné par KAZINCZY <sup>61</sup>, GAROFALO <sup>62</sup> et finalement par TETELMAN <sup>63</sup>.

Dès 1951, BASTIEN et AZOU <sup>47</sup> attribuent l'effet de la pression à une interaction entre l'hydrogène et les dislocations existantes. Ils ont émis l'hypothèse du transport de l'hydrogène par les dislocations mises en mouvement pendant la déformation plastique. Cet hydrogène, recombinaison, s'accumule dans les microfissures et développe localement une pression importante qui produit des contraintes et conduit à la fragilité.

Ce mécanisme de transport de l'hydrogène par les dislocations et son rôle dans la fragilisation sont très importants. De nombreuses observations expérimentales <sup>48</sup> ont tendu depuis à confirmer l'existence du transport par les dislocations.

#### 1-4.7.2. - Théorie de la décohésion

TROIANO <sup>64</sup> estime que l'hydrogène tend à se concentrer dans les zones de contraintes triaxiales du métal (zones proches des microfissures pré-existantes) et produit une diminution de l'énergie de cohésion du métal ; c'est par cet effet que la fragilisation est provoquée.

ORIANI <sup>65</sup> a repris l'hypothèse de ce mécanisme et a élaboré une théorie de la décohésion par l'hydrogène adsorbé. Il a montré qu'il y a une relation étroite entre l'énergie de surface et l'énergie de cohésion et que les concentrations superficielles de l'hydrogène adsorbé peuvent être beaucoup plus grandes que les concentrations de l'hydrogène dissous dans le réseau. Il suggère l'existence d'une transition continue entre les énergies de surface et de décohésion en raison de la variation de distance entre atomes du réseau provoquée par la déformation en fond de fissure.

D'après cette théorie l'abaissement de l'énergie de cohésion est produit par l'augmentation des forces répulsives entre atomes voisins due à l'action des électrons fournis par l'hydrogène qui, ayant complété la bande 3d du fer, augmentent la distance interatomique Fe-Fe par suite de l'augmentation du diamètre de ces atomes <sup>66</sup>.

VAN LEEUWEN <sup>67</sup> soutient et développe, par des calculs thermodynamiques ce mécanisme. Il propose que dans le cas d'une rupture différée, l'hydrogène doit d'abord précipiter dans une cavité ou une microfissure en provoquant la croissance de cette dernière.

#### 1-4.7.3. - Théorie de l'adsorption

En 1953 PETCH <sup>68</sup> a montré que l'hydrogène adsorbé sur les faces internes des microfissures produit l'abaissement de l'énergie superficielle. L'abaissement de cette énergie produit la fragilisation.

L'abaissement de l'énergie superficielle par le phénomène d'adsorption a été généralement admis, mais cet effet n'est pas suffisant pour expliquer les phénomènes observés.

#### 1-4.8. - Rôle du piégeage sur la fragilisation par l'hydrogène

Avec une distribution appropriée de pièges de très forte énergie (piégeage irréversible dans le cas, par exemple, du carbure de titane, des sulfures, etc) il est possible de réduire considérablement la susceptibilité des métaux à la fragilisation par l'hydrogène.

La condition essentielle à remplir pour que ces pièges réduisent la fragilisation par l'hydrogène est la suivante : la quantité totale d'hydrogène introduit, soit par chargement cathodique, soit par chargement d'hydrogène gazeux sous pression, doit être répartie dans un nombre élevé de pièges distribués de façon aussi fine et homogène que possible dans le matériau afin d'éviter le risque d'une concentration locale d'hydrogène en trop grande quantité, ce qui amorcerait une fissure <sup>69</sup>.

## CHAPITRE II

### MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### II-1. - MATERIAUX

Nous avons vu dans le Chapitre I que les facteurs métallurgiques jouent un rôle très important dans le phénomène de fragilisation par l'hydrogène. Le choix des matériaux a donc été guidé par trois idées de base :

- comparer le comportement des structures c.c. et c.f.c. dans lesquelles la diffusivité et la solubilité de l'hydrogène sont très différentes ;

- comparer, pour les alliages ayant des compositions voisines, le comportement des différents défauts structuraux : dislocations, interfaces, joints de grains ;
- préciser le rôle de la précipitation d'éléments d'impuretés (carbone en particulier) sur le piégeage de l'hydrogène.

Ces considérations nous ont amené à sélectionner deux types de matériaux.

**A - Alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C à l'état martensitique**

Dans le but d'observer le rôle du carbone dans la fragilisation par l'hydrogène nous avons travaillé sur deux types d'alliages :

- un alliage industriel Fe-Ni-C contenant 23 % Ni et 0,4 % C (voir Tableau V) ;
- un alliage Fe-Ni contenant 33 % Ni, préparé par frittage et contenant seulement 40 ppm de carbone (Tableau V).

Ces deux alliages ont une température  $M_s$  voisine de  $-30^\circ\text{C}$ .

Par trempe dans l'azote liquide ces structures austénitiques conduisent à une martensite aciculaire.

Dans le but d'observer l'influence du type de martensite sur le phénomène de la fragilisation par l'hydrogène, nous avons aussi préparé par frittage un alliage Fe-23 % Ni, contenant seulement 40 ppm de carbone, de structure martensitique en lattes (Tableau V).

