



**HAL**  
open science

# Caractérisation d'aciers à très haute limite d'élasticité vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène

Céline Ly

► **To cite this version:**

Céline Ly. Caractérisation d'aciers à très haute limite d'élasticité vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène. Alimentation et Nutrition. Ecole Centrale Paris, 2009. Français. NNT : 2009ECAP0004 . tel-00453616

**HAL Id: tel-00453616**

**<https://theses.hal.science/tel-00453616>**

Submitted on 5 Feb 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**ÉCOLE CENTRALE DES ARTS  
ET MANUFACTURES  
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »**

**THÈSE**

Présentée par

**Céline LY**

Pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**

Spécialité : **Matériaux - Corrosion**

Laboratoire d'accueil : **Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux**

SUJET :

**Caractérisation d'aciers à très haute limite d'élasticité  
vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène**

Soutenue le 22 janvier 2009

devant le jury composé de :

**Jacques CHÊNE**

**Xavier FEAUGAS**

**Jean-Bernard GUILLOT**

**Michel JÉRÔME**

**Olivier MARCHAIS**

**Denis MORICE**

**Jaroslav SOJKA**

**CNRS**

**Univ. La Rochelle**

**ECP**

**ECP**

**Electropoli**

**Electropoli**

**Univ. Technique d'Ostrava**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Invité**

**2009ECAP0004**

## Remerciements

- Je remercie tout d’abord Monsieur Jérôme, maître de conférences à l’École Centrale Paris, pour son encadrement exemplaire, sa disponibilité, sa patience, ses conseils et critiques techniques et scientifiques toujours constructifs, et surtout pour m’avoir inculqué toutes ses connaissances sur l’hydrogène.
- Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers Monsieur le Professeur Guillot, directeur du Laboratoire de Génie des Procédés et des Matériaux à l’École Centrale Paris, pour la qualité de son accueil, sa disponibilité, ses conseils judicieux et les discussions (métallurgiques ou autres) toujours enrichissantes que nous avons pu avoir au cours de ces trois années passées au LGPM.
- Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers Monsieur Chêne, Directeur de Recherches au CNRS, et Monsieur le Professeur Feugas, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse et d’en être les rapporteurs.
- J’adresse également de vifs remerciements à Monsieur Jaroslav Sojka, Vice Doyen des Études à l’Université Technique d’Ostrava pour ses critiques pertinentes et judicieuses, sa bonne humeur et sa gentillesse et pour tous les conseils scientifiques qu’il m’a prodigués tout au long de ce travail de thèse.
- Cette thèse a été initiée et financée par la société Electropoli. Je remercie toutes les personnes de cette société qui ont permis la réalisation de ce travail et particulièrement Monsieur Marchais et Monsieur Morice qui ont assuré l’encadrement industriel de cette thèse, ainsi que Monsieur Demartelaere et Monsieur Delame pour leur disponibilité et leurs conseils lors de mes séjours à Saint James.
- Mes remerciements s’adressent également à tous membres du laboratoire et en particulier à Nathalie pour son aide précieuse dans la réalisation des clichés MEB mais surtout pour sa gentillesse et sa bonne humeur ; Jean, pour m’avoir aidé à améliorer mon montage de perméation et préparer mes échantillons et pour sa sympathie ; Annie, pour m’avoir toujours fourni très rapidement tout le matériel informatique et technique dont j’avais besoin Madame Dagbert et Monsieur Wenger pour m’avoir offert l’opportunité d’enseigner dans le cadre des TPs d’AME.
- Un grand merci aux autres thésards, mes collègues de bureau Amélie et Fernando pour avoir supporté mon bavardage incessant, mes jérémiades et mes fous rires durant ces trois années, les anciens Monika, Lucie, Lenka, Mourad, les nouveaux : Frédéric, Caroline, Moustafa, Jules, Xi, Yacine, Carole et puis tous les autres membres du laboratoire Arnaud, Hervé, Sandra, Marie, Jamila...
- Enfin, merci à mes proches, maman et Anais d’avoir été présents et patients au cours de ces trois années de thèse, Sam pour sa présence ainsi que le courage et la patience qu’il a eu pour relire ce manuscrit et mon futur bébé pour m’avoir motivée, inspirée et accompagnée tout au long de la rédaction de ce document.



## RÉSUMÉ

Les aciers THLE ont la particularité de posséder à la fois une bonne ductilité et de hautes caractéristiques mécaniques. Ceci les rend particulièrement adaptés pour l'industrie automobile, dont les principales exigences sont l'allègement du véhicule et la sécurité des passagers. Toutefois, il est bien connu que l'augmentation des caractéristiques mécaniques accroît la susceptibilité à la fragilisation par l'hydrogène. Ce travail de thèse est consacré à l'étude de la susceptibilité vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène de quatre aciers THLE : un DP, un TRIP, un CP et le BAS 100, un acier enrichi en vanadium et chrome. Un acier aux propriétés mécaniques plus modestes, dénommé HE (Haute Elasticité) a servi de référence.

Les caractéristiques de transport de l'hydrogène dans ces aciers ont été étudiées, grâce à des essais de perméation électrochimique avec chargement en milieu acide, éventuellement additionné d'un promoteur d'hydrogénation (l'arsenic). Comme observé sur d'autres aciers, il faut souligner l'absence de conditions d'entrée stationnaires, dont il faut tenir compte dans l'évaluation des caractéristiques de diffusion. La diffusivité à température ambiante est apparue élevée pour tous les aciers, et une corrélation a été établie entre la microstructure et la diffusivité de l'hydrogène dans le matériau : plus la microstructure est fine et complexe, moins la diffusivité est élevée. De plus, l'évaluation des concentrations subsurfaciques sur les courbes en présence d'arsenic a révélé des valeurs relativement élevées pour les trois aciers aux caractéristiques mécaniques les plus élevées (TRIP 800, CP 800 et BAS 100). Ces valeurs sont conformes avec les teneurs en hydrogène diffusible mesurées par dosage juste après la perméation.

Les dosages d'hydrogène résiduel, réalisés par désorption thermique sous vide après perméation, ont par ailleurs indiqué que le piégeage profond dans ces aciers était peu important, même après chargement sous polarisation et en présence d'arsenic. Ceci peut s'expliquer par des structures très bien élaborées, très fines et comportant peu de défauts.

Des essais de traction ont montré qu'une hydrogénation sévère (en présence d'un promoteur) était nécessaire pour obtenir une fragilisation notable des aciers THLE. Hormis les cas extrêmes de dégradation spontanée par HIC (cloquage, fissuration), la fragilisation est imputable à l'hydrogène diffusible ou faiblement piégé car les teneurs en hydrogène piégé profondément restent négligeables.

Dans les conditions industrielles, en décapage acide HCl en présence d'inhibiteurs, les résultats de perméation, de dosage et de traction s'accordent à montrer l'absence de fragilisation sur ce type d'acier. Les inhibiteurs testés semblent jouer un rôle de barrière physique, par adsorption sur le métal nu, limitant ainsi tant l'entrée d'hydrogène que la corrosion.

**Mots clé** : fragilisation par l'hydrogène, aciers THLE, perméation électrochimique, piégeage, dosage.



## ABSTRACT

The distinctive feature of Very High Strength Steels (VHSS) is to present a good combination of ductility and high strength. This makes them particularly interesting for the automotive industry because of the increasing demand for the reduction of car weight and the improvement of passengers security. However, it is known that increasing mechanical characteristics enhances susceptibility to hydrogen embrittlement. The aim of this doctoral thesis work is to study the susceptibility to hydrogen embrittlement of four very high strength steels : a DP (Dual Phase), a TRIP (Transformation Induced Plasticity), a CP (Complex Phase) and BAS, a Cr-V enriched high strength steel. Low alloyed steel with lower mechanical properties, HE (high Elasticity) has been used as a reference.

Hydrogen transport characteristics in these steels were investigated thanks to electrochemical permeation tests including charging in acid solution, possibly with the addition of a hydrogenation promoter (arsenic). As already observed on other steels, the absence of stationary entry conditions is to be underlined due to its necessity for the evaluation of diffusion characteristics. Diffusivity at room temperature has appeared to be very high in each of the five steels and a correlation between hydrogen diffusion coefficient and microstructure has been drawn : the finer and the more complex it is, the lower is the apparent diffusion coefficient. Moreover, sub-surface concentrations calculated on the permeation transient in the presence of arsenic have revealed relatively high values for the three steels with the higher mechanical properties (TRIP 800, CP 800 and BAS 100). These values comply with the diffusible hydrogen content measured by thermal desorption technique just after permeation.

Otherwise, residual hydrogen dosage tests by thermal desorption under vacuum, have indicated that deep trapping is very low for these steels, even after charging under polarisation and in the presence of arsenic. These results can be explained by fine and homogeneous microstructures that are very well developed with few lattice defects.

Ordinary tensile tests have shown the necessity of extreme charging conditions (in the presence of a promoter) for VHS steel embrittlement. With an exception in the case of extreme spontaneous damages created by HIC (blistering, cracking), embrittlement is imputable to diffusible and weakly trapped hydrogen because deeply trapped hydrogen content is very low.

In industrial conditions, during acid pickling while in the presence of inhibitors, permeation, dosage and tensile tests results suggest the absence of embrittlement for the steels. Tested inhibitors seem to act as a physical barrier, by adsorption on the bare steel surface, and limit that way hydrogen absorption and corrosion.

**Keywords** : hydrogen embrittlement, very high strength steel, electrochemical permeation, trapping, diffusivity.





# Table des matières

<b>INTRODUCTION</b>	<b>11</b>
<b>1 Synthèse bibliographique</b>	<b>13</b>
1.1 Les aciers à très haute limite d'élasticité . . . . .	13
1.1.1 Généralités sur les aciers multiphasés . . . . .	14
1.1.2 Les aciers DP (Dual-Phase) . . . . .	15
1.1.3 Les aciers CP (Complex Phase) . . . . .	17
1.1.4 Les aciers TRIP (Transformation Induced Plasticity) . . . . .	17
1.1.5 Acier BAS . . . . .	22
1.1.6 Aciers THLE et susceptibilité à la fragilisation par l'hydrogène . . . . .	23
1.2 La galvanisation à chaud et les risques d'hydrogénation . . . . .	23
1.2.1 Problèmes industriels liés à la fragilisation par l'hydrogène . . . . .	23
1.2.2 La galvanisation à chaud . . . . .	25
1.2.3 Décapage acide et hydrogénation . . . . .	26
1.2.4 Nature et mode d'action des inhibiteurs de corrosion . . . . .	27
1.2.5 Étuvage . . . . .	29
1.3 Le système Fer-Hydrogène . . . . .	30
1.3.1 Particularités de l'atome d'hydrogène . . . . .	30
1.3.2 Mécanismes d'entrée de l'hydrogène dans le métal . . . . .	31
1.3.3 Les principaux mécanismes de fragilisation par l'hydrogène . . . . .	32
1.3.4 Principaux paramètres influant sur la FPH . . . . .	35
1.4 Piégeage et désorption de l'hydrogène . . . . .	38
1.4.1 Définition du piégeage . . . . .	38
1.4.2 Étude physique du piégeage . . . . .	39
1.4.3 Caractère de réversibilité du piégeage . . . . .	39
1.4.4 Les différents types de pièges réversibles . . . . .	40
1.4.5 Les différents types de pièges irréversibles . . . . .	41
1.4.6 Concept de concentration critique . . . . .	41
1.4.7 Dégazage . . . . .	42
1.4.8 Conclusion . . . . .	42
1.5 Les conséquences et les différentes formes de la FPH . . . . .	43
1.5.1 Perte de ductilité et de ténacité . . . . .	43
1.5.2 Effets sur la limite d'élasticité et la résistance mécanique . . . . .	43
1.5.3 HELP : Hydrogen Enhanced Localized Plasticity . . . . .	43
1.5.4 HIC : Hydrogen Induced Cracking . . . . .	43
1.5.5 Cloquage . . . . .	44
1.5.6 SCC : Stress Corrosion Cracking ou CSC : Corrosion sous contraintes . . . . .	44
1.5.7 Fissuration et rupture différée . . . . .	45
1.5.8 Oeil de poisson . . . . .	45

1.6	Étude du transport et de la diffusion de H dans l'acier par la perméation électrochimique . . . . .	46
1.6.1	Généralités sur la diffusion de l'hydrogène . . . . .	46
1.6.2	Principe de la perméation électrochimique . . . . .	46
1.6.3	Aspects pratiques : mise en oeuvre expérimentale . . . . .	47
1.6.4	Grandeurs caractéristiques d'un essai de perméation . . . . .	48
1.6.5	Les différents modèles appliqués pour calculer le coefficient de diffusion D . . . . .	48
1.6.6	Diffusivité, solubilité et perméabilité : les difficultés d'interprétation . . . . .	51
1.6.7	Avantages et inconvénients de la méthode de perméation . . . . .	52
1.6.8	Ordre de grandeur du coefficient de diffusion . . . . .	52
<b>2</b>	<b>Matériaux et méthodes expérimentales</b>	<b>53</b>
2.1	Aciers étudiés . . . . .	53
2.1.1	Choix des aciers . . . . .	53
2.1.2	Composition chimique des aciers . . . . .	53
2.1.3	Réalisation des échantillons . . . . .	54
2.1.4	Préparation de surface des échantillons . . . . .	54
2.2	Techniques expérimentales utilisées . . . . .	55
2.2.1	Techniques microscopiques/métallographie . . . . .	55
2.2.2	Essais mécaniques : traction simple . . . . .	57
2.2.3	Chargement cathodique des éprouvettes de traction . . . . .	57
2.2.4	Techniques d'analyse chimique . . . . .	58
2.2.5	Techniques électrochimiques . . . . .	59
2.2.6	Dosage d'hydrogène occlus . . . . .	62
<b>3</b>	<b>Caractérisation des aciers étudiés</b>	<b>67</b>
3.1	Microstructures . . . . .	67
3.1.1	Acier HE 450 M . . . . .	67
3.1.2	Acier DP 750 . . . . .	68
3.1.3	Acier CP 800 . . . . .	70
3.1.4	Acier TRIP 800 . . . . .	72
3.1.5	Acier BAS 100 . . . . .	76
3.1.6	Bilan de l'étude métallographique . . . . .	78
3.2	Teneur en austénite résiduelle . . . . .	79
3.3	Propriétés mécaniques . . . . .	80
3.3.1	Résultats des essais mécaniques . . . . .	80
3.3.2	Fractographies . . . . .	84
3.4	Comportement électrochimique en milieu acide . . . . .	85
3.4.1	Courbes de polarisation en solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 N . . . . .	85
3.4.2	Courbes de polarisation en solutions industrielles à base de HCl 18,5 % . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Comportement des aciers THLE en présence d'hydrogène cathodique</b>	<b>89</b>
4.1	Transfert de l'hydrogène dans les THLE (perméation électrochimique) . . . . .	89
4.1.1	Protocole expérimental en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	89
4.1.2	Méthode de détermination de la diffusivité apparente D et de la solubilité subsurfacique C <sub>0</sub> . . . . .	90
4.1.3	Evaluation de D et C <sub>0</sub> pour les différents aciers . . . . .	92
4.1.4	Récapitulatif des valeurs de D et C <sub>0</sub> et interprétation . . . . .	98
4.1.5	Piégeage . . . . .	101
4.1.6	Problèmes de surface . . . . .	102
4.2	Dosage de l'hydrogène résiduel après perméation . . . . .	102

4.2.1	Dosage après désorption de l'hydrogène : piégeage irréversible . . . . .	103
4.2.2	Dosage immédiatement après chargement cathodique : piégeage réversible . . . . .	104
4.3	Évaluation de la résistance à la FPH par des essais de traction simple . . . . .	104
4.3.1	Traction et indice de fragilisation . . . . .	104
4.3.2	Fractographies . . . . .	110
4.3.3	Conclusion . . . . .	113
4.4	Conclusion sur le comportement des THLE en présence d'hydrogène . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Comportement des aciers THLE dans des conditions extrêmes d'hydrogénéation</b>	<b>115</b>
5.1	Perméation en présence d'arsenic . . . . .	115
5.1.1	Protocole expérimental . . . . .	115
5.1.2	Courbes de perméation . . . . .	115
5.1.3	Méthode d'évaluation de $D$ et $C_0$ à partir des transitoires croissants de perméation à l'aide du modèle de concentration subsurfacique constante . . . . .	117
5.1.4	Comparaison de $D$ et $C_0$ avec et sans arsenic . . . . .	122
5.1.5	Observation de la face d'entrée après cloquage . . . . .	124
5.1.6	Observation en coupe des pastilles hydrogénées . . . . .	125
5.1.7	Teneur en hydrogène résiduel après perméation . . . . .	130
5.2	Traction après chargement électrolytique sévère en présence d'arsenic . . . . .	131
5.2.1	Teneur en hydrogène avant la traction . . . . .	131
5.2.2	Courbes de traction . . . . .	132
5.2.3	Surfaces de rupture . . . . .	134
5.3	Conclusions . . . . .	137
<b>6</b>	<b>Hydrogénation lors du décapage acide</b>	<b>139</b>
6.1	Perméation en milieu HCl . . . . .	139
6.1.1	Protocole expérimental . . . . .	139
6.1.2	Perméation en cours de décapage . . . . .	140
6.1.3	Coefficient d'inhibition de la pénétration d'hydrogène . . . . .	142
6.2	Couplage courbes de polarisation/perméation électrochimique . . . . .	143
6.2.1	Protocole expérimental . . . . .	143
6.2.2	Courbes de perméation/polarisation . . . . .	144
6.2.3	Taux d'inhibition du courant cathodique en fonction de la polarisation . . . . .	146
6.3	Dosage après décapage acide . . . . .	148
6.3.1	Dosage d'hydrogène . . . . .	148
6.3.2	Dosage d'hydrogène aux différents stades de la galvanisation . . . . .	149
6.3.3	Essais complémentaires . . . . .	149
6.4	Conclusion . . . . .	150
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>153</b>
	<b>ANNEXES</b>	<b>157</b>
<b>A</b>	<b>Métallographie des aciers TRIP</b>	<b>157</b>
A.1	Procédure expérimentale de l'attaque Le Pera . . . . .	157
A.2	Attaque Le Pera : distinction des phases . . . . .	157
A.3	Autre attaque . . . . .	158

<b>B</b>	<b>Modélisation des transitoires de perméation</b>	<b>159</b>
B.1	Transitoire de chargement . . . . .	159
B.1.1	Transformation de Laplace . . . . .	160
B.1.2	Séparation des variables . . . . .	161
B.1.3	Expressions pratiques . . . . .	163
B.2	Transitoire décroissant (désorption) . . . . .	163
B.3	Exploitation du début d'un transitoire de perméation . . . . .	163
<b>C</b>	<b>Dosage d'hydrogène : correspondance entre pression mesurée et quantité d'hydrogène</b>	<b>165</b>
C.1	Mesure avec WRG <sub>1</sub> . . . . .	165
C.2	Mesure avec la Baratron . . . . .	166
<b>D</b>	<b>Courbes de polarisation des aciers en présence d'inhibiteurs</b>	<b>167</b>
D.1	Acier HE 450 M . . . . .	167
D.2	Acier DP 750 . . . . .	168
D.3	Acier TRIP 800 . . . . .	168
D.4	Acier BAS 100 . . . . .	169
<b>E</b>	<b>Courbes de polarisation des aciers dans les solutions à base de HCl</b>	<b>171</b>
E.1	DP 750 . . . . .	171
E.2	CP 800 . . . . .	172
E.3	TRIP 800 . . . . .	172
E.4	BAS 100 . . . . .	173
	<b>Bibliographie</b>	<b>175</b>
	<b>Liste des figures</b>	<b>182</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>189</b>

# INTRODUCTION

Dans le contexte actuel d'économie d'énergie et de réduction d'émission des gaz à effet de serre, l'industrie automobile cherche à produire des véhicules de plus en plus légers. De plus, les aspects sécuritaires, aussi importants que les aspects économiques et environnementaux, requièrent l'utilisation d'aciers à la fois très ductiles et à très haute résistance. Les aciers à Très Haute Limite d'Elasticité (THLE) tel que le TRIP 800 se révèlent des candidats idéaux pour l'emboutissage et la mise en forme de tôles minces et très résistantes, destinées à l'industrie automobile. En effet, ils offrent un excellent compromis de ductilité et de dureté comme en témoigne la figure 1.

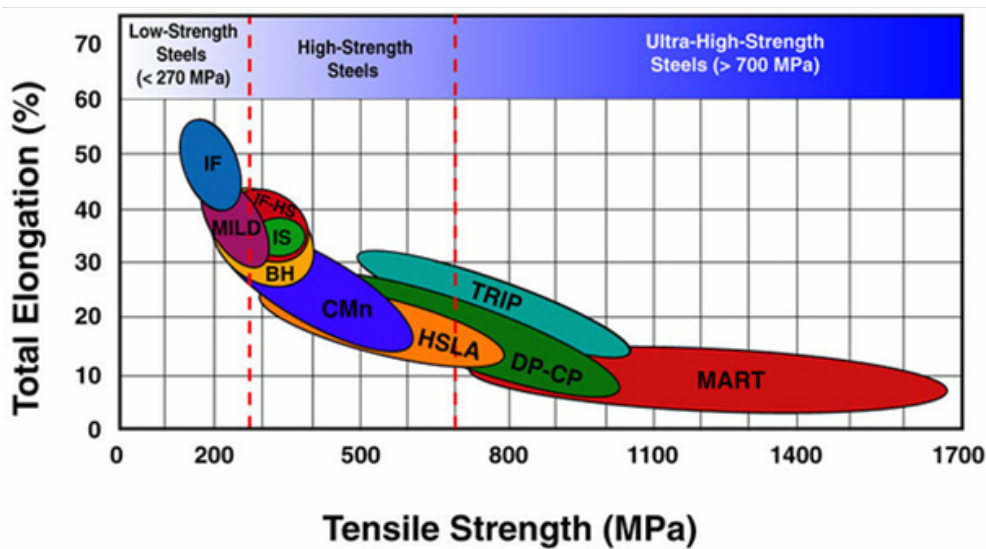


FIG. 1 – Classement des aciers Haute et Très Haute Limite d'élasticité en fonction de leurs propriétés mécaniques, d'après [1].

D'ici 4 à 5 ans, l'objectif des aciéristes et des constructeurs automobiles est de constituer près de 70 % de la carrosserie d'une voiture en acier haute ou très haute résistance. Ces aciers sont utilisés dans les structures frontales des voitures ou sur toutes les pièces de soubassement des véhicules en général, comme les berceaux moteurs, les bras de suspensions, les traverses, pièces pour lesquelles une tenue mécanique élevée est exigée.

La figure 2 montre un exemple de répartition de l'utilisation des aciers THLE dans les pièces de structure des caisses assemblées.

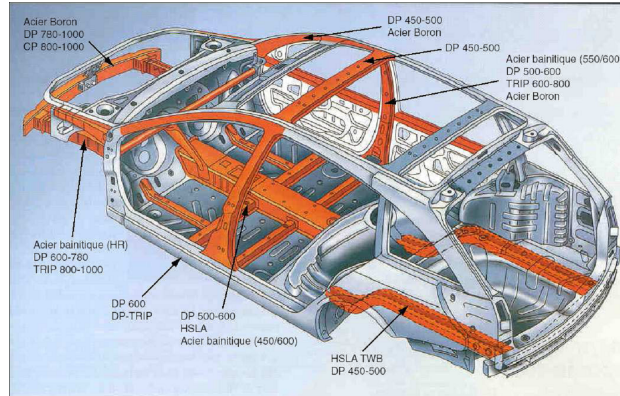


FIG. 2 – Répartition des aciers à Très Haute Limite d'Elasticité (THLE) dans la caisse assemblée [1]

Cependant, pour des raisons de tenue à la corrosion, acier et traitement de surface sont indissociables, et en matière de traitement anticorrosion, les revêtements de zinc et le procédé de galvanisation à chaud restent très largement répandus et utilisés. Or, le décapage acide de ce type d'acier qui précède l'étape de trempé dans le bain de zinc en fusion, peut être accompagné d'une importante absorption d'hydrogène dans l'acier, augmentant ainsi les risques de fragilisation par l'hydrogène (FPH). Ces risques sont d'autant plus élevés que les caractéristiques mécaniques de l'acier sont élevées. Ceci est particulièrement vrai pour les aciers présentant des résistances mécaniques supérieures à 850 MPa. Ainsi, l'exploitation industrielle des nouveaux aciers aux performances accrues et l'avènement programmé d'alliages légers susceptibles de les remplacer, ravivent les préoccupations concernant les revêtements anticorrosion, d'autant plus qu'il existe des risques importants de FPH. Cette fragilisation peut se manifester par des phénomènes d'endommagement variés tels la perte de plasticité, la fissuration ou la rupture différée.

Notre travail de thèse a été initié à la demande de l'équipementier automobile Électropoli. Il a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE entre l'École Centrale Paris (ECP) et Electropoli et a pour but d'évaluer les risques réels de fragilisation par l'hydrogène de quatre aciers à Très Haute Limite d'Elasticité (THLE) : le DP 750, le TRIP 800, le CP 800, et un acier enrichi en chrome et vanadium récemment développé par Benteler, le BAS 100.

L'acier HE 450 M, aux propriétés mécaniques moins élevées, servira de référence et viendra compléter cette étude. L'objectif de cette étude est d'identifier et de quantifier les risques d'absorption d'hydrogène lors du décapage acide, d'expliquer les mécanismes de FPH propres aux aciers THLE et d'étudier l'efficacité de certaines solutions industrielles proposées pour limiter la pénétration de l'hydrogène (utilisation d'inhibiteurs de corrosion ou insertion d'une étape d'étuvage dans le procédé de galvanisation). Cela nécessite d'une part une étude approfondie des propriétés microstructurales et mécaniques des aciers, d'autre part une analyse détaillée du comportement de diffusion de l'hydrogène dans ces aciers : diffusivité, solubilité, piégeage.

