

**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 **

3° partie***

CHAPITRE IV

**RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LE PIEGEAGE DE L'HYDROGENE
 LES CINETIQUES DE DEGAGEMENT ET
 LA MICROFISSURATION INDUITE PAR L'HYDROGENE**

INTRODUCTION

Dans tous les mécanismes invoqués pour rendre compte de la fragilisation par l'hydrogène des alliages de fer, le rôle de l'hydrogène piégé dans la microstructure est reconnu (Chapitre I). Comme nous l'avons vu dans ce chapitre tous les défauts structuraux sont susceptibles d'interagir plus ou moins avec l'hydrogène, avec des énergies d'interaction variant de 25 kJ/mole pour les impuretés en solution solide interstitielles ou les dislo-

cations⁸⁹⁻⁹⁰ jusqu'à 60 kJ/mole pour les microprécipités⁵⁻⁹¹. Ces interactions expliquent les valeurs anormalement faibles des coefficients de diffusion dans les structures cubiques centrées à température modérée et doivent être prises en compte dans l'apparition de la fissuration sous hydrogène ou de la fragilisation par l'hydrogène. Cependant, les phénomènes de piégeage sont généralement étudiés par des expérimentations microscopiques qui ne permettent pas de faire la part de chacun des types de piège, lorsque plusieurs piégeages sont simultanément en jeu.

* 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.

*** Voir «Métaux, Corrosion, Industrie», n°s 671 - 672, juillet-août 1981; n° 673, septembre 1981.

La technique d'autoradiographie à haut pouvoir de résolution du tritium permet d'observer directement à l'échelle du microscope électronique, la répartition de l'hydrogène piégé en comparaison avec la microstructure.

IV - 1. OBSERVATION DU PIEGEAGE DE L'HYDROGENE DANS LES ALLIAGES A L'ETAT MARTENSITIQUE

IV - 1.1. - Alliage Fe-23 % Ni

Comme nous l'avons vu (III.1.1.) la microstructure de l'alliage Fe-23 % Ni est une martensite en lattes, c'est-à-dire avec une très forte densité de dislocations.

Après chargement cathodique en tritium et observation des autoradiographies sur lames minces au microscope électronique à 1000 kV (Fig. 20-A, B et C), nous avons observé une distribution hétérogène des grains d'argent. Cette distribution hétérogène du tritium dans la martensite en lattes révèle l'existence d'un piégeage. Les sites de piégeage se présentent d'une manière très nette dans les joints de lattes de la martensite.

En ce qui concerne le piégeage sur les dislocations, il faut remarquer que nous n'avons pas observé de rassemblement d'hydrogène sur les dislocations malgré la forte densité de ces dernières. Ceci est normal car, pour des raisons de sécurité, il est nécessaire de laisser les échantillons dégazer environ 20 heures avant la mise en place de l'émulsion photographique, ce qui interdit l'observation des piégeages de faible énergie, tel que le piégeage sur les dislocations, dans les structures cubiques centrées ou quadratiques centrées où la vitesse de diffusion de l'hydrogène est grande et, en conséquence, sa vitesse de désorption élevée.

Il faut aussi tenir compte de la possibilité d'une effusion de l'hydrogène faiblement piégé pendant la préparation des lames minces par amincissement électrolytique.

IV-1.2. - Alliage Fe-33 % Ni

Comme nous l'avons vu au chapitre III-1.2., cette alliage présente, après trempe à l'azote liquide, une structure martensitique partiellement maclée.

Après le chargement cathodique en tritium, nous avons fait des observations du piégeage de l'hydrogène, soit sur des échantillons massifs par microscopie électronique à balayage, soit

sur lames minces par microscopie électronique à haute tension.

Les résultats de ces observations montrent une distribution hétérogène de grains d'argent dans la microstructure martensitique (Fig. 20-D, E et F).

Dans les échantillons massifs on peut observer un marquage très net dans les micromacles de la martensite (Fig. 20-F) notamment dans la zone de la nervure (plus fortement maclée). Par ailleurs, on observe une répartition préférentielle dans les interfaces. Il est également très intéressant de noter dans la Figure 20-F, que le tritium piégé n'apparaît que dans la partie centrale des plaquettes. Ceci est normal, compte tenu du fait que la martensite n'est que partiellement maclée, la partie externe des plaquettes présentant une forte densité de dislocations qui sont des pièges de faible énergie (Chap. I).

Nos conditions expérimentales ne permettent que l'observation de pièges de forte énergie dans les structures martensitiques et ferritiques où la vitesse de diffusion est grande.

Les observations sur lames minces en microscopie électronique à haute tension confirment les résultats précédents en dépit de la possibilité d'effusion de l'hydrogène pendant l'amincissement électrolytique (Fig. 20-D,E). Du fait que les échantillons des alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C sont très oxydables, les interprétations erronées dues à l'apparition d'images parasites (artefacts, Cf.II-5.8) sont évitées par la multiplication des observations et l'examen d'échantillons témoins non chargés. La probabilité d'obtention de résultats indubitables est de l'ordre de 50 %.

IV-1.3. - Alliage Fe-Ni-C

Dans le but de montrer le rôle du carbone hors de solution sur le piégeage de l'hydrogène et le rôle de ses interactions sur les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène, nous avons effectué des chargements cathodiques en tritium dans l'alliage Fe-Ni-C trempé puis :

- veilli 20 jours à la température ambiante ;
- revenu à 100°C et 150°C pendant 48 heures.

Nous avons observé par autoradiographie à haute résolution le piégeage de l'hydrogène, soit sur échantillons massifs par microscopie électronique à balayage, soit sur répliques

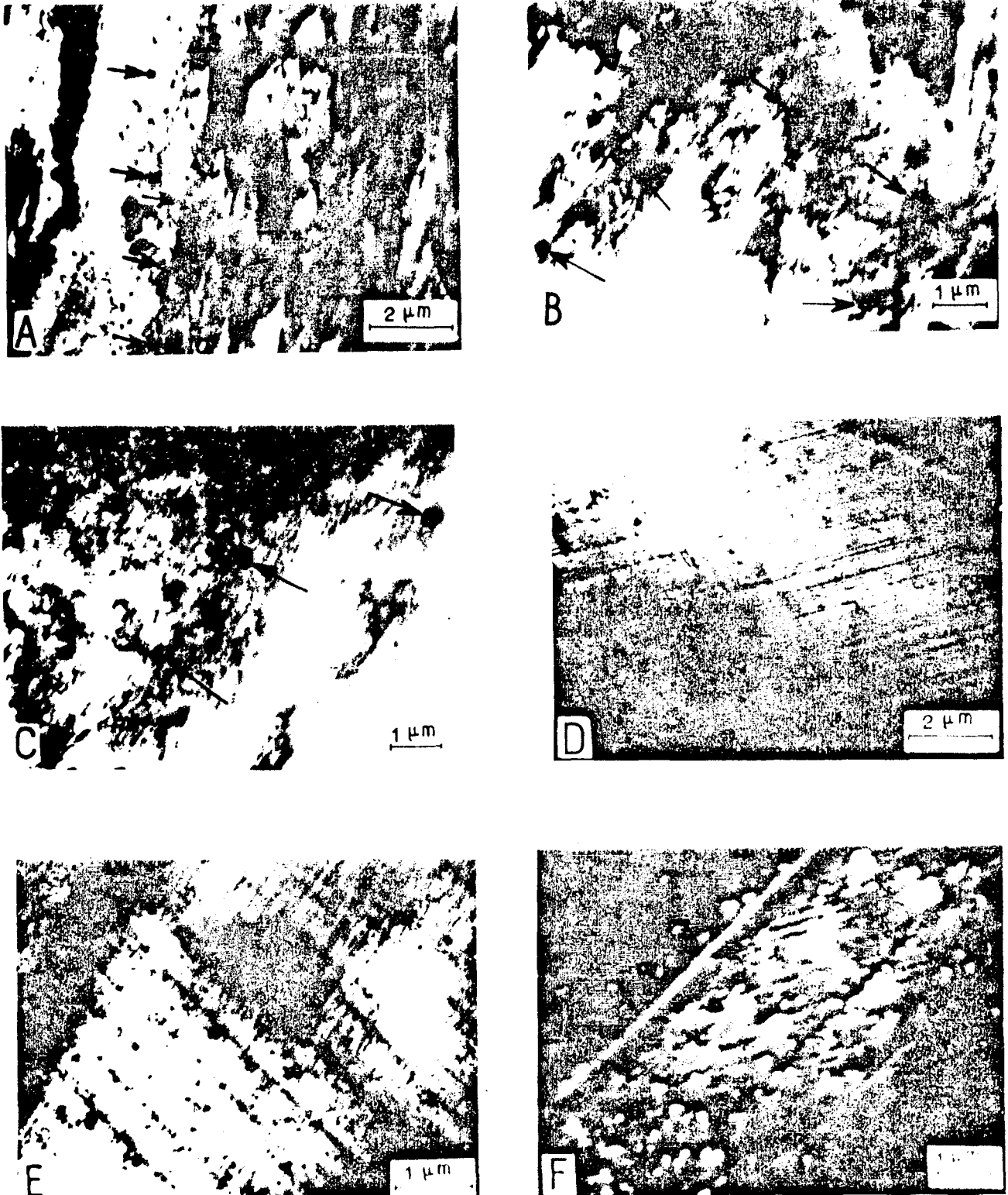


FIG. 20

Autoradiographies à haute résolution du tritium. Alliages Fe-23% Ni et Fe-33% Ni à l'état martensitique chargé à -5 mA/cm^2

Alliages Fe-23% Ni :

A,B et C : marquage très net (flèches) dans les interfaces des plaquettes . Observation sur lames minces à 1000kV.

Alliage Fe-33% Ni :

D et E : piégeage très net dans les micromacules de la martensite . Lames minces observées à 1000 kV.

F : piégeage dans les micromacules et absence totale de piégeage dans la zone disloquée de l'aiguille.
Echantillon massif observé en balayage.

par microscopie électronique en transmission, soit sur lames minces par microscopie électronique à haute tension.

IV-1.3.1. - Martensite vieillie à la température ambiante

Les observations des autoradiographies sur lames minces chargées en tritium, effectuées par microscopie électronique à haute tension, montrent une grande quantité d'hydrogène piégé. L'examen détaillé montre que tout l'hydrogène piégé est situé, comme dans le cas de l'alliage Fe-33 % Ni, sur les interfaces martensite-martensite ou martensite-austénite résiduelle (Fig. 21-A et B) et en grande partie sur les micromacles de la martensite, notamment sur la nervure des plaquettes. Il faut remarquer que la quantité d'hydrogène piégé est beaucoup plus grande que dans le cas de l'alliage Fe-33 % Ni (martensite maclée). Comme dans le cas précédent, le tritium piégé n'apparaît que dans la partie maclée de l'aiguille de martensite, c'est-à-dire que l'hydrogène piégé sur la partie riche en dislocations a dégazé avant même la pose de l'autoradiographie⁹².

IV-1.3.2 - Martensite revenue à 100°C et 150°C

L'examen des autoradiographies sur échantillons massifs, soit sur répliques, soit par observation directe par microscopie électronique à balayage, montre comme dans le cas précédent (martensite aciculaire) une distribution hétérogène des grains d'argent. Les sites de piégeage se présentent d'une manière très nette notamment sur les micromacles (Fig. 21-F) ainsi que sur les interfaces martensite-martensite ou martensite-austénite résiduelle. La quantité d'hydrogène piégé semble être à peu près la même que dans le cas de la martensite vieillie à la température ambiante (Fig. 21-C et E).

Les observations effectuées sur les lames minces confirment le piégeage sur les micromacles de la martensite (Fig. 21-D).

IV-2. - ETUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉGAZAGE

Afin de préciser les conditions énergétiques de localisation de l'hydrogène dans les alliages

Fe-Ni et Fe-Ni-C à l'état martensitique, nous avons mené une étude du dégazage de l'hydrogène à la température ambiante à l'aide d'un compteur Geiger sans fenêtre.

Étant donné le comportement assez particulier de chaque structure dans le phénomène de "déliégeage" de l'hydrogène dans les alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C, nous décrivons le phénomène en distinguant entre les différents alliages.

Les résultats décrits ci-dessous concernent des chargements réalisés ou - 5 mA/cm. A cette densité de courant tous les pièges sont remplis sans que l'on risque un phénomène de fissuration* qui pourrait masquer certaines observations, dans la mesure où les fissures, en tant que pièges très efficaces, entrent en compétition avec les pièges normaux (interfaces, micromacles, etc).

Une dernière remarque importante sur les conditions expérimentales concerne la durée maximale de dégazage qui est portée à environ trois mois pour l'alliage Fe-Ni-C, 400 heures pour l'alliage Fe-33 % Ni et 100 heures pour l'alliage Fe-23 % Ni. Au-delà de ces durées, il n'est plus possible de mesurer les quantités d'hydrogène désorbé avec une précision suffisante.

IV-2.1. - Alliage Fe-23 % Ni

Comme nous l'avons vu (Cf. IV-1.1.), les observations des autoradiographies montrent une très faible quantité d'hydrogène piégé dans les interfaces des plaquettes de martensite. En ce qui concerne le piégeage sur les dislocations, nous ne l'avons pas observé. Le fait de laisser les échantillons dégazer pendant 20 heures interdit la possibilité d'observer des pièges de faible énergie⁷⁷.

Les résultats de dégazage montrent (Fig. 22) que pour 20 heures de dégazage, après le chargement cathodique en tritium, il reste dans l'échantillon une faible quantité de tritium, fait qui confirme les résultats des autoradiographies, c'est-à-dire que l'hydrogène piégé sur les dislocations a été dégazé pendant les 20 heures de dégazage à la température ambiante.

Nous observons une autre étape où cette quantité restante dégaze entre 20 heures et 100 heures. Ce résultat confirme l'observation des autoradiographies qui montrent qu'une

* Nous verrons plus loin (§ IV-4.1) que des microfissures de petite taille ont quelquefois été observées dans ces conditions. Nous avons considéré leur influence comme négligeable.