**B - Alliages austénitiques - Aciers inoxydables austénitiques**

Nous avons choisi un acier austénitique métastable Z2CN18-10 à 0,02 % de carbone (de type 304 L) avec une faible concentration de carbone (200 ppm) (voir Tableau V), dans le but d'étudier le rôle joué par les dislocations et les produits de déformation, martensites  $\epsilon$  et  $\alpha'$ , sur le piégeage de l'hydrogène.

Nous avons également choisi un acier inoxydable austénitique Z5CNT 18-10 \*, acier stabilisé au titane (0,53 %) dans le but d'observer le rôle des carbures de titane (TiC) sur le piégeage de l'hydrogène dans les structures austénitiques.

**II-2. - ELABORATION DES ALLIAGES Fe-Ni**

Les alliages Fe-Ni à 23 % Ni et 33 % Ni (en poids) ont été élaborés par frittage en phase solide à haute température.

Les poudres utilisées avaient les caractéristiques données dans le Tableau VI.

Le mélange des différentes poudres est effectué durant deux heures dans un mélangeur de type TURBULA. La mise en forme des échantillons est réalisée par compression à température ambiante dans une matrice flottante sous une pression de  $5000\text{ kg/cm}^2$ . Les agglomérés sous forme de pastilles ayant

**TABLEAU V**

Composition chimique des matériaux étudiés

Nuance	Cr	Ni	Mn	Mo	C	Ti	S	P	O
Fe-23 % Ni		23,48 %			47 ppm		5 ppm		16 ppm
Fe-33 % Ni		33,16 %			48 ppm		5 ppm		18 ppm
Fe-Ni-C		23,39 %	0,48 %		0,40 %		0,012 %	0,012 %	
Z2CN18-10	17,2 %	10,3 %	1,66 %	100 ppm	200 ppm		0,025 %	254 ppm	
Z5CNT10-10	17,2 %	10,6 %	1,48 %	0,54 %	0,05 %	0,53 %	0,025 %	0,027 %	

Ces analyses ont été effectuées à l'IRSID, Saint-Germain-en-Laye.

\* Aimablement fourni par M. DADIAN, Professeur à l'Institut de Soudure que nous tenons à remercier.

TABLEAU VI

Poudre	Provenance	Origine	Composition chimique (%)	Granulométrie ( $\mu$ )
Fe	ONIA	ex-carbonyle	Fe 99,8 - 99,9 C 0,015 O <sub>2</sub> 0,10 N <sub>2</sub> 0,01	4 - 5
Ni	INCO	ex-carbonyle	Ni 99,8 Fe 0,01 C 0,05 O <sub>2</sub> 0,1 S 0,001	1 - 7

les dimensions suivantes :  $\phi = 20$  mm,  $h = 5$  mm, sont frittés en phase solide à 1400° C pendant deux heures sous atmosphère d'hydrogène. Nous effectuons ensuite des traitements d'homogénéisation : laminage à froid puis recuit à 1200° C sous atmosphère d'hydrogène. L'homogénéisation de composition des échantillons a été contrôlée à la microsonde électronique.

### II-3. - TRAITEMENTS THERMIQUES

Les traitements thermiques sont effectués en ampoules de silice sous atmosphère d'argon débarrassée des traces d'oxygène par des copeaux d'alliage zirconium-titane (50/50) pour éviter l'oxydation.

#### II-3.1. - Alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C \*

Tous les échantillons sont d'abord trempés depuis 1050° C et réfrigérés à la température de l'azote liquide pour obtenir une structure martensitique.

Dans l'alliage Fe-Ni-C, dans le but d'observer le rôle du carbone ségrégré sur le phénomène de piégeage de l'hydrogène, nous avons effectué des traitements thermiques de vieillissement à la température ambiante pendant 20 jours et de revenu à 100 et 150° C pendant 48 heures. Nous avons ensuite étudié le processus de ségrégation par microscopie électronique et autoradiographie à haute résolution du <sup>14</sup>C (Chapitre III).

#### II-3.2. - Aciers inoxydables

##### II-3.2.1. - Acier Z 2 CN 18-10

L'alliage est étudié à l'état hypereutecté depuis 1050° C. Il se présente sous forme d'austénite à gros grains (= 200  $\mu$ m) contenant une petite quantité de ferrite  $\delta$  et quelques précipités de sulfures de manganèse ou d'oxysulfures.

Des observations ont également été faites sur des échantillons hypereutectés puis écrouis par laminage de 5 ou 10 % à la température ambiante. Ce laminage est suivi ou non par un refroidissement à 77° K. Ces traitements ont pour but de provoquer la formation de martensites  $\epsilon$  et  $\alpha'$ .

D'autre part, nous avons effectué différents traitements de sensibilisation de la structure hypereutectée : 1 heure à 700° C, 48 heures à 700° C et 1 heure à 800° C.

L'objectif principal de ces traitements thermiques est d'obtenir une précipitation de carbures de chrome Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> de morphologie et de taille différentes, dans le but d'étudier le rôle de ces précipités, de leur morphologie et de leur taille sur le piégeage de l'hydrogène.