Après la présentation d'une synthèse bibliographique, des méthodes et de l'appareillage utilisés, ainsi que des propriétés mécaniques et microstructurales si particulières des aciers étudiés, les chapitres résultats seront consacrés à l'étude du comportement des aciers à différents degrés d'hydrogénation. Nous caractériserons d'abord le comportement de l'hydrogène dans les aciers par des tests de perméation, puis à l'aide d'essais mécaniques et de dosages sous vide. Des chargements dans des conditions extrêmes au moyen d'un promoteur d'hydrogénation ont ensuite été réalisés pour comprendre les mécanismes et mode de rupture des aciers. Enfin, les aciers ont été testés en conditions industrielles de décapage dans des solutions d'acide chlorydrique additionné d'inhibiteurs de corrosion.

# Chapitre 1

## Synthèse bibliographique

La fragilisation par l'hydrogène (FPH) des métaux est un phénomène néfaste très fréquemment rencontré sur pièces dans l'industrie et qui conduit à une diminution des propriétés mécaniques. Ce phénomène est à l'origine de détériorations importantes telles qu'une rupture brutale ou une rupture différée du fait de l'apparition et de la propagation de fissures dans le matériau. Ce problème majeur, tant du point de vue industriel qu'académique, a suscité de nombreuses recherches qui ont contribué à apporter des réponses concernant sa définition exacte, le contrôle de ses effets et sa prévention. Néanmoins, la FPH dépendant de nombreux paramètres comme la nature du métal, l'atmosphère environnante, la présence ou non de contraintes extérieures et l'origine de l'hydrogène, il n'existe pas d'explication unique à ce phénomène. Une certitude demeure, la susceptibilité à la FPH est d'autant plus importante que les propriétés mécaniques de l'acier sont élevées [2–10].

Ce chapitre présente d'abord les aciers Très Haute Limite d'Élasticité (THLE) et notamment leurs microstructures et leurs propriétés mécaniques. Est ensuite introduite la problématique industrielle de notre travail en exposant les risques d'hydrogénation des aciers étudiés. Puis, le système fer-hydrogène, ainsi que les caractéristiques de diffusion et de piégeage de l'hydrogène sont rappelés car la FPH des aciers dépend de la quantité d'hydrogène présent dans l'acier, de sa localisation et de sa facilité à se mouvoir dans le réseau cristallin. Enfin sont décrites les principales conséquences néfastes de la FPH sur les aciers.

### 1.1 Les aciers à très haute limite d'élasticité

La hausse des prix des matières premières ainsi que les coûts énergétiques élevés sont des facteurs qui incitent à l'innovation technologique dans le secteur automobile. Des recherches considérables sont actuellement mises en oeuvre dans le but de développer des aciers cumulant une très haute limite d'élasticité (de 500 à 1000 MPa) à une haute formabilité (élongation de 20 à 40%). Il s'agit là d'un défi majeur, car ductilité et dureté sont deux propriétés antagonistes difficilement compatibles. Les principales motivations de ces recherches sont :

1. la réduction du poids des véhicules [11–19]  
Développer des aciers alliant excellente résistance mécanique et ductilité, en augmentant leur limite d'élasticité, permet de réduire l'épaisseur et donc le poids des tôles utilisées. Cela conduit à la diminution de consommation d'essence et donc de production de CO<sub>2</sub> ce qui est très intéressant d'un point de vue écologique.
2. l'amélioration de la sécurité des passagers [11, 14]  
Les matériaux doivent satisfaire aux crash tests et aux chocs multiples, et donc posséder une haute énergie d'absorption dynamique lors de taux de déformation importants. Ces aciers peuvent être utilisés sur la structure frontale et sur la structure latérale de la caisse pour absorber les chocs. Ces parties sont critiques et doivent empêcher l'intrusion lors d'impacts.

3. La compétition de matériaux plus légers : aluminium, alliages de magnésium ou de titane, plastiques et matériaux composites ; mais actuellement, plus de 60% du poids d'une voiture est encore constitué d'acier THLE [11, 17].

Une bonne soudabilité, une meilleure formabilité et des qualités de galvanisation accrues sont d'autres critères qui conduisent à l'amélioration de tels matériaux.

### 1.1.1 Généralités sur les aciers multiphasés

Plusieurs procédés peuvent être envisagés pour augmenter les propriétés mécaniques des aciers : l'affinement de la taille de grain ou le durcissement par solution solide, par précipitation ou par un effet composite lorsque la microstructure est multiphasée [1,20]. Le développement des aciers Dual-Phase (DP) a permis d'introduire le concept de durcissement par effet composite. Le principe consiste en une microstructure composée de différentes phases (ferrite-martensite) aux propriétés mécaniques très différentes. Au durcissement par précipitation se rajoute un durcissement créé par la redistribution des contraintes entre les phases. En partant d'acier à teneurs massiques en carbone de 0,1 % et en manganèse + silicium de 1,3 %, il devient alors possible, par refroidissement rapide depuis 750°C, d'obtenir une structure mixte ferrite-martensite dite "Dual-Phase".

Par ailleurs, avec des aciers à teneur en carbone, manganèse et silicium plus élevées, il est également possible d'obtenir une structure triphasée ferrite-bainite-austénite. Ces aciers dits à "Transformation Induite par la Plasticité" (TRIP) ont des performances exceptionnelles d'aptitude à l'emboutissage.

Selon la composition chimique et les procédés thermomécaniques appliqués, l'acier peut présenter une très large palette de microstructures desquelles va découler une variété importante de propriétés mécaniques. Cette spécificité est volontairement mise en oeuvre et exploitée pour obtenir des aciers multiphasés couvrant des limites d'élasticité de 500 à 1200 MPa. La figure 1.1 schématise les différents types développés pour cette classe d'aciers.

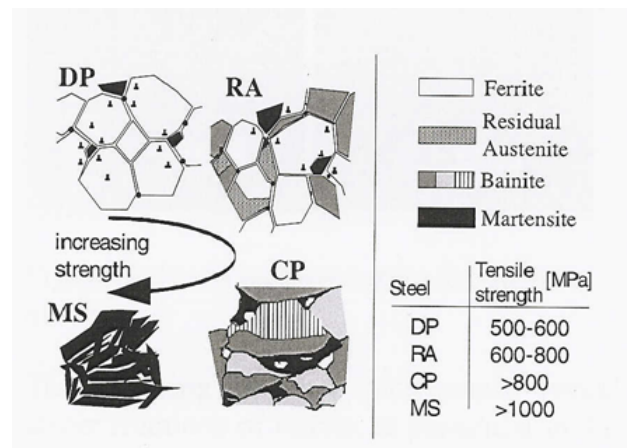


FIG. 1.1 – Les différents types d'aciers multiphasés obtenus par durcissement microstructural : microstructure et propriétés mécaniques [20]

Dans cette thèse, nous avons été amenés à travailler sur quatre aciers dits THLE : un DP, un CP, un TRIP et un issu d'une nouvelle famille, BAS. Nous allons présenter ces quatre types d'aciers.



### 1.1.2 Les aciers DP (Dual-Phase)

#### Composition chimique

Couramment utilisés dans l'industrie, les aciers DP ont une faible teneur en carbone (de 0,05 à 0,15%) et contiennent aussi du manganèse (1-1,5%), du silicium (0,4 %) ainsi que d'autres éléments comme le chrome, le molybdène et le vanadium [1].

#### Procédé d'élaboration

Les différentes étapes du procédé d'élaboration des aciers DP sont les suivantes [18] :

1. Étape 1 : chauffage rapide jusqu'à la température intercritique au cours duquel la ferrite recrystallise.
2. Étape 2 : le recuit intercritique  
L'acier est maintenu à cette température pour permettre la nucléation et la croissance de l'austénite (la ferrite se transforme en austénite) et la cémentite commence à se dissoudre d'abord dans la ferrite puis dans l'austénite. Les îlots d'austénite se forment au niveau des joints de grains complètement recrystallisés et au niveau des particules de cémentite sphériques.  
La température intercritique a une incidence sur la limite d'élasticité et la résistance mécanique.
3. Étape 3 : le refroidissement lent jusqu'à la température de trempe  
Pendant le refroidissement lent, la microstructure devient plus homogène pendant que la fraction volumique de ferrite et de carbures diminue. Un refroidissement long à la température de trempe conduit à transformer plus d'austénite en ferrite et donc à diminuer la quantité d'austénite nécessaire à la formation de phases secondaires comme la martensite.
4. Étape 4 : le refroidissement rapide depuis la température de trempe qui conduit à la formation d'une nouvelle phase, la martensite.
5. Étape 5 : le recuit final et le refroidissement à l'air.

#### Microstructure

La microstructure typique des aciers DP est essentiellement constituée de ferrite, identifiable à sa forme polygonale [21] et de martensite (figure 1.2).

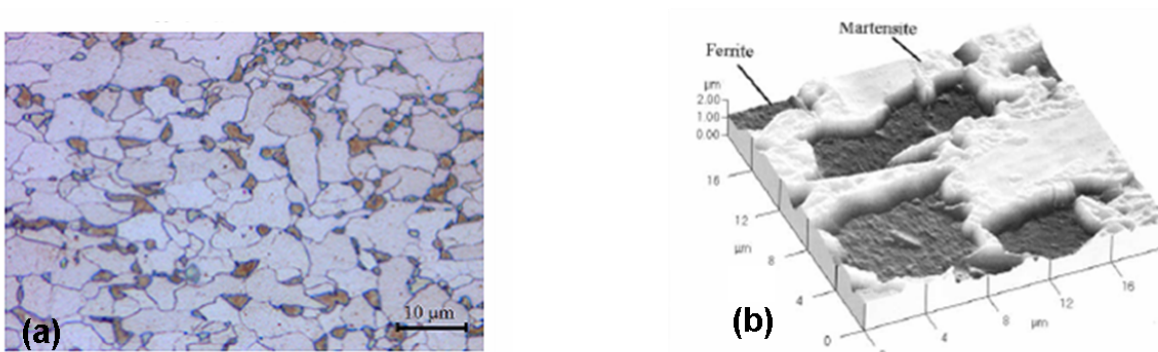


FIG. 1.2 – (a) Microstructure d'un acier DP recuit à 750 °C pendant 15 minutes puis trempé à l'eau [22] et (b) image AFM des phases ferritique et martensitique sur acier DP C-Mn-Si . Mode contact champs de vue 20 µm [21]

Les particules de martensite qui se retrouvent "encastrées" dans la ferrite [23], se présentent sous forme de lattes avec une forte densité de dislocations. Les grains sont très fins, inférieurs à

10  $\mu\text{m}$ . Sur la micrographie (a) de la figure 1.2 par exemple, les grains de ferrite et de martensite ont des tailles respectives de 6,3 et 2,9  $\mu\text{m}$ .

La quantité et la morphologie des différentes phases dépend surtout des paramètres du recuit [18]. La martensite et les carbures se forment généralement aux joints de grain ferritiques [18].

Il est possible, sous certaines conditions de composition et de fabrication, de conserver une certaine proportion d'austénite résiduelle dans les îlots de seconde phase. Cette austénite instable se transforme en martensite lors d'une déformation ultérieure par effet TRIP. C'est ce que nous verrons par la suite avec les aciers TRIP (section 1.1.4).

### Propriétés mécaniques

Ces aciers ont une meilleure formabilité que les autres aciers faiblement alliés avec la même résistance mécanique [24]. Leurs propriétés mécaniques dépendent de nombreux facteurs dont la morphologie et la fraction volumique de martensite (figure 1.3) et la taille des grains de ferrite [24]. Les aciers DP sont généralement sollicités pour les pièces qui demandent une faible limite d'élasticité, une forte résistance mécanique et une importante elongation [18]. Avec une proportion de martensite entre 10 et 20 %, ils présentent typiquement une résistance mécanique autour de 600 MPa, une limite d'élasticité entre 300 et 400 MPa et une importante ductilité (plus de 25 %) [18]. La ductilité augmente avec la proportion de ferrite alors que la résistance mécanique est proportionnelle à la quantité de martensite (figure 1.3). Ainsi, il est possible d'obtenir différents équilibres entre les trois propriétés principales : résistance, formabilité et soudabilité.

Un bon compromis pour la mise en forme est obtenu pour des quantités de martensite allant de 20% à 40%.

La teneur en carbone reste volontairement limitée pour conserver une bonne aptitude au soudage. De même, les teneurs en silicium sont régies par les conditions de coulée continue et par l'aptitude au revêtement à chaud. Par ailleurs, pour accroître la ductilité de l'acier, il est nécessaire d'atteindre des tailles de grains ferritiques très faibles. Les voies de développement actuelles visent à obtenir des tailles de sous-structures (grains ferritiques, îlots martensitiques) voisines du micromètre.

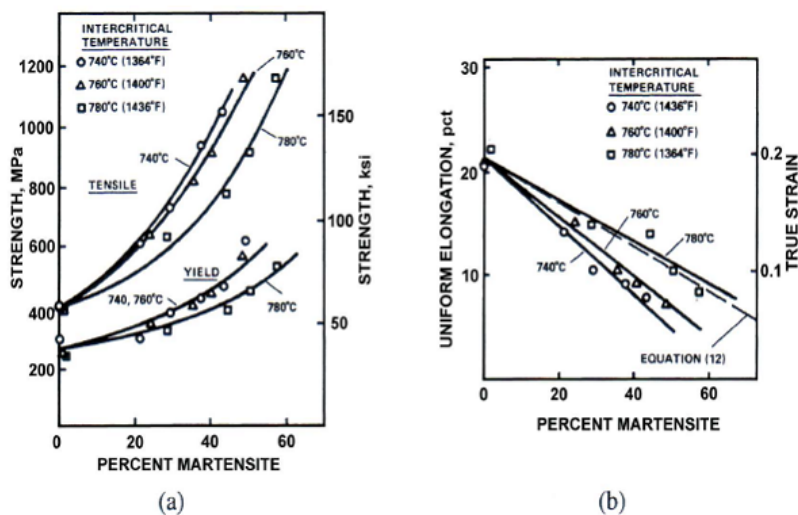


FIG. 1.3 – Évolution des propriétés mécaniques en fonction de la quantité de martensite dans un acier DP [25] : (a) résistance mécanique et limite d'élasticité et (b) allongement homogène

### 1.1.3 Les aciers CP (Complex Phase)

#### Procédé d'élaboration

Le cycle d'élaboration des aciers CP consiste en un chauffage à la température intercritique suivi d'un refroidissement et d'un maintien isotherme autour de 400 °C au cours duquel l'austénite intercritique se transforme en bainite. Lors du refroidissement final à la température ambiante, la martensite se forme en laissant une part d'austénite résiduelle [16].

#### Microstructure

La microstructure des aciers CP est caractérisée par un mélange de ferrite, de bainite et de martensite, phases elles-mêmes durcies grâce à des précipités microalliés [16, 26]. Deux paramètres métallurgiques sont importants pour contrôler leur microstructure finale : l'adoucissement lors du laminage et la décomposition de l'austénite lors du refroidissement.

Le laminage final de l'acier doit être réalisé sous des conditions de non recristallisation ou de recristallisation incomplète.

En utilisant des aciers faiblement alliés à base de carbone, manganèse et chrome, les microstructures et donc les propriétés mécaniques peuvent varier selon la température de laminage et la stratégie de refroidissement :

- Un laminage réalisé autour de 250°C devient très intéressant, produisant des aciers riches en martensite avec un peu de ferrite, ayant une résistance mécanique de plus de 1200 MPa. De plus, l'ajout de titane affine fortement le grain dont la taille moyenne passe de 13 à 5  $\mu\text{m}$ .
- Avec une température de laminage moyenne, on obtient une structure bainitique mais cette microstructure, plus grossière, ne présente pas d'aussi bonnes propriétés mécaniques.

Actuellement, les aciers CP-W 800 à 1000 sont produits sur la base des éléments d'addition suivants : C, Mn, Si et Ti. Ils ont l'avantage d'être très résistants au traitement de revenu. Ils peuvent être galvanisés, même à chaud, sans risque de perdre leurs propriétés mécaniques (malgré des problèmes de ségrégation d'éléments d'addition comme le manganèse et le silicium, qui conduisent à la formation d'oxydes superficiels). Ils peuvent également subir des déformations à chaud à des températures inférieures à 700 °C, car à cette température, la résistance à la déformation est fortement réduite et la formabilité du matériau accrue. Leur composition chimique et le procédé spécifique de laminage qu'ils subissent leur confèrent une microstructure extrêmement fine. Dans cette microstructure, l'équilibre entre la ferrite, la bainite, la martensite et les précipitations durcissantes (hardening phase) offre une palette particulièrement attractive d'aciers à très haute limite d'élasticité.

#### Propriétés mécaniques

Les aciers CP montrent une bonne résistance à la fatigue. Sur ce point, ils semblent plus performants que les aciers DP et TRIP. Par rapport aux aciers DP (dont la résistance mécanique se situe entre 500-700 MPa), ils ont une résistance à la rupture nettement supérieure (au dessus de 850 MPa [16, 27]) et un minimum de limite d'élasticité de 600 à 720 MPa. De plus, leur haute limite d'élasticité pour des élongations égales, leur confèrent un meilleur comportement en crash test que les aciers DP.

Enfin, ils sont très résistants au formage à froid et ont une bonne soudabilité.

### 1.1.4 Les aciers TRIP (Transformation Induced Plasticity)

Ces aciers ont été introduits par Zackay *et al.* [28] en 1967 dans les aciers inoxydables austénitiques. Depuis, de nouveaux aciers ont été développés, contenant du manganèse et du silicium à la place du nickel et du chrome, car moins chers. Parmi les mécanismes permettant la déformation

plastique (dislocations, mâcles, diffusion), la transformation martensitique peut se révéler très importante.

### Principe de l'effet TRIP

La transformation de la phase austénitique peut se produire si le matériau est soumis à une contrainte de déformation, d'autant plus faible que le taux d'austénite résiduelle est élevé. La transformation sous contraintes de cette austénite résiduelle en martensite va de plus s'accompagner d'une déformation de plasticité dite "effet TRIP" (Transformation Induced Plasticity). Pour observer cet effet TRIP, la transformation de l'austénite en martensite par déformation plastique doit être possible [27]. Ainsi, l'austénite doit être suffisamment enrichie en éléments gammagènes pour assurer sa métastabilité [13,27] à l'ambiante tout en permettant sa transformation par une introduction raisonnable d'énergie mécanique. Cette stabilité est assurée par les trois paramètres suivants : enrichissement en carbone, petite taille de particule et forte densité de dislocations. Ceci est obtenu en diminuant la température de début de transformation martensitique  $M_s$  en dessous de la température ambiante [13, 19, 27, 29, 30].

L'effet TRIP n'est pas bien compris d'un point de vue microscopique mais il peut être expliqué en termes énergétiques. L'austénite résiduelle se trouve dans un état métastable, stabilisée par la sursaturation en carbone et par les contraintes internes. Lors de la déformation plastique de l'acier, l'austénite résiduelle se transforme en martensite en consommant de l'énergie élastique. Si l'on compare la courbe de traction d'un acier TRIP avec celle d'un acier DP sans austénite résiduelle, la consommation d'énergie élastique supplémentaire se traduit par une augmentation de l'aire sous la courbe de traction. En conséquence, à niveau de résistance similaire, l'acier avec austénite résiduelle aura un allongement supplémentaire.

Les facteurs qui influencent la transformation de l'austénite résiduelle durant la mise en forme du métal sont donc : le mode de déformation, le taux de contrainte et la fraction volumique initiale d'austénite résiduelle.

L'effet TRIP, extrêmement séduisant dans son principe, connaît cependant une utilisation limitée essentiellement aux aciers spéciaux, ce pour deux raisons principales : le coût de l'élaboration (lié à la composition fortement enrichie en éléments d'alliage) et le niveau restreint de limite d'élasticité atteint. Il permet une amélioration importante de la résistance mécanique du matériau, de son durcissement et de sa formabilité ce qui conduit à un excellent compromis entre ductilité et résistance à la rupture.

### Procédé d'élaboration des aciers TRIP

Le procédé d'élaboration de ces aciers aux propriétés mécaniques exceptionnelles se décompose en six étapes successives (figure 1.4) qui conduisent chacune à la formation d'une phase nouvelle [11, 12, 21, 27] :

- L'étape 1 consiste en un chauffage rapide de la ferrite froide laminée. Celle-ci se recristallise et la cémentite commence à se dissoudre d'abord dans la ferrite, puis dans l'austénite quand la température  $Ac_1$  est atteinte [11, 12].
- L'étape 2 est un recuit intercritique qui permet d'avoir une structure biphasée de ferrite et d'austénite. Lors de celui-ci, la concentration en carbone dans l'austénite augmente. Ce recuit sera à l'origine de la formation ultérieure des phases dites "fortes" à savoir la bainite et la martensite. Il semble avoir un effet décisif sur l'affinement du grain et la formation de la structure multiphasée désirée [30].
- L'étape 3 consiste en une trempe à une température autour de 450 °C. Une vitesse de refroidissement élevée est nécessaire pour éviter la formation de nouvelle ferrite ou perlite.
- L'étape 4 est la transformation bainitique au cours de laquelle l'austénite restante va s'enrichir en carbone et voir la taille de ses particules diminuer pour favoriser sa rétention à

température ambiante [12,27]. Au début de la transformation bainitique, le carbone est chassé de la bainite pour atteindre l'austénite [11]. La principale différence entre les aciers DP et les aciers TRIP est justement cette étape de revenu isotherme à la température de la transformation de la bainite [11,23].

Cette étape est la plus critique car elle définit trois paramètres cruciaux pour la stabilité de l'austénite résiduelle :

1. la teneur en carbone
2. la fraction volumique d'austénite résiduelle
3. la taille des grains d'austénite

La transformation bainitique conduit à la morphologie caractéristique de la bainite, composée d'un mélange de ferrite et de carbures (cémentite) [27]. Une trop longue transformation isotherme bainitique peut conduire à la décomposition de l'austénite en ferrite et carbures. L'enrichissement maximal en carbone lors de ce recuit intercritique n'empêche pas la transformation martensitique lors de la trempe à température ambiante [27].

- L'étape 5 qui termine le cycle thermique consiste en un lent refroidissement final à la température ambiante. Lors de cette étape, une partie de l'austénite peut se transformer en martensite. C'est souvent le cas des aciers TRIP contenant beaucoup d'aluminium. Un refroidissement trop rapide pourrait conduire à la formation exclusive de martensite.
- L'étape 6 est la transformation martensitique. L'austénite résiduelle se transforme en martensite lors de la déformation mécanique.

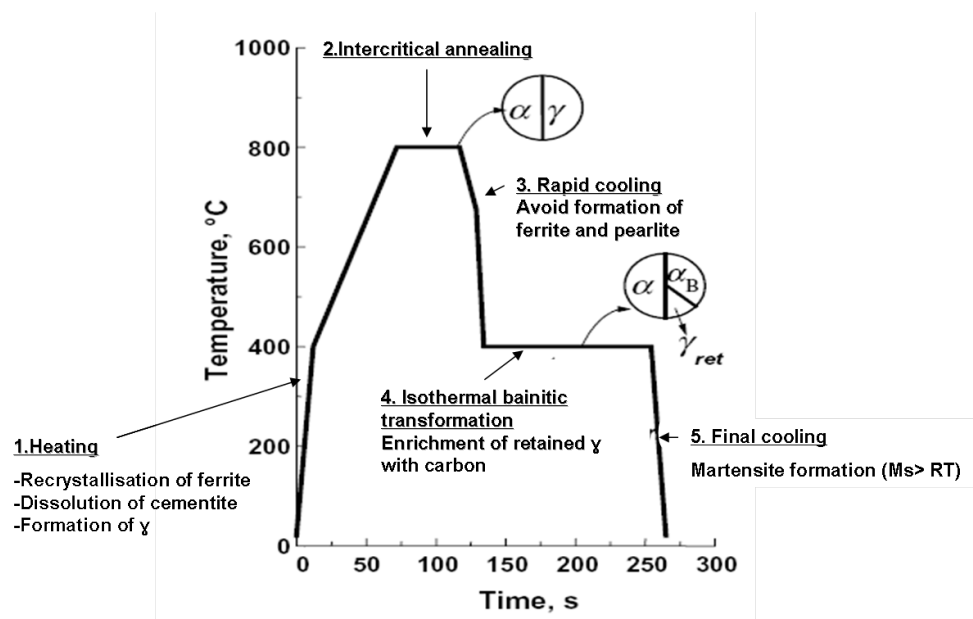


FIG. 1.4 – Schéma du procédé intercritique pour des tôles d'aciers TRIP laminées à froid : les principales caractéristiques des cinq premières étapes sont indiquées [11]

### Microstructures des aciers TRIP

Idéalement, les aciers TRIP devraient contenir uniquement trois phases : ferrite, bainite et austénite résiduelle. La martensite est à éviter car elle rend difficile le contrôle de la teneur en austénite résiduelle et diminue la ductilité. Mais souvent, ces microstructures très complexes consistent en une matrice ferritique et une dispersion de grains multiphasés de bainite, martensite et austénite résiduelle [12,21,23,27,30], avec une quantité normalement réduite de carbures (le

carbone étant théoriquement destiné à enrichir l'austénite) (figure 1.5). La taille des grains de ferrite se situe généralement entre 3,5 et 10  $\mu\text{m}$  [12, 13, 27, 30].