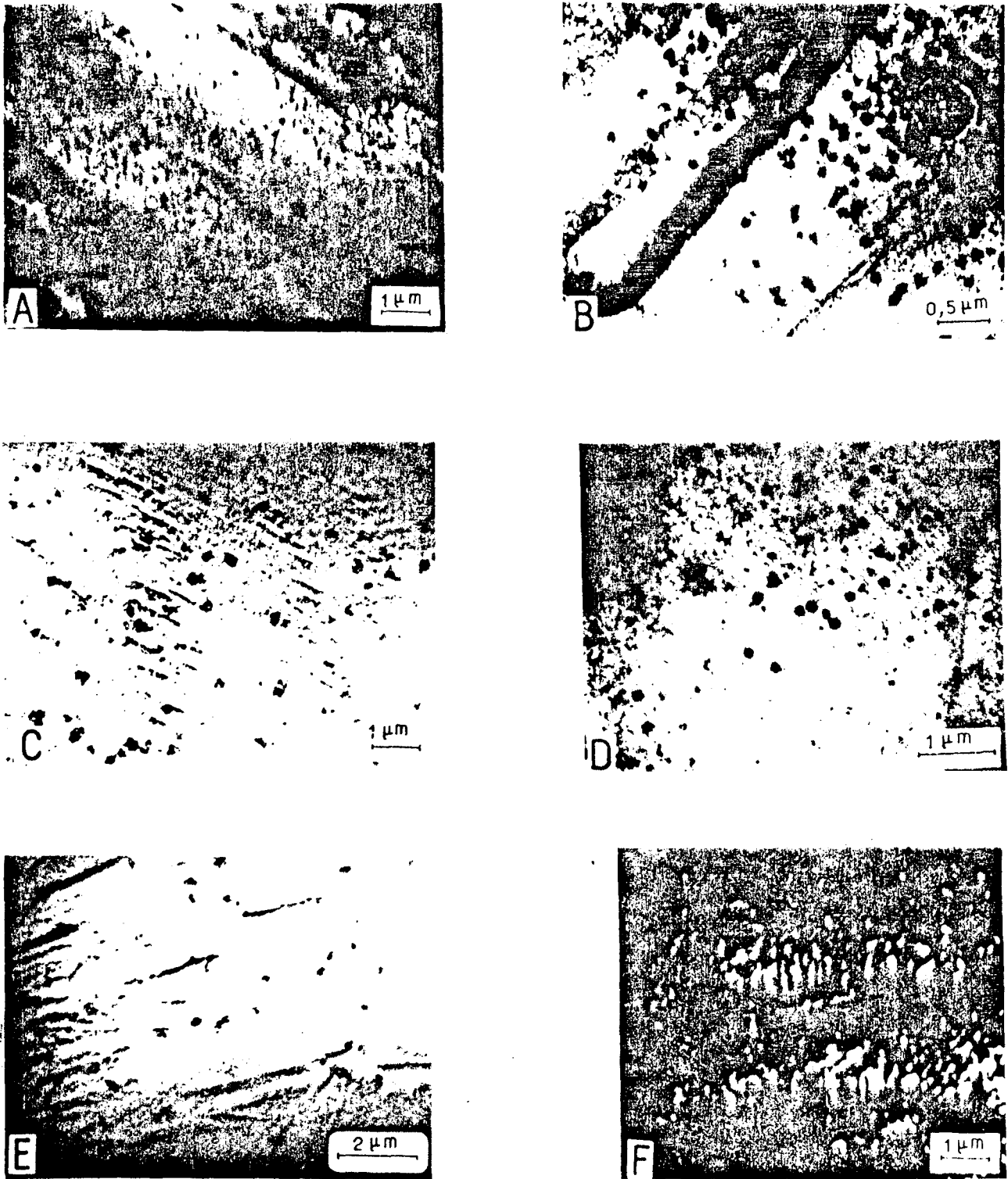


FIG. 21

Autoradiographies à haute résolution du tritium . Alliage Fe-Ni-C à l'état martensitique, chargé à $-5\text{mA}/\text{cm}^2$
 Martensite vieillie à la température ambiante :

A : piégeage sur les micromacles de la martensite. Lames minces observées à 1000 kV.

B : piégeage sur des sulfures . Lame mince observée à 1000 kV.

Martensite revenue à 100°C :

C : piégeage sur les micromacles de la martensite. Réplique.

D : piégeage sur les micromacles de la martensite. Lames minces observées à 1000 kV.

Martensite revenue à 150°C :

E : piégeage sur les micromacles de la martensite. Réplique.

F : piégeage sur les micromacles de la martensite et les interfaces martensite-martensite, martensite-austénite résiduelle
 Echantillon massif observé par balayage.

faible quantité d'hydrogène reste piégé dans les interfaces des lattes.

IV-2.2. - Alliage Fe-33 % Ni

Dans cet alliage de structure martensitique aciculaire, nous observons après 20 heures de dégazage une quantité importante de tritium dans l'échantillon (Fig. 22).

Entre 20 heures et 48 heures environ, nous observons une étape qui, si nous prenons en compte les résultats des autoradiographies, peut correspondre au dépiégeage des micromacles de la martensite.

Enfin, nous observons une dernière étape (Fig. 22), entre 48 et 400 heures, qui peut correspondre au dépiégeage (ou désorption) de l'hydrogène des interfaces martensite-martensite ou martensite-austénite résiduelle.

IV-2.3. - Alliage Fe-Ni-C

L'étude du dégazage, dans cet alliage, a été faite sur un échantillon à l'état de martensite vieillie 20 jours à la température ambiante.

L'étude de la cinétique de dégazage montre (Fig. 22) que 20 heures après le chargement cathodique, il reste encore une quantité très importante de tritium dans l'échantillon, beaucoup plus importante que dans le cas précédent. Entre 20 et 48 heures de dégazage, nous observons (Fig. 22) une étape de dégazage avec une vitesse similaire au cas de l'alliage Fe-33 % Ni. Pour cette raison, nous pensons que cette étape peut correspondre au dépiégeage des micromacles. Nous observons ensuite une étape confuse (ligne en pointillé) qui peut correspondre à une compétition de pièges.

Enfin, une dernière étape, à très faible vitesse de dégazage est observée à partir de 169 heures de dégazage. Les résultats des autoradiographies nous amènent à penser que cette étape correspond au piégeage des embryons de carbure ϵ précipité dans les micromacles de la martensite (§ III-2.).

IV-2.4. - Calcul des énergies de piégeage

A partir des résultats de dégazage prolongé à la température ambiante (Fig. 22) nous pouvons dire qu'il existe une nette différence

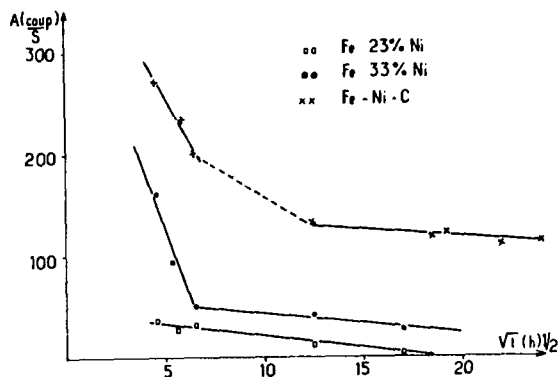


FIG. 22

Evolution de l'activité β en fonction du temps à la température ambiante.

de piégeage de l'hydrogène selon le type de microstructure, c'est-à-dire qu'il existe une nette hiérarchie entre les différents types de piège ; dans le cas de l'alliage Fe-Ni-C, nous avons même mis en évidence une compétition entre les divers pièges (Fig. 22).

Dans cette étude, nous tenterons de calculer la valeur de l'énergie de piégeage. A partir des idées de DARKEN et SMITH⁹³, Mc NABB et FOSTER⁹⁴ ont développé une formule générale qui décrit le phénomène de diffusion en présence de piégeage.

ORIANI⁹⁵ en partant des calculs de Mc NABB et FOSTER a développé un calcul plus spécifique où il suppose l'existence d'un équilibre entre l'hydrogène soluble dans le réseau de l'alliage et l'hydrogène piégé (première hypothèse). Il suppose que l'échantillon est assimilable à une tranche semi-infinie et finalement que le taux d'occupation* est proche de l'unité. Les expressions qui donnent les quantités d'hydrogène absorbées et désorbées calculées par ORIANI sont :

$$q_a(t_0) = (2 N_x C_L)^{1/2} (D_L t_0)^{1/2}$$

$$q_e(t_1) = \left| \frac{N_x N_L}{K} \right|^{1/2} (D_{t_1})^{1/2} \log \left| \frac{C_L K}{2 N_L} \right| \quad (2)$$

où $q_a(t_0)$ = la quantité d'hydrogène absorbé par unité de surface pour un chargement pendant un temps t_0 , en atomes/cm³ ;

$q_e(t_1)$ = la quantité d'hydrogène désorbé, par unité de surface, après un dégazage d'une durée t_1 , (atomes/cm³) ;

* Le "taux d'occupation" θ_x est défini comme la fraction des sites de piégeages réellement occupée par l'hydrogène. Si N_x est la densité des sites de piégeage, la concentration en hydrogène piégé est $\theta_x N_x$.

N_x = la densité des sites de piégeage (sites/cm³) ;

C_L = la solubilité de l'hydrogène dans le réseau cristallin (en atomes/cm³) ;

t_0 = le temps de chargement ;

t_1 = le temps de dégazage ;

N_L = la densité des sites dans le réseau cristallin (sites/cm³) ;

K = la constante d'équilibre liée à l'énergie d'interaction ΔG_x de l'hydrogène avec un piège par la relation

$$K = \exp \frac{\Delta G_x}{RT} \quad (3)$$

Dans notre cas, nous pouvons supposer que la quantité mesurée par le compteur Geiger est proportionnelle à la quantité d'hydrogène, c'est-à-dire :

$$A(t_0) = \beta q_a(t_0) \quad (4)$$

$$A(t_0) - A(t_1) = \beta q_e(t_1) \quad (5)$$

où $A(t_0)$ = l'activité mesurée après le chargement en tritium pendant un temps t_0 (temps de dégazage nul) ;

$A(t_1)$ = l'activité mesurée après le dégazage pendant un temps t_1 .

$$\frac{A(t_0) - A(t_1)}{A(t_0)} = \frac{q_e(t_1)}{q_a(t_0)}$$

Si nous reprenons les équations (1) et (2) :

$$\frac{A(t_0) - A(t_1)}{A(t_0)} = \frac{1}{\sqrt{K}} \left(\frac{N_L}{C_L} \right) \frac{t_1}{t_0} \log \frac{C_L \times K}{2 N_L} \quad (6)$$

Nous prendrons

$N_L = 2,6 \times 10^{23}$ sites / cm³ (densité de sites que peut occuper l'hydrogène dans le réseau cristallin (sites octaédriques) ⁵⁵⁻⁵⁷,

et $C_L = 8,4 \times 10^{17}$ at/cm³ ⁵⁵⁻⁷⁷ (solubilité interstitielle de l'hydrogène dans le réseau.

A partir de la relation (6) on obtient deux fonctions qu'il faut évaluer pour trouver K .

Une méthode de résolution graphique, représentée dans la Figure 23, permet de trouver K et de calculer ΔG_x à partir de l'équation (3).

IV-2.4.1. - Energie de piégeage des dislocations de la martensite en lattes Fe-23 % Ni

La Figure 22 montre qu'après un dégazage de 20 heures il reste une fraction très faible de tritium de la quantité totale chargée. C'est-à-dire que, si l'on prend comme référence les valeurs, précédemment discutées, observées dans le cas des échantillons Fe-Ni-C, la quantité désorbée après 20 heures de dégazage dans le cas présent est d'environ 90 % du total chargé.

Avec une telle vitesse de dégazage nous montrerons que la condition d'ORIANI, soit $\theta_x \sim 1$ n'est pas satisfaite.

Soient θ_L et θ_x , les fractions de sites occupés respectivement dans le réseau et dans les pièges, nous prendrons :

$$K = \frac{1}{\theta_L} \left(\frac{\theta_x}{1 - \theta_x} \right)$$

$$\text{avec } \theta_L = \frac{C_L}{N_L} = 3,2 \times 10^{-6}$$

Si nous prenons comme condition $\theta_x \geq 0,9$ on obtient $K \geq 10^7$.

Si nous portons dans l'équation (6) le temps de dégazage de 20 heures et $K = 10^7$ nous obtenons :

$$\frac{A(t_0) - A(t_1)}{A(t_0)} \cdot 20 \times 10^{-2} = 20\%$$

Ce qui veut dire que pour satisfaire la condition d'ORIANI $\theta_x = 1$, il devrait subsister après 20 heures de dégazage, au moins 20 % du gaz total absorbé pendant le chargement. Dans le cas de l'échantillon martensitique riche en dislocations, cette condition n'est pas satisfaite, fait qui interdit le calcul de l'énergie de piégeage par les dislocations. On peut cependant dire que $K < 10^7$, donc que $\Delta G_x < 33,44$ kJ/mole.

IV-2.4.2. - Energie de piégeage dans la martensite aciculaire des alliages Fe-33 % Ni et Fe-Ni-C

Comme nous l'avons vu (IV-2.1) dans le cas de l'alliage Fe-33 % Ni (martensite aciculaire) les résultats des cinétiques de dégazage montrent une étape très nette, entre 20 et 48 heures après le chargement en tritium ; après cette étape la plupart de l'hydrogène a été désorbé. La mise en évidence d'un net

piégeage dans les micromacles de la martensite nous amène à penser que cette étape doit correspondre à ce piégeage dans les micromacles.

A partir du comptage de l'activité, après le chargement en tritium et en utilisant l'équation (6) et la solution graphique de la Figure 23, on obtient $K = 6,6 \times 10^8$ et par suite :

$$\Delta G = 51 \text{ kJ/mole}$$

Dans le cas de l'alliage Fe-Ni-C (martensite aciculaire avec carbone) nous avons vu qu'il existe deux étapes très nettes, la première pour la même période que pour le dégazage du aux micromacles (Fig. 22) de l'alliage Fe-33 % Ni, et la deuxième qui se déroule entre 196 heures et 900 heures, de plus forte énergie de piégeage que la précédente.

A partir des résultats de mesure de l'activité et en utilisant l'équation (6), puis la solution graphique de la Figure 23, nous obtenons :

- pour la première étape : $K = 6,2 \times 10^9$
 $\Delta G_1 = 52 \text{ kJ/mole}$
- pour la seconde étape : $K = 1,4 \times 10^{11}$
 $\Delta G_2 = 65 \text{ kJ/mole}$.

Le calcul précédent est fait en considérant les deux étapes indépendamment l'une de l'autre. Or en fin de première étape, la contribution de l'hydrogène piégé dans le deuxième type de piège n'est pas totalement négligeable. Si l'on tient compte de cette contribution en la considérant comme strictement additive, on peut alors recalculer une énergie de piégeage de la première étape, qui est alors trouvée égale à $\Delta G'_1 = 50,79 \text{ kJ/mole}$. Si l'on tient compte des différents facteurs d'imprécision, on peut considérer que la différence entre ΔG_1 et $\Delta G'_1$ est inférieure aux erreurs.

Les résultats des autoradiographies et de l'énergie de piégeage sur les micromacles de l'alliage Fe-33 % Ni nous amènent à penser que la première étape correspond au piégeage sur les micromacles ($\Delta G_1 = 50 \text{ kJ/mole}$) et la deuxième ($\Delta G = 65 \text{ kJ/mole}$) au piégeage dû au carbure ϵ précipité sur les micromacles (III-2).

IV-3. - OBSERVATION DU PIEGEAGE DANS LES ALLIAGES AUSTENITIQUES

La faible diffusion de l'hydrogène dans l'austénite à la température ambiante oblige à effectuer des observations sur des lames minces prélevées près de la surface et contenant une concentration relativement faible de tritium.

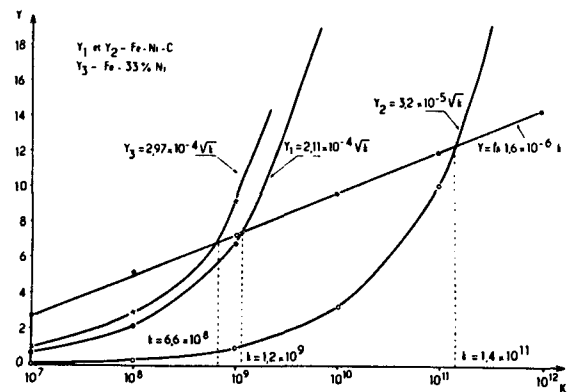


FIG. 23

Méthode de résolution graphique pour l'étude du dégazage. Alliages Fe-Ni-C ($Y_1 - Y_2$) ; Fe-33 % Ni (Y_3)

Si l'on tient compte du fait que la solubilité réticulaire de l'hydrogène dans cette structure est assez grande, on conçoit que les résultats obtenus sur le piégeage dans ces conditions de chargement soient inévitablement partiels.

IV-3.1. - Alliage Fe-33 % Ni

Les autoradiographies sur lames minces effectuées sur des échantillons recuits à 1050°C puis trempés à l'air mettent en évidence un piégeage net sur les dislocations (Fig. 24). La présence d'une densité assez importante de dislocations dans une austénite recuite à 1050°C peut être, en grande partie, attribuée au chargement en hydrogène. En effet, ce chargement et le gradient de concentration qui en résulte provoquent une déformation locale au voisinage de la surface de chargement⁹⁶.