##### II-3.2.2. - Acier Z 5 CNT 18-10

Cet acier stabilisé au titane a d'abord été hypereutecté depuis 1100° C puis réchauffé 1 heure à 900° C pour précipiter TiC.

Des observations de la microstructure ont

également été effectuées sur des échantillons hypertrempés puis recuits 48 heures à 1250° C. Ce traitement a pour but de provoquer la précipitation de ferrite  $\delta$  intergranulaire et d'étudier le rôle de cette précipitation sur le phénomène de piégeage.

## II-4. - TECHNIQUES D'ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE

### II-4.1. - Microscopie optique

Afin d'avoir une idée générale de la microstructure (taille de grains, distribution d'impuretés,...) nous avons d'abord utilisé la microscopie optique.

#### II-4.1.1. - Alliage Fe-Ni

Les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'au papier 1000 puis polis chimiquement à la température ambiante dans un bain à 10%  $H_2SO_4$  (pour analyses, densité = 1,83g/cm<sup>3</sup>) et à 90 %  $H_2O_2$  à 110 volumes. La microstructure est révélée par attaque au nital à 10% (10 % acide nitrique pour analyses, densité = 1,33 g/cm<sup>3</sup> dans l'alcool éthylique absolu, Les temps d'attaque sont variables suivant les teneurs en nickel (de 30 secondes à 60 secondes environ).

#### II-4.1.2. - Alliage Fe-Ni-C

Après polissage mécanique jusqu'au papier 1000 les échantillons sont polis chimiquement dans un bain contenant 43 %  $H_2O_2$  à 110 volumes, 14 % HF, pur (d = 1,13 g/cm<sup>3</sup>) et 43%  $H_2O$  distillée. La microstructure est révélée par attaque au réactif nital 5 %. Le temps d'attaque est variable suivant la nature des traitements subis (de 30 secondes à 120 secondes).

#### II-4.1.3. - Aciers inoxydables austénitiques

Les échantillons sont d'abord polis mécaniquement jusqu'au diamant 7  $\mu m$ . Afin d'éliminer toute trace d'écroutissage produit par le polissage mécanique (possible formation de martensite  $\epsilon$  et  $\alpha'$ ), nous avons terminé la préparation métallographique par un polissage électrolytique dans un bain contenant 90 cc de Butylcellosolve (éther monobutylique de l'éthylèneglycol, d = 0,90 g/cm<sup>3</sup>) et 10 cc d'acide perchlorique (d = 1,67 g/cm<sup>3</sup>) à 15°C et 35 volts et un temps d'environ 10 minutes.

La microstructure est révélée par attaque :

- *électrolytique* pour l'acier Z 2 CN 18-10 à l'état hypertrempé dans un bain contenant 10 % en poids d'acide oxalyque pur dans l'eau distillée, sous une tension de 6 volts et un temps d'environ 5 minutes ;
- *électrolytique* pour l'acier Z 5 CNT 18-10 à l'état hypertrempé dans un bain contenant 50 % d'acide nitrique (d = 1,33 g/cm<sup>3</sup>) dans l'eau distillée, sous une tension de 3 volts et un temps d'environ 1 minute ;
- *chimique* pour l'acier Z 2 CN 18-10 à l'état sensibilisé dans un bain contenant 10 % HF (d = 1,13 g/cm<sup>3</sup>), 15 % HCl (d = 1,18 g/cm<sup>3</sup>), 30 % HNO<sub>3</sub> (d = 1,33 g/cm<sup>3</sup>) et 45 %  $H_2O$  distillée, à la température ambiante pendant un temps d'environ 2 minutes.

### II-4.2. - Microscopie électronique à balayage

Nous avons utilisé cette technique pour observer les autoradiographies sur échantillons massifs à l'aide des électrons secondaires qui donnent la possibilité d'observer simultanément l'autoradiographie et la microstructure de la surface de l'échantillon étudié. Nous décrirons cette méthode ultérieurement (Cf. II-5.6.) de manière détaillée.

Par ailleurs, cette technique nous a permis d'étudier les aciers inoxydables austénitiques sensibilisés, après une préparation métallographique adéquate.

Après le polissage décrit précédemment (II-4.1.3.), la structure des échantillons est révélée par attaque chimique dans un bain contenant : 10 % HF (d = 1,13 g/cm<sup>3</sup>), 15 % HCl (d = 1,18 g/cm<sup>3</sup>), 30 % HNO<sub>3</sub> (d = 1,33 g/cm<sup>3</sup>) et 45 %  $H_2O$  distillée, à la température ambiante pendant environ 4 à 5 minutes.

### II-4.3. - Microscopie électronique en transmission

Nous avons observé en détail la microstructure par microscopie électronique en transmission sur lames minces :

- alliages Fe-Ni : étude de la structure fine de la martensite, précipitation de carbone, . . .
- alliages austénitiques : étude des produits de déformation (martensites  $\epsilon$ ,  $\alpha'$ , etc.), précipitation des carbures, ferrite  $\delta$ , . . .