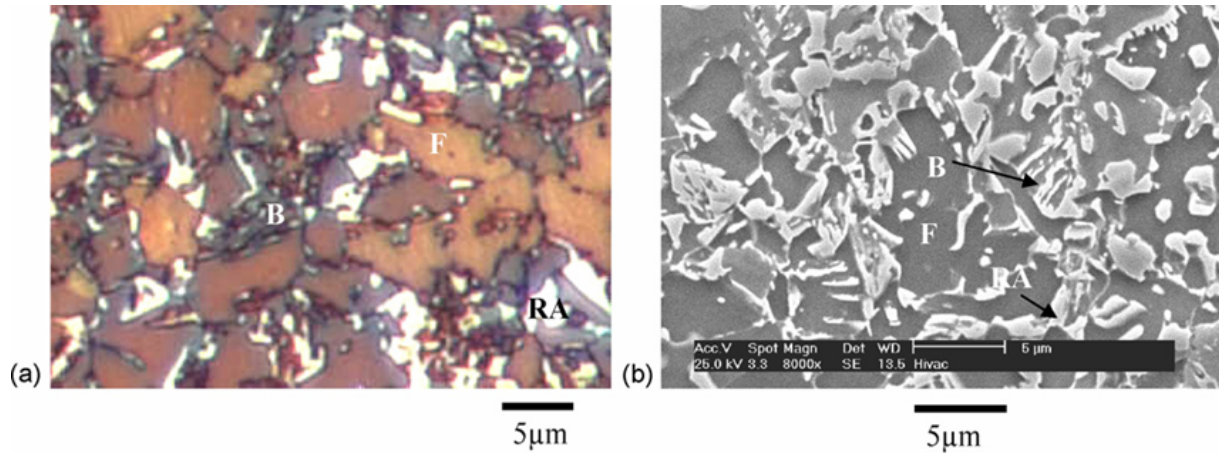


FIG. 1.5 – Microstructure d'un acier TRIP observé (a) après attaque colorante au microscope optique ; (b) après attaque Nital 2% au MEB [31]

Pour des petits grains d'austénite intercritique, la bainite qui se forme se présente sous forme de plaquettes qui traversent les grains d'austénite [27]. La morphologie de la bainite classique est caractérisée par des lattes de ferrite de haute densité de dislocations et des précipités de carbures [12].

Les grains d'austénite, qui doivent être bien répartis et de petite taille pour augmenter leur stabilité, sont souvent localisés entre les plages de bainite [12, 13, 19, 21, 23, 30]. La taille de ces grains se situe entre 1 et 2 micromètres et peut même être inférieure à 1  $\mu\text{m}$  [11, 27].

La microstructure de ces aciers, très fine, se présente donc comme une combinaison de différentes phases avec des propriétés parfois antagonistes ; cela va de la ferrite ductile à la martensite ultra dure.

### Propriétés des aciers TRIP

Les principaux avantages des aciers TRIP, utilisés largement dans l'industrie automobile sont :

1. une grande ductilité
2. un niveau de contraintes élevé conduisant à une grande dureté et une importante résistance mécanique

La ductilité est essentiellement due à la présence d'austénite résiduelle au sein du matériau (phase molle). L'augmentation de la quantité de cette phase devient donc un facteur très important [30], mais ceci peut aussi réduire la dureté à un moindre degré, l'austénite résiduelle jouant un rôle vital pour la formabilité de l'acier.

Ainsi ces divers éléments initialement présents leur confèrent un pouvoir d'absorption énergétique élevé garantissant d'excellents résultats aux crash tests.

Ces propriétés mécaniques remarquables peuvent être attribuées d'une part à un traitement thermomécanique spécifique sur mesure conduisant à l'effet TRIP, et d'autre part à la microstructure composite en résultant. Il s'agit d'une séduisante combinaison de phases avec des propriétés limite antagonistes (figure 1.6).

Phase	Re, MPa	Rm, MPa	A, %	hardness, HV
interstitial free ferrite	100-150	~280	~50	-
ferrite (mild steel)	~220	~300	~45	-
ferrite (0.7 % Ni, 0.6 % Cr)	~330	~550	~35	~180
ferrite (13 % Cr)	~300	~500	>18	-
pearlite	~900	~1000	~10	-
cementite	~3000	-	-	800-1150
Nb carbonitride	-	-	-	2500-3000
bainite (~0.1 % C)	400-800	500-1200	<25	~320
martensite (~0.1 % C)	~800	~1200	<5	~380
martensite (~0.4 % C)	~2400	-	-	~700
austenite (18 % Cr, 8 % Ni)	~300	~600	>40	~240

FIG. 1.6 – Caractéristiques mécaniques des phases constituant la microstructure des aciers [1]

La résistance mécanique élevée est surtout à attribuer à la bainite [30]. Il est difficile d'allier les deux propriétés que sont ductilité et dureté car on peut difficilement augmenter le degré de contrainte que peut supporter un matériau sans réduire sa résistance à une déformation localisée qui aboutit finalement à la rupture [27]. La ductilité décroît généralement linéairement avec l'amélioration de la résistance à la rupture [11, 30]. Ces deux propriétés sont liées au taux d'érouissage de l'acier et à l'échelle microscopique, ce taux résulte de la dynamique des dislocations à savoir du juste équilibre entre leur création et leur annihilation. Le meilleur compromis limite d'élasticité et élongation est obtenu avec une quantité suffisante d'austénite stable face à la transformation martensitique [27].

La soudabilité de ces aciers est limitée et moins bonne que celles des aciers DP et de résistance similaire, compte tenu de la composition chimique relativement chargée en silicium, manganèse et carbone.

Très extensibles, déformables, ils permettent de diminuer l'épaisseur des tôles utilisées sans perte des performances mécaniques (de 10 à 15 % voire 20 %).

### Rôle des éléments d'addition

Les aciers TRIP contiennent en général peu d'éléments d'addition : moins de 3,5% en masse [11]. Tous les éléments d'alliage ont pour but de stabiliser l'austénite résiduelle en l'enrichissant en carbone et en limitant la formation de cémentite. La composition chimique traditionnelle d'un acier TRIP comporte 0.1-0.4 C ; 1,5 Mn et 1,5 Si. Ces dernières années, la quantité de silicium a été réduite pour faciliter la galvanisation. Une solution peut consister à remplacer le silicium par l'aluminium [11, 32].

**Effet du carbone** Outre son effet gammagène, le carbone stabilise l'austénite en abaissant les températures de transition martensitique  $M_s$ ,  $M_f$  et  $M_d$ . Les teneurs moyennes en carbone (actuellement entre 0,20 et 0,25 %), semblent être un bon compromis. En effet, une quantité importante de carbone si elle augmente la dureté, réduit la soudabilité.

**Effet du silicium** La plupart des aciers TRIP contiennent plus de 1% de silicium [23] car il évite la formation de cémentite durant l'austénitisation. Étant très peu soluble dans la cémentite [11, 19, 27, 33], il surprime la formation de cette phase lors du recuit intercritique et le carbone peut ainsi diffuser et enrichir l'austénite. Le minimum de silicium requis pour supprimer correctement la formation de cémentite semble être de 0,8 % [34]. Cependant, le silicium diminue la ductilité et favorise la formation d'oxydes  $SiO_2$  qui rend difficile la galvanisation en diminuant le mouillage

par le zinc liquide [11, 21, 23, 27] ; il peut être remplacé par l'aluminium.

**Effet de l'aluminium** Le silicium est peu à peu remplacé par l'aluminium [29] pour améliorer les conditions de surface (moins d'oxydes) et offrir une meilleure ductilité. De plus, il permet d'étendre la région intercritique [21, 32]. Un important taux d'aluminium conduit comme le silicium à un fort taux de carbone dans l'austénite revenue car il est également insoluble dans la cémentite et inhibe sa précipitation, facilitant donc l'enrichissement en carbone de l'austénite résiduelle lors de la transformation bainitique [11, 27]. De plus, il accélère la formation de la bainite [11]. L'inconvénient de l'utilisation de l'aluminium est le taux moins important de solution durcissante et le fait qu'il augmente fortement la température Ms.

**Effet du manganèse** Une quantité d'environ 1,5 % de manganèse est le minimum requis pour garantir une dureté convenable. De plus, le manganèse est un élément gammagène qui stabilise l'austénite en abaissant la température à laquelle la cémentite commence à précipiter.

**Effet du phosphore** Le phosphore supprime la formation de la cémentite. Très bon élément durcissant de la solution solide, il optimise également les propriétés mécaniques (entre 0,05 et 1%).

**Effets des autres éléments d'addition** Outre les éléments précités (destinés avant tout à stabiliser l'austénite résiduelle), la composition des aciers TRIP comporte également d'autres éléments qui servent surtout à augmenter la résistance mécanique en affinant les grains d'une part et en précipitant des carbures dans la ferrite et l'austénite d'autre part. Les carbures précipités sont parfois très fins, inférieurs à 5 nm et augmentent ainsi la résistance du matériau [20, 35]. Le niobium, le titane et le vanadium, seuls ou combinés, permettent d'affiner la microstructure, diminuant la taille des grains de 10  $\mu\text{m}$  à 3,5  $\mu\text{m}$  et forment des carbures. Le cuivre et le niobium retardent la décomposition de l'austénite et améliorent les propriétés mécaniques [12]. Par ailleurs, le titane, le niobium, le vanadium et le molybdène accroissent la ductilité ainsi que la soudabilité [35, 36].

Cependant, tous ces éléments d'addition conduisent à des coûts de fabrication plus élevés.

### 1.1.5 Acier BAS

#### Introduction

Les aciers DP, CP et TRIP présentent plusieurs inconvénients communs : leur difficulté de mise en forme et leur faible soudabilité. Le lien connu qui existe entre la résistance mécanique et l'aptitude au formage conduit, en présence de niveaux de contraintes élevés à une réduction de la malléabilité. Cela complique ou rend impossible la préparation de la pièce.

Les aciers à haute résistance, formables à froid, présentent des durcissements localement élevés du fait de la présence d'éléments tels que le carbone, le manganèse ou le chrome. Pour les pièces trempées à la presse, on constate en revanche une perte de la dureté, car on observe un processus de revenu dans les zones d'apport de chaleur. De telles variations de dureté constituent un inconvénient majeur pour des pièces fortement sollicitées par des oscillations, car celles-ci peuvent rompre précocement suite à un effet d'entaille.

Une nouvelle famille d'aciers a été développée par BENTELER afin de répondre à cette problématique. Depuis ces dernières années, elle occupe une place de plus en plus importante dans différentes applications automobiles. Il s'agit d'aciers ayant subi un traitement de trempe à l'air suivi d'un revenu, initialement conçus pour des applications dans l'aéronautique [15]. Avec des optimisations d'alliage, ils sont devenus intéressants pour l'industrie automobile. Ils sont notamment utilisés pour la fabrication de berceaux moteurs (classe C de Mercedes) [15]. Faute de



posséder une dénomination normalisée, cette famille d'aciers sera désignée par le nom donné par le fabricant, et plus précisément, l'acier que nous avons étudié sera appelé BAS 100.

### **Procédé d'élaboration et microstructure**

Ces aciers subissent un réchauffement jusqu'à la température d'austénitisation (supérieure à 900 °C), suivi d'un refroidissement à l'air et d'un traitement de revenu à des températures supérieures à 600 °C. Ce traitement thermique génère une structure essentiellement bainitique avec des proportions élevées de carbures de chrome et molybdène [15].

### **Propriétés mécaniques**

Grâce au traitement de trempe à l'air suivi d'un revenu, les valeurs de limite d'élasticité peuvent dépasser 800 MPa alors que l'allongement est réduit autour de 11 %. Un autre point fort de l'acier BAS est son aptitude à être galvanisé.

Les aciers aptes au traitement de trempe à l'air suivi d'un revenu présentent des profils de caractéristiques adaptés à différents types d'application. L'exemple de l'acier BAS 100 prouve qu'ils sont parfaitement en mesure de remplacer les métaux légers tels que les alliages en aluminium.

#### **1.1.6 Aciers THLE et susceptibilité à la fragilisation par l'hydrogène**

Il est bien connu que les aciers sont d'autant plus sensibles à la FPH que leurs propriétés mécaniques sont élevées. En général, les aciers faiblement alliés dans des conditions de trempe ou de durcissement par précipitation sont plus susceptibles à la FPH qu'après revenu. Or, dans l'industrie automobile un acier est nécessairement soumis à un traitement de surface et actuellement, la galvanisation reste encore une des protections anticorrosion les plus utilisées.

L'étude de la distribution de l'hydrogène dans ces aciers aux propriétés mécaniques croissantes devient donc un enjeu de première importance.

Lorsqu'un acier contient de l'hydrogène, il peut être fragilisé et donc subir des dégradations irréversibles telles qu'une fissuration (voire une rupture) même pour des contraintes en service inférieures à la limite d'élasticité.

Le paragraphe qui suit, explique les risques d'hydrogénation lié au procédé de galvanisation à chaud.

## **1.2 La galvanisation à chaud et les risques d'hydrogénation**

### **1.2.1 Problèmes industriels liés à la fragilisation par l'hydrogène**

Les aciers, en raison de leurs caractéristiques mécaniques intéressantes et de leur durabilité, sont des matériaux d'utilisation courante dans tous les secteurs de l'industrie (automobile, pétrolier, énergétique, nucléaire, chimique, transport, construction etc...).

Toutefois, ils sont souvent sensibles à la FPH et les situations industrielles pouvant conduire à cette fragilisation sont nombreuses et diverses. Sont notamment distinguées deux situations différentes au cours desquelles l'hydrogène est susceptible d'entrer dans le matériau : l'élaboration et la mise en forme d'une part, l'utilisation en service d'autre part.

### **Hydrogène introduit lors de l'élaboration et de la mise en forme**

1. Lors de l'élaboration, de l'hydrogène provenant d'une atmosphère contenant des traces de vapeur d'eau peut être absorbé par le métal liquide [37]. L'hydrogène moléculaire va se dissoudre, une fois en solution se dissocier et après solidification être retenu dans le réseau cristallin comme un soluté mono-atomique. Le risque survient lorsque l'acier contenant

l'hydrogène à température élevée est refroidi rapidement à la température ambiante. L'hydrogène moléculaire qui reste, précipite depuis l'état gazeux et se retrouve brutalement en sursaturation. La pression du gaz dihydrogène étant souvent assez élevée, ceci peut conduire à de la fissuration interne et à d'autres défauts tels que flocons, soufflures, ségrégations, ou bien encore fragiliser le matériau lors de traitements thermomécaniques, ou lors d'une mise sous contraintes.

2. Lors des traitements de surface électrochimiques [7, 38–45] comme l'électrodéposition (zincage, cadmiage...), les risques de fragilisation par l'hydrogène deviennent un problème lorsqu'une portion du courant cathodique fourni pour former le dépôt sert à créer de l'hydrogène qui peut alors pénétrer et diffuser dans le métal. Les électrons fournis par le courant vont activer la réaction de réduction des cations  $H^+$  présents à l'interface du substrat et du revêtement. Dogan *et al.* [46] étudient par exemple le contrôle de l'absorption d'hydrogène par un acier à très haute limite d'élasticité lors de l'électrodéposition de cadmium et Miller *et al.* [40] l'absorption d'hydrogène lors de l'électrodéposition d'alliage de zinc-cobalt. Le contrôle de la composition du revêtement est un paramètre qui peut permettre de minimiser l'absorption d'hydrogène par l'acier. Par ailleurs, la présence d'un dépôt peut compliquer la désorption de l'hydrogène lors d'une étape d'étuvage ultérieure car il peut faire office de barrière voire de réservoir à hydrogène [41]. C'est le cas par exemple d'un dépôt de cadmium sur acier : la solubilité de l'hydrogène y est beaucoup plus élevée que dans le fer et la diffusivité y est très faible, ce qui rend le cadmium imperméable à l'hydrogène [2, 46]. De même, Casanova [38] suggère que l'hydrogène initialement absorbé et piégé dans le revêtement de zinc lors de l'électrodéposition peut ensuite diffuser dans le substrat métallique.

Il y a donc trois aspects à considérer pour ce problème :

- la polarisation cathodique nécessaire au dépôt peut conduire à la formation d'hydrogène atomique ;
  - le revêtement lui-même peut emmagasiner de l'hydrogène et jouer ultérieurement le rôle de source ;
  - il peut se comporter comme une barrière à l'effusion d'hydrogène.
3. Lors de l'opération de soudage, l'hydrogène peut être absorbé par le métal à partir de l'humidité ambiante et également à partir des flux de soudage et du métal déposé, ce qui entraîne un risque de fissuration à froid en plus des modifications de structures et des nouvelles contraintes locales induites par le chauffage [7, 47, 48].

#### 4. Le décapage acide

De nombreux traitements de surface sur acier nécessitent un décapage préalable, afin d'obtenir une surface propre, exempte d'oxydes et réactive. Cette opération est fréquemment réalisée en milieu acide, susceptible de générer de l'hydrogène. Cette étape qui nous intéresse particulièrement sera détaillée au paragraphe 1.2.3. Il existe une autre circonstance où un décapage acide est nécessaire : quelquefois, lorsque le dépôt de zinc présente des défauts, il faut alors le retirer et galvaniser à nouveau [49]. Cette opération, souvent réalisée grâce à un décapage dans de l'acide chlorhydrique ou de la soude, présente des risques importants d'hydrogénation surtout lorsque qu'il manque du zinc sur la pièce à traiter. La faible surtension d'hydrogène sur le fer comparé à celle du zinc risque d'accélérer l'absorption importante d'hydrogène par cette partie du fer non protégée [49]. Ces parties, comme les parties très dures, doivent subir un traitement de chauffage (étuvage) pour désorber l'hydrogène avant toute nouvelle opération de galvanisation.

### Hydrogène introduit en service

1. La protection cathodique des pipelines en acier est une source d'hydrogène contaminant l'acier : cela est d'autant plus dangereux en présence de sulfure d'hydrogène  $H_2S$  [4, 6, 9, 48, 50, 51]. Cette technique anti-corrosion peut être dangereuse pour les alliages ferritiques en

favorisant la formation de l'hydrogène à la surface du métal, son entrée puis la fragilisation et la dégradation de l'acier par rupture différée. De plus, la fissuration peut être accélérée par la présence de bactéries dans l'eau de mer [9].

2. Dans le cas d'une réaction de corrosion, la réaction de formation de  $H_2$  est souvent la réaction de réduction qui accompagne la réaction d'oxydation du métal puisque les phénomènes de corrosion ont très souvent lieu en présence d'eau. Ainsi, tout milieu pouvant par corrosion fournir un dégagement de dihydrogène (au cours d'une réaction chimique ou électrochimique entre le métal et un milieu comportant des cations  $H^+$ ) pourra provoquer une FPH.
3. Lors de l'entreposage ou de la transformation du métal, l'hydrogène peut pénétrer dans l'acier via des effluents acides ou même de l'eau.
4. Les bouteilles de stockage, les conduites, les équipements de transport sont souvent confrontés à l'action de l'hydrogène. L'hydrogène commercial est livré sous forme de gaz et sous haute pression. De telles bouteilles perdent leur fiabilité après un certain temps de service, en raison d'un processus de fatigue sous pression d'hydrogène.

Il ne faut pas perdre de vue que dans la majorité des cas, une grande partie de ces atomes d'hydrogène formés à la surface se combinent pour former du dihydrogène gazeux et seule une faible portion d'atomes de ce gaz entre dans le métal et s'insère dans le réseau métallique. Mais cette faible quantité peut se révéler suffisante pour fragiliser le matériau.

### 1.2.2 La galvanisation à chaud

Parmi les différents moyens de lutte contre la corrosion de l'acier, l'utilisation du zinc reste privilégiée en raison des nombreux avantages qu'il propose (forte résistance à l'agressivité du milieu extérieur et l'excellente protection contre la corrosion qu'il confère à l'acier lorsqu'il lui est associé). Parmi les procédés de traitements de surface utilisant le zinc, on trouve la galvanisation à chaud, la galvanisation électrolytique à base de zinc, la métallisation par projection, la shérardisation, les peintures riches en zinc...

#### Principe de la galvanisation à chaud

La galvanisation à chaud au trempé consiste à revêtir et à lier de l'acier avec du zinc en immergeant l'acier dans un bain de zinc en fusion. Lorsque l'acier plonge dans le bain de zinc en fusion, différents phénomènes se produisent plus ou moins conjointement :

- le mouillage de l'acier par le zinc ; la qualité du mouillage est liée à la composition superficielle de l'acier, sa propreté, sa rugosité et aux caractéristiques du bain (composition et température).
- une attaque du fer par le bain, avec dissolution
- des réactions de diffusion conduisant à la formation de composés intermétalliques Fe-Zn, dépendant du bain et des conditions opératoires (temps-température).

Les règles de formation de ces couches sont liées aux aspects thermodynamiques : le diagramme d'équilibre Fe-Zn donne les possibilités de combinaison des deux éléments pour former différentes phases. Les composés Fe-Zn sont d'une grande dureté par rapport à l'acier de base. Cela peut conférer au revêtement des propriétés particulières. Mais cette dureté s'accompagne aussi de fragilité et, lors du refroidissement du produit galvanisé ou ultérieurement lors de la mise en oeuvre, des contraintes internes voire des fissures peuvent apparaître dans les couches intermétalliques.

#### Les différentes étapes du procédé de galvanisation

Ce procédé comporte plusieurs étapes (représentées sur le schéma 1.7) destinées à préparer la surface avant le trempé lui même. Ces opérations ont pour but de mettre à nu la surface de

l'acier, de le protéger jusqu'à son contact avec le zinc et d'optimiser le mouillage acier/zinc.

- Le dégraissage alcalin se fait dans des bains contenant du carbonate de sodium ou de la soude caustique additionnée de détergents (polyphosphates ou silicates de sodium) et de tensioactifs à une température avoisinant les 70°C dans le but de supprimer les huiles et les graisses.
- Il est suivi d'un rinçage à l'eau pour éliminer toute trace de produit ainsi que les corps gras surnageants qui auraient pu être entraînés lors de la sortie des pièces du bain de dégraissage.
- Le décapage permet d'enlever tous les oxydes pouvant recouvrir la surface de l'acier. Il s'effectue à température ambiante en milieu acide en présence d'inhibiteurs de corrosion.
- Le fluxage consiste à déposer sur la surface un mélange de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium. Ce dépôt protège le métal d'une oxydation avant galvanisation et réactive la surface lors de l'immersion dans le bain de galvanisation à 450 °C.
- L'étuvage qui n'est pas systématique est une précaution pour désorber l'hydrogène

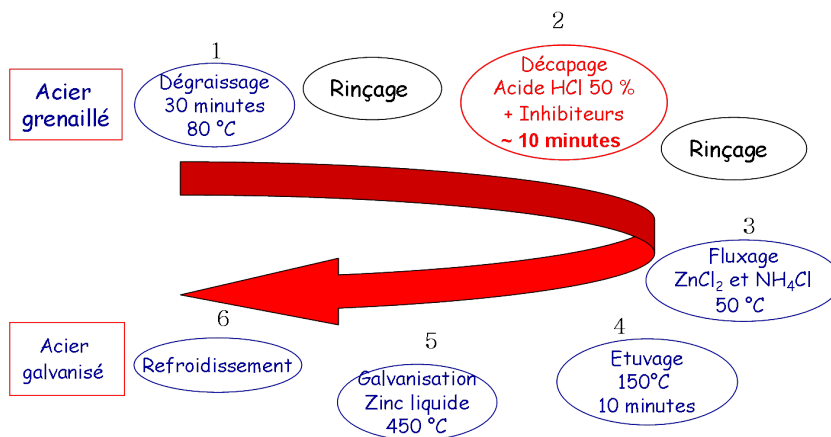


FIG. 1.7 – Les différentes étapes du procédé de galvanisation

### 1.2.3 Décapage acide et hydrogénation

Le décapage consiste à immerger l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique ou sulfurique pour enlever les produits de corrosion souvent constitués de couches superficielles d'oxydation appelée calamine, ou de rouille (mélange d'oxydes et d'hydroxydes). Ce traitement favorise l'adhésion ultérieure du zinc. L'acide chlorhydrique est préféré car il dissout plus rapidement la rouille et la calamine à température ambiante. La calamine des aciers ordinaires élaborés à chaud est constituée de trois couches présentées sur la figure 1.8.

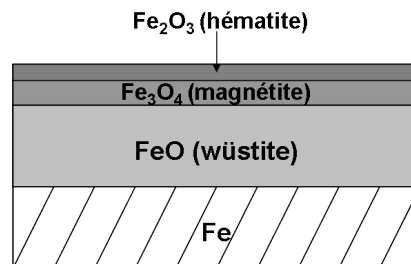
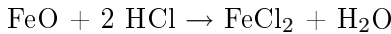
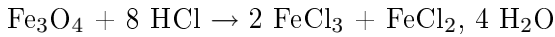
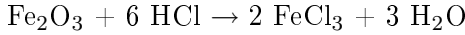
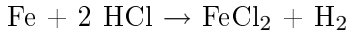


FIG. 1.8 – Structure schématique d'une couche de calamine recouvrant les aciers ordinaires

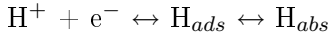
Lors du décapage acide, l'acide chlorhydrique réagit avec les oxydes de fer suivant les équations suivantes [45, 49, 52, 53] :



Les oxydes sont chimiquement dissous et la surface est nettoyée. Outre le procédé désiré d'attaque des oxydes, le substrat est également attaqué selon le bilan réactionnel :



Préalable à la formation d'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$ , la réaction d'adsorption puis d'absorption de H suivante se produit :



Ainsi, lors du procédé de galvanisation à chaud au trempé, l'étape critique au cours de laquelle l'hydrogène est susceptible de pénétrer dans le matériau est le décapage acide [44, 45, 54] qui dure plusieurs minutes. La durée est un paramètre important vis-à-vis de la FPH, puisque plus elle sera longue et plus les quantités d'hydrogène absorbé risquent d'être élevées. Jansen [49] préconise un décapage plus court dans une solution plus concentrée pour davantage d'efficacité et moins de risque d'absorption d'hydrogène.

La dissolution superficielle du métal combinée à la pression de l'hydrogène détache les couches d'oxydes peu solubles. Lorsque le métal n'est plus protégé par les oxydes, la dissolution du fer est accélérée. De l'hydrogène se forme alors à cause de la réaction cathodique accompagnant la réaction anodique de dissolution du métal. Un décapage inapproprié peut ainsi conduire à des fissuration dues à l'absorption d'hydrogène [43]. Si de l'hydrogène pénètre dans le matériau lors du décapage acide, au moment de la galvanisation à 450 °C, l'hydrogène piégé est activé et peut alors sous l'effet de contraintes internes conduire à de la microfissuration [44]. Cette hydrogénation non désirée provoque également la réduction de la formabilité à froid lorsque cette étape a lieu après la galvanisation [54].

Cependant, la température de galvanisation peut se révéler bénéfique : dans le cas des aciers à faibles caractéristiques mécaniques (de l'ordre de 600 MPa), elle permet une désorption de l'hydrogène et diminue ainsi les risques de FPH. D'après Kim *et al.* [2], le décapage en soi n'est pas vraiment un problème à moins que l'acier ne comporte de nombreuses microcavités dans lesquelles l'hydrogène peut se recombinaison en gaz car le métal n'est pas sous contrainte et qu'une grande partie de l'hydrogène absorbée diffuse hors du métal.