Par contre nous n'avons pas observé de formation de martensite d'écrouissage après le chargement en hydrogène.

IV-3.2. - Aciers inoxydables

IV-3.2.1. - Acier Z 2 CN 18-10 à l'état hypertrempé

Dans les échantillons hypertrempés, l'autoradiographie à haute résolution met en évidence un piégeage net sur les défauts d'empilement et les plaquettes de martensite ϵ (Fig. 25-C,D). La présence de martensite ϵ et d'une grande densité de dislocations dans les lames minces peut être, en grande partie,

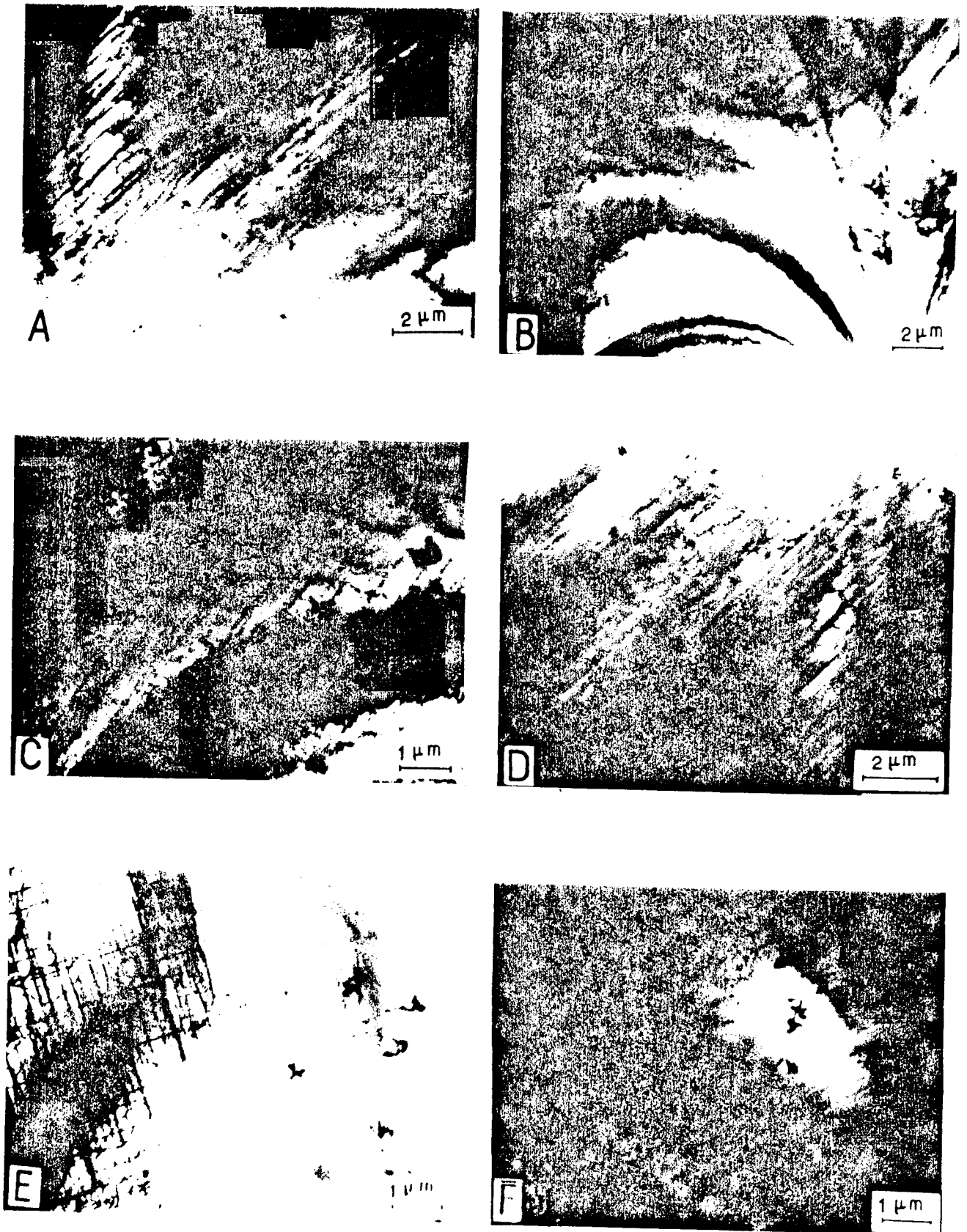


FIG. 24

Autoradiographies à haute résolution du tritium observées par microscope électronique à 1000 kV.
 Alliage Fe-33% Ni à l'état austénitique recuit à 1050°C, chargé à -20mA/cm^2
 Piégeage sur des dislocations. Densité très élevée de dislocations attribuée au chargement en hydrogène.

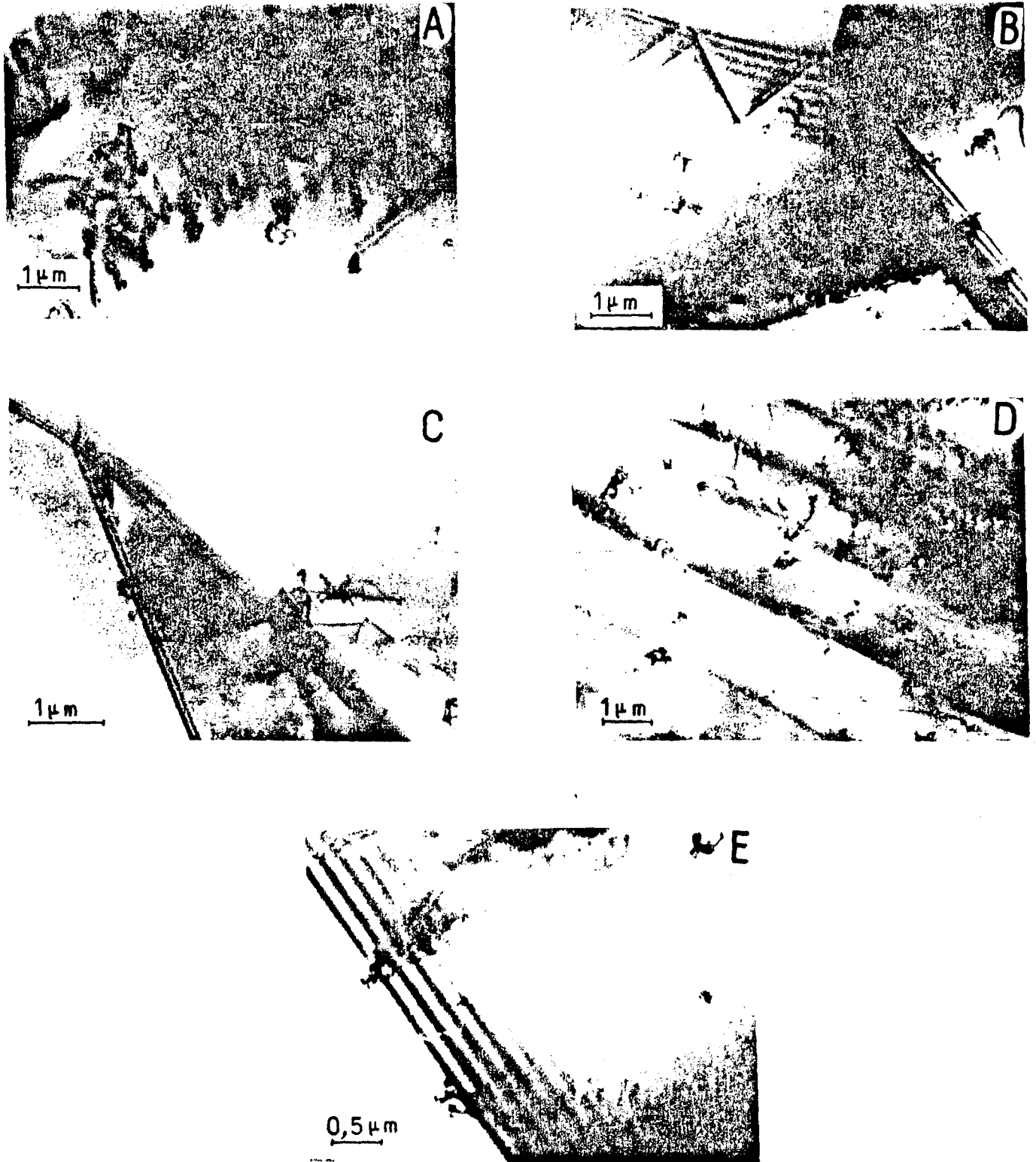


FIG. 25

Autoradiographies à haute résolution du tritium, sur lames minces, observées à 1000kV.
 Acier Z 2 CN 18-10é à l'état hypertrempé, chargé à $-20\text{mA}/\text{cm}^2$

- | | |
|--|---|
| A : piégeage sur les dislocations ; | D : piégeage sur la martensite ϵ . |
| B : piégeage sur les défauts extrinsèques de joints ; | E : piégeage sur les défauts extrinsèques des joints. |
| C : piégeage sur la martensite et intersection
plaquette de martensite ϵ - joint de grain. | |

attribuée au chargement en hydrogène; celui-ci et le gradient de concentration qui en résulte provoquent une déformation locale au voisinage de la surface de chargement comme dans le cas précédent.

Nous avons aussi observé d'autres configurations de piégeage en particulier sur la ferrite δ et les sulfures ou oxysulfures.

Par ailleurs, nous avons observé un très net piégeage sur les dislocations (Fig. 25-A) alors que nous n'en avons pas observé sur les joints de grains; par contre, nous observons quelquefois un piégeage sur les défauts extrinsèques des joints de grain (Fig. 25-B,E).

Nous devons remarquer que le piégeage sur les dislocations, dans nos conditions, est le plus fréquemment observé. A notre connaissance, ce phénomène est mis en évidence de façon directe pour la première fois, bien qu'ayant été proposé^{4,8-8,9} à plusieurs reprises notamment pour l'interprétation des phénomènes de fragilisation des structures cubiques centrées. En effet, à l'inverse de ces dernières, les observations autoradiographiques dans les matériaux cubiques à faces centrées, sont favorisées par le fait que le tritium, même s'il est assez faiblement piégé sur les dislocations ne peut rediffuser, à la température ambiante, hors de la lame mince du fait de la faible valeur du coefficient de diffusion $D_{H-\gamma}$.

IV-3.2.2. - Acier Z 2 CN 18-10 à l'état déformé

Dans le cas où les échantillons sont déformés par laminage de 5 ou 10 % avant le chargement cathodique en tritium, les observations précédentes sont confirmées ; l'hydrogène introduit est alors localisé sur les dislocations (Fig. 26-A, F), la martensite ϵ (Fig. 26-B,D,E) et la martensite α' (Fig. 26-C).

IV-3.2.3. - Acier Z 2 CN 18-10 sensibilisé

La répartition de l'hydrogène dans ces structures est similaire au cas précédent.

Les dislocations constituent le principal site de piégeage alors que nous n'avons pas observé de tritium sur les joints de grains. De même aucun piégeage n'a été observé sur les précipités de type $Cr_{23}C_6$, quelle que soit leur morphologie, c'est-à-dire la cohérence variable de l'interface précipité-matrice, leur distribution (Fig. 27-A à F) et leur taille.

IV-3.2.4. - Acier Z 5 CNT 18-10

Dans cet acier stabilisé au titane l'existence de piégeages dans les dislocations a été de nouveau observée. Pour la première fois, dans les alliages à l'état austénitique, nous avons observé des piégeages sur les joints de grains. Il faut remarquer que la taille de grain de cet acier est environ 20 fois plus faible que dans le cas des structures précédentes (Fig. 28-A à F). Paradoxalement, nous n'observons aucun piégeage sur les carbures de titane (TiC) connus pour être des pièges très profonds dans le cas des structures ferritiques des alliages Fe-Ti^{5,5}.

IV-4. - OBSERVATION DE LA FISSURATION

Après chargement cathodique dans une solution H_2SO_4 1 N avec, dans le cas des aciers inoxydables seulement, addition d'un "poison" (As_2O_3), en absence de contrainte, nous avons observé la fissuration par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. La répartition de cette fissuration varie avec le type d'alliage étudié. Ces signes de fragilisation seront discutés en liaison avec les phénomènes de piégeage dans le chapitre suivant. Nous décrivons simplement ici la morphologie et les sites où se produisent les fissures.

IV-4.1. - Alliages à l'état martensitique

Dans l'alliage Fe-Ni-C, chargé en hydrogène, il est possible de mettre en évidence sur les lames minces observées en microscopie électronique à haute tension (épaisseur des lames 0,5 à 1 μm) des microfissures dont la morphologie est représentée sur la figure 29-D (échantillon chargé à $-5 mA/cm^2$ sans "poison"). Cette observation a été confirmée sur échantillons massifs (Fig. 29-C). Ces microfissures sont parallèles aux plans des micromacles de la martensite et, par conséquent, sont en relation avec le piégeage intense de l'hydrogène décrit précédemment.

Par contre, dans l'alliage Fe-33 % Ni, chargé en hydrogène dans les mêmes conditions que dans le cas précédent, la microfissuration ne se produit pas sur les plans des micromacles de la martensite, mais plutôt sur certains joints de grains, sans doute les anciens joints de l'acier dans l'état austénitique γ (Fig. 29-A).

Dans le cas de l'alliage Fe-23 % Ni, à l'état de martensite en lattes - dans les mêmes

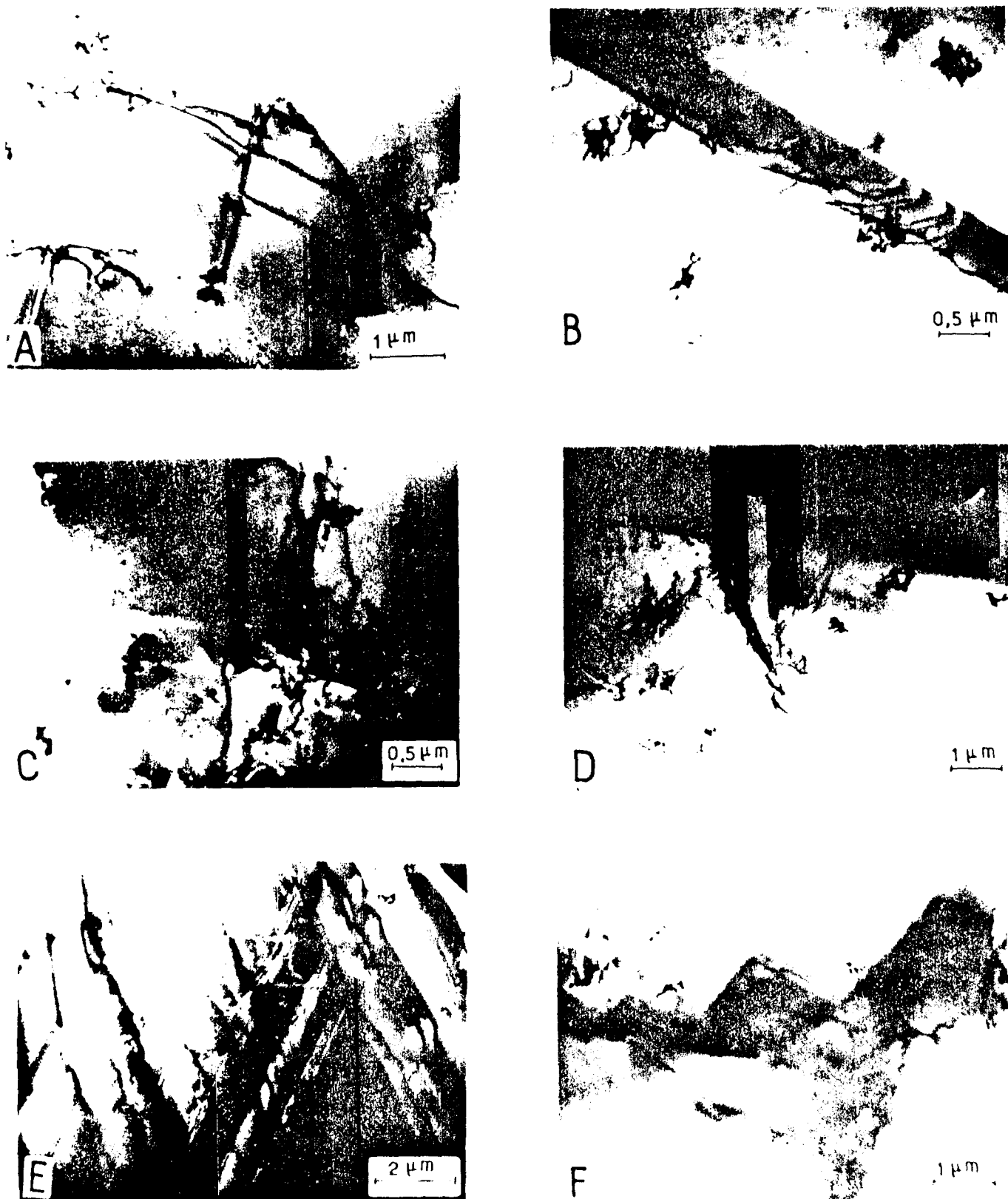


FIG 26

Autoradiographies à haute résolution du tritium sur lames minces, observées à 1000 kV.
 Acier Z 2 CN 18-10, déformé par laminage avant chargement cathodique à -20 àA/cm^2

A : piégeage sur les dislocations ;
 B : piégeage sur la martensite ϵ ;
 C : piégeage sur la martensite α' ;

D : piégeage sur les dislocations et la martensite ϵ ;
 E : piégeage sur la martensite ϵ ;
 F : piégeage sur les joints de grains.