### 11-4.3.1. - Préparation des lames minces

A partir de plaquettes d'un dixième de millimètre d'épaisseur environ, obtenues par laminage à froid suivi du traitement thermique désiré, nous avons découpé des disques de  $\phi = 3$  mm par électroérosion afin de minimiser l'écaillage superficiel des échantillons.

L'amincissement des échantillons a été réalisé par la technique du double jet dans un bain acéto-perchlorique contenant 950 cc de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $d = 1,05 \text{ g/cm}^3$ ) et 50 cc  $\text{HClO}_4$  ( $d = 1,67 \text{ g/cm}^3$ ) à une température de  $16^\circ\text{C}$  et sous une tension de 70 volts.

Le polissage, très rapide (1 à 2 minutes), est surveillé à l'aide d'une photo-cellule qui émet un signal à l'apparition d'un trou dans la lame. Les lames minces sont nettoyées dans l'alcool méthylique.

## 11-5. - ETUDE DE LA PRECIPITATION DU CARBONE ET DES PROCESSUS DE PIEGEAGE PAR AUTORADIOGRAPHIE A HAUT POUVOIR DE RESOLUTION

Pour l'étude de ces phénomènes, nous avons employé la technique d'autoradiographie à haut pouvoir de résolution.

### 11-5.1. - Introduction

Les techniques d'autoradiographie ont été employées depuis de nombreuses années pour mettre en évidence les ségrégations dans les structures métalliques. Cependant, du fait des faibles résolutions atteintes, leurs applications ont été limitées jusqu'à ce que les émulsions nucléaires liquides aient été adoptées.

L'autoradiographie à haut pouvoir de résolution, déjà utilisée par les biologistes, a été mise au point dans notre laboratoire<sup>71-72</sup> pour les études métallurgiques. Le principe de cette technique ayant été détaillé<sup>71-72-73-74</sup>, nous nous limiterons à décrire les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons travaillé et nous rappellerons brièvement le principe, compte tenu de la spécificité des problèmes posés par notre étude et de l'évolution de la technique avec le temps.

### 11-5.2. - Description générale

Le principe de l'autoradiographie à haut pouvoir de résolution (H.P.R.) est simple (Fig. 8). L'échantillon, préalablement chargé

en élément radioactif et recouvert d'une couche mince et protectrice (collodion, or, chrome . . .) est ensuite recouvert d'un film mince d'émulsion nucléaire liquide monogranulaire, c'est-à-dire que la taille des grains d'Ag-Br est égale à l'épaisseur du film déposé (taille de grain, environ 1200 Å). L'émulsion est alors exposée aux rayonnements émis par l'échantillon pendant un temps adéquat et ce, à l'abri de la lumière, sous atmosphère d'argon et à  $-30^\circ\text{C}$ <sup>72</sup>. Pendant l'exposition, le rayonnement, qui prend naissance lors d'une désintégration des atomes radioactifs à l'intérieur du métal, vient frapper un grain de bromure d'argent qui sera ultérieurement transformé en argent métallique dans le révélateur. Par contre, les cristaux d'Ag-Br non activés sont dissous dans le fixateur.

L'autoradiographie ainsi obtenue est constituée de grains d'argent qui apparaissent, en noir au microscope électronique par transmission et en blanc par microscopie électronique à balayage, superposés à la microstructure.

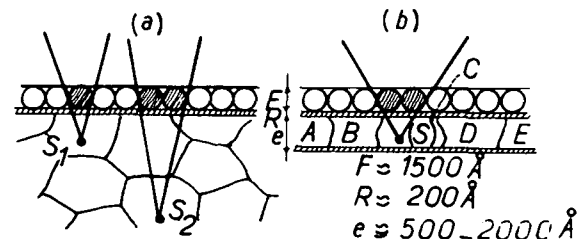


FIG. 8

Principe de l'autoradiographie :

- a) échantillon massif
- b) lame mince.

La Figure 9 schématise l'ordre des manipulations pour la technique d'autoradiographie H.P.R., dans le cas du  $^{14}\text{C}$  et du tritium  $^3\text{H}$ . Nous en expliquerons le détail en suivant cet ordre.

### 11-5.3. - Chargement en élément radioactif

Les éléments radioactifs sont utilisés, soit pour l'étude des ségrégations dans les structures métalliques, soit pour celle des phénomènes d'autodiffusion.

Les radiotraceurs sont introduits :

- pendant l'élaboration d'un alliage par fusion<sup>75</sup>, pour l'étude des problèmes de solidification ;
- par voie gazeuse et réaction à la surface des échantillons (principe de la concentration par voie gazeuse à partir de  $\text{Ba CO}_3$ <sup>71</sup>) ;

- par évaporation sous vide (c'est le cas du soufre) ;
- par électrolyse <sup>76</sup> ;
- par chargement cathodique (c'est le cas du tritium) <sup>77</sup>.

Nous expliquerons en détail le cas du chargement en <sup>14</sup>C et celui de chargement en tritium <sup>3</sup>H.