En revanche, ce problème d'absorption d'hydrogène peut devenir significatif lorsque cela s'applique à des aciers de limite d'élasticité dépassant les 950 MPa ou sur des aciers ayant des zones beaucoup plus dures due à des procédés de soudure [48, 54].

Industriellement, deux solutions éventuellement combinées permettent de limiter la présence d'hydrogène dans l'acier : un étuvage qui favorise l'effusion de l'hydrogène et l'addition d'inhibiteurs dans la solution de décapage pour limiter sa pénétration. Par contre, si l'une ou l'autre des solutions précitées sont inefficaces, une rétention d'hydrogène même très faible rendrait l'acier propice à la FPH [43].

#### 1.2.4 Nature et mode d'action des inhibiteurs de corrosion

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est une méthode très pratique et efficace en matière de protection anti-corrosion et leur utilisation est fréquente. Il s'agit de substances qui, ajoutées en très petite quantité dans le réactif corrosif, permettent de diminuer ou d'annuler son agressivité vis-à-vis du métal [55]. Dans le cas du décapage acide, ces substances doivent ralentir la cinétique de dissolution du métal tout en limitant la rugosité superficielle. Il s'agit généralement de produits organiques capables de s'adsorber à l'interface pour contrôler la réactivité électrochimique du substrat.

Dans le cas de la galvanisation, ces inhibiteurs présentent également l'avantage de ne pas poser de problème d'adhésion du zinc à la surface de l'acier. En effet, l'inhibiteur utilisé lors du dé-

capage acide est simplement éliminé au rinçage et n'est plus présent à la surface lors de l'étape d'immersion dans le bain de zinc liquide [56].

Outre la protection contre l'attaque anodique de la surface de l'acier et des joints de grains, leur présence en solution de décapage acide peut également ralentir l'absorption et la diffusion de l'hydrogène [19, 41, 53, 56–58], mais certains sont parfois suspectés de favoriser l'absorption d'hydrogène [53, 59].

### Nature des inhibiteurs

Il existe deux manières de classer les inhibiteurs :

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux)
- le mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes)

**Inhibiteurs organiques** Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels riches en électrons permettant leur fixation sur le métal sont présentés dans le tableau 1.1 [56].

Groupe riche en électrons	formule chimique
alcène	-C=C-
alcool	RC-OH
amine	C-NR <sub>2</sub>
aromatique polymérisé	Ph-X-Ph
hétéroaromatique	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> RX
acide carboxylique	R-COOH
nitrile	R-C≡N

TAB. 1.1 – Groupes fonctionnels usuels des inhibiteurs de corrosion organiques [56]

Dans le cadre de la protection contre la fragilisation par l'hydrogène, il s'agit souvent de composants azotés comportant une fonction nitrile (valeonitrile, benzonitrile, chlorobenzonitrile, naphthalonitrile [57, 60]) ; l'azote, avec ses liens non saturés augmente la densité d'électrons des groupes fonctionnels nitrile et facilite l'adsorption de la molécule organique à la surface du métal [57].

L'efficacité de ces molécules dépend fortement de leur capacité d'adsorption sur la surface du métal puisqu'elles doivent remplacer les molécules d'eau ou d'acide chlorhydrique sur l'interface métal/inhibiteur.

**Inhibiteurs minéraux** Des inhibiteurs minéraux peuvent également être utilisés. Leurs produits de dissociation en solution qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO<sub>4</sub><sup>n</sup> tels que les chromates, molybdates, phosphates, silicates... Les cations sont essentiellement Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> et ceux qui donnent des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde OH<sup>-</sup>. Le nombre de molécules en usage actuel va diminuer en raison des restrictions environnementales.

### Mode d'action

Les inhibiteurs de décapage acide sont des substance organiques ou inorganiques interfacialement actives. Ceci résulte d'interactions électrostatiques qui leur permettent de recouvrir la surface du fer avec une couche monomoléculaire et réduire ainsi l'attaque acide. L'intensité des interactions dépend non seulement de la polarité de la surface du métal, mais aussi de la composition chimique de l'inhibiteur et du milieu de décapage acide [56]. La polarité du fer est différente

de celle de la couche d'oxyde, ce qui conduit à un taux de couverture moins important de la couche d'oxyde par rapport à celle du fer [49,56].

Le principe de base des inhibiteurs organiques est le blocage physique de la surface, notamment sur les sites cathodiques, pour empêcher la réaction d'évolution de l'hydrogène. L'inhibition est obtenue grâce à la formation d'une barrière solide physique et/ou en modifiant la double couche électrochimique.

Les différents modes d'action d'un inhibiteur pour limiter la FPH sont les suivants [60] :

1. l'adsorption verticale de l'inhibiteur sur la surface bloque les sites actifs cathodiques, empêchant la décharge de l'hydrogène sur le métal et limitant ainsi sa réaction d'entrée dans le substrat métallique (mécanisme de physisorption).
2. le piégeage des ions hydrogène déchargés à la surface du métal par une couche de molécules organiques grâce à une réaction entre  $H^+$  et le composant organique (mécanisme de chimisorption).

L'utilisation combinée de plusieurs inhibiteurs est préconisée pour accroître leur efficacité [41].

### Inhibiteur catalyseur de fragilisation par l'hydrogène

Cependant, certains inhibiteurs de corrosion peuvent se révéler d'excellents inhibiteurs de la réaction anodique tout en étant inefficaces face à l'absorption d'hydrogène, qu'ils peuvent au contraire stimuler [53, 59]. Les composants organiques bloquent les sites actifs où l'hydrogène peut partiellement être réduit, mais il peuvent aussi empêcher la recombinaison de H atomique en molécule de dihydrogène, ce qui favorise son absorption dans le réseau du métal [59].

Un inhibiteur cathodique peut lui aussi se révéler dangereux vis-à-vis de l'absorption d'hydrogène ; en effet, si l'inhibition du processus cathodique n'est pas totale, la formation d'hydrogène se trouve concentrée sur de faibles zones, et l'absorption d'hydrogène peut être ainsi localement très élevée.

#### 1.2.5 Étuvage

L'étuvage est une opération supplémentaire qui peut être réalisée suite au décapage acide pour désorber l'hydrogène qui aurait pu s'insérer dans le réseau malgré la présence des inhibiteurs. Cette opération, effectuée pour détendre le matériau, est généralement spécifiée entre 190 °C et 200 °C pour les aciers ayant une résistance mécanique autour de 1000 MPa et plus. Ce traitement thermique, réalisé avant la galvanisation, permet de réduire la quantité d'hydrogène dans le matériau, de détendre les contraintes internes et d'anticiper sur tout phénomène de revenu pouvant survenir au cours du bain de galvanisation.

Le tableau 1.2 fournit les données relatives à certains étuvages pratiqués industriellement.

Type d'acier	température (°C)	temps (min)
$R_m$ de 1021 MPa à 1800 MPa	190 à 220 °C	12 à 22
Acier à haute teneur en carbone	200	120
AISI 1080	191	180
Acier AISI 4340 en 300 M revêtu de cadmium	190	>6000

TAB. 1.2 – Quelques exemples d'étuvage appliqué industriellement [46]

De nombreux auteurs [37,43,44,46,61] ont montré l'intérêt et l'efficacité de l'opération d'étuvage qui semble dans tous les cas limiter les fissurations, d'une part en effusant l'hydrogène, d'autre part en réduisant les contraintes internes du réseau, ceci sans trop affecter les propriétés mécaniques.

Un étuvage à 200 °C permet de réduire la quantité d'hydrogène diffusible et la quantité d'hydrogène associée avec les pièges de faible énergie [44, 61]. Suite à cette opération, on peut espérer

que l'hydrogène restant possède une énergie de liaison trop importante pour être fragilisant. De même, Atxaga *et al.* [37] montrent qu'un léger étuvage de 220 °C pendant 12 h sur des ressorts en inox 17-7 PH permet de passer de ruptures fragiles à des ruptures plutôt ductiles, améliorant ainsi la ductilité finale. Si l'on considère qu'après le zingage, l'hydrogène est localisé tout près de la surface d'entrée du métal, cette forte concentration peut être désorbée tout de suite après le dépôt de zinc. Ainsi, lorsque la température diminue, la migration de l'hydrogène va ralentir. C'est pour cette raison que le traitement à chaud doit survenir très rapidement [49].

Tous ces travaux s'accordent à dire que l'étuvage (jusqu'à 200°C) permet de diminuer en grande partie la quantité d'hydrogène diffusible [61] mais reste inefficace pour retirer l'hydrogène fortement piégé [46].

Toutefois, cette opération présente des inconvénients. Bien que le coefficient de diffusion de l'hydrogène croisse exponentiellement avec la température, le temps requis pour désorber tout l'hydrogène augmente avec le carré de l'épaisseur. Donc, pour des tôles épaisses, cela signifie parfois des centaines d'heures d'étuvage au bout desquelles il n'est pas garanti à 100 % que tout l'hydrogène soit désorbé.

Par ailleurs, cette opération est à effectuer avant la galvanisation. En effet, l'étuvage peut abîmer le revêtement en zinc, conduisant à une apparence peu esthétique et à une surface émoussée.

Jansen [49] récapitule les préconisations industrielles pour limiter l'entrée d'hydrogène lors de la galvanisation à chaud :

- addition d'inhibiteurs
- décapage court n'excédant pas cinq minutes
- étuvage en une étape à la température optimale de 220 °C

Mais il est à craindre que la durée d'un étuvage à une telle température n'affecte les propriétés mécaniques, surtout pour les aciers à hautes caractéristiques. Le paragraphe qui suit présente les interactions métal-hydrogène et résume les mécanismes couramment admis de FPH.

## 1.3 Le système Fer-Hydrogène

### 1.3.1 Particularités de l'atome d'hydrogène

Les particularités physiques et chimiques de l'hydrogène (présentées dans le tableau 1.3) justifient son statut de principal contaminant du métal.

Données physiques	
Masse molaire H <sub>2</sub> :	2,016 g.mol <sup>-1</sup>
r <sub>H</sub> = rayon atomique de l'hydrogène :	0,053 nm
1 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> =	5,38 x 10 <sup>19</sup> atomes
distances interatomiques :	
d <sub>M-H</sub> =	0,15 nm et d <sub>H-H</sub> = 0,074 nm
Volume molaire partiel : V <sub>H</sub> ≈	2 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
Mobilité : D <sub>H</sub> (Fe <sub>α</sub> ) =	9.10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> à 20 °C
Taille des sites interstitiels	
Fe <sub>α</sub> (cc) Sites tétraédriques : r <sub>i</sub> ≈	3,7 x 10 <sup>-2</sup> nm
Sites octaédriques : r <sub>i</sub> ≈	1,9 x 10 <sup>-2</sup> nm
Fe <sub>γ</sub> (cfc) Sites tétraédriques : r <sub>i</sub> ≈	2,9 x 10 <sup>-2</sup> nm
Sites octaédriques : r <sub>i</sub> ≈	5,2 x 10 <sup>-2</sup> nm

TAB. 1.3 – Quelques grandeurs caractéristiques relatives à l'hydrogène [62]

Cet élément chimique, le plus abondant de la planète devant le carbone, l'oxygène et l'azote, est disponible en quantité quasi infinie grâce à l'électrolyse de l'eau et peut également être généré



à partir des hydrocarbures fossiles. Il est le plus léger des éléments avec une structure atomique constituée d'un proton et d'un électron et se présente dans son état naturel sous la forme du gaz diatomique  $H_2$ .

La petite taille de l'atome H et l'existence d'une forte densité de sites interstitiels disponibles dans les réseaux métalliques expliquent en partie sa grande mobilité, en particulier dans les structures cubiques à corps centrés, même à température ambiante. Elle lui permet d'entrer facilement en solution d'insertion dans les métaux usuels. C'est le seul interstitiel pour lequel la diffusion est directement mesurable à température ambiante. Le coefficient de diffusion de H dans les métaux est élevé : dans le fer pur, il atteint à 20 °C la valeur de  $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . De plus, ses caractéristiques électroniques sont à l'origine d'interactions avec le métal : sa position interstitielle lui permet de transférer tout ou partie de sa charge électronique aux atomes voisins. Son volume molaire partiel, très élevé, traduit sa forte aptitude à distordre le réseau métallique en ségrégeant dans les champs de contraintes favorisant la dilatation des sites interstitiels.

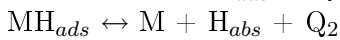
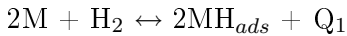
L'aptitude de l'hydrogène à être fragilisant est liée à son comportement en tant qu'élément interstitiel du réseau, interagissant avec le métal et ses défauts, pouvant ainsi se piéger ou former des hydrures.

### 1.3.2 Mécanismes d'entrée de l'hydrogène dans le métal

#### Pénétration à partir d'un environnement gazeux

La molécule diatomique de dihydrogène étant trop grosse pour pénétrer directement dans le métal, elle doit être dissociée en atomes simples.

L'interaction métal-hydrogène peut être représentée par les réactions :



$Q_1 + Q_2$  traduit selon son signe le caractère endo ou exothermique du processus global de dissociation puis dissolution de H dans le métal [62].

En faisant l'hypothèse d'une solution diluée et d'un taux de recouvrement faible, l'activité de l'hydrogène dissous s'exprime pour un domaine de température et de pression d'hydrogène donné selon la loi de Sieverts :

$$a_{H_{abs}} = K(P_{H_2})^{\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

où  $P_{H_2}$  est la pression d'hydrogène et K une grandeur fonction des constantes de vitesses, des réactions de dissociation et de transfert de l'interface gaz-solide.

D'autre part, la solubilité peut s'exprimer, pour une solution diluée sous la forme :

$$S = S_0(P_{H_2})^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (1.2)$$

où  $\Delta H_s$  est l'enthalpie de dissolution.

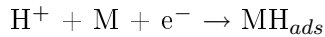
Cette relation montre la dépendance de la solubilité vis-à-vis de la pression d'hydrogène et de la température. L'adsorption d'impuretés sur la surface ainsi que la présence d'éventuels oxydes peuvent jouer un rôle déterminant sur la pénétration effective d'hydrogène dans le métal.

#### Pénétration à partir d'un environnement liquide [62]

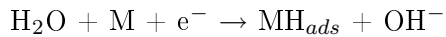
Le mode spontané le plus important et le plus fréquent d'entrée de l'hydrogène dans les aciers par la phase aqueuse a lieu lors la dissolution anodique dans les acides forts. Plus généralement, dans tout environnement contenant une source de cations  $H^+$ , la réaction cathodique d'un processus d'oxydo-réduction a de très fortes chances d'être une réaction conduisant au dégagement de  $H_2$  à la surface de la zone cathodique. La réaction cathodique de formation de l'hydrogène

dans un électrolyte idéal (sans impuretés) est considérée comme constituée essentiellement de deux étapes successives. La première étape, commune à tous les métaux est la suivante :

- La décharge des protons hydratés au travers de la double couche et l'adsorption chimique en solution acide (réaction de Volmer)



- ou l'électrolyse de l'eau en solution basique



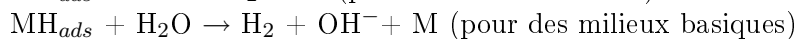
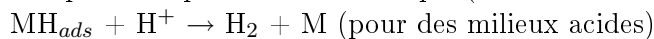
La deuxième étape dépend de la nature du métal et de la densité du courant cathodique.

La recombinaison des atomes adsorbés conduit au dégagement d'hydrogène gazeux :

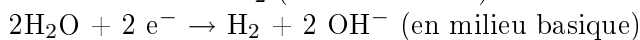
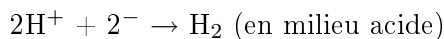
- soit par désorption chimique (réaction de Tafel) ou recombinaison catalytique pouvant aussi bien avoir lieu dans des solutions acides que basiques



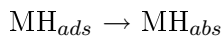
- soit par désorption électrochimique (réaction de Heyrovsky)



Le bilan de ces deux étapes est, suivant le pH du milieu :



Parallèlement à la seconde étape peut se produire la réaction de pénétration de H sous forme atomique.



Le risque de FPH est à attribuer à l'existence de cette réaction, même à des faibles vitesses.

Les mécanismes de décharge cathodique de l'hydrogène ainsi que l'absorption d'hydrogène qui leur est associée dépendent de nombreux paramètres :

- la nature de l'électrolyte
- la nature et l'état structural du métal (courant d'échange, hétérogénéités chimiques ou structurales sur la surface, film superficiel, impuretés, défauts, etc...)
- les conditions de polarisation (densité de courant et surtout surtension d'hydrogène)

Les vitesses relatives de chacune des étapes conditionnent l'absorption d'hydrogène. Elles dépendent de trois paramètres principaux : le taux de recouvrement en hydrogène adsorbé, l'énergie d'adsorption et la surtension d'hydrogène sur la surface. D'autres éléments peuvent influencer sur la vitesse d'entrée de l'hydrogène comme la composition chimique, l'histoire thermomécanique du métal, l'état de surface, la composition de l'électrolyte, la densité de courant cathodique, le potentiel de l'électrode, la température, la pression...

### 1.3.3 Les principaux mécanismes de fragilisation par l'hydrogène

De nombreux mécanismes ont été proposés pour décrire différents phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. Néanmoins, la variété des aciers, des environnements et des contraintes appliquées fait qu'il existerait autant de théories que de cas particuliers de FPH. Il n'existe pas de théorie universelle de la fragilisation par l'hydrogène expliquant chaque cas rencontré dans l'industrie. Toutefois, quatre grandes théories énoncées permettent de couvrir la majorité des cas industriels :

- la théorie de la pression interne
- la théorie de la réduction de l'énergie de surface
- la théorie de la réduction des forces cohésives du réseau (mécanismes de décohésion)
- la théorie des interactions hydrogène/déformation plastique

### **Théorie de la pression interne [63]**

Ce modèle prédit qu'une pression élevée due à la recombinaison de l'hydrogène moléculaire sous forme gazeuse dans les défauts microstructuraux du métal (pores, microcavités, joints de grains et interfaces) serait à l'origine de la fissuration. La fragilisation est provoquée par la pression exercée par le gaz hydrogène dans une fissure de Griffith et lorsque l'acier est saturé d'hydrogène à température élevée, l'hydrogène gazeux va précipiter dans les microcavités et une pression de gaz extrêmement élevée peut se développer. Ces contraintes créées par ces pressions internes élevées dans le matériau viennent s'ajouter aux contraintes appliquées ou résiduelles et diminuent la valeur de contrainte apparente de rupture.

L'hydrogène doit être présent à une solubilité dépassant celle de la solution solide pour fragiliser le matériau.

Même si ce modèle explique bien les cas de fissuration pour un matériau fortement chargé en hydrogène, il ne peut être accepté comme modèle universel puisqu'il ne peut pas expliquer le phénomène de rupture différée.

### **Théorie de l'énergie de surface**

La théorie de réduction de l'énergie de surface, proposée par Petch [64], suppose que l'adsorption d'hydrogène sur la surface interne de la pointe d'une microfissure diminue l'énergie libre de surface du métal et augmente la propagation des fissures. Cette théorie peut expliquer la propagation des fissures dans les aciers à très haute limite d'élasticité dans le cas de faibles teneurs ou pressions d'hydrogène. Selon le modèle de Griffith de la rupture fragile, dans le cas d'un matériau parfaitement élastique, la contrainte de rupture est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie de surface. Une diminution de l'énergie de surface conduit donc à une augmentation de la fragilité.

### **Théorie de la décohésion cristalline**

Ce modèle proposé, par Troiano [65], suggère que l'hydrogène, présent sous forme atomique dans le réseau, réduit la force cohésive entre les atomes de fer en tête de fissure. Les atomes d'hydrogène diffusent alors facilement et massivement vers les régions de contraintes triaxiales, favorisant ainsi la propagation de fissures. La fissuration se propage discontinûment, contrôlée par une concentration critique d'atomes d'hydrogène en tête de fissures. Ce modèle est à la base de la théorie d'Oriani, qui a montré que l'augmentation du nombre de microcavités, la diminution de la barrière énergétique au mouvement des dislocations (observable uniquement sur les aciers de très haute pureté), et la réduction du mouvement de glissement des dislocations vis sont des manifestations de la diminution des forces cohésives entre les atomes du métal [66].

L'hypothèse de base de ce mécanisme de décohésion est que la rupture fragile intervient quand les contraintes locales dépassent les contraintes de liaison interatomique et que la présence d'hydrogène soluble réduit ces forces de cohésion.

### **Théorie des interactions hydrogène/déformation plastique**

Les interactions hydrogène/dislocations constituent un phénomène complexe car d'une part l'hydrogène peut être transporté par les dislocations [67] et d'autre part, celles-ci peuvent constituer des pièges ralentissant sa diffusion. Les théories quant à l'effet de l'hydrogène sur les dislo-

cations sont parfois contradictoires [66,68]. De nombreux résultats de la littérature ont montré tant un effet durcissant de l'hydrogène qu'un effet adoucissant. Bastien et Azou [67] ont été les premiers à suggérer une interaction entre l'hydrogène et les dislocations. L'hydrogène, sous forme de proton écranté, peut être transporté par les dislocations et contribuer à la création de microfissures au niveau de l'empilement des dislocations, ce qui implique une vitesse de diffusion des atomes supérieure ou égale à la vitesse des dislocations. Beachem [69] propose un modèle selon lequel l'enrichissement en hydrogène en pointe de fissures conduit à l'amélioration de la mobilité des dislocations, ce qui implique un flux plastique fortement localisé à des niveaux de contrainte très faibles. Selon lui, les interactions dislocations/hydrogène doivent conduire à un adoucissement du réseau cristallin en facilitant les mécanismes de déformation plastique. De même, Lynch [70] suggère que l'adsorption de l'hydrogène sur la surface peut conduire à une diminution des contraintes nécessaires à la formation de dislocations et produire une localisation de la déformation plastique. Il y aurait fissuration assistée par l'environnement, dans la mesure où l'adsorption faciliterait la création et le mouvement des dislocations à partir des têtes de fissures, et faciliterait la coalescence des fissures et cavités placées en avant de celles-ci.

Au contraire, d'après Asano [68], l'hydrogène dissous peut interagir avec les dislocations dans le fer et l'acier pour apporter une résistance dynamique au mouvement des dislocations. D'après Oriani [66], l'effet adoucissant est lié à la formation des microcavités, qui explique la disparition d'importantes contraintes localisées sur les sites où croissent ces microcavités, ce qui conduit à l'augmentation de la vitesse moyenne des dislocations. En revanche, toujours d'après Oriani, une explication à l'action durcissante de l'hydrogène peut être liée, à l'interaction attractive entre les dislocations et l'hydrogène qui conduit à un transport de l'hydrogène le long des dislocations et donc à un ralentissement de leur mouvement, ce qui rejoint la théorie de Bastien et Azou. Toujours selon Oriani, l'effet adoucissant du nombre important de microcavités entre directement en compétition avec l'effet durcissant de l'hydrogène lui-même.

Il existe donc un effet compétitif du piégeage de H par les dislocations et l'amélioration de son transport par les dislocations induite par la contrainte. Cette compétitivité dépend fortement de la microstructure et de la résistance mécanique  $R_m$  à travers les mécanismes de déformation.

Comme aucune de ces théories n'est universellement valide, il semble raisonnable de suggérer que toutes sont impliquées séparément ou en combinaison. Elles font toutes intervenir une localisation d'hydrogène dans certains défauts du réseau cristallin ainsi qu'une concentration minimale en hydrogène, nécessaire pour diminuer la cohésion, introduire des contraintes internes ou modifier la vitesse de mouvement des dislocations.

En marge de la FPH proprement dite, d'autres phénomènes de dégradation peuvent survenir qui impliquent la formation d'une seconde phase par le soluté hydrogène. Ces phénomènes diffèrent donc des mécanismes précédents. Il s'agit essentiellement de deux types de phénomènes : la formation d'hydrure et l'attaque par l'hydrogène.

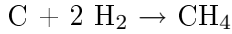
### **Théorie de la formation d'hydrures métalliques**

L'hydrogène peut également réagir : soit avec le métal pour former un hydrure, soit avec un autre élément dissous pour former une nouvelle phase. Dans certains systèmes métalliques, il a été montré que la fragilisation par l'hydrogène résultait de la formation d'hydrures métalliques ou de phases fragiles et de la rupture fragile de ces phases. La formation de ces phases est favorisée d'une part par la présence d'hydrogène et d'autre part par l'existence d'un champ de contraintes en pointes de fissures.

Les métaux sensibles à la FPH par formation d'hydrure sont le titane, le tantale, le zirconium, l'uranium, le thorium et leurs alliages [2]. La présence d'hydrures dans ces métaux provoquent une augmentation très significative des phénomènes de fissuration et conduit à de larges pertes de ductilité et de ténacité.

### Attaque par l'hydrogène [47]

Elle a lieu dans les domaines de températures compris entre 300 et 500 °C. Les solubilités de H et C dans le fer  $\alpha$  étant très faibles, ces atomes peuvent se combiner pour former du méthane selon la réaction :



Cette réaction détruit l'équilibre de la phase  $\alpha$  du fer avec le carbone. Le système devant rester à l'équilibre, une quantité importante de carbone non soluté (sous forme carbures) va se dissocier et se redissoudre dans la phase  $\text{Fe}_\alpha$ , restaurant l'équilibre altéré par la réaction. Le matériau apparaît alors à l'échelle macroscopique comme décarburé. Le taux de carbone nécessaire au rétablissement du rééquilibre va dépendre de différents facteurs : la température, car la dissociation des carbures est un procédé contrôlé par la loi d'Arrhénius, et l'énergie de liaison des carbures spécifiques.

Si l'approvisionnement en hydrogène est maintenu, une quantité importante de méthane est formée. Le méthane, molécule large et immobile dans le réseau, provoque des vides importants dans la microstructure. Les bulles de méthane formées le long des joints de grains grossissent et conduisent à des fissures et à des phénomènes de cloquage qui accroissent la fissuration typique observée dans l'industrie parapétrolière.