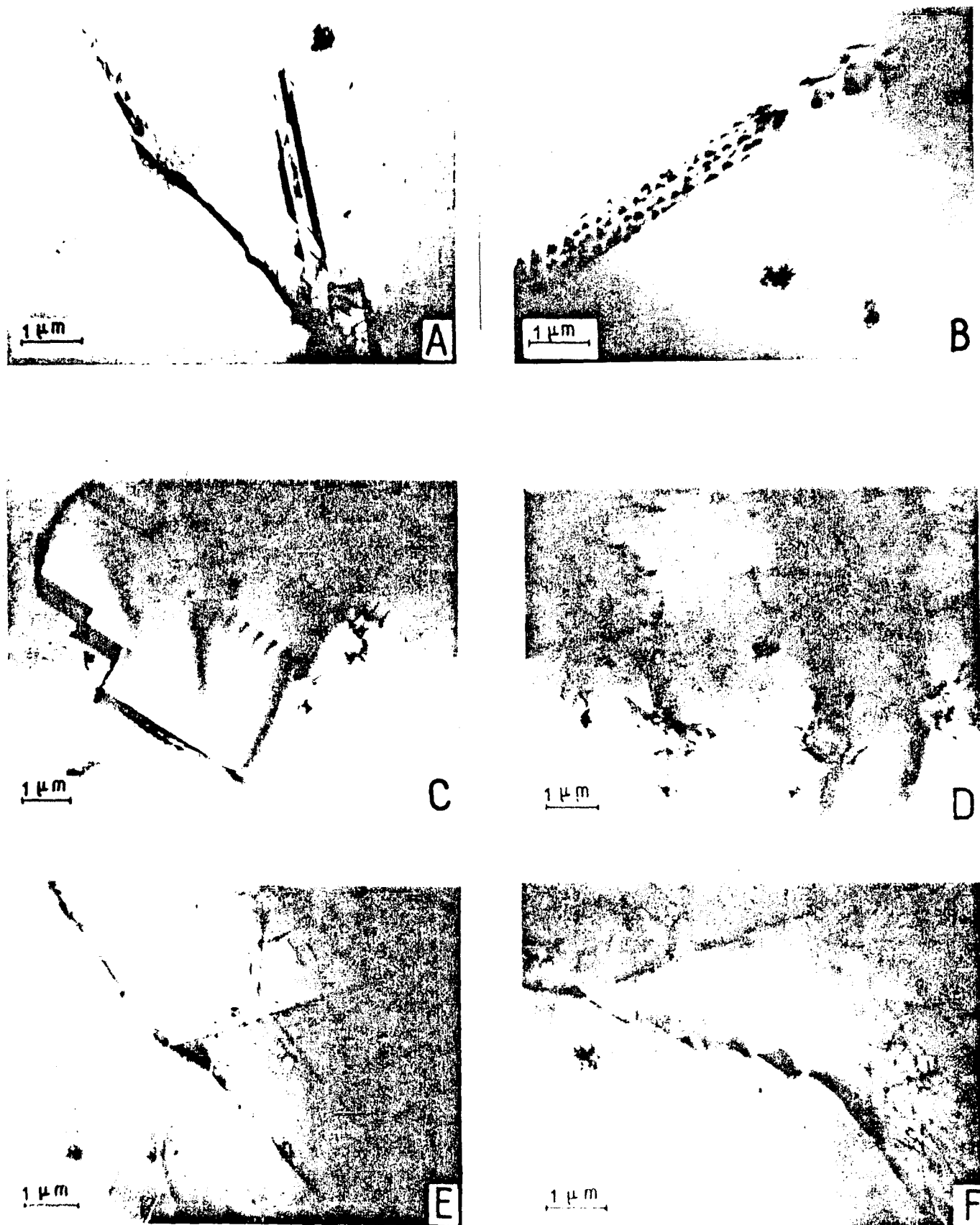


FIG. 27

Autoradiographies à haute résolution du tritium sur lames minces, observées à 1000 kV.
 Acier Z 2 CN 18-10 à l'état sensibilisé, chargé en tritium à -20 mA/cm^2
 A,B,C,D : sensibilisé à 700°C , 1 heure. Piégeage sur les dislocations et la martensite ϵ .
 E,F : sensibilisé à 800°C , 1 heure. Absence de piégeage sur les précipités Cr_{23}C_6 .

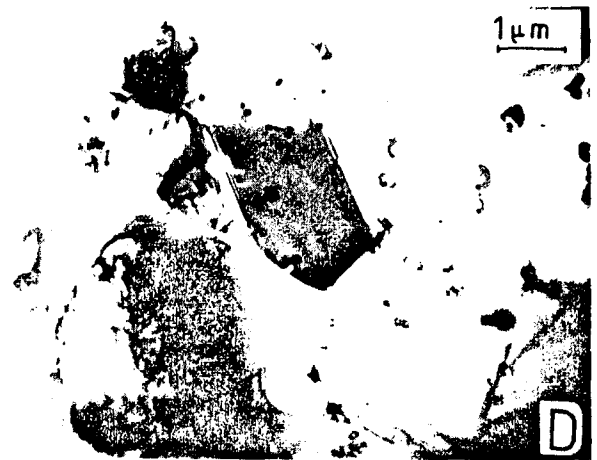
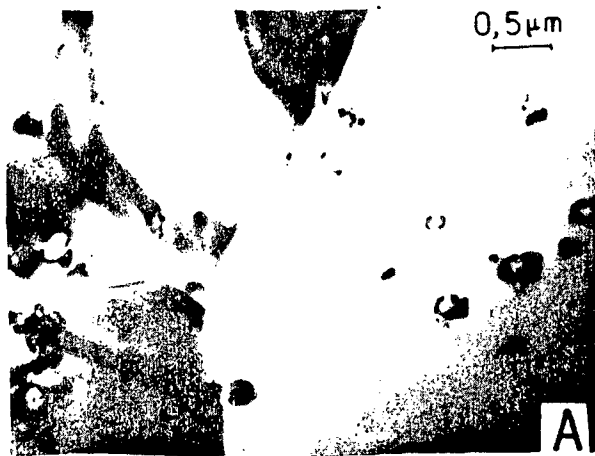


FIG. 28
 Autoradiographies à haute résolution du tritium sur lames minces observées à 1000 kV.
 Acier Z 5 CNT 18-10, chargé en tritium à -20mA/cm^2 .
 A à F : piégeage sur les dislocations, joints de grains et joints de macle.
 Absence de piégeage sur les précipités TiC.

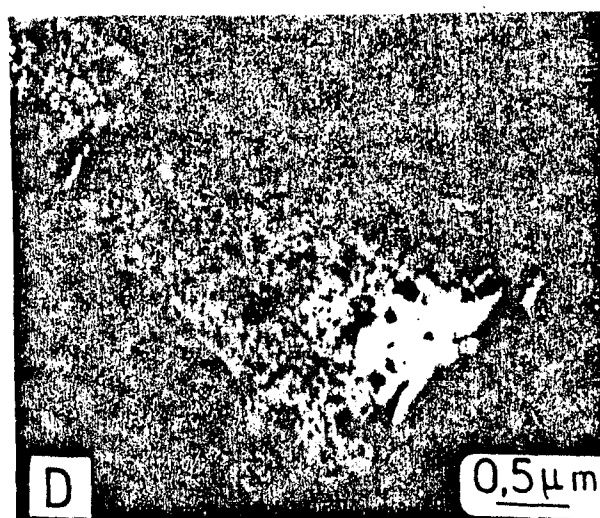
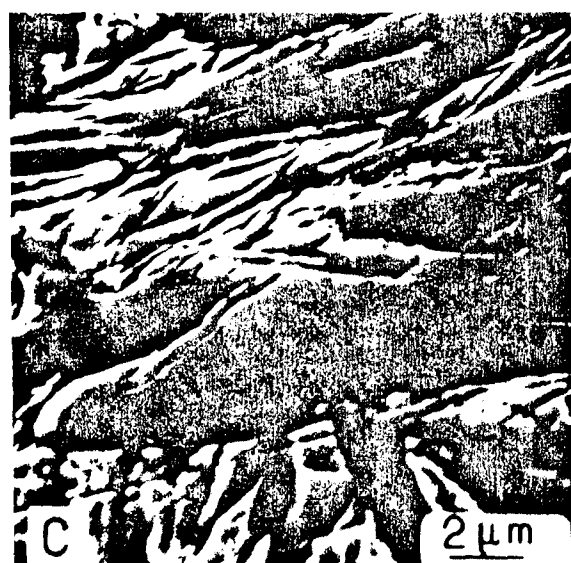
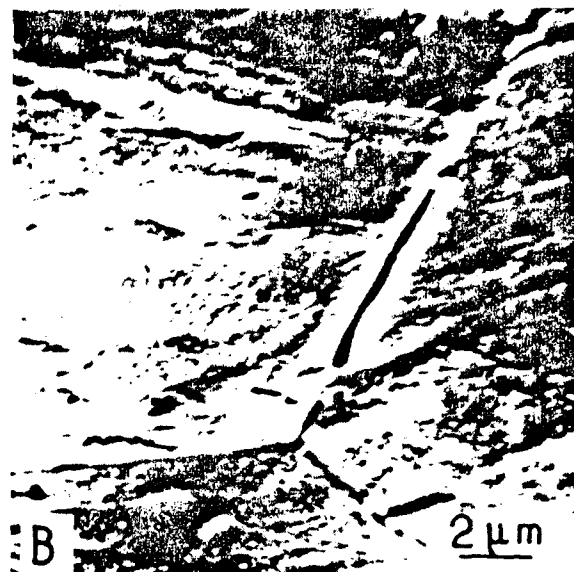
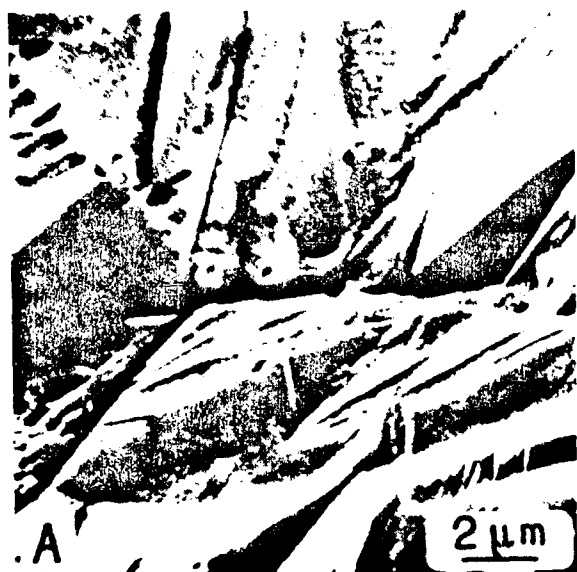


FIG. 29

Fissuration des structures martensitiques après chargement à -5mA/cm^2

A : alliage Fe-33% Ni; microfissures dans les anciens joints de grains austénitiques

B : alliage Fe-23% Ni; microfissures dans les anciens joints de grains austénitiques

C et D : alliage Fe-Ni-C, microfissures dans les micromacules de la martensite; C: échantillons massifs; D: lames minces

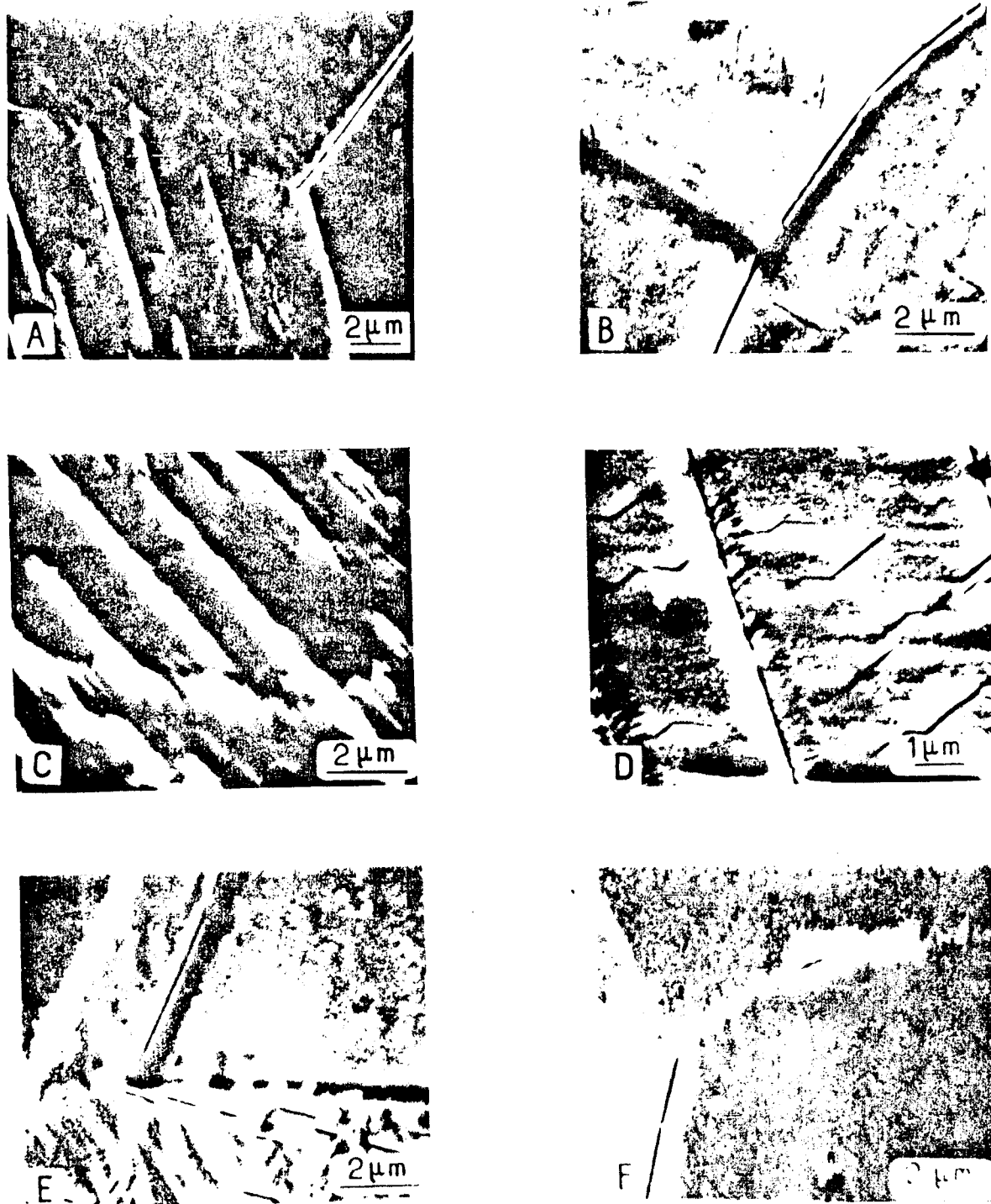


FIG. 30

Fissuration des structures austénitiques après chargement en présence de "poison" As_2O_3 , échantillons massifs.