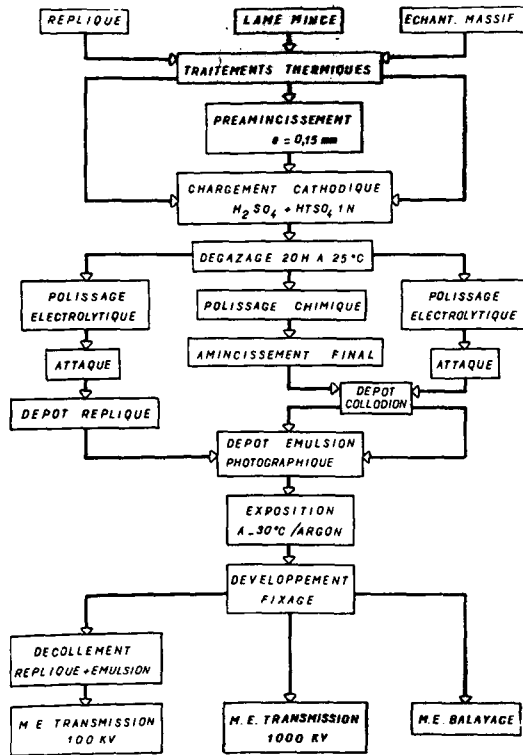


FIG. 9

Procédure expérimentale pour l'autoradiographie

II-5.3.1. - Chargement en <sup>14</sup>C

Le radiotraceur <sup>14</sup>C obtenu sous forme d'une poudre de carbonate de baryum marqué au <sup>14</sup>C est introduit dans des échantillons de Fe-Ni-C (état martensitique et revenu à 100 et 150°C) pour l'étude du phénomène de ségrégation du carbone (Chapitre IV). L'activité spécifique du carbonate de baryum est de l'ordre de 0,2 Ci/g.

Les échantillons (parallélépipèdes de  $\approx 20 \times 10 \times 0,20\text{mm}$ ) obtenus par laminage à froid à partir des matériaux bruts de livraison, sont placés avec le carbonate de baryum (introduit dans un tube capillaire) à l'intérieur d'un tube de silice dans lequel on réalise un vide primaire suivi d'absorption de l'oxygène résiduel par des copeaux d'alliages titane-zirconium.

On libère le carbonate de baryum en brisant le capillaire par chocs contre les échantillons. Le tube de silice est placé dans un deuxième tube de quartz, pour éviter tout risque de contamination éventuelle au cas où le premier tube se fragiliserait et se briserait.

L'ensemble est alors placé dans un four à 1200°C pendant 48 heures. L'ampoule est trempée dans l'eau, puis cassée dans une solution concentrée de potasse afin d'éliminer toute contamination due au gaz carbonique résiduel de l'ampoule.

Les échantillons sont alors prêts à subir les traitements thermiques correspondants (Cf. II-3.1.).

II-5.3.2. - Chargement cathodique en tritium

Le but principal de notre étude est de révéler les phénomènes de piégeage de l'hydrogène d'origine cathodique. Pour les raisons décrites ci-dessus nous avons choisi comme chargement en tritium le chargement cathodique. Cette technique est décrite en détail dans d'autres publications <sup>5-7</sup>. Nous n'en résumerons donc que les étapes principales.

Pour ce chargement cathodique, nous avons utilisé une cellule en boîte à gants. Les échantillons subissent d'abord, soit un polissage électrochimique (aciers inoxydables, Cf. II-4.1.3), soit un polissage chimique (alliage Fe-Ni, Cf. II-4.1.1 et II-4.1.2), puis sont chargés en mélange tritium-hydrogène dans de l'eau tritiée additionnée de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Normale à haute activité spécifique (1,3 Ci/cm<sup>3</sup>) dans les conditions suivantes :

- pour les échantillons martensitiques : - 5 mA/cm<sup>2</sup> pendant 2 heures ;
- pour les échantillons austénitiques : - 20 mA/cm<sup>2</sup> pendant 20 heures (compte tenu de la faible solubilité et de la faible mobilité de l'hydrogène).

II-5.4. - Paramètres principaux de la technique d'autoradiographie H.P.R.

Pour pouvoir interpréter correctement les autoradiographies H.P.R., il est nécessaire de connaître d'abord, au moins approximativement, les principaux paramètres intervenant dans la formation de l'image autoradiographique.

- Rendement de l'émulsion,
- Pouvoir de résolution.

Cette analyse est décrite en détail dans

d'autres publications <sup>72-77</sup> dont nous ne résumerons donc que les points principaux.

#### II-5.4.1. - Rendement de l'émulsion

Le rendement de l'émulsion est le rapport entre le nombre de filaments d'argent observés après le développement de l'émulsion irradiée et le nombre de particules ionisantes traversant l'émulsion. Il dépend de l'énergie du rayonnement, de l'épaisseur de l'émulsion et du révélateur employé. Dans le cas d'une couche monogranulaire d'émulsion ILFORD L4 et d'un développement dans un révélateur D 19 (notre étude) il est connu, dans le cas du tritium d'énergie maximum 18 keV, que le rendement est proche de l'unité <sup>72-74</sup> ; dans le cas du carbone <sup>14</sup>C, d'énergie 155keV il est de l'ordre de 30%.