Les aciers exposés à ces attaques à haute température et haute pression peuvent rester non affectés pendant des mois avant de subir brutalement une perte de ductilité et de résistance mécanique. L'attaque par l'hydrogène est différente de la FPH car il s'agit d'un phénomène irréversible, qui survient à des températures très élevées. Le chrome et le molybdène améliorent la résistance à ce type d'attaque.

#### 1.3.4 Principaux paramètres influant sur la FPH

La susceptibilité à la FPH dépend de nombreux paramètres métallurgiques et environnementaux. Parmi les paramètres métallurgiques, il y a les propriétés mécaniques qui dépendent directement de la microstructure, qui est elle-même soumise à la composition chimique et aux traitements thermiques.

Les facteurs les plus importants sont :

- les phases présentes
- la distribution de taille des grains
- les traitements thermiques
- la propreté inclusionnaire

#### Microstructure

Les microstructures peuvent être classées par ordre croissant de résistance à la FPH comme suit :

martensite brute < bainite brute < ferrite/perlite < bainite revenue < martensite revenue < austénite.

La martensite non revenue est une phase connue pour être particulièrement sensible à la FPH et à la fissuration due à l'hydrogène [50, 71], notamment lorsqu'elle est riche en carbone. La structure martensitique brute fait apparaître un niveau de contraintes résiduelles très élevées, et de plus, il s'agit d'une structure qui contient de nombreux défauts structuraux. Ceci signifie d'une part que la quantité d'hydrogène absorbé peut être assez importante, d'autre part que la concentration critique (concept expliqué au paragraphe 1.4.6) peut être facilement dépassée localement.

Généralement, les traitements thermiques comme les revenus [72] diminuent la densité de dislocations et atténuent les effets de la FPH [73]. L'ordre de grandeur de cette diminution dépend de la température de ce revenu de relaxation [73]. Ce type de traitement permet également la redistribution de précipités uniformes et de particules de seconde phase.

L'affinement du grain va avoir tendance à augmenter la résistance à la FPH car les paramètres

de diffusion de l'hydrogène sont reliés à la microstructure du matériau [72, 74].

L'austénite est susceptible de piéger beaucoup d'hydrogène en raison d'une forte solubilité dans cette phase et pour cette raison, elle apparaît souvent comme une phase bénéfique à la résistance à la FPH [50, 72, 75, 76]. Pour un acier austéno-martensitique, la diffusion a surtout lieu dans la phase martensitique ou ferritique (phase  $\alpha$ ) alors que le rôle de l'austénite est d'accumuler l'hydrogène et de stopper sa progression [72, 76]. De même, dans les aciers duplex austéno-ferritiques, la phase austénitique prévient de la fissuration et la phase fragile s'avère être la ferrite [77].

Gu *et al.* [78] montrent que l'addition de la phase austénitique dans des aciers DP bainito-martensitiques est favorable à la résistance à la FPH, car l'austénite résiduelle a une excellente ductilité et peut ainsi inhiber la propagation des fissures. Cette phase agit comme un piège qui peut réduire la ségrégation locale d'hydrogène et son accumulation en tête de fissures.

Les bandes de ségrégation de bainite ou de martensite dans les aciers au carbone ou faiblement alliés, représentent assez souvent des sites sensibles, le long desquels se propagent des fissures en présence d'hydrogène [79, 80]. Ces bandes de ségrégation représentent des zones dont la microstructure est plus sensible à l'hydrogène. Leur résistance mécanique est élevée comparée au reste de la matrice. Elles sont particulièrement riches en éléments d'addition [79]. Les bandes de martensite sont néfastes pour les applications dans l'industrie parapétrolière : elles provoquent et favorisent l'apparition d'une fissuration interne même en l'absence de contrainte [2, 79] (fragilisation appelée HIC [2, 79] qui sera évoquée au paragraphe 1.5.4). La présence de bandes de ségrégation, où des éléments d'addition ont migré en appauvrissant les autres zones, rendent la microstructure hétérogène et ne sont pas favorables à la résistance à la FPH [37].

D'après Cwiek [3], les zones soudées sont plus sensibles à la FPH : la susceptibilité à l'hydrogène de ces zones est due à leur plus forte dureté et aux contraintes résiduelles plus élevées que dans le métal massif [48]. Par ailleurs, une structure homogène avec des nombreux pièges correctement distribués conduit à une répartition uniforme de l'hydrogène et diminue donc les risques de migration en tête de fissure [78].

En résumé, plus la structure sera homogène et fine et les contraintes résiduelles minimisées, meilleure sera la résistance à la FPH.

En général, l'élimination et la réduction de la concentration des éléments ségrégés diminue, voire supprime les fissurations intergranulaires.

### Présence d'inclusions et de défauts en général

Les inclusions non métalliques jouent un rôle primordial dans le processus de fissuration en présence de l'hydrogène [9, 10, 81–83], et les paramètres à considérer sont surtout le type des inclusions, leur forme [50, 82, 84], leur taille, leur nombre et enfin leur distribution dans la matrice [79]. L'accumulation d'hydrogène à l'interface entre la matrice et les inclusions peut conduire à une fissuration interfaciale [10, 72].

Du point de vue de la FPH, ce sont les sulfures de manganèse qui sont considérés comme les plus dangereux [79, 83–86]. Ils sont, dans la plupart des cas, de forme elliptique et allongée et se trouvent essentiellement dans les zones de ségrégation qui sont, comme vu précédemment, les points faibles de la microstructure. Garet *et al.* [83] montrent que les sulfures de manganèse contenant du fer et des particules riches en silicium, de même que les nitrures de titane, sont des sites de piégeage préférentiels de l'hydrogène.

Non seulement les particules de MnS peuvent attirer l'hydrogène, mais elles peuvent aussi induire de la fissuration par corrosion sous contrainte au niveau de l'interface des inclusions avec la matrice [85].

Les autres défauts microstructuraux pouvant piéger de l'hydrogène sont les inclusions à base de silicium, plus rarement les nitrures de titane [83, 85] ou encore des inclusions enrichies en soufre [83].

Les analyses MEB de Ren *et al.* [85] ont montré sur les fractographies d'un acier industriel que les

sites d'initiation des fissures étaient des inclusions cubiques qui se sont révélées être des carbures de titane.

### Les catalyseurs d'hydrogénation (poisons)

Certains composés sont considérés comme promoteurs de l'entrée d'hydrogène dans les métaux ; ce sont des poisons de la réaction de recombinaison de l'hydrogène. Les plus connus et répandus sont :

- certains composés des éléments suivants : phosphore, arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), antimoine, soufre, selenium, tellure
- les anions cyanures  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$
- les composés suivants du carbone :  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CON}_2\text{H}_4$

Ces espèces augmentent la surtension de l'hydrogène et ralentissent la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire, favorisant ainsi la pénétration de l'hydrogène sous forme atomique.

Ces composants sont de différents types et leur efficacité à stimuler l'absorption d'hydrogène dépend surtout de leur quantité relative par rapport à la solution acide ou basique.

**Cas particuliers des sulfures** Les sulfures sont promoteurs d'hydrogénation car ils inhibent la réaction de recombinaison de H et augmentent la concentration d'hydrogène atomique en surface [51]. La présence des sulfures d'hydrogène va promouvoir l'absorption d'hydrogène dans l'acier [51], rendant ainsi l'environnement plus sévère et plus propice à la FPH. La présence de  $\text{H}_2\text{S}$  et de ses formes dissociées affecte les réactions de formation d'hydrogène moléculaire et favorise la pénétration d'hydrogène dans le réseau cristallin [4, 6, 9, 48].

**Cas particulier de l'arsenic**  $\text{As}_2\text{O}_3$  est très souvent utilisé comme promoteur d'hydrogénation dans les essais de perméation électrochimique pour obtenir des flux plus importants [68, 72, 78, 81, 82, 85, 87]. L'arsenic peut être utilisé sous la forme de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  [88] ou sous la forme de  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  [6]. C'est ce promoteur que nous avons pour notre part utilisé (chapitre 5).

**Autres catalyseurs de FPH** Le thiosulfate  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  dans 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [76] dépoliarise la réaction d'évolution de l'hydrogène et augmente le taux de perméation dans le métal. Ses effets sont à attribuer aux produits de décomposition comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HSO}_3^-$   $\text{SO}_3^-$  et des sulfures colloïdaux. Ainsi la présence de thiosulfate en solution neutre ou acide va porter préjudice aux propriétés mécaniques des matériaux. Un autre exemple est celui du fer armco et de l'acier inoxydable austénitique AISI 321 pour lesquels le composé à base d'arsenic ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$ ) est bien meilleur pour améliorer l'absorption de H que ceux à base de cyanure comme le cyanure de sodium  $\text{NaCN}$  ou un produit thiourée comme  $\text{NH}_2\text{CS}$ .

### Éléments d'addition, composition chimique

En général, les éléments d'addition et les impuretés vont agir sur l'acier en changeant le potentiel de corrosion, en empoisonnant la surface (notamment les joints de grains), en formant des précipités ou des inclusions (qui agissent comme des pièges) ou encore en formant un film protecteur à la surface [4].

**Carbone** Le carbone n'est pas un élément fragilisant. Au contraire, il favorise la cohésion cristalline. Cependant, il joue surtout un rôle au niveau du piégeage d'hydrogène (probablement en raison de la présence de carbures). L'interaction hydrogène/carbures dépend de la quantité de carbone, de la nature chimique des carbures, de leur taille, et de leur forme.

La densité de piégeage est d'autant plus faible qu'il y a peu de carbone [89]. Plus la teneur en carbone est élevée, meilleure est la solubilité sur les interfaces ferrite-cémentite.

**Manganèse** Il est connu qu'une concentration de 1 à 1,5 % de manganèse conduit à diminuer la résistance à la FPH. Ceci est surtout lié à l'aptitude du manganèse à la ségrégation [90,91].

**Chrome** Le chrome, particulièrement à faible concentration, favorise la susceptibilité à la FPH [90]. Son effet fragilisant serait lié à sa tendance à accroître les phénomènes de corrosion, de par l'établissement de piles locales aux niveaux des carbures de chrome. Une quantité importante de chrome semble faire augmenter la densité des pièges [89]. Il a tendance à augmenter la quantité d'hydrogène absorbé en raison du pourcentage important d'interfaces incohérentes entre les carbures et la matrice.

**Silicium** Le silicium a un effet bénéfique dans les aciers THLE [90] mais son rôle dans la diminution de la sensibilité à la FPH est encore mal défini. Il aurait tendance à diminuer la quantité d'hydrogène absorbé par les aciers en diminuant le coefficient de diffusion de l'hydrogène [91].

**Soufre** Les effets du soufre vis-à-vis de la résistance à la FPH sont considérés comme étant néfastes [90,91]. De par sa forte aptitude à la ségrégation dans les joints de grains et les interfaces précipités-matrice, le soufre facilite la pénétration de l'hydrogène dans les aciers et augmente leur susceptibilité à la fragilisation par l'hydrogène.

**Bore** Le bore permet d'éviter les ruptures intergranulaires. Il exclut la ségrégation des impuretés comme le phosphore aux joints de grain, les durcissant ainsi [73]. Il a également été montré que le bore était efficace pour diminuer l'absorption de l'hydrogène dans l'acier, améliorant ainsi la résistance à la FPH. En fait, la ségrégation du bore diminue la présence des lacunes comme les cavités au niveau des joints de grains, et diminue donc l'asymétrie d'énergie dans les joints de grains.

**Molybdène** Si sa teneur ne dépasse pas 0,9 %, il semblerait que son effet sur la résistance à la FPH soit plutôt bénéfique. La présence des carbures de molybdène mais aussi du molybdène ségrégué aux joints de grains, empêche la ségrégation des éléments dangereux comme le phosphore ou l'hydrogène [91]. De plus, ces carbures représenteraient des pièges bénéfiques pour l'hydrogène.

**Vanadium** Il est généralement admis que le vanadium n'aggrave pas la résistance des aciers à la FPH, en supposant qu'il soit présent sous forme de carbures.

La microstructure joue donc un rôle important, mais c'est surtout la présence de nombreuses inclusions dans les aciers faiblement alliés qui contribue fortement à leur susceptibilité à la FPH. C'est à leur niveau qu'une quantité importante d'hydrogène peut être piégée et que la fissuration peut être initiée. La présence d'inclusions et de particules non métalliques joue donc un rôle important dans la dégradation due à l'hydrogène [9].

## 1.4 Piégeage et désorption de l'hydrogène

### 1.4.1 Définition du piégeage

La diffusion de l'hydrogène dans les métaux est perturbée par la présence de défauts, ou plus généralement de toute hétérogénéité microstructurale ou autre dans le réseau cristallin.



Ces défauts, s'il sont une énergie d'interaction avec l'hydrogène plus élevée que celles des sites interstitiels du réseau, provoquent une localisation préférentielle de l'hydrogène et sont appelés "pièges" potentiels de l'hydrogène. Ces pièges sont précisément définis par Coudreuse [92] comme des défauts sur lesquels l'hydrogène est susceptible de se fixer, et au niveau desquels la force résiduelle cohésive va varier. Il peut s'agir de joints de grain, de dislocations, de carbures, de particules non métalliques, d'austénite résiduelle, de lattes de martensite, d'interstices lacunaires ... [82, 93]. Le piégeage ralentit le transport de l'hydrogène et augmente l'énergie d'activation nécessaire à la diffusion. La répartition de l'hydrogène dans les pièges va dépendre de l'énergie de liaison et de la concentration d'hydrogène dans les sites du réseau avoisinant le piège [94].

### 1.4.2 Étude physique du piégeage

Pressouyre [84, 95] a réalisé une classification des pièges qui, si elle reste essentiellement académique, a le mérite de clarifier les problèmes de piégeage. Les défauts constituant les pièges à hydrogène peuvent ainsi être classés en plusieurs catégories [95] :

1. les pièges attractifs qui sont des sites qui exercent des forces attractives d'origine électronique, mécanique ou thermique sur l'hydrogène. Leur action sur la modification de la probabilité de saut d'hydrogène est schématisée figure 1.9 c. La hauteur moyenne de saut est constante, mais la probabilité du saut BA est supérieure à celle de BC (figure 1.9 a).
2. les pièges physiques (discontinuités du réseau) sont des régions énergétiquement favorables à la rétention d'hydrogène. Leur action est schématisée (figure 1.9 d). La hauteur moyenne du saut peut être variable mais donne toujours une probabilité plus importante pour le saut BA que pour le saut BC (figure 1.9 b).
3. les pièges mixtes sont les endroits où peuvent se présenter simultanément des forces attractives et une discontinuité du réseau (figure 1.9 e).

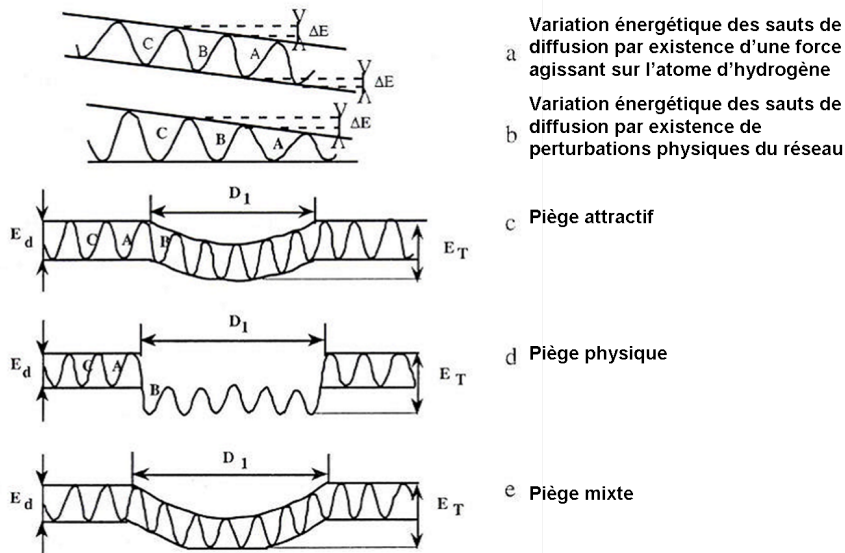


FIG. 1.9 – Schémas généraux permettant la distinction entre différents types de pièges d'après [84]

### 1.4.3 Caractère de réversibilité du piégeage

Deux principaux types de pièges peuvent être définis dépendant principalement de l'énergie de piégeage [96]. Les pièges réversibles sont ceux dont l'énergie d'activation est inférieure à 0,7

eV ( $67 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) [96] ou  $0,8 \text{ eV}$  ( $77 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) [95]. Ce type de pièges relâche l'hydrogène piégé dès que l'activité externe d'hydrogène diminue. Cette libération s'opérant facilement à température ambiante, ces pièges constituent une réserve interne d'hydrogène. Les pièges dont l'énergie d'activation est supérieure à  $0,7 - 0,8 \text{ eV}$  sont des pièges de forte énergie. Ils sont irréversibles et ne vont pas libérer leur hydrogène à la température ambiante. Le tableau 1.4 donne des exemples de pièges et leur énergie d'activation associée.

Type de pièges	exemple	énergie d'activation en $\text{kJ. mol}^{-1}$	caractère à l'ambiante	référence
pièges volumiques	austénite	40,4		[78]
	lattes de bainite	28,1		[78]
	lattes de martensite	27		[61]
	microcavités	27,6		[97]
	cavités	> 28,9	mixtes	[46, 84]
pièges bidimensionnels	joints de gains austénitiques	62,2		[46]
	joints de grains	de 29 à 58	mixtes	[61]
	joints de grains	20,5		[97]
	joints de grains	de 28,9 à 57,9		[84]
	joints de grains des lattes de martensite et de bainite	28,1		[78]
	carbures TiC	de 77,2 à 86,8	irréversible	[46]
	carbures cohérents et semi cohérents	de 34 à 97		[61]
	carbures non dissous	de 89,1 à 89,9	irréversibles	[46]
	carbures $\text{Fe}_3\text{C}$	de 67,54 à 77,2	mixte	[84]
	précipités réversibles de $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo})_2\text{C}$	11,5	réversible	[46]
	interfaces ferrite/cémentite	21,6		[97]
interfaces martensite	61,3		[46]	
pièges unidimensionnels	dislocations	29	réversibles	[61]
	dislocations	19,2		[97]
	dislocations	de 24,1 à 29,9		[84]
	dislocations	21,6		[98]
	joints triples	> 77,2	probablement irréversibles	[84]

TAB. 1.4 – Exemples de piège et énergie d'activation associée

#### 1.4.4 Les différents types de pièges réversibles

Les précipités de carbures et les inclusions telles que les sulfures de manganèse [83] sont considérés comme des pièges de faible énergie, à partir desquels peuvent se propager les fissures [99]. Tsay *et al.* [72] ont reporté que les dislocations et les précipités cohérents sont les sites de piégeage réversibles dominants pour l'hydrogène dans les aciers martensitiques à faible teneur en carbone. Une densité de dislocations moins importante favoriserait la résistance à la FPH [50]. Cependant, l'accumulation d'hydrogène aux interfaces matrice/inclusions conduit à une séparation interfaciale ayant pour conséquence une augmentation de la susceptibilité à la FPH. Contrairement aux pièges irréversibles, les pièges réversibles sont dans un équilibre dynamique avec l'hydrogène dissous dans le réseau et représentent une résistance permanente au transport de

celui-ci. Ces pièges, avec une faible énergie représentent un danger car ils constituent un important réservoir d'hydrogène mobile qui diffuse aux zones de faible potentiel chimique en H (cas des régions dilatées associées à des contraintes triaxiales importantes en tête de fissure [46, 61, 74]).

#### 1.4.5 Les différents types de pièges irréversibles

Les grains d'austénite sont des pièges potentiels pour l'hydrogène et peuvent jouer un rôle important dans la FPH [72, 74, 89]. La solubilité de H dans les structures  $\gamma$  cubiques à faces centrées (CFC) est connu pour être beaucoup plus élevée que dans la martensite et la ferrite dont la structure est cubique à corps centré (CCC). Par exemple, Roychowdhury [76], montre que dans les aciers duplex, l'austénite s'avère très utile pour éviter la FPH, car c'est un piège de plus forte énergie qui stoppe la propagation des fissures. En revanche, Luu [77] montre que la fissure initiée dans la ferrite va traverser les joints de grains et se propager ensuite dans l'austénite.

Parmi les pièges profonds, on trouve également les joints de grain austénitique, les carbures de métaux non dissous comme les particules de carbures de titane [46]. Les constituants de seconde phase sont des pièges plus profonds que les dislocations et bien répartis, ils peuvent réduire la quantité d'hydrogène dans les dislocations [50], et donc augmenter la résistance à la FPH.

Les pièges à forte énergie ont un important taux d'occupation par les atomes d'hydrogène, du fait du fort taux de capture et du faible taux de relâchement de H [94]. Mais ils sont souvent rapidement saturés pour de faibles concentrations d'hydrogène et une fois remplis, n'interagissent plus avec l'hydrogène dissous [50, 61]. Une distribution homogène de forts pièges réversibles et irréversibles, à condition qu'ils ne constituent pas un chemin connecté à la fissuration et qu'ils ne soient pas interconnectés entre eux, empêche la rupture fragile du matériau et le protège donc de la FPH [50, 74, 100].

Pressouyre [100] a reporté que les pièges irréversibles aidaient à ralentir la rupture différée et le HIC (défini paragraphe 1.5.4). Plus il y a de pièges irréversibles et meilleure sera la résistance au HIC si la quantité d'hydrogène reste limitée [50].

Si le piège est une lacune, la présence de l'hydrogène va diminuer les contraintes du réseau. L'hydrogène agit comme un élément de substitution (plus que comme un interstitiel), et demeure immobile, ne posant donc pas de problème. En résumé, il semblerait que la présence des pièges irréversibles aient plutôt tendance à limiter la FPH.

#### 1.4.6 Concept de concentration critique

Pressouyre [84] a introduit la notion de concentration critique  $C_K$ . Il s'agit de la concentration minimale d'hydrogène nécessaire à l'initiation d'une fissure [84]. Si  $C_H > C_K$ , la fissure est initiée et se propage (figure 1.10). C'est donc la concentration minimale en hydrogène à partir de laquelle la force de cohésion  $\Sigma_c$  devient inférieure à la contrainte totale  $\Sigma_t$  (somme des contraintes résiduelles et des contraintes appliquées).

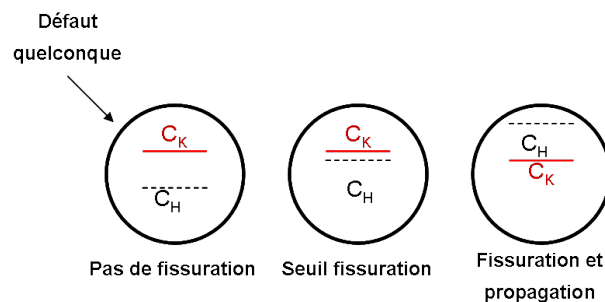


FIG. 1.10 – Généralisation du problème de FPH selon la position sur un défaut quelconque de la quantité en hydrogène piégé  $C_H$  et de la concentration critique  $C_K$  d'après [84]

Cette valeur dépend de plusieurs paramètres tels que la structure, la température, la taille du défaut, sa forme, le niveau de contrainte et la cohésion de l'interface.

Pour une contrainte donnée, un certain taux d'hydrogène est nécessaire à la propagation des fissures et cette rupture survient généralement au niveau des fortes contraintes triaxiales. Ainsi, la concentration critique devrait être une constante d'un matériau donné et indépendante des forces extérieures appliquées. Cette concentration critique est censée augmenter avec la température en raison de la diminution de la limite d'élasticité.

La connaissance de la concentration critique pourrait être très utile d'un point de vue pratique dans beaucoup de situations pour aider au choix du matériau dans les applications sous gaz. Malheureusement, c'est une notion essentiellement locale, difficile à relier aux conditions d'utilisation du matériau.

### 1.4.7 Dégazage

Le dépiégeage de l'hydrogène est réalisé en chauffant le matériau souvent jusqu'à fusion. La quantification de l'hydrogène dégazé se réalise soit par spectrométrie de masse, soit par des mesures volumétriques, ou par mesure de conductivité. Cette technique thermique est aussi utilisée pour différencier entre eux, les différents niveaux d'énergie des pièges. En chauffant l'échantillon à des températures qui augmentent progressivement, on peut mesurer la quantité d'hydrogène sortant à chaque température et quantifier ainsi l'hydrogène piégé à différents niveaux d'énergie.

### 1.4.8 Conclusion

Pour améliorer la résistance à l'hydrogène, la tendance est généralement d'augmenter les pièges irréversibles et de diminuer les pièges réversibles. Les principaux paramètres contrôlant la diffusivité et le piégeage de l'hydrogène dans le réseau cristallin sont : la densité des dislocations et la forme sous laquelle les précipités sont distribués dans le matériau. La figure 1.11 schématise les différentes localisations de l'hydrogène.

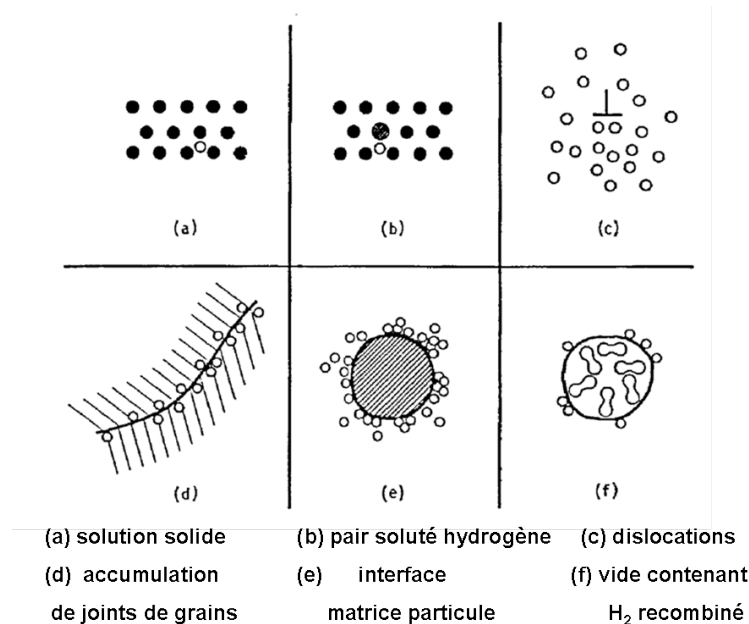


FIG. 1.11 – Vue schématique de sites de piégeage de l'hydrogène dans la microstructure du métal

## 1.5 Les conséquences et les différentes formes de la FPH

### 1.5.1 Perte de ductilité et de ténacité

La sévérité des dommages occasionnés sur le matériau dépend de la concentration d'hydrogène et peut prendre différentes formes [72]. Luu *et al* [77] ont observé sur des aciers inoxydables une perte de ductilité et de ténacité importante lorsque la polarisation se fait à des potentiels très cathodiques. Asano *et al.* [68] ont montré une perte de ductilité sur les aciers ferritiques et mis en évidence le durcissement du réseau dû à de l'hydrogène dissous dans le fer pour les aciers cubiques centrés. La conséquence néfaste sur les propriétés mécaniques la plus souvent observée est la perte de plasticité [3, 4, 6, 33, 41, 71, 72, 81, 101].