Observation par microscope électronique à balayage

A et B : acier Z 2 CN 18-10 à l'état hypertempéré; microfissures parallèles aux plans de glissement ou dans la martensite ϵ et dans les joints de grains

C : acier Z 2 CN 18-10 déformé par laminage (2%); microfissures dans la martensite ϵ et dans les bandes de glissement

D : acier Z 2 CN 18-10 déformé par laminage (10%); microfissures dans la martensite ϵ .

On peut observer des lattes de martensite ϵ .

E : acier Z 2 CN 18-10 à l'état sensibilisé à $800^\circ C$, 1 heure; microfissures intergranulaire et transgranulaire.

Présence de précipités qui interrompt la propagation des microfissures.

F : alliage Fe-33% Ni à l'état austénitique. Présence de microfissures dans les joints de grain.

conditions de chargement que pour le cas précédent - nous observons, comme dans le cas de l'alliage Fe-33 % Ni, que les fissures prennent comme chemin préférentiel les anciens joints de grains austénitiques (Fig. 29-B). Par contre, nous n'avons pas observé de fissure à l'intérieur des lattes. La quantité de fissures semble être plus importante par rapport au cas de l'alliage Fe-33 % Ni. Dans l'un et l'autre cas, il faut peut être tenir compte de la localisation des autres impuretés de l'alliage.

IV-4.2. - Alliages à l'état austénitique

Nos premières observations par microscopie optique, dès le chargement cathodique, ont montré que les microfissures et/ou les produits de déformation induits par l'hydrogène dans les aciers inoxydables ne peuvent être distingués les uns des autres en raison de leur petite taille (0,05 μm de large).

Les observations en microscopie électronique à balayage montrent de façon très claire les produits de déformation et les microfissures induits par l'hydrogène d'origine cathodique. Dans tous les échantillons d'acier inoxydable (état hyperefflué, déformé de 2 % à 10 % et revenu à 800°C); nous avons observé la présence de microfissures d'environ 0,05 μm de largeur, soit transgranulaires, soit intergranulaires.

Dans tous les échantillons les microfissures transgranulaires sont parallèles aux plans de glissement (Fig. 30-A à E).

L'échantillon à l'état hyperefflué présente, par rapport aux autres, une fissuration intergranulaire beaucoup plus marquée (Fig. 30-1,B).

Dans le cas de l'échantillon préalablement déformé de 2 %, dans lequel la quantité de martensite ϵ est importante et la quantité de martensite α' presque négligeable (Cf. I Fig. 6), il apparaît une grande densité de fissures transgranulaires situées sur la martensite ϵ (Fig. 30-C). La quantité de microfissures transgranulaires semble être plus importante que dans le cas précédent.

L'échantillon déformé au préalable de 10%, malgré la quantité plus importante de phase ϵ et de martensite α' que dans l'échantillon déformé de 2 %, ne semble pas présenter une fissuration transgranulaire plus importante; au contraire elle paraît moins grande (Fig. 30-D). La Figure 30-D montre de façon très nette une fissuration le long de la martensite ϵ .

Enfin, un fait remarquable est le cas de

l'échantillon revenu à 800°C où l'on trouve la présence de carbure de chrome précipité de façon discontinue dans les joints de grains; dans ce cas, la présence de ces précipités interrompt la propagation des microfissures intergranulaires (Fig. 30-E).

Dans le cas de l'échantillon Fe-33 % Ni, austénitique, plus stable que l'alliage précédent, on observe surtout des microfissures intergranulaires (Fig. 30-F). L'absence de fissuration transgranulaire est un fait à remarquer.

IV-5. - RESUME

En résumé les résultats expérimentaux montrent les faits suivants :

IV-5.1. - Alliages à l'état martensitique

IV-5.1.1. - Phénomènes de piégeage de l'hydrogène

- Faible piégeage dans les joints de lattes de la martensite (Fe-23 % Ni).
- Piégeage sur les micromacles de la martensite aciculaire (Fe-33 % Ni).
- Important piégeage de l'hydrogène sur les micromacles en présence de carbure ϵ , dans la martensite de l'acier Fe-Ni-C.
- Absence de piégeage sur les dislocations (après dégazage de 20 heures à la température ambiante).

IV-5.1.2. - Cinétique de dégazage

L'étude de la cinétique de dégazage nous a permis de calculer les énergies de piégeage dû aux micromacles et au carbure :

- $E(\text{micromacles} - \text{H}) = 51 \text{ kJ/mole}$;
- $E(\text{carbure } \epsilon - \text{H}) = 65 \text{ kJ/mole}$.

IV-5.1.3. - Fissuration

- Microfissures dans les anciens joints de grains austénitiques des alliages Fe-23 % Ni et Fe-33 % Ni. Plus nombreuses dans le cas de l'alliage Fe-23 % Ni (martensite en lattes).
- Microfissures parallèles aux plans des micromacles (en présence de carbure ϵ) de la martensite de l'acier Fe-Ni-C.

IV-5.2. - Alliages à l'état austénitique (Fe-33% Ni et aciers inoxydables austénitiques)

IV-5.2.1. - Changement de la microstructure induit par l'hydrogène

- Densité élevée de dislocations et absence de martensite d'écroutissage, dans le cas de l'alliage Fe-33 % Ni.
- Formation de produits de déformation, dislocations, défauts d'empilement, martensite ϵ et, quelquefois, martensite α' , dans l'acier inoxydable.

IV-5.2.2. - Phénomènes de piégeage

- Première mise en évidence directe - à notre connaissance - du piégeage sur les dislocations.

- Piégeage sur les produits de déformation : défauts d'empilement, martensite ϵ et α' .
- Pour des chargements sans "poison", absence de piégeage sur les joints de grains de l'acier 304 L (taille du grain : 200 μm environ) et piégeage dans les joints de grains de l'acier 321 (petit grain d'environ 10 μm).

IV-5.2.3. - Fissuration

- Fissuration intergranulaire dans l'alliage Fe-33 % Ni et absence de fissuration transgranulaire.
- Fissuration transgranulaire et intergranulaire dans l'acier inoxydable. Les fissures transgranulaires sont parallèles aux plans de glissement.
- Interruption de la fissuration intergranulaire par la présence de carbure de chrome précipité dans les joints de grains.

CHAPITRE V

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

INTRODUCTION

Partant de l'ensemble des résultats de cette étude, tels qu'ils sont réunis dans le tableau donné à la fin de ce mémoire, nous analyserons d'abord le rôle des défauts structuraux sur le phénomène de piégeage de l'hydrogène dans les structures martensitiques et austénitiques. D'autre part, le rôle de chaque type de pièges sur le phénomène de fissuration dû à l'hydrogène d'origine cathodique sera discuté de manière détaillée.

V-1. - ALLIAGES A L'ETAT MARTENSITIQUE

V-1.1. - Phénomène de piégeage de l'hydrogène

V-1.1.1. - Rôle du carbone

L'étude complémentaire de la microstructure et en particulier des phénomènes de ségrégation du carbone dans l'alliage Fe-Ni-C, vieilli 20 jours à la température ambiante, a montré dans la partie riche en dislocations des aiguilles de martensite, un rassemblement du carbone sur les dislocations et non une véritable précipitation de carbure ϵ . Par

contre, la ségrégation observée sur les plans des micromacles de la martensite est, en fait, une précipitation de carbures ϵ ou du moins d'embryons de ces carbures⁹⁷.

Le fait d'avoir observé l'hydrogène piégé dans les interfaces où le carbone s'est ségrégué et non dans la partie riche en dislocation des aiguilles de martensite, où il existe aussi du carbone ségrégué, nous amène à penser que l'énergie de liaison C-H dépend des sites où le carbone se trouve ségrégué.

Par contre, le fait d'avoir trouvé comme sites préférentiels de piégeage de l'hydrogène, de façon très nette, les plans de micromacles de la martensite prouve l'existence d'une interaction carbure ϵ - hydrogène de forte énergie.

La faible vitesse de dégazage mesurée (Cf. III-4.2), confirmée par le fait qu'après six mois de dégazage, l'échantillon contient encore du tritium et la valeur très élevée d'énergie d'interaction que nous avons trouvée (65 kJ/mole) renforcent l'idée d'interaction carbure - hydrogène.

En effet, les résultats de PAES de OLIVEIRA⁹² et d'ASAOKA⁵⁵ ont montré

que les interactions carbure-hydrogène ($\text{Fe}_2\text{C}, \text{Cr}_2, \text{C}_6$, TIC) sont toujours les plus énergétiques dans les structures cubiques centrées. D'ailleurs la valeur élevée de l'énergie d'interaction et la petite taille des précipités (100 Å)⁸⁸ (§. III-2), suggèrent une contribution importante des liaisons chimiques au piégeage. Compte tenu de la nature métastable du carbure ϵ , nous pouvons considérer comme non négligeable la possibilité de formation d'un véritable composé contenant l'hydrogène.

V-1.1.2. - Rôle des micromacles sur le phénomène de piégeage de l'hydrogène

Dans le but de préciser le phénomène observé dans le cas précédent, nous avons vu (§. IV-1.2.) que des expériences ont été effectuées pour l'alliage Fe-33 % Ni, qui est une austénite aciculaire sans carbone. Dans ce cas, la présence d'hydrogène sur les micromacles est très nettement observée, mais de façon beaucoup plus rare.

Relativement peu de travaux ont été consacrés au piégeage par ce type de défauts. Citons cependant ceux de LAPASSET et al.⁵⁷ démontrant le piégeage aux interfaces incohérentes macle-réseau cristallin de la matrice.

Les résultats de la littérature⁹⁸⁻⁹⁹ montrent que l'hydrogène se rassemble de préférence dans le plan (112) α . Nous avons d'ailleurs souligné dans l'étude de la microstructure (III-2) deux faits remarquables :

- les micromacles sont situées dans les plans (112) α ,
- les dislocations sont arrangées perpendiculairement aux plans de macles, c'est-à-dire dans la direction $\langle 112 \rangle \alpha$.

Ceci nous amène à penser que les intersections micromacles dislocations sont des sites préférentiels de ségrégation de l'hydrogène. La vitesse de dégazage, beaucoup plus élevée que dans le cas précédent montre que nous sommes en présence de pièges moins "profonds". Cependant la valeur de l'énergie de piégeage n'est pas négligeable : 51 kJ/mole.

V-1.1.3. - Rôle du type de martensite

Il existe une très nette différence entre la vitesse de dégazage de l'hydrogène de la martensite aciculaire (Fe-33 % Ni) et de la martensite en lattes (Fe-23 % Ni) ; pour cette dernière la vitesse est beaucoup plus élevée.

Tandis que dans la martensite aciculaire il reste, après 20 heures de dégazage environ, 50 % du tritium introduit par chargement cathodique, pour la martensite en lattes il ne reste plus que 10 % du tritium total. Signalons d'ailleurs que SHVETZ et ROBERTSON¹⁰⁰ ont trouvé que le coefficient de diffusion de l'hydrogène est environ 10 fois plus élevé dans la martensite en lattes que dans la martensite aciculaire.

D'autre part, nous avons observé dans la martensite en lattes (Chapitre III-Fig. 20-A, B) un piégeage très faible et très discret aux joints des lattes. Il s'agit d'un piégeage très localisé et non d'une ségrégation de type Gibbsien qui aurait, sur l'autoradiographie, un caractère de continuité. La faiblesse du piégeage est peut-être due à la faible quantité d'impuretés dans cet alliage. Il existe des pièges aux joints de grains de très faible profondeur en raison de la pureté de ceux-ci¹⁰¹.

V-1.1.4. - Rôle des dislocations

En ce qui concerne le piégeage sur les dislocations, il aurait dû apparaître notamment dans l'alliage Fe-23 % Ni (martensite en lattes) en raison de la forte densité de dislocations (environ 10^{13} cm^{-2}). En dépit de cette densité très élevée, nous n'avons pu observer ce piégeage ; cette apparente contradiction est levée si l'on admet la faible profondeur de ces pièges (ainsi que nous l'avons vu au premier chapitre), celle-ci expliquerait qu'ils se vident au cours du premier dégazage et que les grandes quantités d'hydrogène qu'ils recèlent au moment de l'exposition autoradiographique soient trop faibles pour impressionner l'émulsion autoradiographique. LAPASSET⁷⁷ a calculé qu'avec une énergie de piégeage de 38 kJ/mole, les dislocations seront vides après 4 à 5 heures de dégazage pour un alliage cubique centré.

V-1.2. - Conséquences sur la fissuration

V-1.2.1. - Rôle de la microstructure

Dans les alliages Fe-Ni sans carbone, nous avons observé que les fissures induites par l'hydrogène prennent comme chemin préférentiel les anciens joints de grains austénitiques (Chapitre IV, Fig. 29-A,B) et que la quantité de fissures semble être plus élevée dans le cas de la martensite en lattes que dans celui de la martensite aciculaire. Ces résultats confirment ceux obtenus par WAYMAN et SMITH¹⁰² sur le même type d'alliage.

D'après ces auteurs, la différence dans l'aptitude à la fragilisation par l'hydrogène des alliages Fe-Ni à martensite en lattes et à martensite aciculaire serait due non pas à la formation d'hydrures, mais à des processus différents de diffusion de l'hydrogène entre les deux types de martensite. Rappelons à ce propos que le coefficient de diffusion apparent dans la martensite en lattes est 10 fois plus élevé que dans la martensite aciculaire.

A la lumière de nos résultats (§ IV-2) nous pensons que cette différence dans le coefficient de diffusion est due à l'existence de pièges de plus forte énergie dans le cas de la martensite en lattes par rapport à la martensite aciculaire. Ce fait peut conduire, par augmentation du libre parcours moyen des atomes d'hydrogène, à une ségrégation de ces atomes plus importante dans les anciens joints de grains austénitiques (très perturbés par la transformation martensitique) de la martensite en lattes que dans les anciens joints de grains de la martensite aciculaire. Des microfissures peuvent se former en raison d'une forte concentration de contrainte localisées aux anciens joints de grains austénitiques, augmentées par la présence de l'hydrogène ségrégué comme le montre l'autoradiographie. Par contre, dans le cas de la martensite aciculaire, les pièges de moyenne énergie, comme les micromacles, limitent la possibilité pour l'hydrogène de se rassembler dans les anciens joints de grains austénitiques de cette martensite et d'y provoquer une fissuration importante.

V-1.2.2. - Rôle du carbone

Ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre précédent (IV, Fig. 29-C,D), les chemins préférentiels des microfissures induites par l'hydrogène sont, dans l'alliage Fe-Ni-C vieilli à la température ambiante, les joints de micromacles de la martensite et sont donc à relier au piégeage intense observé dans ces micromacles au chapitre IV.