#### II-5.4.2. - Limite de résolution

Nous définirons la limite de résolution R comme le rayon d'un cercle tracé à la surface de l'échantillon, centré à l'aplomb de la source radioactive et tel qu'un grain d'argent révélé par irradiation de cette source possède une probabilité de 50% de se trouver à l'intérieur de ce cercle (Fig. 10).

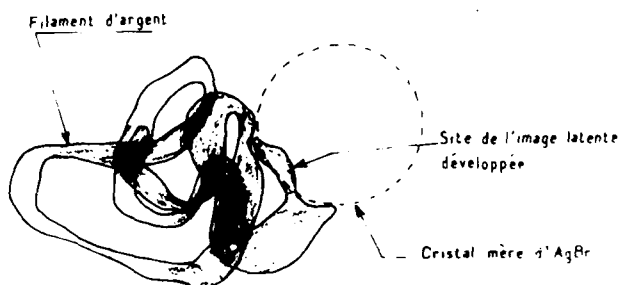


FIG. 10

Détermination de la limite de résolution due au processus photographique <sup>72</sup>.

Il est fonction de deux facteurs principaux :

- Limite de résolution,  $\rho_p$ , déterminée par le processus de développement et lié à l'émulsion.
- Limite de résolution géométrique,  $\rho_G$ , inhérente au parcours du rayonnement dans l'échantillon et au type de source (ponctuelle ou linéaire).

Les deux facteurs, photographique et géométrique, donnent lieu à la limite de résolution totale R

$$R = \sqrt{\rho_p^2 + \rho_G^2}$$

Dans le cas de l'emploi du révélateur D19 et de l'émulsion L4, la limite de résolution R, théorique est, dans le cas des échantillons massifs, pour une source continue (joints de grains, dislocations ...):

Cas du tritium <sup>3</sup>H : R = 0,15  $\mu$ m 72-74

Cas du carbone <sup>14</sup>C : R = 3,6  $\mu$ m 72-74

Cette valeur tombe à 0,135  $\mu$ m <sup>74</sup> pour les autoradiographies à haute résolution sur lames minces.

#### II-5.5. - Autoradiographie à haute résolution sur répliques

Nous avons fait quelques observations des autoradiographies sur répliques <sup>72</sup> effectuées sur l'alliage Fe-Ni-C.

Après traitement thermique (II.3.1) et préparation métallographique (II-4.1.2.) l'échantillon subit un chargement cathodique en tritium (II-5.3.2.) puis, après dégazage à la température ambiante pendant 20heures pour diminuer - par mesure de sécurité - l'activité de l'échantillon, celui-ci est abrasé mécaniquement afin d'éliminer quelques microns de métal éventuellement plus riches en tritium par suite d'une absorption superficielle. L'échantillon est alors préparé métallographiquement de la même façon que pour faire des observations en microscopie optique (II-3.1) ; finalement une réplique au chrome et au carbone est déposée sur l'échantillon. Ces opérations une fois effectuées, une couche monogranulaire de l'émulsion ILFORD L4 liquide, convenablement diluée, <sup>72</sup> est déposée sur l'échantillon. L'exposition, sous atmosphère d'argon à -20°C, dure environ 7 jours.

Après exposition, l'émulsion est développée « in situ » dans le révélateur D 19 pendant 3 minutes et fixée (5minutes).

Pour décoller l'ensemble réplique-émulsion, nous avons utilisé le nital à 10% (10% de HNO<sub>3</sub> (d = 1,33 g/cm<sup>3</sup>) dans l'alcool éthylique absolu). Les filaments d'argent ne sont pas dissous.

Après un lavage à l'eau distillée, les répliques supportant l'émulsion sont observées au microscope électronique à 100kV.

Les difficultés dues à la nécessité de dé-

coller l'ensemble autoradiographie-support de la surface de l'échantillon pour faire les observations, conduisent parfois à des résultats peu satisfaisants ; nous avons été amenés à effectuer des autoradiographies H.P.R. sur les échantillons massifs et à observer l'ensemble échantillon-autoradiographie par microscopie électronique à balayage.

### II-5.6. - Autoradiographie sur échantillons massifs

Après le chargement, soit en  $^{14}\text{C}$  (II-5.3.1) pour l'étude du phénomène de ségrégation du carbone dans l'alliage Fe-Ni-C, soit en tritium (II-5.3.2) pour l'étude du piégeage de l'hydrogène dans les alliages martensitiques et austénitiques, et les traitements thermiques désirés (II-3), la préparation métallographique des échantillons était la même que pour les observations en microscopie optique.

Afin d'éviter des dégâts éventuels par une réaction chimique entre le métal et l'émulsion, ou pendant le développement par les produits photographiques, les échantillons ont été recouverts d'une fine couche protectrice de collodion dilué dans l'acétate d'amyle. L'adhésion de la couche à la surface de l'échantillon est très bonne et ses propriétés non mouillantes rendent impossible tout contact direct de la surface de l'échantillon (très dangereux dans le cas d'échantillons facilement oxydables comme les alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C) avec les milieux corrosifs que l'on rencontre pendant les manipulations.

L'inconvénient du film de collodion est de beaucoup diminuer le contraste de l'image de la surface de l'échantillon en microscopie à balayage par rapport à une surface nue ou ombrée par un film d'or ou de chrome.