### 1.5.2 Effets sur la limite d'élasticité et la résistance mécanique

D'après Oriani [66] et Asano [68], l'introduction d'hydrogène dans le réseau provoque une augmentation de la limite d'élasticité dans les aciers. D'après Asano [68], deux effets antagonistes du chargement cathodique sur la déformation plastique de l'acier sont observés : d'une part, l'augmentation intrinsèque du flux de contrainte au sein du réseau cristallin dû à l'hydrogène dissous, d'autre part, une diminution de ces contraintes due aux dommages causés par les précipités. Par contre, on observe généralement peu d'effet sur le module d'Young et la résistance mécanique [8, 81].

### 1.5.3 HELP : Hydrogen Enhanced Localized Plasticity

Le mécanisme HELP peut s'expliquer par l'accélération de la coalescence des vides [102]. La présence de l'hydrogène diminue la barrière d'énergie pour activer le mouvement des dislocations, augmentant ainsi la quantité des déformations pouvant survenir dans une région localisée près de la surface de rupture. Ce processus de rupture ductile localisée est initié par la formation de microcavités. D'après Oriani [66], une grande densité de microcavités est produite grâce aux effets décohésifs de l'hydrogène sur le réseau. Ceci conduit à une instabilité plastique prématurée et à une rupture ductile survenant pour de plus petites déformations. Les microcavités augmentent ainsi localement la plasticité en diminuant le nombre d'entassement de dislocations et la contrainte interne.

### 1.5.4 HIC : Hydrogen Induced Cracking

Le HIC est un cas particulier de FPH qui survient sur les aciers à faible résistance mécanique, sous la forme de cloquage à la surface ou de fissuration interne orientée parallèlement à la surface de l'acier, et ce en l'absence de contraintes appliquées. La gravité du HIC dépend de deux types de paramètres :

- l'activité externe de l'hydrogène, qui dépend principalement de paramètres chimiques et électrochimiques comme la concentration en  $H_2S$  [48], le pH, la concentration de la solution et les réactions de surface électrochimiques.
- les paramètres métallurgiques comme l'homogénéité de la microstructure, la présence ou non d'inclusions et/ou de ségrégations [9, 10, 79].

Dans le cas du HIC, les seules contraintes induites par l'hydrogène ou la diminution de la cohésion cristalline suffisent à provoquer la FPH. L'étape clé dans le processus de HIC est la diffusion des atomes d'hydrogène au niveau des zones en tête de fissure [61]. L'initiation et la propagation du HIC sont souvent liées aux interfaces entre la ferrite et les inclusions comme les sulfures de manganèse allongés [83–85] ou la ferrite et les phases secondaires [10]. Le concept de concentration critique est bien adapté pour décrire ce type de phénomène [92]. Une structure en bandes favorise le HIC car elle fournit des chemins préférentiels à la propagation des fissures. Une

bonne résistance au HIC nécessite l'absence de bandes dures, de sulfures et d'impuretés au sein de la structure.

### 1.5.5 Cloquage

Lorsque le métal est soumis à un environnement fortement productif en hydrogène, il peut en absorber une quantité telle que la coalescence de nombreuses bulles de dihydrogène crée une pression très importante, conduisant à la formation de boursouffures en surface [103], dites cloques. Ce phénomène de cloquage, affecte plus particulièrement les aciers à faible résistance mécanique. La formation de cloques dans l'acier suppose l'absorption et la diffusion d'hydrogène atomique produit à la surface du métal, et une accumulation importante d'hydrogène qui se recombine en hydrogène moléculaire sur les sites internes du métal [88]. Les principaux sites de nucléation de ce type de cloques sont les inclusions et les particules de phases secondaires [85]. Si les défauts ne sont pas à proximité de zones très concentrées en hydrogène, des cloques se forment pour relaxer toute la pression due à  $H_2$ . Le cloquage constitue un dommage inattendu qui peut masquer les effets intrinsèques de l'hydrogène dissous [68]. La tendance au cloquage augmente avec la quantité d'hydrogène absorbé [88], et lorsque la rugosité de la surface diminue [88]. L'utilisation de poison adéquat associée à un chargement de longue durée, favorise la formation en surface de cloques et la possibilité de fissures sur les deux faces. Ce phénomène se rencontre surtout dans l'industrie parapétrolière en présence de  $H_2S$ . La figure 1.12 schématise le processus de formation d'une cloque à partir du piégeage d'hydrogène moléculaire [85] sur un défaut de la structure.

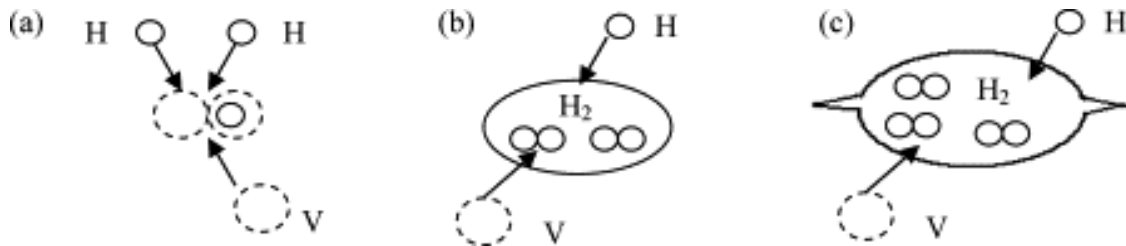


FIG. 1.12 – Illustration schématique de (a) l'initiation, (b) la croissance et (c) la fissuration d'une cloque [85]

### 1.5.6 SCC : Stress Corrosion Cracking ou CSC : Corrosion sous contraintes

La définition de la SCC (Stress Corrosion Cracking) par Thompson et Bernstein [90] est que l'action combinée d'un environnement corrosif et d'une contrainte de traction (résiduelle ou appliquée) provoque la fissuration du matériau, qui présente une apparence macroscopiquement fragile [4].

La fissuration peut être initiée soit à cause de la réaction anodique soit de la réaction cathodique. La susceptibilité à la SCC est d'autant plus importante que la concentration subsurfacique d'hydrogène est élevée. La figure 1.13 présente une vue générale du processus de fissuration par SCC. Les facteurs déterminants dans l'initiation du processus sont environnementaux et le processus de rupture est à la fois mécanique et électrochimique [90]. L'effet principal est probablement dû à une intervention de l'hydrogène atomique absorbé, produit par les processus de corrosion, sur les discontinuités de la matrice métallique (inclusions ou les joints de grains, par exemple). Par interaction avec une contrainte de traction, l'initiation et le développement des fissures perpendiculairement à la contrainte externe a lieu, aboutissant à l'apparition de la FPH. Le phénomène est aggravé en présence de  $H_2S$  (puits de forage). On parle alors de SSC : Sulfide Stress Cracking, ou fissuration sous contrainte en présence de  $H_2S$ .

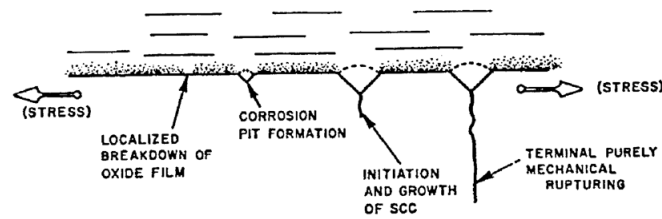


FIG. 1.13 – Séquence schématisée des événements (de gauche à droite) survenant lors de la SCC [90]

### 1.5.7 Fissuration et rupture différée

La présence d'hydrogène dans le métal peut également favoriser la propagation de défauts préexistants. Concrètement, il favorise la propagation des fissures internes dans les aciers par la formation, lors de la déformation plastique, de vides et de microfissures dans lesquels va précipiter le gaz dihydrogène [85].

L'hydrogène s'accumule dans l'acier près des sites où il existe des contraintes importantes, car ce sont les sites les plus propices à son piégeage. Ceci va augmenter la quantité de défauts et lorsque l'on atteint une concentration suffisante, la fissuration va se propager [90]. Il a été trouvée une relation entre le temps au bout duquel survient la fissuration et le flux d'hydrogène intégrant l'acier [40]. La rupture différée est observée lorsque de l'hydrogène en quantité suffisamment importante est présent dans l'acier. Elle se manifeste par une rupture fragile d'un matériau normalement ductile, pour des contraintes en général inférieures à la limite d'élasticité apparente du matériau, cela après un temps d'incubation plus ou moins long après application de la contrainte. L'hydrogène piégé au niveau des pièges de faible énergie va avoir une forte probabilité de dégazer de ces pièges à température ambiante. Ainsi, l'hydrogène mobile libéré peut diffuser vers les zones de faible potentiel chimique en H telles que les régions dilatées sous contrainte triaxiale en tête de fissure et exacerber la fragilisation. La probabilité pour que les atomes d'hydrogène se redistribuent en bout de fissure et résident le long d'un chemin de fissuration dépend fortement du type de piégeage, de la microstructure et des contraintes locales.

Tous les processus susceptibles d'introduire des quantités significatives d'hydrogène dans des matériaux relativement sensibles peuvent être à l'origine de phénomènes de rupture différée (traitement thermique sous pression partielle d'hydrogène, exposition de pièces sous pression d'hydrogène à température élevée, exposition d'aciers sensibles dans des bains acides lors de décapages ...).

### 1.5.8 Oeil de poisson

Ce terme désigne les petites tâches brillantes occasionnellement observées sur les surfaces de rupture. Lorsque des yeux de poisson apparaissent sur la surface de rupture, la ductilité est également réduite. Les examens fractographiques révèlent que les sites d'initiation des ruptures sont régulièrement des inclusions ou des pores associés aux yeux de poissons [2,81,91]. La ductilité peut être retrouvée et les yeux de poisson disparaître grâce à un étuvage ou à un revenu à température ambiante. Néanmoins, il s'agit d'un phénomène singulier, principalement observé sur des surfaces de rupture d'éprouvettes de traction [91].

## 1.6 Étude du transport et de la diffusion de H dans l'acier par la perméation électrochimique

### 1.6.1 Généralités sur la diffusion de l'hydrogène

Dans un réseau métallique parfait, l'hydrogène est localisé dans les sites interstitiels. Dans le cas du fer et de ses alliages, les sites privilégiés sont les sites tétraédriques pour une structure cubique à corps centré (ccc) (figure 1.14 (a)) et les sites octaédriques pour une structure cubique à face centrée (cfc) (figure 1.14 (b)).

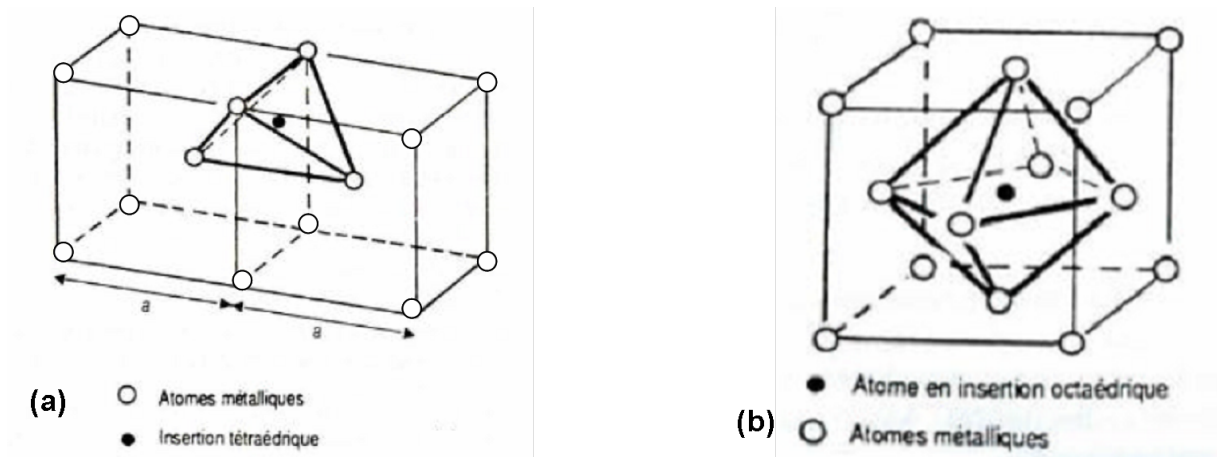


FIG. 1.14 – (a) site tétraédrique dans une structure CCC et (b) site octaédrique dans une structure CFC

En l'absence de pièges, la diffusion de l'hydrogène se fait par sauts au hasard entre les différentes positions interstitielles du réseau, avec un temps de résidence très court pour les atomes d'hydrogène diffusant [96]. Le transport de cet hydrogène diffusible est caractérisé par un coefficient de diffusion  $D$  élevé à température ambiante. La diffusion interstitielle n'est pas le seul mode de transport de H : il existe d'autres mécanismes comme le transport par les dislocations mobiles lors d'une déformation plastique locale ou par des "courts-circuits de diffusion" (lieux où la diffusion est plus rapide que dans le réseau, par exemple le long de certains joints de grains).

### 1.6.2 Principe de la perméation électrochimique

La technique de perméation électrochimique a été mise au point en 1962 par Devanathan et Stachursky [104] dans le but d'étudier la diffusion de l'hydrogène le palladium. La solubilité de l'hydrogène y est élevée et le coefficient de diffusion est de l'ordre de  $D_H = 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . L'utilisation de cette méthode s'est depuis très largement répandue pour déterminer les caractéristiques de diffusion en volume de l'hydrogène dans un matériau métallique. Son champ d'action s'est aussi étendu à l'étude de phénomènes secondaires précédant ou accompagnant cette diffusion, ou plus important encore, des phénomènes s'accompagnant d'une hydrogénation indésirable du matériau métallique. Elle fournit des informations quantitatives de première importance dans le cadre de l'étude de la FPH : le coefficient de diffusion  $D$ , le taux de perméation en régime permanent, la solubilité apparente subsurfacique  $C_0$  et le piégeage réversible et irréversible de l'hydrogène. Tous ces paramètres peuvent être obtenus grâce à l'exploitation des courbes de perméation.



### 1.6.3 Aspects pratiques : mise en oeuvre expérimentale

La perméation est généralement réalisée à travers une fine membrane du métal étudié. Lors d'un essai, l'hydrogène est généré par polarisation cathodique (ou au potentiel de corrosion) de la face d'entrée de la membrane métallique dans une solution aqueuse ; il va ensuite diffuser à travers le métal, puis être récupéré sur la face de sortie par oxydation anodique dans un autre milieu électrolytique.

Le détail des différentes étapes de la perméation électrochimique (figure 1.15) est donnée ci-dessous [51, 105] :

- Adsorption à la surface au cours d'une réduction électrochimique.
- Absorption des atomes par le solide sur la surface d'entrée et dissolution interstitielle des atomes .
- Diffusion à travers la membrane sous l'influence d'un gradient de concentration, éventuellement affecté par un phénomène de piégeage ;
- Passage de l'état absorbé à l'état adsorbé sur la surface de sortie.
- Désorption par oxydation à l'état de cation  $H^+$  et mise en solution.

Sur la surface de sortie, l'oxydation des atomes d'hydrogène est assurée par l'application d'un potentiel anodique. La solution de détection usuelle est une solution basique NaOH 0,1 N [50, 51, 72, 74, 75, 88, 93, 101, 106–108]. La détection de l'hydrogène sur la face de sortie nécessite une polarisation supérieure au potentiel d'équilibre  $E_H$  de l'hydrogène. Or, il ne faut pas noyer ce courant dans le courant anodique de dissolution du métal. Pour éviter cela, il faut abaisser le plus possible  $E_H$  et donc choisir un milieu de détection au pH élevé et le moins agressif possible d'où le choix de la soude [105]. La solution de chargement peut être une solution  $H_2SO_4$  0,1 N [42, 68, 77, 82, 92] ou NaOH [42, 75, 77, 107], notamment utilisé pour les aciers duplex. La cellule de perméation est constituée de deux compartiments avec une électrode de référence, une électrode auxiliaire (platine), un potentiostat côté détection et un générateur de courant côté chargement.

La face d'entrée est soumise à de nombreux phénomènes, comme l'attaque de la surface par l'électrolyte rendant difficile l'évaluation de la véritable concentration d'hydrogène dissous. Les problèmes de surface sont souvent ignorés, car la cinétique de ces phénomènes est plus rapide que celle des phénomènes en volume [109]. Les détails expérimentaux relatifs aux essais spécifiques à cette thèse seront détaillés dans le chapitre suivant.

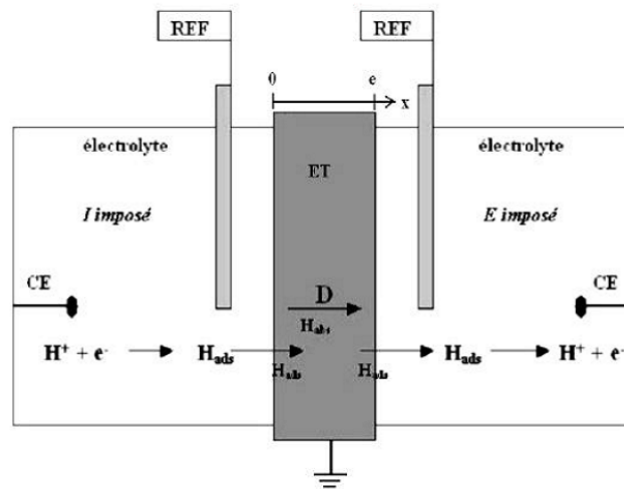


FIG. 1.15 – Schéma de principe de la perméation électrochimique

La polarisation de la sortie à un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre de l'hydrogène ne suffit pas à oxyder totalement tous les atomes d'hydrogène. Une partie de ces atomes se

recombinent et forment de l'hydrogène gazeux et ces atomes ne sont pas mesurés dans le courant de détection. Une couche passive se forme sur l'acier au contact de la soude et cette couche constitue une barrière à l'hydrogène. Le flux mesuré n'est donc plus représentatif de la quantité d'atomes d'hydrogène qui traverse l'acier [105, 110]. Pour éviter cela, une couche de palladium est déposée en sortie sur la face de détection et assure une oxydation totale de l'hydrogène en évitant la recombinaison en molécules de  $H_2$  [105, 110]. L'utilisation de cette couche, lors de la perméation d'aciers ferritiques, est indispensable pour une exploitation précise des résultats.

#### 1.6.4 Grandeurs caractéristiques d'un essai de perméation

Le flux de perméation  $P$  dépend de nombreux paramètres qui sont :

- la densité du courant de polarisation
- la solution de chargement
- l'état de l'acier (traitements thermomécaniques)

Il s'exprime à tout instant en fonction de la densité de courant mesuré  $i_d$  grâce à la formule :

$$P = \frac{i_d}{nF} \quad (1.3)$$

avec

- $n$  valence de  $H^+$  ( $n=1$ )
- $F$  la constante de Faraday

Le flux permanent d'hydrogène  $P_\infty$  s'exprime en fonction du courant anodique permanent mesuré  $i_\infty$  :

$$P_\infty = \frac{i_\infty}{nF} \quad (1.4)$$

Le taux de perméation (ou perméabilité) est quant à lui défini par la formule suivante :

$$P_\infty L = \frac{i_\infty L}{nF} \quad (1.5)$$

avec  $L$  l'épaisseur de la membrane.

Considérant la membrane d'acier comme un matériau simple, lorsque le régime permanent est atteint, le gradient de concentration est linéaire et la concentration subsurfacique d'hydrogène  $C_0$  peut être calculée grâce à la formule :

$$C_0 = \frac{J_\infty \cdot L}{FD} \quad (1.6)$$

avec

- $L$  épaisseur de l'échantillon
- $D$  coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion augmente avec la température en suivant la loi d'Arrhénius [62, 109] :

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}$$

où  $Q$  est l'énergie d'activation de la diffusion.

#### 1.6.5 Les différents modèles appliqués pour calculer le coefficient de diffusion $D$

Pour exploiter au mieux les courbes de perméation, il faut trouver le modèle approprié (conditions initiales et aux limites) pour calculer la diffusivité  $D$  et la concentration subsurfacique  $C_0$ . En considérant le métal comme un milieu continu, la diffusion de  $H$  dans le métal est régie par

les deux lois de Fick :

$$\vec{P}(x, y, z, t) = -D \vec{\nabla} C(x, y, z, t) \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \vec{\nabla} C) + q(x, y, z, t) \quad (1.8)$$

avec :

- $\vec{P}$  : flux d'hydrogène
- $C$  : concentration d'hydrogène
- $D$  : coefficient de diffusion
- $q$  : l'intensité d'une source éventuelle d'espèce diffusante ( $q > 0$ ) ou d'un piège ( $q < 0$ )

Pour simplifier les équations de Fick, les hypothèses suivantes peuvent être émises :

1. pas de source d'hydrogène et piégeage négligé donc  $q=0$
2. les dimensions de la membrane métallique étant grandes devant son épaisseur, la diffusion est considérée comme unidirectionnelle et perpendiculaire aux faces de la membrane.
3. l'échantillon étant homogène et les distances mises en jeu dans la diffusion étant grandes devant la taille moyenne des grains (isotropie de l'échantillon), la diffusivité est considérée comme constante.

Avec ces simplifications, les équation 1.7 et 1.8 deviennent :

$$P(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (1.9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.10)$$

Par ailleurs, la résolution des équations nécessite la connaissance de deux conditions aux limites et d'une condition initiale, à déterminer en fonction des conditions expérimentales. Dans le cas théorique le plus simple,

- il n'y a pas d'hydrogène dans l'échantillon avant l'expérience ce qui fournit la condition initiale :  $C(x, 0) = 0$  pour  $0 \leq x \leq L$
- la concentration en entrée s'établit instantanément à une certaine valeur et reste constante :  $C(0, t) = C_0$ . Une hypothèse communément admise pour mieux interpréter les résultats est que le processus de diffusion est l'étape la plus lente devant les phénomènes de surface [93].
- l'oxydation en sortie est suffisamment rapide pour qu'il n'y ait pas d'accumulation d'hydrogène soit :  $C(x=L, t) = 0$ .

Avec ces hypothèses, la résolution des équations 1.9 et 1.10 se fait soit par la méthode de séparation des variables soit par la transformation de Laplace [111].

D'après Chen [51], l'hypothèse de la concentration constante en entrée fonctionne mieux que le modèle à flux constant et permet de bien ajuster la courbe expérimentale à la courbe théorique. Ce modèle de la concentration constante, détaillé en annexe B, donne les formules suivantes pour l'expression du flux :

$$\frac{P(t)}{P_\infty} = \frac{i_t}{i_\infty} = \frac{2}{(\pi\tau)^{1/2}} \sum \exp\left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right] \quad (1.11)$$

avec  $i_t$  le courant de perméation à l'instant  $t$  et  $i_\infty$  le courant permanent

$$\tau = \frac{Dt}{L^2} \quad (1.12)$$

$\tau$  étant une constante de temps adimensionnée.

En pratique  $C_0$  évolue puisqu'il faut du temps pour que le potentiel de l'acier atteigne sa valeur permanente. Cette période est très courte devant le breakthrough time, temps nécessaire

à l'apparition du flux de sortie (début du transitoire croissant).

Plusieurs méthodes sont utilisées pour calculer le coefficient de diffusion dans le cadre de ce modèle de la concentration constante [51].

Il existe classiquement quatre temps caractéristiques du transitoire en sortie :

- temps du breakthrough
- time lag
- temps du point d'inflexion
- half rise time temps  $t_{\frac{1}{2}}$

Ces temps particuliers permettent chacun une évaluation de D [112], décrite ci-dessous.

### Technique du Breakthrough time [40, 51, 75, 83, 88, 112, 113]

$$D = \frac{L^2}{15,3t_b} \quad (1.13)$$

avec  $t_b$  obtenu en extrapolant la portion linéaire du courant de perméation d'hydrogène à  $i_t=0$ ,  $t_b$  étant le temps nécessaire au passage du premier atome d'hydrogène (début du transitoire croissant).

### Technique du time lag

C'est une méthode jadis très répandue utilisée par de nombreux auteurs [51, 74, 77, 83, 101, 109, 112, 113] et proposée par Daynes en 1920.

$$D = \frac{L^2}{6t_L} \quad (1.14)$$

avec  $t_L$  le point sur la courbe de perméation où  $i_t=0,63 i_\infty$

### Méthode des tangentes [88, 89]

$$D = \frac{L^2}{2\Pi^2 t_{tang}} \quad (1.15)$$

où  $t_{tang}$  correspond au point d'intersection entre la tangente au point d'inflexion de la courbe de perméation et l'axe des abscisses qui donne "le temps de sortie" =  $t_{tang}$

### Méthode obtenue grâce à la résolution par la transformation de Laplace [111]

Cette méthode [111] utilise le premier terme de la somme dans l'expression du flux qui s'écrit donc de manière simplifiée :

$$\frac{i_t}{i_\infty} \approx \frac{2}{\sqrt{\Pi}} \frac{L}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right) \quad (1.16)$$

valable pour les temps  $t \leq \frac{0,3D}{L^2}$

En réarrangeant l'équation 1.16, on obtient :

$$\ln(i_t \cdot t^{\frac{1}{2}}) = \text{constante} - \frac{L^2}{4Dt} \quad (1.17)$$

D est alors obtenu en calculant la pente de la droite  $\ln(i_t \cdot t^{\frac{1}{2}})$  en fonction de  $\frac{1}{t}$

La méthode que nous utiliserons dérive de cette même formule 1.16 et est détaillée en annexe B.