Ceci veut dire que le rassemblement continu ou presque continu d'hydrogène observé (Fig. 21) dans la martensite, avec une énergie de liaison assez forte de l'hydrogène (51 kJ/mole) avec les joints de micromacles contenant peu de précipités (puisque nous sommes au début de la précipitation) produit l'apparition de microfissures. Quelques auteurs¹⁰³ considèrent que les carbures intergranulaires peuvent agir comme germes de fissuration. Dans notre cas, nous pouvons supposer que l'hydrogène piégé par les carbures ségrégués dans les

micromacles, intervient pour l'amorçage des microfissures par un mécanisme de pression. Néanmoins, il faut rappeler que les échantillons ne présentent pas beaucoup de microfissures, ce qui signifie que les mécanismes de pression contribuent à l'amorçage des fissures mais peu à leur propagation.

V-1.3. - Conclusions

Nous avons montré le rôle important des micromacles de la martensite dans le piégeage de l'hydrogène. Ces résultats suggèrent que les macles qui sont un type de piégeage parmi d'autres, possèdent elles-mêmes une énergie d'interaction avec l'hydrogène variable en fonction de leurs caractéristiques chimiques et physiques.

Nous avons confirmé, par ailleurs, le rôle très important du carbone précipité sous forme de carbures dans le piégeage de l'hydrogène. L'analyse et la discussion des résultats obtenus pour les alliages à l'état martensitique nous permettent de dire que l'énergie de piégeage carbone ségrégué - hydrogène est variable en fonction des sites où le carbone se trouve piégé. En résumé, nous pensons que les énergies de liaison carbone-hydrogène se classent, en fonction de l'état du carbone ségrégué, dans l'ordre suivant :

- E (C ségrégué aux joints incohérents - H)
- > E (C ségrégué aux joints cohérents - H)
- > E (C ségrégué dans les dislocations - H).

En ce qui concerne la fissuration, l'énergie de piégeage et sa nature jouent un rôle essentiel dans le phénomène de fissuration par l'hydrogène. Ainsi, les pièges de forte énergie comme les précipités dans les micromacles contribuent à créer des microfissures par le mécanisme de pression, tandis que les pièges de moyenne énergie, comme les micromacles, limitent la possibilité pour l'hydrogène de se rassembler dans les anciens joints de grains austénitiques de la martensite maclée et d'y provoquer une fissuration. Le rassemblement n'est valable que pour la fissuration sans contrainte externe. En effet, dans le cas de la fragilisation en présence de contraintes, le rôle des pièges de moyenne énergie risque d'être très différent⁶⁹. Une densité très élevée de dislocations (10^{13} cm^{-2} dans le cas de la martensite en lattes) mais répartie de façon uniforme dans la matrice joue un rôle négligeable vis-à-vis de la fissuration par l'hydrogène dans notre cas. Ici encore, ceci ne serait sans doute pas valable dans le cas de fragilisation dynamique ou de rupture différée.

V-2. - ALLIAGES A L'ETAT AUSTENITIQUE

V-2.1. - Phénomène de piégeage de l'hydrogène

V-2.1.1. - Rôle des dislocations

Les résultats du piégeage de l'hydrogène sur les dislocations (Chapitre IV) constituent, à notre connaissance, la première mise en évidence directe, bien que ce phénomène ait été à plusieurs reprises proposé pour expliquer d'autres résultats expérimentaux ⁴⁸⁻⁵⁹⁻¹⁰⁴.

Comme nous l'avons vu (§.IV-1.1.) sur les structures martensitiques ou ferritiques, la mise en évidence par autoradiographie de piégeage de faible énergie (dislocation) est interdite du fait de la très rapide vitesse de dégazage du tritium, c'est-à-dire de son coefficient de diffusion très élevé dans un réseau cubique centré.

Par contre, dans les alliages austénitiques, cubiques à faces centrées, les observations autoradiographiques sont favorisées par le fait que le tritium, même s'il est assez faiblement piégé, ne peut se désorber de la lame mince, compte tenu de son faible coefficient de diffusion. Il faut par ailleurs souligner la haute énergie d'activation de l'hydrogène dans l'austénite (environ 48 kJ/mole ¹⁰⁵ par rapport à l'énergie d'activation de diffusion de l'hydrogène dans la ferrite (environ 7,70 kJ/mole) ¹⁰⁶. D'autre part, le fait d'avoir, dans un acier inoxydable peu stable à l'état hypereupé, une densité de dislocations de 10^9 cm^{-2} ²¹ très souvent rassemblées dans les bandes de glissement (plans denses), nous amène à penser qu'il existe une probabilité non négligeable de ségrégation de l'hydrogène dans ces défauts ²¹. Nous verrons que ce fait est important pour interpréter les résultats de fissuration.

V-2.1.3. - Rôle des martensites ϵ , α' et des défauts d'empilement

Les résultats autoradiographiques montrent (Chapitre IV, Fig. 26-A à F) le piégeage de l'hydrogène sur les martensites ϵ et α' et sur les défauts d'empilements.

MIODOWNIK ¹⁰¹ a montré que l'interaction entre les défauts d'empilement et l'hydrogène peut se produire par :

- une ségrégation directe de l'hydrogène dans les défauts d'empilement,
- la formation d'hydrures.

LETEURTRE ¹⁰⁷ et DOREMIEUX ¹⁰⁸ ont mis en évidence des interactions de l'hydrogène et des défauts d'empilement. Comme nous l'avons vu (Chapitre I), la martensite ϵ (hexagonale compacte) peut en première approximation être considérée comme la superposition de défauts d'empilement intrinsèques ¹⁰⁹.

De plus, l'existence de contraintes importantes à l'interface γ/ϵ ²¹, matérialisées par l'émission de dislocations, renforce l'idée d'une interaction considérable entre l'hydrogène et la martensite ϵ .

Dans notre laboratoire, PRABHU GAUNKAR et col. ¹¹⁰ ont montré dans un acier inoxydable austénitique à bas carbone (0,03 % C) hypereupé, une ségrégation du carbone à l'aplomb des défauts microstructuraux tels que les défauts d'empilement et les plans de glissement. Ceci est un fait dont il faut tenir compte dans le phénomène de piégeage de l'hydrogène par les défauts microstructuraux.

Enfin, compte tenu de la faible probabilité de formation d'hydrures dans ces aciers ¹⁰², nous pensons que l'hydrogène est ségrégué à l'état élémentaire sur les défauts microstructuraux (défauts d'empilement, martensite ϵ ,...) comme le démontrent les autoradiographies à haute résolution.

Par ailleurs, en ce qui concerne la martensite α' (cubique centrée) nous pensons qu'en raison de sa haute densité de dislocations (rappelons qu'il s'agit d'une martensite en lattes allongées parallèlement aux directions atomiques compactes de l'austénite), nous sommes conduit à considérer que l'hydrogène se rassemble de préférence dans les défauts en relation avec ces plans, ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre précédent (IV-5).

V-2.1.4. - Rôle des joints de grains

Dans les conditions opératoires précédemment décrites (Cf II-5.3.2), il n'a jamais été possible d'observer de piégeage de l'hydrogène sur les joints de grains soit de l'acier austénitique, type 304 L, soit de l'alliage austénitique Fe-33 % Ni. Tandis que dans l'acier austénitique stabilisé au titane, type 321, avec une taille de grain environ 20 fois plus faible que celle du type 304 L, nous observons un faible piégeage sur les joints de grains et les joints de macles (Fig. 28).

Il faut rappeler que les observations ont été faites ici dans des conditions particulières : fort gradient de concentration en hydrogène

depuis la surface vers l'intérieur et concentrations absolues en hydrogène relativement faibles devant la solubilité totale (en raison du faible coefficient de diffusion de l'hydrogène contenu dans l'échantillon après 20 heures de chargement cathodique, l'hydrogène est rassemblé dans une couche d'une profondeur inférieure à $10 \mu\text{m}$).

Trois explications peuvent alors être avancées :

- a) une diffusion accélérée de l'hydrogène le long des joints de grains pourrait se produire pendant le dégazage qui précède l'exposition de l'autoradiographie. Ceci expliquerait que le piégeage sur les dislocations ou les martensites ϵ et α' soit apparemment plus efficace que sur les joints de grains ;
- b) la haute solubilité de l'hydrogène dans les structures cubiques à faces centrées peut conduire à de faibles ségrégations d'hydrogène dans les joints de grains. Ceci explique que les quantités d'hydrogène qu'ils recèlent au moment de l'exposition autoradiographique soient trop faibles pour créer un marquage observable.
- c) il est intéressant de rappeler l'observation suivante, faite au cours de l'étude des ségrégations du carbone dans la martensite Fe-Ni-C (Cf. III-2) : les interfaces (martensite-martensite et martensite-austénite résiduelle) ne jouent pas un rôle important dans le phénomène de ségrégation du carbone entre la température ambiante et 200°C , du fait que la diffusion du carbone à cette température s'effectue à très courte distance, c'est-à-dire que le carbone ségrège de façon préférentielle sur les défauts structuraux (micromacles, dislocations). Compte tenu du fait que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'austénite à la température ambiante est du même ordre de grandeur que celui du carbone dans la ferrite à 200°C ($D_{C\alpha} = 5,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$)¹¹¹, nous pouvons supposer, par analogie, que le même type de phénomène se produit avec l'hydrogène dans l'austénite. C'est-à-dire qu'à la température ambiante dans l'austénite, l'hydrogène ségrège de façon préférentielle dans les défauts structuraux (dislocations, défauts d'empilement, martensites ϵ et α') et très peu dans les joints de grains. Ceci expliquerait que l'on ait quelquefois observé un piégeage dans les joints de grains de l'acier stabilisé qui a une taille de grains très petite (environ $10 \mu\text{m}$), tandis que dans le cas de l'acier 18-10 à taille de grain élevée (environ $200 \mu\text{m}$), le piégeage ne se produit que dans les défauts structuraux (dislocations, martensites ϵ et α' ...). Cependant, le fait que nous puissions observer (Cf. IV, Fig. 25-B) un rassemble-

ment de l'hydrogène sur les défauts linéaires extrinsèques des joints de grains pose le problème avec une complexité accrue.

D'autre part les résultats de la littérature sur le piégeage dans les joints sont contradictoires. Tandis que certains travaux⁵⁵⁻⁷⁷⁻¹¹² montrent l'existence d'une interaction importante de grains-hydrogène, d'autres¹¹³⁻¹¹⁴ montrent que les joints de grains ne jouent pas le rôle de pièges importants pour l'hydrogène.

De toute façon cette incertitude sur l'interaction hydrogène-joints de grains semble venir d'une compétition et d'une corrélation complexe des interactions de l'hydrogène dans les grains, les défauts aux joints de grains, la diffusion volumique et la diffusion intergranulaire. Seule une connaissance exacte de ces paramètres permettrait d'évaluer les cinétiques des différents mouvements possibles de l'hydrogène et une interprétation plus claire des phénomènes observés.

V-2.1.5. - Rôle des précipités

Comme nous l'avons vu précédemment (Cf. IV, Fig. 27) dans le cas des aciers austénitiques à l'état sensibilisé, c'est-à-dire contenant des carbures dans les joints de grains, il n'a jamais été possible d'observer de piégeage de l'hydrogène sur les précipités de type Cr_{23}C_6 , quelle que soit leur morphologie, c'est-à-dire la cohérence de l'interface précipité-matrice.

Dans le cas de l'acier austénitique stabilisé au titane, de la même façon nous n'observons aucun piégeage sur les carbures de titane (TiC). Cependant, les observations d'ASAOKA⁵⁵ ont montré que les particules de carbure de titane sont des pièges de très forte énergie dans la ferrite à la température ambiante. Ces résultats ont été confirmés par PRESSOUYRE¹¹⁵. De même, PAES de OLIVEIRA⁹² a montré l'existence d'un piégeage de forte énergie sur les particules de carbures de chrome (Cr_{23}C_6) dans la ferrite.

Nous voyons que nos résultats, obtenus sur le piégeage de l'hydrogène dans les structures austénitiques, sont, pour plusieurs d'entre eux, différents des résultats antérieurs obtenus sur des structures ferritiques.

Bien qu'une explication claire des phénomènes observés ne puisse être proposée actuellement, l'ensemble des résultats nous amène à penser que l'interaction de l'hydrogène avec certains pièges est limitée par les

faibles valeurs du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la structure cubique à faces centrées, sa haute solubilité et la faible quantité d'hydrogène introduit par chargement cathodique à la température ambiante.

Les essais de chargement cathodique en tritium à température plus élevée (environ 200°C) qui doivent permettre une répartition plus homogène de l'hydrogène dans la structure et une concentration plus élevée pourraient apporter des renseignements importants pour une meilleure compréhension du phénomène.

V-2.2. - Conséquences sur la fissuration

V-2.2.1. - Introduction

Comme le montrent les résultats expérimentaux, il y a certainement une relation entre les produits de déformation (martensite ϵ et α' , lignes de glissement et dislocations) induits par l'hydrogène cathodique et les microfissures observées après ce chargement.

Par ailleurs, à partir des résultats autoradiographiques, nous avons décrit et analysé différentes sortes de pièges pour l'hydrogène et nous avons trouvé que les sites préférentiels de ces pièges sont les dislocations, la martensite ϵ , les défauts d'empilement et la martensite α' .

D'après ces résultats nous nous trouvons en présence de cinq types d'énergie d'activation, correspondant aux faits suivants : piège sur les défauts volumique, diffusion volumique, piégeage sur les défauts des joints de grains, dans les joints, et diffusion intergranulaire.

Seule une détermination précise de ces cinq énergies permettrait d'évaluer les cinétiques respectives des différents mouvements possibles de l'hydrogène et une explication claire des phénomènes observés. En dépit de l'absence de ces données précises, nous tenterons une analyse qualitative du problème de la fissuration et essaierons de donner une explication du phénomène.

Rappelons enfin que les expériences de fissuration ont été faites en présence de "poison", donc pour des fugacités d'hydrogène beaucoup plus importantes que pour les études de piégeage. Les déformations de surface induites par l'hydrogène sont donc beaucoup plus grandes.

V-2.2.2. - Rôle de la martensite ϵ

Rappelons que les résultats expérimentaux ont montré (chapitre IV) le fait remarquable

que les microfissures produites après le chargement cathodique apparaissent le long des plans denses de l'austénite. De même OKADA et al. ¹¹⁶ ont observé des fissures parallèles à des lignes de glissement. HOLZWORTH ¹¹⁷ et plus récemment MATHIAS et al. ¹¹⁸ ont observé des microfissures dans les interfaces martensite-austénite.

D'autre part, dans des observations autoradiographiques faites sur des disques, mis en présence de tritium gazeux sous pression, d'un acier Z 2 CN 18-10 à l'état laminé de 28 % à froid, les grains d'argent sont très nettement localisés sur les "produits de déformation". De même les résultats des autoradiographies sur lames minces (chapitre IV) ont montré un très net piégeage de l'hydrogène sur la martensite.

Ces résultats nous amènent à proposer le processus suivant :

- a) l'hydrogène introduit pendant le chargement cathodique a tendance à se concentrer dans les zones d'énergie maximale. Si l'on tient compte du fait que dans l'état hypertrempé les dislocations sont rassemblées très souvent ²¹ dans les bandes de glissement de l'austénite, on peut penser que celles-ci seront les sites préférentiels de ségrégation de l'hydrogène. L'hydrogène diminuant l'énergie de défaut d'empilement ¹⁰¹ (c'est-à-dire augmentant la probabilité de formation de martensite ϵ) et sa haute fugacité provoquant des contraintes importantes, il est clair pour ses deux raisons que l'hydrogène ségrége dans les sites où se forme la martensite ϵ (bandes de glissement) va induire la formation de cette martensite ;
- b) la deuxième étape prend place après le chargement. Une interruption du chargement cathodique permet une diffusion thermique de l'hydrogène du réseau vers les pièges (martensite ϵ). Il faut signaler que les "produits" d'hydrogénation (notamment la martensite ϵ et les dislocations) formés dans l'étape précédente vont accélérer la vitesse de diffusion de l'hydrogène ¹¹⁸.