Sur la couche de protection ainsi préparée, nous disposons alors une couche monogranulaire d'émulsion ILFORD L4 suivant la technique décrite par LAURENT et al.<sup>72</sup>.

Après exposition de l'émulsion pendant un temps suffisant pour que le rayonnement  $\beta$ , issu soit du  $^{14}\text{C}$  dans le cas des échantillons martensitiques Fe-Ni-C, soit du tritium dans celui des échantillons martensitiques et austénitiques, active les grains de bromure d'argent. Les échantillons sont maintenus pendant l'exposition à  $-20^\circ\text{C}$ , sous atmosphère d'argon en présence de diérite.

Le développement de l'émulsion, après l'exposition, est effectué «in situ» dans le

révélateur D19. L'ensemble échantillon radioactif - couche de protection - autoradiographie, une fois fixé et séché, est placé sous le microscope à balayage aux fins d'observation.

L'observation au microscope à balayage est très délicate : pour pouvoir observer en même temps d'autoradiographie et la structure de l'échantillon, un certain nombre de conditions expérimentales doivent être réunies ; ces conditions sont les suivantes :

- les diaphragmes du microscope doivent être rigoureusement propres,
- très bonne attaque de l'échantillon (un peu plus accentuée que pour l'observation en microscopie optique),
- inclinaison de l'échantillon (tilt), environ  $40^\circ$  par rapport au faisceau incident d'électrons.

### II-5.7. - Autoradiographie sur lames minces

Afin d'observer les phénomènes étudiés (ségrégation du carbone, piégeage de l'hydrogène) avec une meilleure résolution, de relier directement la localisation soit du carbone (dans le cas de l'étude de la ségrégation du carbone) soit du tritium (dans le cas de l'étude du piégeage) aux détails microstructuraux (dislocations, micromacles, martensite, etc.) et de vérifier les résultats obtenus par autoradiographie sur échantillons massifs, nous avons fait des observations sur des autoradiographies sur lames minces (II-4.3).

Pour obtenir les autoradiographies sur lames minces, les échantillons sont préalablement laminés à froid jusqu'à environ 0,15mm d'épaisseur. Nous chargeons alors les échantillons, soit en  $^{14}\text{C}$ , soit en tritium (II-5.3.2).

Dans le cas de l'étude de la ségrégation du carbone dans l'alliage Fe-Ni-C, nous avons fait les traitements thermiques désirés après le chargement en  $^{14}\text{C}$ , tandis que dans le cas de l'étude du piégeage de l'hydrogène, nous avons fait les traitements thermiques avant le chargement en tritium. A ce stade, pour éviter l'écrouissage, les échantillons sont découpés par électroérosion en disques de 3 mm de diamètre et ensuite placés dans un dispositif à «double jet» pour la préparation des lames minces (II-4.3.1).

Dans le cas des échantillons chargés en tritium, le fait qu'il soit nécessaire de laisser les échantillons dégazer environ 20 heures avant la préparation des lames minces et la mise en place de l'émulsion photographique interdit l'observation des piégeages de faible énergie,