**Méthode obtenue grâce à la résolution par la méthode de Fourier [114] au 1<sup>er</sup> ordre**

L'équation du transitoire de perméation d'hydrogène est donnée par l'équation :

$$\frac{i_t}{i_\infty} = 1 - 2 \exp\left(-\frac{\Pi^2 D t}{L^2}\right) \quad (1.18)$$

valable pour  $t \geq \frac{0,2D}{L^2}$

Le coefficient de diffusion dérive de la pente de la droite  $\ln(1 - \frac{i_t}{i_\infty})$  en fonction du temps.

Toutes ces méthodes donnent des valeurs de D très proches [59], dès lors que le modèle à  $C_0$  constant s'applique.

**1.6.6 Diffusivité, solubilité et perméabilité : les difficultés d'interprétation****Interprétation de D**

Les valeurs de D déterminées sont souvent difficiles à interpréter et s'éloignent parfois des valeurs réelles pour plusieurs raisons, qui font que le modèle appliqué ne correspond pas tout à fait à la réalité. Les phénomènes de surface interviennent sur les processus de perméation à l'entrée et à la sortie du métal. Les propriétés de la surface se trouvent considérablement modifiées par la présence d'oxydes, leur nature dépendant de la composition chimique de l'acier, du traitement thermique subi et de l'environnement. Des auteurs se sont particulièrement intéressés à ces phénomènes [40, 93, 115]. Zakroczymski notamment, a constaté que lors du premier chargement, il y a souvent des problèmes de processus lents à la surface et/ou des problèmes de piégeage qui perturbent ce premier transitoire.

La courbe de désorption lorsque l'on cesse le chargement, reflète la désorption non seulement de l'hydrogène diffusible mais aussi celle de l'hydrogène piégé réversiblement dans le réseau cristallin. Ce piégeage diminue la valeur de D apparent et a une énergie supérieure à l'énergie de migration de H dans le réseau (barrière d'énergie à franchir entre les interstices). Ainsi le piégeage diminue le taux de transport de H à travers le réseau et augmente l'énergie d'activation nécessaire à la diffusion. Le coefficient de diffusion (affecté par le piégeage ou coefficient apparent) est alors bien plus faible que D réel (qui correspond à la diffusivité dans un réseau idéal sans pièges).

Ces effets indésirables se retrouvent particulièrement dans les aciers pour lesquels la diffusivité est relativement faible et la probabilité du piégeage élevée. Ces effets conduisent à une dispersion importante des valeurs obtenues pour la diffusivité et la solubilité de H [40, 93].

**Interprétation de  $C_0$** 

$C_0$  est indépendant de la quantité et de la nature des sites de piégeage qui incluent les pièges irréversibles (forts) et les pièges réversibles (faibles) dans l'échantillon [72].

Pour expliquer les dispersions entre les résultats expérimentaux et les modèles de diffusion, des modèles théoriques ont été proposés en tenant compte du piégeage. Par ailleurs, des modèles tenant compte d'une concentration variable en surface ont été développés [105, 116, 117]. Zakroczymski [93] a montré que les effets de surface et du dépiégeage ne sont pas observés sur une membrane préchargée lors d'un transitoire décroissant partiel et lors du transitoire croissant partiel, en raison d'une faible variation de la concentration en début de chaque transitoire. Ces débuts de transitoires permettent d'évaluer diffusivité et solubilité de H. Comme le transitoire décroissant est complètement sensible au dépiégeage d'hydrogène, il peut être utilisé pour caractériser le caractère réversible ou non de H piégé (quantité et nature).

Tous ces problèmes seront examinés lors de la présentation de nos résultats de perméation.

### 1.6.7 Avantages et inconvénients de la méthode de perméation

#### Avantages

Cette méthode, très utile, se révèle très pratique du fait de sa simplicité, de sa flexibilité, de sa grande sensibilité, de son faible coût et de sa sécurité (pas d'hydrogène gazeux) [50, 78, 93, 105].

#### Inconvénients

La perméation électrochimique nécessitant des solutions aqueuses, son utilisation est limitée à des températures voisines de la température ambiante. Il devient alors très difficile de l'utiliser pour des structures métalliques dont les coefficients de diffusion sont inférieurs à  $10^{-15} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  [105]. Par ailleurs, les essais montrent parfois une faible reproductibilité en raison de problèmes de surface évoqués au paragraphe précédent. Ceci rend parfois difficile l'interprétation des résultats. La qualité de l'essai de perméation dépend en outre, de nombreux paramètres comme la propreté de la surface, les composants structuraux, les défauts et l'état d'oxydation de la surface.

### 1.6.8 Ordre de grandeur du coefficient de diffusion

Dans l'austénite, la diffusivité de l'hydrogène est connue pour être faible et la solubilité élevée en comparaison de la ferrite et de la martensite [61, 62, 72, 75, 77, 88, 112].

À la température ambiante, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les différentes structures des aciers est :

- $D_{ferrite} = 1 \cdot 10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- $D_{austenite} = 1,8 \cdot 10 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- $D_{martensite} = 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [79]
- $D_{martensitetemperee} \approx 3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

# Chapitre 2

## Matériaux et méthodes expérimentales

### 2.1 Aciers étudiés

#### 2.1.1 Choix des aciers

Le travail de thèse a porté sur cinq aciers : un à haute limite d'élasticité le HE 450 M (produit par Arcelor-Mittal) à titre de témoin et quatre aciers Très Haute Limite d'Élasticité (THLE). Trois d'entre eux sont multiphasés : le DP 750 (Arcelor-Mittal), le CP 800 (Thyssen) et le TRIP 800 (Arcelor) et le quatrième est un acier faiblement allié en chrome, molybdène et vanadium. Ce dernier, le BAS 100 (Benteler) est encore actuellement en cours de développement et est donc amené à évoluer.

Le choix des aciers se justifie surtout d'un point de vue industriel, de par la volonté d'Electropoli de connaître et maîtriser l'éventuelle susceptibilité de ces nouveaux aciers vis-à-vis de la FPH. Ils sont actuellement galvanisés à chaud et peuvent donc potentiellement absorber de l'hydrogène au cours de ce procédé.

#### 2.1.2 Composition chimique des aciers

La composition chimique des aciers étudiés est donnée dans le tableau 2.1.

ACIER	C	Mn	Si	P	Cr	Mo	Cu
HE 450M	0,082	1,452	0,013	0,0107	NM	NM	NM
DP 750	0,141	1,916	0,207	0,016	NM	NM	NM
CP 800	0,12	1,891	0,663	0,015	0,287	0,009	0,025
TRIP 800	0,226	1,654	1,707	0,02	0,026	0,009	0,021
BAS 100	0,12	1,5	0,21	0,01	1,29	0,405	0,12
ACIER	Al	S	Ni	Ti	V	Cu	Sn
HE 450M	0,029	0,005	NM	NM	NM	NM	NM
DP750	0,024	0,001	NM	NM	NM	NM	NM
CP 800	0,047	0,003	0,03	0,109	0,006	0,025	0,004
TRIP 800	0,043	0,004	0,02	0,004	0,006	0,021	0,006
BAS 100	0,029	0,004	0,090	0,002	0,135	0,12	0,009

TAB. 2.1 – Composition chimique des aciers (teneur massique en %) déterminée par ICP (Inductively Coupled Plasma), NM = Non Mesuré

À la fin du procédé d'élaboration, l'acier HE 450 M subit un laminage à chaud qui permet d'accroître sa limite d'élasticité en augmentant les contraintes puisqu'il s'agit de l'acier le moins performant. Les autres aciers, notamment le DP 750, le CP 800 et le TRIP 800 subissent un

laminage à froid.

Le HE 450 M, avec le DP 750, est également l'acier le moins allié. Outre une teneur en manganèse dépassant les 1%, cet acier ne contient que très peu d'éléments d'addition.

En revanche, les aciers CP 800 et surtout TRIP 800 contiennent des quantités non négligeables de silicium. Pour le TRIP, cet élément est surtout destiné à stabiliser l'austénite résiduelle tout comme le manganèse qui lui est un élément gammagène. Le silicium, qui est pour sa part un élément alphagène, stabilise l'austénite indirectement en empêchant ou en ralentissant la formation des carbures et augmente ainsi la quantité de carbone dans l'austénite.

Le BAS 100 est quant à lui faiblement allié en chrome, molybdène et vanadium, éléments qui favorisent le bon déroulement du traitement de trempe à l'air suivi d'un revenu auquel il est soumis.

### 2.1.3 Réalisation des échantillons

Ces aciers sont étudiés sous forme de tôles laminées à partir desquelles sont prélevées les pastilles utilisées pour la perméation électrochimique ainsi que les éprouvettes de traction. Lorsque l'on parlera d'acier brut de livraison, il s'agira d'acier reçu tel quel sans traitement spécifique. La figure 2.1 montre comment les échantillons ont été découpés à partir des tôles.

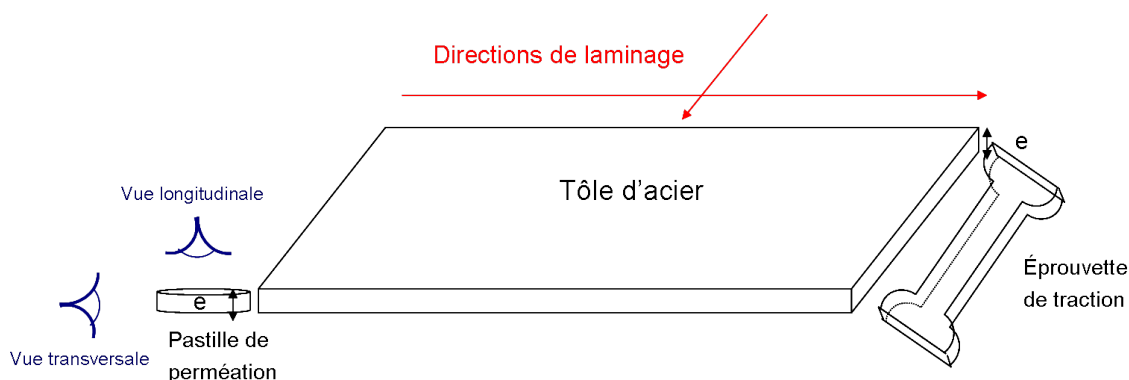


FIG. 2.1 – Schéma de prélevement des échantillons sur tôles

Les épaisseurs des tôles et donc les épaisseurs des pastilles et des éprouvettes de traction sont données pour chaque acier dans le tableau 2.2.

ACIER	épaisseur en mm
HE 450 M	2,50
DP 750	1,17
CP 800	1,21
TRIP 800	1,50
BAS 100	1,80

TAB. 2.2 – Épaisseurs des tôles d'acier

Pour les essais de perméation électrochimiques, certaines épaisseurs ont été réduites afin de diminuer la durée des essais.

### 2.1.4 Préparation de surface des échantillons

Les préparations de surface des échantillons, spécifiques à chaque type d'essais ont été les suivantes :



1. Pour la microscopie, des pastilles ont été enrobées à chaud dans une résine conductrice, polies mécaniquement sur papiers abrasifs sous eau (successivement sur papiers 180, 320, 800 puis 1200), puis polies à la pâte diamantée jusqu'à  $1\ \mu\text{m}$  et enfin attaquée chimiquement au Nital 4% (4% d'acide nitrique diluée dans de l'éthanol). Entre chaque opération, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol absolu afin de les débarrasser de tout résidu et séchés avec de l'air pur inerte et sec Jet-Pur (PRESI). Le dernier nettoyage se fait à l'aide d'un bain d'alcool à ultrasons.
2. Pour les fractographies, tous les faciès et surfaces observés ont été examinés après nettoyage à l'alcool dans une cuve à ultra-sons et séchage avec un gaz pur inerte et sec.
3. Pour les essais électrochimiques (courbes de polarisation et perméation), les échantillons ont la forme d'un disque de diamètre 2 cm et d'épaisseur variable entre 0,5 et 1,5 mm et la surface utile de chaque face du disque vaut  $1\ \text{cm}^2$ . Ces pastilles d'acier sont préalablement polies (sur les deux faces pour les pastilles de perméation) sur papiers abrasifs SiC de granulométrie décroissante 180, 320, 800 puis finalement 1200. Les conditions de surface de la face d'entrée ayant une forte incidence sur les courbes de perméation, la préparation de surface des échantillons a été réalisée avec beaucoup de précautions de façon à obtenir des surfaces bien parallèles et les plus reproductibles possibles d'un essai à l'autre.
4. Pour les essais mécaniques, les éprouvettes de traction utilisées (figure 2.2) sont des éprouvettes plates prélevées dans les tôles avec une longueur utile de 120 mm, une largeur de 20 mm et une épaisseur variable selon l'acier (voir le tableau 2.2). Pour leur chargement électrolytique avant traction, elles ont été polies sur les deux faces au papier 180 suivi du 320 afin d'avoir un état de surface propre et identique pour tous les essais.

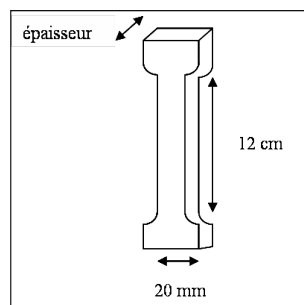


FIG. 2.2 – Éprouvette de traction

## 2.2 Techniques expérimentales utilisées

### 2.2.1 Techniques microscopiques/métallographie

#### Attaque métallographique

L'attaque acide est un procédé contrôlé de corrosion guidé par les différences de potentiel électrochimique entre les différentes hétérogénéités physiques ou chimiques de la surface. L'attaque induit une dissolution différenciée des phases présentes.

Le nital attaque généralement plus sévèrement la ferrite [21] que les autres phases et laisse austénite et cémentite intactes [21,23]. La bainite, qui contient de la ferrite est également dissoute mais présente une morphologie très caractéristique ce qui permet de la reconnaître aisément. Les lattes de bainite sont plus résistantes à l'attaque au nital que la ferrite [21]. Le nital n'est pas efficace lorsqu'une microstructure présente simultanément de l'austénite (cubique faces centrées) et de la martensite car il ne permet pas de les distinguer [23].

Ainsi, pour l'acier TRIP 800 dont la structure est particulièrement fine et complexe, une attaque

colorante adaptée de la méthode Le Pera [34] est préférée [10, 12, 19, 23, 27]. En effet, elle offre l'avantage de faire apparaître les différentes phases dans des couleurs distinctes. Cette technique de métallographie spécifique à l'acier TRIP, et dont le réactif d'attaque est un mélange de deux solutions, est détaillée en annexe A.

### Microscopie optique (MO)

Divers examens métallographiques ont été réalisés sur les aciers, d'une part bruts de livraison, d'autre part après avoir subi différents types d'hydrogénation.

- Les observations sur les pastilles d'acier prélevées sur les faces longitudinale et transversale des tôles ont permis de déterminer les microstructures complexes de ces aciers. L'attaque des aciers polis met en évidence les joints de grains, les défauts, les irrégularités de surface, la sous-structure, les précipités, les inclusions.... La microstructure et la présence de défauts (notamment les inclusions ou autres fissures préexistantes) sont deux paramètres fondamentaux et déterminants dans l'étude de la fragilisation des aciers par l'hydrogène. La présence de ces défauts microstructuraux peut être propice au piégeage d'hydrogène. Par ailleurs, il existe une différence de solubilité et de diffusivité de l'hydrogène en fonction de la phase de fer en présence. L'hydrogène est connu pour être plus soluble dans l'austénite que dans la ferrite [72, 75, 77, 88, 112] tandis que la diffusivité y est beaucoup plus faible : de l'ordre de  $10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , contre  $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour la ferrite à la température ambiante. La présence des inclusions métalliques peut être observée directement sur la surface polie non attaquée.
- Par ailleurs, des coupes transversales des pastilles passées en perméation ont permis d'évaluer les fissures ou les cloques semblables à celles qui peuvent être observées dans le cas du HIC (Hydrogen Induced Cracking) et ainsi d'observer les effets à coeur de l'hydrogène sur les aciers en l'absence de sollicitation mécanique. Cette technique sert d'une part à comparer l'état brut des aciers à l'état hydrogéné et d'autre part à observer les effets à coeur de l'hydrogène sur les aciers et le mode de propagation des fissures (si fissures il y a).

### Microscopie Electronique à Balayage et analyse (MEB)

- Grâce à un grossissement et à une profondeur de champ plus importants qu'en microscopie optique, le microscope électronique à balayage (MEB) a permis de distinguer les différentes phases présentes dans les aciers THLE dont les structures sont très fines.
- Les surfaces de rupture des cinq aciers (bruts de livraison puis hydrogénés) ont également été observées après les essais de traction simple au MEB à Centrale Paris, avec un MEB JEOL JSM-T220 A et à Saint-James (au siège d'Electropoli) avec un MEB LEO 1455 VP. Des analyse chimiques ont été ponctuellement réalisées près des fissures notamment pour les aciers TRIP et CP. Pour les deux MEB, la microanalyse à sonde électronique est le système INCA de Oxford Instrument. Les spectres ont été obtenus par spectrométrie à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Ces examens fractographiques ont permis l'identification de la nature des ruptures pour tous les aciers.
- Le MEB a également permis d'observer en coupe longitudinale et transversale des pastilles de perméation électrochimique hydrogénées pour constater les effets à coeur de l'hydrogène sur le matériau.

### Microtopographie

L'utilisation d'un microtopographe STIL Micromesure, basé sur la microscopie confocale, a permis de mieux visualiser la présence des cloques en surface des pastilles de perméation après

chargement sévère en hydrogène en présence d'oxyde arsénieux. Cette technique offre l'avantage de montrer le relief des cloques, et d'ainsi mieux appréhender leur volume et permettre de comprendre leur mode de formation.

### 2.2.2 Essais mécaniques : traction simple

Des essais de traction sur une machine Zwick/Roell de capacité 100 kN ont permis d'accéder aux caractéristiques mécaniques des aciers : allongement à la rupture  $A_r$ , résistance mécanique  $R_m$  et limite d'élasticité  $R_e$ . Ces valeurs serviront de référence pour évaluer le degré de fragilisation des aciers suite à un chargement cathodique en hydrogène. Les essais de traction ont été réalisés à une vitesse de  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Ils ont été triplés afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. De plus, les essais de dureté Vickers réalisés sur les pastilles avec un microduromètre M-400-H1 LECO sont venus compléter les essais de traction.

Suite à des chargements cathodiques en hydrogène (voir paragraphe suivant), les éprouvettes de traction ont été également soumises à des essais de traction pour évaluer leur degré de fragilisation, par comparaison aux essais sur échantillons bruts. Ces essais ont été effectués aux vitesses de déformation  $\frac{d\epsilon}{dt} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $\frac{d\epsilon}{dt} = 2,5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Deux vitesses de traction ont été choisies pour étudier l'influence de la vitesse de déformation sur les modifications de propriétés mécaniques et les interactions hydrogène/dislocations.

### 2.2.3 Chargement cathodique des éprouvettes de traction

Les éprouvettes ont été chargées cathodiquement en hydrogène dans un b cher de 5 litres contenant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N. Le schéma du montage de chargement en hydrogène des éprouvettes de traction est représenté sur la figure 2.3.

L'anode est constituée de deux grilles de titane platiné de surface utile  $180 \text{ cm}^2$  chacune, placées de part et d'autre de l'éprouvette. Un générateur de courant permet d'imposer un courant cathodique de 30 ou 60  $\text{mA.cm}^{-2}$ . La tête inférieure de l'éprouvette immergée dans la solution est protégée avec un ruban adhésif.

De plus, le potentiel de l'acier est relevé par rapport à une électrode de référence placée en solution entre l'électrode de travail et la contre électrode tout au long des 4 heures de chargement. Le suivi du potentiel permet de surveiller l'évolution surfacique de l'échantillon au cours du chargement cathodique.

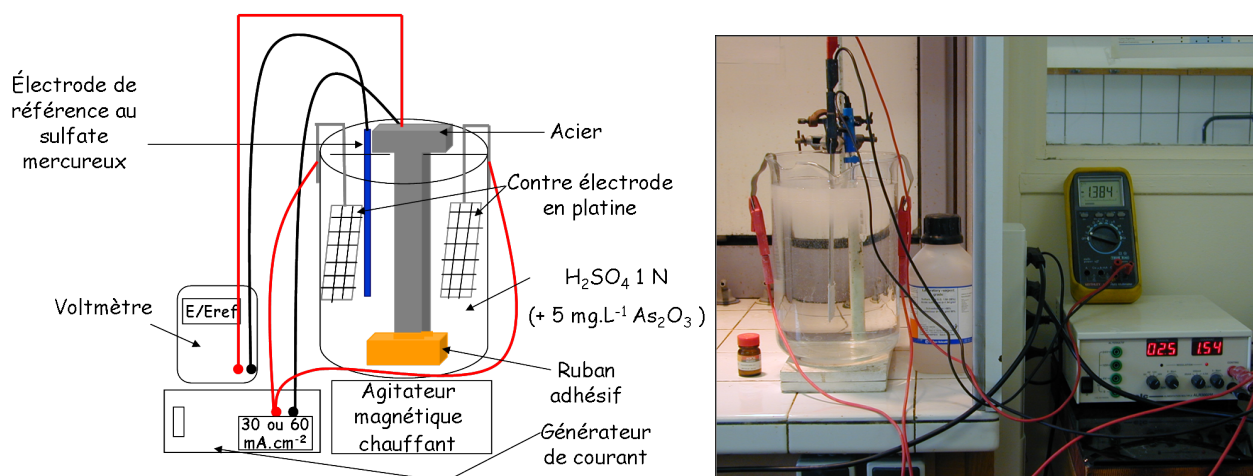


FIG. 2.3 – Schéma et photo du montage de chargement cathodique sur éprouvettes de traction

Pour tous les essais de traction, le temps entre la fin du chargement cathodique et le début de

l'essai de traction a été précisément relevé. La première série d'essai de traction a été effectuée immédiatement après le chargement en hydrogène.

Des chargements plus sévères ont ensuite été mis en place au moyen d'une solution d'acide sulfurique 1 N additionnée d'oxyde arsénieux ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) à une concentration de  $5 \text{ mg.l}^{-1}$  soit une concentration en  $\text{As}^{3+}$  de  $5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ .

## 2.2.4 Techniques d'analyse chimique

### Diffraction X

D'autres techniques plus précises et approfondies que la microscopie permettent de distinguer la martensite de l'austénite résiduelle. Il s'agit des mesures RX [23] qui permettent de distinguer la martensite (quadratique centré) de l'austénite ou encore de l'AFM (Atomic Force Microscopy) [21] qui permet d'identifier les phases grâce à leurs caractéristiques topographiques. Cela est possible car les différentes phases ne subissent pas le même degré d'attaque conduisant à des hauteurs différentes. Lors des analyses topographiques, la zone la plus basse correspond à de la ferrite, la zone intermédiaire à de la bainite et la zone la plus surélevée à de l'austénite résiduelle et martensite.

La diffraction X ou radiocristallographie nous a donc permis de quantifier l'austénite résiduelle dans tous les aciers et notamment dans l'acier TRIP. Les échantillons sont préparés comme les polis métallographiques (paragraphe 2.1.4). L'analyse qualitative pour déterminer la nature des phases présentes est réalisée grâce à la méthode des poudres, dont le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 2.4.

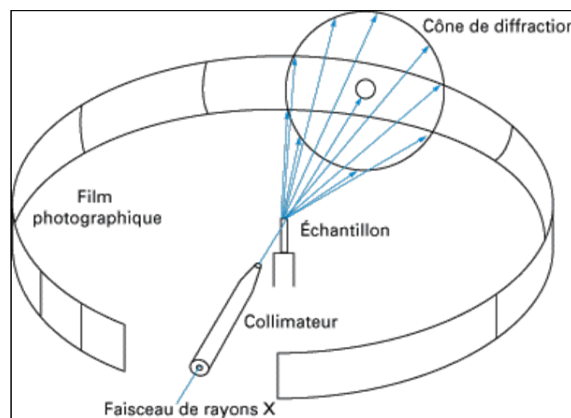


FIG. 2.4 – Principe de la méthode des poudres

L'échantillon massif est bombardé par un rayonnement monochromatique  $\text{Fe}_{K\alpha}$  dont la longueur d'onde est  $1,9373 \text{ \AA}$ . Les rayons diffractés sont enregistrés sur un film photographique. Le diagramme de Debye-Scherrer obtenu sur film permet d'identifier pour chaque acier les phases présentes (ferrite et austénite). Ensuite, les pics caractéristiques de l'austénite sont identifiés grâce à la valeur des angles relevés. Ceux-ci sont liés par la loi de Bragg (2.1) à une distance réticulaire caractéristique elle-même de la nature cristalline et donc de la phase.

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

avec

- $d$  = distance entre les plans cristallographiques
- $\theta$  = angle de Bragg (moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, c'est-à-dire la direction du détecteur)

- $n$  = ordre de diffraction
- $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X

Enfin, l'analyse quantitative est effectuée en remplaçant le film par un détecteur de rayonnement X. Ce détecteur tourne sur un cercle goniométrique à une vitesse double de celle de l'échantillon. Le protocole expérimental utilisé est montré sur la figure 2.5. L'avantage de cette technique est la mesure précise de l'intensité. Pour la mesure quantitative de la phase austénitique, le rayonnement  $CoK\alpha$  dont la longueur d'onde est  $1,7902 \text{ \AA}$  a été utilisé. Les diffractogrammes montrant l'intensité en fonction de la longueur d'onde ont été enregistrés pour tous les échantillons et la quantité d'austénite résiduelle a été calculée, dans la mesure du possible, pour tous les aciers (le seuil de détection de cette méthode étant de 2-3 %).