D'autre part, la martensite ϵ répartie de façon aléatoire dans la masse des grains se forme sur des plans de glissement du réseau austénitique, ce qui augmente la probabilité de piégeage de l'hydrogène par diffusion à courte distance.

Nous avons déjà signalé que la formation de la phase ϵ introduit de fortes concentrations de contraintes aux interfaces avec la matrice austénitique ²¹. Ce processus permet une

multiplication facile des plaquettes ϵ par création de sites nombreux selon un deuxième système de plans de glissement.

Grâce à la ségrégation d'hydrogène dans l'interface γ/ϵ où il existe de fortes concentrations de contraintes, il peut se créer des sursaturations locales d'hydrogène avec accroissement des pressions, entraînant dans le métal, autour de l'interface γ/ϵ , le développement de contraintes triaxiales fragilisantes détectables sous forme de microfissures.

V.2.2.3. - Rôle des dislocations

Comme nous l'avons décrit, il existe un piégeage très net de l'hydrogène sur les dislocations (Cf. IV-5).

De même, des observations faites sur des disques chargés en tritium gazeux sous pression, dans le cas d'un acier inoxydable austénitique stable du point de vue de la transformation martensitique par déformation, ont mis en évidence de façon très claire le rôle accélérateur de la déformation plastique sur le transport de l'hydrogène.

Ces résultats nous amènent à dire que l'hydrogène peut être entraîné, lors de déformations plastiques, par les mouvements des dislocations suivant un processus pressenti en 1951 par BASTIEN et AZOU^{8,9} et repris ensuite par FIDELLE et al.^{7,8}.

V.2.2.4. - Rôle de la martensite α'

Nos résultats expérimentaux (Cf. IV-4.2) ont montré que la quantité de fissures formées par le chargement cathodique dans l'échantillon déformé au préalable de 10 %, est inférieure au nombre de fissures observé dans des échantillons déformés préalablement de 2 %. D'autre part, notre étude microstructurale de cet acier (Cf. IV-4.2) et les résultats de la littérature montrent que la quantité de martensite α' est presque négligeable dans le cas de l'échantillon déformé de 2 %, tandis qu'elle est très importante dans l'échantillon déformé de 10 %²¹ ; de plus, pour ce dernier taux de déformation, la quantité de phase atteint sa valeur maximale (Fig. 6).

Compte tenu de ces résultats nous pouvons penser que la martensite α' joue un rôle de

"bon piège", c'est-à-dire de piège non fragilisant vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène.

Cependant, nous pensons que la martensite α' joue un rôle différent selon le type de fragilisation, par exemple s'il s'agit d'une "fragilisation statique" ou d'une "fragilisation dynamique". Par fragilisation statique, nous entendons une fragilisation provoquée par l'hydrogène sans sollicitation mécanique externe. La fragilisation dynamique est, elle, provoquée par l'hydrogène avec sollicitation mécanique externe.

Dans le cas présent de la fragilisation statique (fissuration) en augmentant la force des pièges par l'apparition de la martensite α' dans les plaquettes de la phase ϵ , où se produisent les fissures, on réduit la concentration finale en hydrogène sur l'interface γ/ϵ et donc la fissuration.

Dans le cas de la fragilisation dynamique, l'apparition de la martensite α' (c.c.) permet le transport accéléré de l'hydrogène, compte tenu de la très grande vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le réseau cubique centré par rapport à la vitesse de diffusion dans le réseau cubique à faces centrées. Ce fait, allié à la possibilité de transport accéléré par les dislocations, peut conduire à augmenter la fragilisation par l'hydrogène.

V.2.2.5. - Rôle des joints de grains et des précipitations de carbures

Les résultats expérimentaux ont montré (Cf. IV-4.2) l'existence de microfissures dans les joints de grains et de macles de l'austénite. Les fissures intergranulaires sont plus nombreuses dans le cas de l'acier à l'état hyper-trempé que dans l'acier à l'état recuit à 800°C (précipitation de gros carbures de chrome) ou que dans l'état déformé.

ABRAHAM et al.¹¹⁹ ont calculé la vitesse de perméation du tritium à travers l'acier inoxydable 304 L. Les résultats montrent que la vitesse de diffusion du tritium dans les joints de grains est beaucoup plus grande qu'à travers le réseau cristallin.

L'interprétation des résultats doit tenir compte des faits suivants :

— les joints de grains sont des chemins préférentiels rapides de diffusion de l'hydrogène ;

- la vitesse de diffusion dans le réseau c.f.c. est faible ;
- la fugacité de l'hydrogène et les déformations produites pendant le chargement sont importantes (chargement avec poison) ;

Nous pouvons penser que pendant le chargement, l'hydrogène se rassemble dans les joints de grains (éventuellement par transport par les dislocations), en tout cas dans les zones très proches de la surface où sa concentration est élevée et les contraintes importantes.

Ceci n'est pas en contradiction avec la non observation d'un piégeage de l'hydrogène sur les joints lorsque la concentration est faible et la fugacité peu importante (§. IV-3.2). L'hydrogène rassemblé dans les joints provoquerait, grâce à sa haute fugacité, la fissuration intergranulaire.

Le mécanisme, par lequel le transport de l'hydrogène vers les joints de grains est fonction de sa fugacité, pourrait être le suivant :

- a) ségrégation de l'hydrogène dans les défauts d'empilement et sur les dislocations rassemblées dans les bandes de glissement ;
- b) la ségrégation précédente va introduire la formation de la martensite ϵ . Comme nous l'avons vu (V-2.2.2), la formation de cette martensite crée des concentrations de contraintes importantes aux interfaces γ/ϵ matérialisées par l'émission de dislocations dans un deuxième système de glissement ²¹. C'est à ce stade que la très grande fugacité de l'hydrogène, due au chargement en présence de poison, joue un rôle décisif.
- c) les dislocations formées dans l'étape précédente vont transporter l'hydrogène vers les joints de grains où il se rassemble. Ce processus peut être accéléré par la création d'autres plaquettes de phase ϵ .

Par ailleurs, nous avons trouvé (Fig. 30-E) que la présence de carbures, relativement gros (après recuit de 2 heures à 800°C) mais ne formant pas un liséré continu, interrompt la propagation des microfissures : ce résultat fait penser que la vitesse de diffusion intergranulaire de l'hydrogène a diminué et que les joints de grains ne seront plus - peut-être - les chemins préférentiels de la diffusion de l'hydrogène grâce à son piégeage par les carbures de chrome. Ceci empêche une

sursaturation d'hydrogène dans les joints de grains et par conséquent sa fissuration.

Le fait d'avoir une quantité moins importante de fissures intergranulaires dans les échantillons contenant préalablement de la martensite ϵ et α' , par rapport aux échantillons hypertrempés, peut être expliqué suivant le même schéma. Les pièges préexistants au chargement que sont les martensites ϵ et α' empêcheraient le transport de l'hydrogène vers les joints de grains, en le bloquant pendant le chargement, de plus, la martensite α' jouerait le rôle de chemin de diffusion accélérée préférentiellement aux joints de grains.

V-2.2.6. - Fissuration dans l'alliage Fe-33 % Ni austénitique

Dans l'alliage Fe-33 % Ni austénitique, nos observations par microscopie électronique sur lames minces (IV-3.1) ont montré que l'introduction d'hydrogène par chargement cathodique exempt de "poison" donne lieu à l'apparition d'une grande quantité de dislocations. Par contre, la présence de martensite d'écrouissage n'a jamais été observée, c'est-à-dire que cet alliage est austénitique et plus stable du point de vue de la transformation martensitique par déformation que l'acier 304 L.

Par ailleurs, KAMACHI et al. ¹²⁰, sur des échantillons Fe-33 % Ni chargés sous très haute fugacité (avec "poison") n'ont également pas trouvé de martensite d'écrouissage. Ils ont, par contre, identifié par la méthode de KOSSEL une phase de structure c.f.c. qu'ils attribuent à un hydrure sans fixer sa composition.

Nous avons vu (Cf. IV, Fig. 30-F) qu'après chargement cathodique sous très haute fugacité (avec "poison") sur les échantillons Fe-33 % Ni austénitiques, une fissuration intergranulaire se produit. Il faut signaler l'absence totale de fissuration transgranulaire.

Sur la base de ces résultats, nous pensons que la fissuration intergranulaire observée dans l'alliage Fe-33 % Ni austénitique est liée à la présence d'hydrures dans les joints de grains.

V-2.3. - Conclusions

Dans les structures austénitiques le piégeage de l'hydrogène à l'aplomb des dislocations et de diverses formes de martensites d'écrouissage a été mis en évidence.

A partir des résultats obtenus dans les deux types d'austénites (aciers inoxydables instables et Fe-33 % Ni) le rôle très important joué par les diverses martensites d'écrouissage dans la fissuration par l'hydrogène d'origine cathodique a été démontré de façon très claire. C'est la raison pour laquelle la stabilité de la structure austénitique doit être prise en considération de façon prioritaire dans l'estimation des risques de fragilisation de telles structures.

Le piégeage de l'hydrogène dans la martensite ϵ , dans nos conditions de travail, peut être considéré comme le responsable principal de la fissuration transgranulaire par l'hydrogène d'origine cathodique. Le processus se développe de la façon suivante :

1) Pendant le chargement cathodique lui-même :

- ségrégation d'hydrogène dans les défauts d'empilement et les bandes de glissement,
- formation de la martensite ϵ'

2) Après le chargement cathodique :

- ségrégation d'hydrogène dans l'interface γ/ϵ (avec multiplication de la martensite ϵ)
- microfissuration.

La martensite α' , cubique centrée, joue un rôle très important de court-circuit de diffusion, c'est-à-dire comme accélérateur de la diffusion.

Par ailleurs, le transport de l'hydrogène par les dislocations peut être considéré comme un fait certain à la lumière des résultats autoradiographiques.

Enfin, seule la connaissance exacte des différentes énergies de piégeage et de diffusion de l'hydrogène dans tous les types de défauts permettra d'expliquer plus clairement et plus

précisément les phénomènes observés et même l'éventuelle intervention de l'hydrogène dans les mécanismes de corrosion sous contrainte.

V-3. - COMPARAISON SCHEMATIQUE DU COMPORTEMENT DES ALLIAGES MARTENSITQUES ET AUSTENITQUES EN PRESENCE D'HYDROGENE

La vitesse de diffusion nettement plus élevée, à une température donnée, de l'hydrogène dans le réseau de la ferrite ou de la martensite que dans le réseau de l'austénite et sa solubilité trois à quatre fois plus forte dans l'austénite que dans la ferrite conduisent, à partir des conclusions données aux paragraphes V-1.3 et V-2.3, à résumer le comportement des deux types de structures par les schémas suivants :

Probabilité de ségrégation de l'hydrogène

↓

martensite >> austénite métastable >
austénite stable

↓

Probabilité de fragilisation

martensite >> austénite métastable >
austénite stable

Les joints de grains peuvent jouer un rôle très important comme accélérateurs de la diffusion dans le cas des alliages austénitiques, tandis que dans celui des alliages ferritiques ou martensitiques, ce rôle est presque négligeable.

Enfin, nous pensons que le phénomène de transport de l'hydrogène par les dislocations prend une importance plus marquée dans le cas des alliages austénitiques vis-à-vis du phénomène de fissuration.

CONCLUSIONS GENERALES

Cette étude, consacrée aux phénomènes de piégeage de l'hydrogène d'origine cathodique en l'absence de contraintes extérieures dans les aciers martensitiques et austénitiques, nous amène, non seulement à confirmer les caractéristiques spécifiques du piégeage dans ces matériaux, mais aussi à une meilleure compréhension générale du rôle du piégeage

sur la fissuration induite par l'hydrogène¹²¹. Les conclusions générales de ce travail sont les suivantes :

A) ALLIAGES A L'ETAT MARTENSITIQUE (Fe-NI, Fe-Ni-C)

- Les résultats de dégazage à la tempéra-

ture ambiante ont montré l'existence d'une hiérarchie entre les pièges selon l'énergie d'interaction.

- Le carbone précipité, à la température ambiante, sous forme de carbure ϵ ¹²² dans les plans des micromacles de la martensite, est le responsable d'un piégeage intense et de forte énergie (65 kJ/mole) et peut être considéré comme responsable de l'amorçage des microfissures.
- L'énergie d'interaction hydrogène-carbone ségrégué (amas de carbone) est fonction des sites où le carbone se trouve ségrégué.
- L'énergie d'interaction micromacles-hydrogène (de 51 kJ/mole), calculée à partir des dégazages à la température ambiante montre le rôle important des micromacles de la martensite sur le piégeage de l'hydrogène.
- La différence de comportement vis-à-vis de l'hydrogène de la martensite disloquée et de la martensite maclée a été confirmée et expliquée.

B) ALLIAGES A L'ETAT AUSTENITIQUE

- L'observation par l'autoradiographie à haute résolution du piégeage sur les dislocations constitue, à notre connaissance, la première mise en évidence directe du piégeage de l'hydrogène sur ces défauts.
- Le chargement cathodique en hydrogène, à la température ambiante, des aciers inoxydables austénitiques instables induit la formation de "produits de déformation", c'est-à-dire des défauts d'empilement, de la martensite ϵ , des dislocations et quelquefois de la martensite α' .
- Le piégeage de l'hydrogène dans la martensite ϵ , et en particulier dans l'interface γ/ϵ , peut être considéré comme responsable de l'amorçage des microfissures.
- La martensite α' joue un rôle très important comme accélérateur de la diffusion de l'hydrogène.
- Dans l'estimation des risques de fragilisation par l'hydrogène des structures austénitiques, la stabilité de la structure doit être prise en considération de façon prioritaire.

Enfin, pour éclairer d'un jour nouveau la recherche des mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures dans ces aciers en présence d'hydrogène - ou même l'intervention éventuelle de l'hydrogène dans les mécanismes de corrosion sous contrainte - il est nécessaire de compléter cette étude par des observations de la localisation de

l'hydrogène introduit en concentration beaucoup plus grande, compte tenu de sa forte solubilité dans ces structures.

Il faudrait effectuer des chargements cathodiques en tritium à température élevée pour provoquer, dans l'alliage, une sursaturation d'hydrogène plus importante en volume, afin de pouvoir évaluer avec précision les différentes énergies de piégeage dans tous les types de défauts. Une connaissance exacte de ces énergies permettrait d'évaluer les cinétiques respectives des différents mouvements possibles de l'hydrogène et leurs conséquences sur le comportement du matériau en présence d'hydrogène d'origine cathodique.

Du point de vue de l'utilisation pratique des matériaux étudiés, le présent travail montre bien que la présence simultanée d'une source d'hydrogène (par corrosion, soudage, etc) et d'une déformation plastique localisée, même faible, peut provoquer des dégâts mécaniques irréversibles. Ceux-ci seront fortement fonction de l'évolution microstructurale de l'alliage : vieillissement pour les alliages Fe-Ni-C, transformation martensitique induite par la déformation pour les aciers austénitiques métastables.

PROJETS DE DEVELOPPEMENT DES RECHERCHES FUTURES SUR LE PIEGEAGE DE L'HYDROGENE

Les résultats obtenus dans la présente étude conduisent à suggérer pour des travaux futurs, la série d'expérimentations suivantes à effectuer sur des aciers de structures austénitiques :

- 1) Chargements cathodiques en tritium à température élevée afin de pouvoir évaluer les différentes énergies de piégeage.
- 2) Chargements cathodiques sous contrainte pour pouvoir éclairer l'intervention éventuelle de l'hydrogène dans les mécanismes de corrosion sous contrainte.
- 3) Chargements cathodiques en tritium avec "poison" afin de relier la localisation des microfissures avec les sites de piégeage de l'hydrogène.
- 4) Essais mécaniques, avant et après le chargement cathodique, pour évaluer les changements de propriétés mécaniques.
- 5) Pour ces expériences, il faudrait utiliser différentes nuances d'aciers inoxydables austénitiques. En effet, l'étude des structures austénitiques stables et instables permettrait d'évaluer d'une manière plus précise le rôle de la stabilité de l'acier et des produits de déformation d'une façon générale.