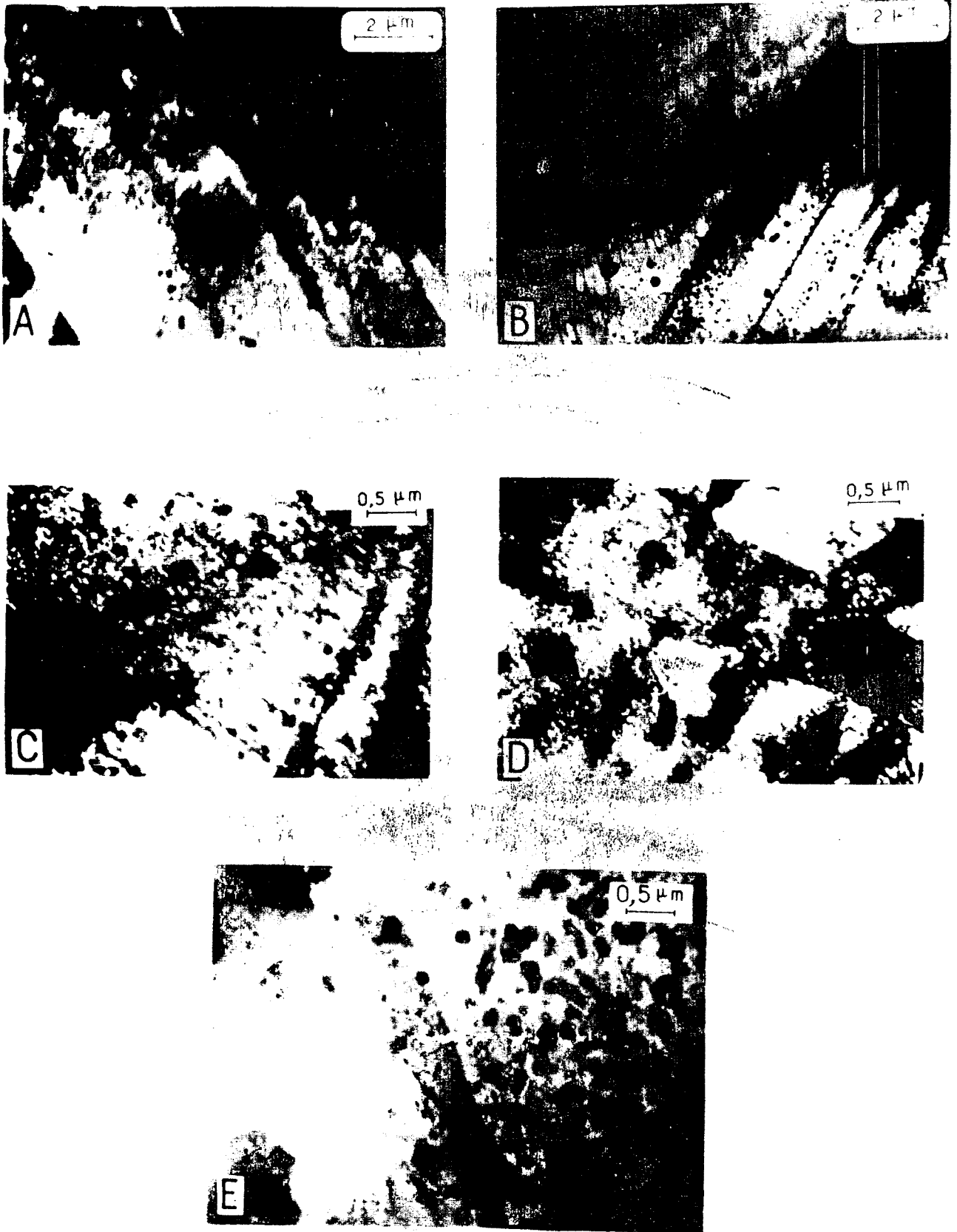


FIG. 11  
Types d'artefacts.

tels que le piégeage sur les dislocations isolées dans les structures martensitiques, où la vitesse de diffusion de l'hydrogène est grande.

Dans le cas des échantillons austénitiques, il faut tenir compte de la très faible diffusion de l'hydrogène au cours du chargement. Il est donc nécessaire de préparer les lames dans une zone très proche de la surface initiale (quelques microns) où la concentration en tritium est suffisamment grande pour obtenir une image autoradiographique. Ceci a été réalisé par polissage préférentiel de l'une des faces de la lame chargée.

On dépose alors une couche de collodion, puis une couche monogranulaire d'émulsion ILFORD L4. Après exposition, sous argon à  $-20^{\circ}\text{C}$ , au rayonnement  $\beta$  (de l'ordre de 10 jours) et développement, l'ensemble « lame mince-autoradiographie » est observé par microscopie électronique à 100kV (dans le cas du  $^{14}\text{C}$ ) et à haute tension (1000kV) au microscope à haute tension du CNRS-ONERA, dans le cas du tritium.

#### II-5.8. - Possibilités d'artefacts

Il faut noter que l'interprétation des autoradiographies H.P.R. est très délicate car il existe des artefacts qui peuvent fausser les résultats (Fig.11).

En premier lieu, il est possible qu'un grain d'Ag-Br qui a été normalement impressionné ne donne pas naissance à un filament d'argent. C'est le phénomène de « régression » de l'image latente. Pour minimiser ce phénomène, les échantillons sont maintenus pendant l'exposition à  $-20^{\circ}\text{C}$ , sous une atmosphère d'argon.

Un autre cas, inverse du précédent, est celui où des grains d'argent, qui ne correspondent à aucune désintégration dans l'échantillon, sont

révélés. Cette catégorie d'artefacts est beaucoup plus probable et il est souvent difficile de les prévenir ou d'en reconnaître les effets.

Premièrement, on peut observer des grains d'argent correspondant à la mauvaise conservation de l'émulsion et à son âge (voile de fond) ; elle doit être conservée à  $4^{\circ}\text{C}$  dans le noir et utilisée (cas ILFORD L4) moins de trois mois après la date de fabrication.

D'autres types d'artefacts sont liés à l'activation chimique due à une interaction entre l'échantillon et l'émulsion.

De plus, des contraintes provoquées par un séchage trop rapide de l'émulsion peuvent également provoquer des artefacts.

La figure 11 montre quelques types d'artefacts sur lames minces et échantillons massifs. Pour éviter les erreurs d'interprétation il est nécessaire d'imposer de bonnes conditions de développement et des manipulations soigneuses. Pour détecter l'éventuelle présence d'artefacts, il est indispensable de poser systématiquement, dans les mêmes conditions que pour les échantillons à étudier, une autoradiographie sur un échantillon témoin inactif.

#### II-6. - DEGAZAGE

Dans le but de préciser les conditions énergétiques de localisation de l'hydrogène dans les alliages Fe-23%Ni (martensite en lattes), Fe-33% Ni (martensite maclée) et Fe-Ni-C (martensite aciculaire plus carbone), nous avons mené une étude du dégazage de l'hydrogène à la température ambiante.

Nous avons, dans ce but, mesuré la radioactivité du tritium à la température ambiante avec un compteur GEIGER sans fenêtre, ce qui permet de mesurer la cinétique de désorption du tritium.

à suivre