ALLIAGES A L'ETAT MARTENSITIQUE				
Nuance	Traitements thermiques	Microstructure	Sites de piégeage de l'hydrogène	Sites de fissuration
Fe-23% Ni	Austénitisation à 1050°C puis trempe à 77°K.	Martensite en lattes riche en dislocations (10^{12} à $10^{13}/\text{cm}^2$).	Jointe de lattes et anciens joints de grains austénitiques.	Anciens joints de grains austénitiques.
Fe-33% Ni	Austénitisation à 1050°C puis trempe à 77°K.	Martensite lenticulaire (maclée) avec une zone riche en dislocations au voisinage des joints de plaquettes.	a) micromacles de la martensite. b) joints de plaquettes et anciens joints de grains austénitiques.	Anciens joints de grains austénitiques.
Fe-Ni-C 23% Ni-O, 4% C	Austénitisation à 1050°C puis trempe à 77°K → ↓ vieilli 20 jours à température ambiante. → revenu à 100°C et 150°C →	Martensite lenticulaire (maclée) ↓ Précipitation de carbures (embryon) dans les micromacles de la martensite ϵ Ségrégation de carbone dans les dislocations (zone riche en dislocations). Précipitation de carbures ϵ dans les micromacles. → Formation d'amas dans les régions riches en dislocations.	a) micromacles de la martensite. b) moins intense que dans le cas (a) dans zone riche en dislocations. mêmes sites que dans le cas précédent.	Micromacles de la martensite.

ALLIAGES A L'ETAT AUSTENITIQUE					
Nuance	Traitements thermique ou thermomécanique	Microstructure	Changements microstructuraux après chargement cathodique	Sites de piégeage de l'hydrogène par ordre d'importance	Sites de fissuration après chargement cathodique
Z2CN 18/10 (304 L) 0,002% C 18% Cr 10% Ni	Hypertrempe depuis 1050°C	Austénite à gros grains ($\psi = 200 \mu\text{m}$) contenant une petite quantité de ferrite (~1%) et quelques précipités (sulfures, oxysulfures).	Multiplication du nombre de dislocations Formation de martensite d'hydrogénation ϵ et quelquefois α' .	Dislocations isolées. Martensite ϵ Bandes de glissement.	Microfissures dans les joints de grains et notamment de macles, en particulier dans les hypotrempe.
	Déformé par laminage 5%	Matrice γ riche en dislocations. Martensite ϵ et α' . Bandes de glissement	Bandes de glissement	Martensite α' Absence de piégeage dans les joints de grains et dans les précipités de Cr_{23}C_6 dans les alliages sensibilisés et TiC dans l'alliage 321. Piégeage sur les joints de grains (faible) dans acier 321.	Microfissures dans les plans denses contenant soit la martensite ϵ , soit des bandes de glissement. Blocage des fissures intergranulaire par les précipités Cr_{23}C_6 .
	Sensibilisé à 700 et 800°C, 1 h.	Matrice γ + précipités intergranulaires de Cr_{23}C_6 .			
Z5CNT 18/10 (321) 0,05% C 18% Cr 10% Ni 0,5% Ti	Hypertrempe depuis 1100°C et recuit à 900°C	Austénite à grains ($\phi = 10 \mu\text{m}$) contenant du carbure de (TiC) dans les grains et joints de grains.	Multiplication du nombre de dislocations. Présence de bandes glissement.		

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Dick — *Phil. Mag. Jo. Sc. S* 4, 11 (1856), 409-425.
2. J. P. Fidelle, R. Arnould-Laurent, C. Roux et P. Lacombe — XVII^e Colloque de Métallurgie, Saclay (France) juin 1974, Edit. I.N.S.T.N., p. 437-520.
3. 2^eème Congrès Internat. "l'Hydrogène dans les métaux", Chatenay-Malabry (France) 1977.
4. Internat. Conf. on "Hydrogen in Metals", ASM 2, edited by I. Bernstein, A.W. Thompson, 1974.
5. T. Asaoka, C. Dagbert, M. Aucouturier, J. Galland — *Scripta Met.*, 11 (1977), 467.
6. T. Asaoka, G. Lapasset, M. Aucouturier, P. Lacombe — *Corrosion*, 34 (1978), 39.
7. M. Aucouturier, G. Lapasset, T. Asaoka — *Metallography*, 11 (1978), 39.
8. T. Asaoka, G. Lapasset, C. Paes de Oliveira, M. Aucouturier — Réf. 3, Comm. n° 286.
9. L. Kaufman, M. Cohen — *Prog. Metal Phys.*, 7 (1958), 209.
10. W. T. de Long — *Metal Progress*, 77 (1960), 98.
11. F. Osmond — *Bull. Soc. Encour. ind. nat.*, 1 (1895), 476.
12. J. Christian — "The Theory of Transformations in Metals and Alloys" Pergamon Press (1965).
13. G. R. Speich, W. Leslie — *Met. Trans. Aime*, 251 (1972), 1043.
14. J.D. Embury et al. — *Trans. Aime*, 236 (1966), 1252.
15. G.R. Speich, P.R. Swann — *J.I.S.I.*, 203 (1968), 385.
16. A. Marder, G. Krauss — *Trans. ASM*, 60 (1967), 651; *Trans. ASM*, 62 (1969), 957.
17. Ph. Desmarescaux — *Met. Corros. Ind.* (1969), 36.
18. C. Magee, R. Davies — *Acta Met.*, 19 (1971), 345.
19. G.R. Speich — *Met. Trans. Aime*, 245 (1969), 2553.
20. J.A. Venables — *J.I.S.I.*, 198 (1961), 1965.
21. D. Rousseau et al. — *Mém. Sc. Rev. Métal.*, 67 (1970), 315.
22. G. Blanc, D. Rousseau, R. Tricot — XIV^e Colloque de Métallurgie juin 1971, I.N.S.T.N. Saclay (France), 65.
23. F. Lecroisey, A. Pineau — Réf. 22 p. 43.
24. K. H. Jack — *J.I.S.I.*, 169 (1951), 26.
25. M. Wells — *Acta Met.*, 12 (1964), 389.
26. G. Krauss Jr, M. Cohen — *Met. Trans. Aime*, 224 (1962), 1212.
27. C. Servant, G. Cizeron — *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 66 (1969), 531.
28. L. Colombier, J. Hochmann — "Aciers inoxydables réfractaires", Dunod, Paris 1955.
29. L. Cadiou, C. Leymonie — "L'hydrogène dans les Métaux", 1^{er} Congrès International, Paris 1972, p. 511.
30. P. Antona, G. Casarini, W. Dumini — Réf. 29, p. 520.
31. C. Sonnino, J. Pechonick — Réf. 29, p. 532.
32. P.G. Bastien — *Brit. Welding J.*, 7 (1960), 546.
33. E. Snape — *Corrosion*, 24 (1968), 261.
34. J.D. Hobson, J. Hewitt — *J.I.S.I.*, 173 (1953), 131.
35. A.P. Miodownik — Congrès Unieux (France) 1973, C. 14.
36. B. Rath, I. Bernstein — *Met. Trans. Aime*, 2 (1971), 1845.
37. R. Proctor, H. Paxton — *Trans. ASM*, 62 (1969), 989.
38. R. Davis — *Corrosion*, 19 (1963), 45.
39. K. Yoshino, C. Mc Mahon Jr — *Met. Trans. Aime*, 5 (1974), 363.
40. P. Bastien — Ve Colloque de Métallurgie, INSTN, Saclay (France) 1962.
41. R.P. Oriani — "Hydrogen in Metals", Proc. Symp. S.C.C. (1967).
42. R. Gibala — *Met. Trans. Aime*, 239 (1967), 1574.
43. L.S. Darken, P.P. Smith — *Corrosion* 5 (1949), 1.
44. J.L. Dillard, S. Talbot-Besnard — Réf. 29 p. 159.
45. W.R. Heller — *Acta Met.*, 9 (1961), 600.
46. H.Y. Cheng, C.A. Wert — *Acta Met.*, 21 (1973), 1233.
47. P. Bastien, P. Azou — *C.R. Acad. Sc. Paris*, 232 (1951), 69.
48. R. Broudeur, J.P. Fidelle, Auchere — Réf. 29, p. 106.
49. H.A. Wriedt, R.A. Oriani — *Acta Met.*, 18 (1970), 763.

50. B.S. Acher, A.P. Miodownik — Réf. 29, p. 84.
51. J.P. Laurent, G. Lapasset, M. Aucouturier, P. Lacombe — "Hydrogen in Metals", Int. Conf. Seven Springs, USA (1972), 108.
52. M. Cornet, W.R. Raczryzski, S. Talbot-Besnard — Mém. Sc. Rev. Mét., 69 (1972), 27.
53. A. Gourmelon — Thèse, Paris (1974). — Mém. Sc. Rev. Mét., 72 (1975), 475.
54. J. Lesser, W. Gerberich — Met. Trans. 7A (1976), 953.
55. T. Asaoka — Thèse, Université Paris XI, Orsay (1976).
56. B. Chew, F.T. Fabling — Metal Science J., 6 (1972), 140.
57. G. Lapasset, J.P. Laurent, M. Aucouturier, P. Lacombe — Réf. 29, p. 108.
58. R. Lagneborg — J.I.S.I., 189 (1969), 207.
59. A. Howie, P.R. Swann — Phil. Mag., 6 (1961), 1215.
60. C.A. Zapfe, C.E. Sims — Metals and Alloys, 11 (1940), 145.
61. F. de Kazinczy — J.I.S.I., 177 (1954), 85.
62. F. Garofalo, Y.T. Chou, V. Ambegaokar — Acta Met., 8 (1960), 504.
63. A.S. Tetelman, W.D. Robertson — Acta Met., 11 (1963), 415.
64. A.R. Troiano — Trans. ASM, 52 (1960), 54.
65. R. Oriani — Berichte der Bunsen Gesellschaft, 76 (1972), 848.
66. N. Engel, J. Johnston — Réf. 29, p. 29.
67. H.P. Van Leeuwen — Engineering Fracture Mechanics, 6 (1974), 141.
68. N.J. Petch — J.I.S.I., 174 (1953), 25.
69. G.M. Pressouyre — Ph. D. Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh (USA), 1977.
70. A.W. Rogers — Techniques of Autoradiography, Elsevier (N-Y), 1967.
71. A.M. Huntz, D. Marchive, M. Aucouturier, P. Lacombe — Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 24 (1973), 689.
72. J.P. Laurent, G. Lapasset — Réf. 71, p. 213.
73. G.V. Prabhu Gaunkar, A.M. Huntz, P. Lacombe — Metallography 8 (1975), 257.
74. G.V. Prabhu Gaunkar — Thèse Dr. ès-Sciences Physiques, Université Paris XI, Orsay (1978).
75. A. Kohn, J. Doumerc — rev. Mét., 52 (1955), 249.
76. M. Aucouturier, T. Araki, T. Rosso, P. Lacombe — Mém. Sc. Rev. Mét., 65 (1968), 255.
77. G. Lapasset — Thèse Dr Ingénieur, Université Paris XI, Orsay (1974).
78. J.M. Marder, A.R. Marder — Trans. ASM, 62 (1969), 1.
79. J.F. Breedis, C.M. Wayman — Trans. AIME, 224 (1962), 1129.
80. K.H. Jack — J.I.S.I., 69 (1951), 26.
81. P.G. Winchell, M. Cohen — Trans. ASM, 55 (1962), 347.
82. J.M. Genin — Thèse, Université Paris XI, 1970.
83. M.G. Wells — Acta Met., 12 (1964), 389.
84. P.M. Kelly, J. Nutting — J.I.S.I., 199 (1961), 197.
85. K.F. Hale, D. Mc Lean — J.I.S.I., 201 (1963), 337.
86. G. Metauer, J.M. Schissler — Mém. Sc. Rev. Mét., 71 (1974), 295.
87. J.M. Genin, G. Le Caer, G. Papadimitriou et A. Simon — XVI^e Colloque de Métallurgie (Juin 1973), Saclay (France) p. 453.
88. A. Simon — Thèse, Université de Nancy, 1972.
89. P. Bastien, P. Azou — C.R. Acad. Sc. Paris, 231 (1950), 147.
90. I.M. Bernstein, B.B. Rath — Met. Trans., 4 (1973), 1545.
91. G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein — Tech. R p. Carnegie Mellon Univ. NR036-099-7, 1977.
92. C. Paes de Oliveira — Thèse, Université Paris XI, Orsay, 1977.
93. L.S. Darken, R.P. Smith — *Corrosion*, 5 (1949), 1.
94. A. Mc Nabb, P. Foster — Trans. AIME, 227 (1963), 618.
95. R.A. Oriani — Acta Met., 18 (1970), 147.
96. A. Abdelhadi, L. Hyspecka, J. Galland, P. Azou, P. Bastien — C.R. Acad. Sci. Paris, 279 C (1974), 383.
97. M. Carrard — Thèse Université Paris XI, Orsay, 1976.
98. M. Dadian — Thèse Paris, 1961.
99. S. Besnard — Thèse, Paris 1961.

100. A.E. Shuetz , W.D. Robertson — *Corrosion*, 13 (1957), 437.
101. A.P. Miodownik — Congrès, Unieux (France) 1973.
102. A. Wayman, G. Smith — *Met. Trans.*, 1 (1970), 1189.
103. H. Uhlig, K.E. Perumel, M. Talerman — *Corrosion*, 30 (1974), 229.
104. J.A. Donovan — *Met. Trans.*, 7 A (1976), 1677.
105. P. Combette — Thèse, Paris, 1971.
106. S. Prakash, J.E. Bonnet, P. Lucasson — *Phys. Rev.* (à paraître).
107. J. Leteurtre — *J. Physique*, 27 (C 3) (1966), 109.
108. J.L. Doremieux — 7ème International Symposium on the Reactivity of Solids, Bristol (USA), 1972.
109. J.F. Delorme, P.F. Gobin — Réf. 22, p. 83.
110. G.V. Prabhu Gaunkar, A.M. Huntz, P. Lacombe — *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 73 (1976), 685.
111. R.P. Smith — *Trans. TMS-AIME*, 224 (1962), 105.
112. J. Chene — Thèse, Université Paris VI, 1976.
113. D. Mc Lean — *Metal Science*, 6 (1972), 109.
114. B. Chew, F.T. Fabling — *Metal Science*, 6 (1972), 140.
115. G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein — *Corrosion*, 34 (1978), 80.
116. H. Okada, Y. Hosoi, S. Abe — *Corrosion*, 26 (1970), 183.
117. M. L. Holzworth, M.R. Louthan Jr — *Corrosion*, 24 (1968), 110.
118. H. Mathias, Y. Katz, S. Nativ — 2ème Congrès International "l'Hydrogène dans les Métaux", Paris (1977) 2 C 11.
119. P.M. Abraham, T.S. Elleman, K. Verghese — *J. of Nuclear Materials*, 73 (1978), 77.
120. K. Kamechi, K. Akyoshi, H. Hayashi — Réf. 118, 2 C 13.
121. J. Chene, J. Ovejero-Garcia, C. Paes de Oliveira, M. Aucouturier, P. Lacombe — *Journal Microscopie Spectroscopie Electronique*, 4 (1979), 37.
122. J. Ovejero-Garcia, J. Chene, G.V. Prabhu Gaunkar, M. Aucouturier — *J. of Materials Science* (à paraître).