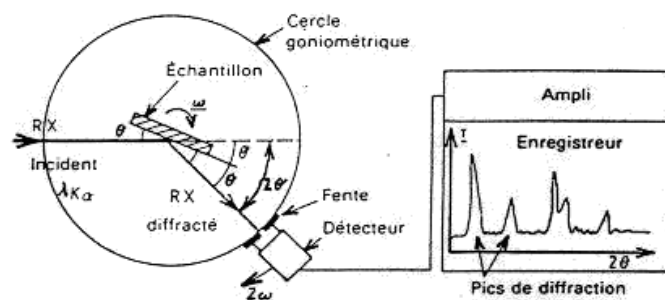


FIG. 2.5 – Schéma d'un diffractomètre à compteur

### Spectroscopie à décharge Luminescente (SDL)

La Spectroscopie à Décharge Luminescente a ponctuellement servi à valider les compositions chimiques des aciers (valeurs fournies par Electropoli). Il s'agit d'une méthode d'analyse élémentaire fondée sur la spectroscopie d'émission optique. Initialement utilisée pour l'analyse élémentaire, en volume, des matériaux métalliques (surtout les aciers), elle permet désormais d'obtenir les profils de répartition, en profondeur, d'un grand nombre d'éléments.

#### 2.2.5 Techniques électrochimiques

Dans tous les essais électrochimiques, l'électrode de référence est une électrode au sulfate de mercure saturée en  $K_2SO_4$ . Le potentiel à  $25^\circ C$  de cette électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène est :  $E = 0,6513 \text{ V/ENH}$ . Les contre-électrodes sont en platine. Toutes les valeurs de potentiel données ultérieurement sont relatives à cette électrode de référence. L'électrode au calomel saturé n'est pas utilisée de manière à éviter les interactions avec des ions chlorures susceptibles d'induire des phénomènes de piqûration ou de corrosion et donc de perturber les essais. La surface de l'électrode de travail est toujours de  $1 \text{ cm}^2$  (pour les essais de perméation comme pour les essais de polarisation potentiodynamiques). Tous les essais électrochimiques (voltampérométrie et chronoampérométrie) ont été réalisés au moyen d'un Voltalab PGZ 100 (Radiometer Analytical).

#### Courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation pour les cinq aciers a été réalisé à l'aide d'un montage potentiodynamique à 3 électrodes, afin de fournir des renseignements sur le comportement électrochimique des aciers en solution acide ainsi que sur les effets des inhibiteurs. Tous les tests sont réalisés à température ambiante soit environ  $25^\circ C$ .

Cette technique électrochimique consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon à une

rampe de potentiel. Le balayage en potentiel réalisé va du potentiel à l'abandon vers les potentiels plus cathodiques puis revient au potentiel de corrosion et se poursuit vers les potentiels anodiques.

Les conditions de réalisation des courbes de polarisation en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N sont les suivantes :

- dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N : balayage en potentiel de  $E_{\text{corrosion}}-600$  mV (domaine cathodique) à  $E_{\text{corrosion}} + 400$  mV (domaine anodique) puis balayage retour de  $E_{\text{corrosion}} + 400$  mV à  $E_{\text{corrosion}}-600$  mV à une vitesse de  $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- dans les solutions industrielles (soit HCl 18,5 % sans inhibiteurs soit HCl 18,5 % additionné de  $25 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$  de Surtec,  $1 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$  de Block ou  $25 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$  d'Addistrip) : balayage dans le domaine cathodique de  $E_{\text{corrosion}}$  à  $E_{\text{corrosion}}- 800$  mV puis balayage potentiel de  $E_{\text{corrosion}}-800$  mV à  $E_{\text{corrosion}} + 300$  mV dans le domaine anodique et enfin retour depuis  $E_{\text{corrosion}} + 300$  mV à  $E_{\text{corrosion}}- 800$  mV à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ .

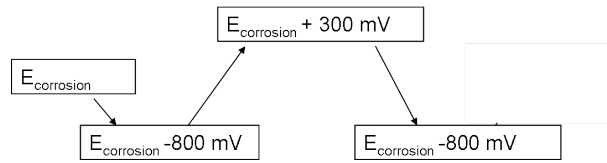
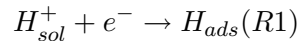


FIG. 2.6 – Schéma du protocole de tracé des courbes de polarisation en solutions industrielles

### Perméation électrochimique

Le principe de cette technique a été présenté au chapitre 1. Les différentes étapes sont rappelées sur la figure 2.7. La cellule de perméation du laboratoire est présentée sur la figure 2.8. La pastille d'acier est une électrode commune à deux cellules d'électrolyse : la face d'entrée (compartiment cathodique) est mise au contact d'une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N et la réduction du cation  $\text{H}^+$  est réalisée selon la réaction :



Un montage intensostatique qui permet d'imposer un courant de réduction (ou de charge)  $i_c$  à l'entrée.

La détection sur la face de sortie (compartiment anodique) se fait à l'aide d'un montage potentiostatique en solution basique ( $\text{NaOH}$  0,1N) en maintenant le potentiel en sortie à un potentiel adéquat pour réaliser l'oxydation inverse :



le potentiel choisi est de  $-200 \text{ mV}/\text{ENH}$ , valeur très supérieure au potentiel d'équilibre de la réaction R1, qui dans ce milieu fortement basique, est de l'ordre de  $-780 \text{ mV}/\text{ENH}$ . La mesure du courant de sortie ainsi que le maintien du potentiel sont assurés par le potentiostat Voltalab PGZ 100.

La face de sortie est au préalable palladiée afin que cette oxydation soit bien totale en empêchant la recombinaison des atomes d'hydrogène en molécules de dihydrogène  $\text{H}_2$  [108, 110]. Ce dépôt permet en même temps d'éviter la dissolution anodique ou la passivation de l'acier en sortie sans diminuer de manière significative la vitesse de perméation de l'hydrogène.

Le palladiage est réalisé dans une solution de  $\text{NH}_4 \text{ OH}$  dans laquelle est dissous  $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de chlorure de palladium  $\text{PdCl}_2$  sous un courant cathodique de  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant deux minutes [118].

Après polarisation de la face de détection, il faut attendre un certain temps la stabilisation du courant résiduel.

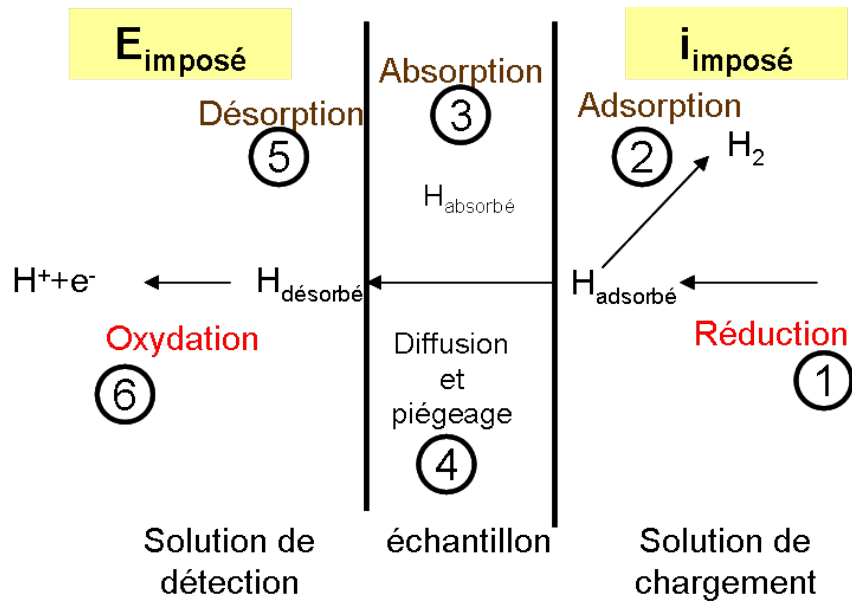


FIG. 2.7 – Schéma des différentes étapes du processus de perméation

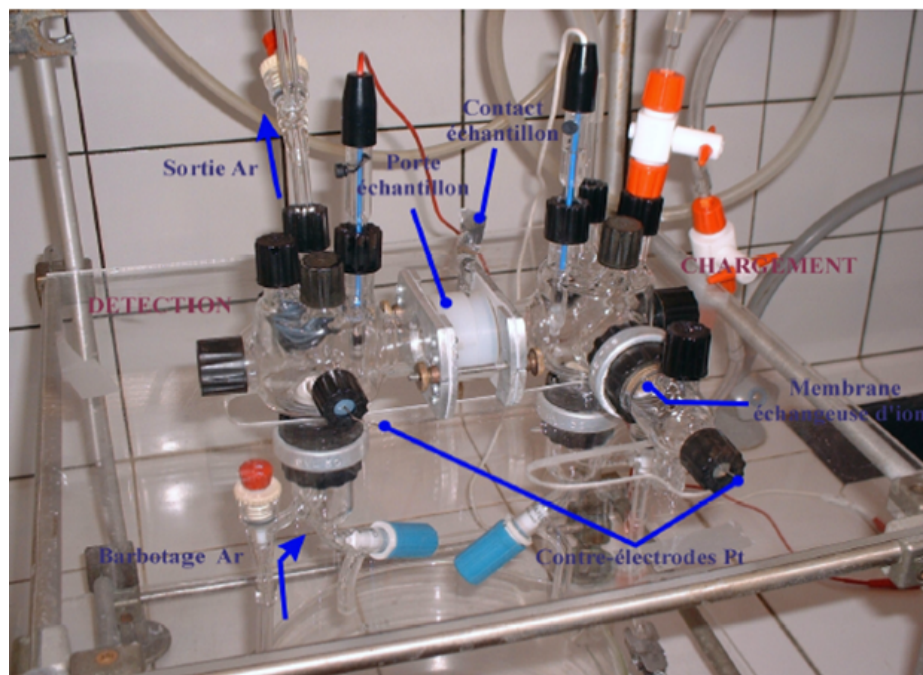


FIG. 2.8 – Cellule de perméation du laboratoire

Une fois ce courant stabilisé à une valeur de  $i_{d\text{résiduel}}$  de l'ordre de  $0,1 \mu\text{A}$ , on introduit la solution de chargement préalablement désaérée à l'argon et on impose un courant de chargement  $i_c$ . À partir de cet instant, on enregistre le courant  $i_d$  en sortie (courant de détection) jusqu'à l'obtention du régime permanent.

La courbe obtenue donne donc l'évolution dans le temps du flux de sortie de l'hydrogène et s'appelle transitoire de perméation. Le flux d'hydrogène sortant  $P$  est proportionnel au courant de détection sortant selon la relation de Faraday :

$$P = \frac{i_d}{S \cdot q} \quad (2.2)$$

avec  $S = 1 \text{ cm}^2$ ,  $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Cette relation s'écrit numériquement, pour notre montage :

$$P = 6,25 \cdot 10^{12} \cdot i_d \quad (2.3)$$

où  $i_d$  est en  $\mu\text{A}$  et  $P$  en atomes  $\text{H} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

### 2.2.6 Dosage d'hydrogène occlus

#### Principe du dosage par désorption de l'hydrogène sous vide

La méthode de dosage choisie consiste à extraire l'hydrogène du matériau, à température élevée ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et sous vide, et à le stocker grâce à une pompe turbomoléculaire dans un ballon de volume  $V$  connu, dont on mesure la pression.

Le schéma de principe est représenté sur la figure 2.9.

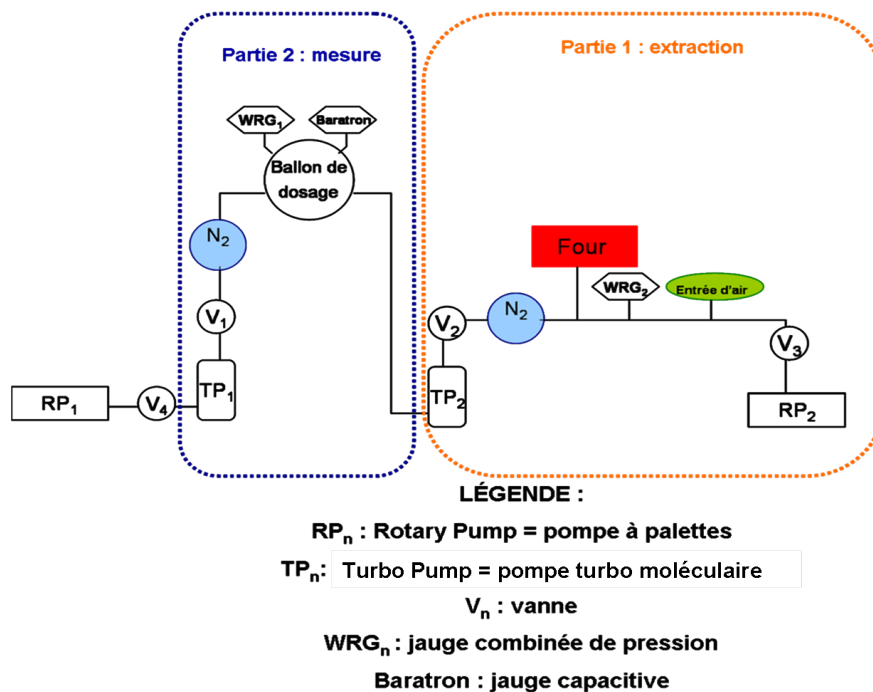


FIG. 2.9 – Schéma de principe de l'appareil de dosage d'hydrogène

Le dégazage au laboratoire est réalisé au moyen d'un appareillage en verre avec un tube en quartz et maintenu sous un bon vide (de l'ordre de  $10^{-3} \text{ Pa}$ ) grâce à un système de pompes à palette ( $\text{RP}_n$ ) et de pompes turbomoléculaires ( $\text{TP}_n$ ). La figure 2.10 montre l'ensemble de l'appareillage.

L'échantillon, préalablement pesé, rincé et séché, est introduit dans la partie extraction de l'enceinte remise à l'air. Il est ensuite amené grâce à une canne au centre du tube en quartz chauffé par un four à une température de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'hydrogène dégazé est transféré par une pompe turbomoléculaire ( $\text{TP}_2$ ) dans le ballon doseur de volume  $V$  connu situé dans la partie mesure de l'enceinte. Sur celui-ci sont montées deux jauges de pression : une jauge capacitive notée Baratron et une jauge combinée Pirani-magnétron notée  $\text{WRG}_1$  qui permettent d'obtenir instantanément la valeur de la remontée de pression dans le ballon due au dihydrogène accumulé.





### LÉGENDE

- 1 : four**
- 2 : tube en quartz**
- 3 : pompe turbo moléculaire TP<sub>2</sub>**
- 4 : ballon de dosage**
- 5 : jauges de pression**
- 6 : pièges à azote liquide**

FIG. 2.10 – Appareillage de dosage d'hydrogène

Ces deux jauges sont complémentaires. La Baratron offre l'avantage d'accroître la précision de la mesure de la pression alors que WRG<sub>1</sub> offre une gamme de mesure de pression plus large. Cependant, WRG<sub>1</sub> étant étalonnée pour mesurer de l'air, la Baratron a également servi à étalonner l'appareillage pour l'hydrogène. Le principe de l'étalonnage est expliqué plus loin dans le paragraphe suivant.

A priori, d'autres gaz peuvent provenir de l'échantillon mais deux pièges à azote liquide servent à condenser ces gaz, dont la vapeur d'eau éventuellement désorbée par les parois de l'enceinte ou de l'échantillon. Le premier piège, situé entre la sortie du four et TP<sub>2</sub> permet une première filtration des gaz avant l'accès au ballon. Le deuxième est positionné après le ballon doseur.

À la fin du dégazage, lorsque la pression devient constante, on mesure la quantité totale de l'hydrogène désorbé de l'échantillon à l'aide d'un étalonnage préliminaire de l'appareillage. Connaissant la pression finale de H<sub>2</sub> et la masse de l'échantillon, il est possible de calculer la teneur en hydrogène.

Après mesure, une fois la désorption terminée, le vide est alors à nouveau réalisé par un système de pompes primaire et secondaire et l'échantillon est sorti de l'appareil.

Il est également possible de réaliser des cinétiques de dégazage en augmentant progressivement la température. 600 °C est une température suffisante pour évaluer le piégeage profond car d'après Coudreuse et Charles [92], il s'agit de la température minimale requise pour libérer l'hydrogène des sites de piégeage irréversibles. Cependant, pour certains essais, on a choisi de monter en température jusqu'à 700 °C, température maximale au delà de laquelle le quartz du tube devient poreux.

### Démarche expérimentale suivie

Les échantillons utilisés pour le dosage sont soit les pastilles de perméation de 2 cm de diamètre, soit des fragments des éprouvettes de traction ; les échantillons ont toujours une masse de l'ordre de 2 grammes.

Deux types de dégazages ont été effectués :

1. Dégazage simple à 600°C après perméation ( $H_2SO_4$  ou HCl additionné ou non d'inhibiteurs) et après désorption de l'hydrogène diffusible dans le but de déterminer la quantité d'hydrogène piégé irréversiblement. Dans cet essai, le four est amené sur l'échantillon directement à 600 °C.
2. Dégazage avec augmentation progressive de la température à partir d'un palier de 15 minutes à 120 °C suivi d'une cinétique de dégazage jusqu'à 600 °C à une vitesse de 5°C /minute. Il s'agit là, d'une part de voir l'effet d'un éventuel étuvage à 120 °C, envisagé par Electropoli pour les aciers TRIP et BAS et d'autre part, de déterminer si des pièges caractéristiques existent. Ces pièges dégazeraient alors à des températures précises correspondant à des énergies d'activation précises.

### Étalonnage de l'appareil de dosage

L'appareillage comporte deux jauges combinées identiques,  $WRG_1$  (partie dosage) et  $WRG_2$  (partie extraction), étalonnées par le constructeur pour différents gaz (dont l'air), mais pas l'hydrogène. Il a donc fallu étalonner ces jauges.

Le principe de l'étalonnage des jauges de pression étape par étape est le suivant :

1. Grâce à une bouteille de dihydrogène fixée sur la partie extraction de l'appareillage, on introduit une quantité  $n$  inconnue de  $H_2$  dans la partie 1.
2. On relève la pression indiquée par  $WRG_2$ . La correspondance obtenue au point 4 ci-après permet de convertir cette mesure en une vraie pression d'hydrogène, soit  $P_{WRG_2}$ . En utilisant la loi des gaz parfaits, on en déduit la quantité de  $H_2$  introduite avec :

$$[m_{H_2}] = M_{H_2} * \frac{V * P_{WRG_2}}{R * T} \quad (2.4)$$

avec

- $m_{H_2}$  la masse de  $H_2$  introduite
  - $M_{H_2}$  la masse molaire de  $H_2$  qui est de 2 g.mol<sup>-1</sup>
  - $V$  le volume de la zone 2 = 1522 cm<sup>3</sup>
  - $P_{WRG_2}$  la pression réelle en  $H_2$
  - $R$  la constante des gaz parfaits 8,314 J. K<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup>
  - $T$  la température ambiante qui est de 293 K
3. Cette masse  $m_{H_2}$  désormais connue est détendue dans la partie dosage dans laquelle il y a un piège à azote liquide.
  4. On relève au niveau du ballon doseur les deux pressions  $P_{WRG_1}$  et  $P_{Baratron}$ . Différents essais permettent d'établir une relation entre  $P_{Baratron}$  qui est une véritable mesure de pression et  $P_{WRG_1}$  :

$$P_{WRG_n} = f(P_{Baratron}) \quad (2.5)$$

Cet étalonnage secondaire permet de connaître la vraie pression d'hydrogène introduite au début  $P_{WRG_2}$  et donc la vraie masse de  $H_2$ ,  $m_{H_2}$ .

5. En combinant 2.4 et 2.5, on obtient

$$m_{H_2} = f(P_{WRG1}) \quad (2.6)$$

et

$$m_{H_2} = g(P_{Baratron}) \quad (2.7)$$

6. Enfin pour obtenir la teneur en ppm, il suffit de faire le rapport des masses.

$$t_H = \frac{m_{H_2}}{m_{echantillon}} \quad (2.8)$$

Le détail des correspondances entre les pressions mesurées par la jauge WRG1 et la jauge Baratron est donné en annexe C.



## Chapitre 3

# Caractérisation des aciers étudiés

### 3.1 Microstructures

Le comportement de l'hydrogène dans les aciers (solubilité, diffusivité et tendance au piégeage) dépend fortement de la microstructure des aciers et donc de leurs propriétés mécaniques. De nombreux auteurs [4, 6, 8–10, 72, 74, 77, 79, 81–83, 89, 90, 119] ont montré l'influence de l'état microstructural des aciers sur leur susceptibilité à la fragilisation par l'hydrogène. Il est alors important d'identifier les phases en présence pour chaque acier et de vérifier l'homogénéité microstructurale en cherchant d'éventuels défauts (inclusions, précipités, bandes de ségrégation, fissures ...).

#### 3.1.1 Acier HE 450 M

Cet acier, qui contient très peu d'éléments d'addition, a une microstructure fine et plus simple que les aciers THLE. Sur les micrographies optiques de la figure 3.1, la taille des grains se situe entre 3 et 7  $\mu\text{m}$ . Il s'agit ici essentiellement d'une matrice ferritique (grains polygonaux facilement identifiables en gris clair) avec quelques zones perlitiques qui apparaissent en noir au microscope optique.

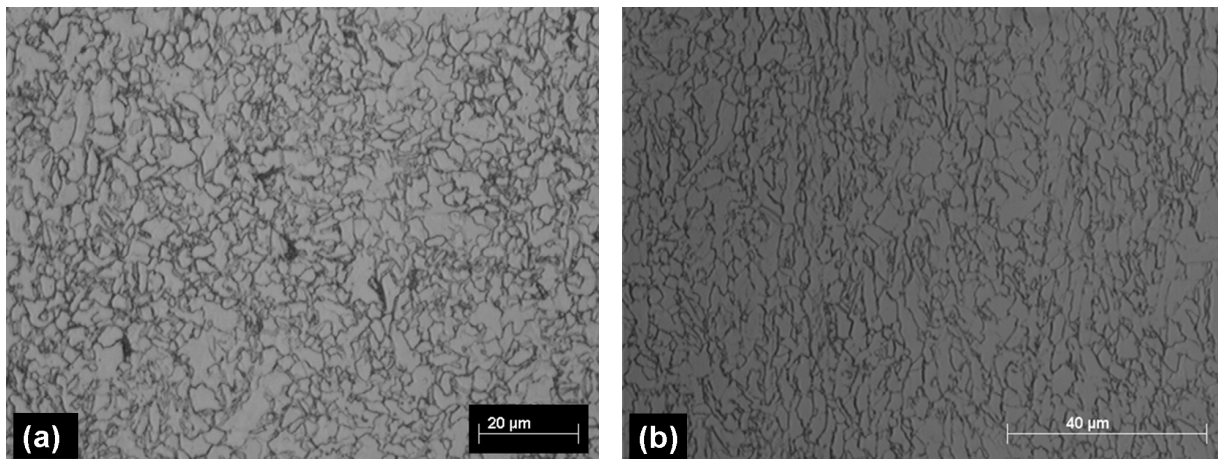


FIG. 3.1 – Micrographie optique HE 450 M après attaque Nital : (a) vue longitudinale (section parallèle à la surface) et (b) vue transversale (section perpendiculaire à la surface)

Ces zones sont plus facilement visibles sur les micrographies MEB (figure 3.2 (b)) car elles sont minoritaires et de très faible étendue. La taille moyenne d'un grain de ferrite, déterminée par la méthode du segment linéaire intercepté sur des photographies à grossissement 1000, est de 3,57  $\mu\text{m}$ .

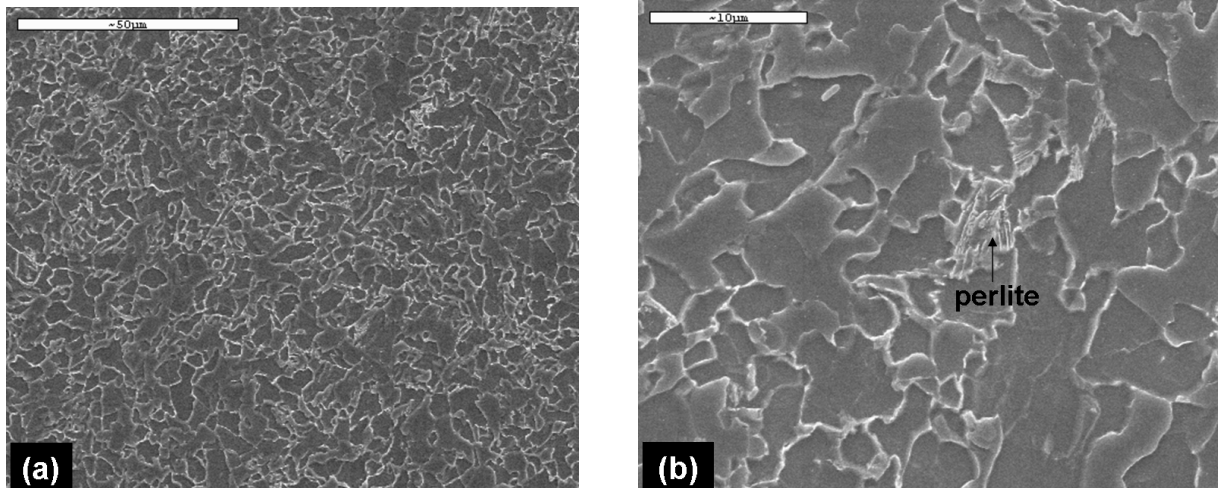


FIG. 3.2 – Micrographie MEB HE 450 M après attaque Nital : (a) vue générale longitudinale et (b) zoom sur un îlot de perlite

Cet acier a subi un laminage à chaud contrôlé et présente donc sur la coupe transversale des grains de ferrite plus allongés. Cette opération est réalisée en contrôlant que la température de fin de laminage soit suffisamment basse pour éviter la recristallisation. Les grains restent ainsi déformés, écrouis, avec une densité de dislocations élevée ce qui permet d'accroître sa limite d'élasticité.

### 3.1.2 Acier DP 750

La microstructure de l'acier DP 750 est constituée, comme décrit dans la littérature [20] de particules de martensite "encastrées" dans une matrice ferritique. Sur les deux micrographies optiques (figure 3.3), la ferrite apparaît en gris clair et la martensite en noir. Dans notre acier, la proportion de martensite semble avoisiner les 25%. Il est parfois possible de retrouver de l'austénite à température ambiante dans ce type d'acier lorsque la trempe n'est pas suffisamment rapide.

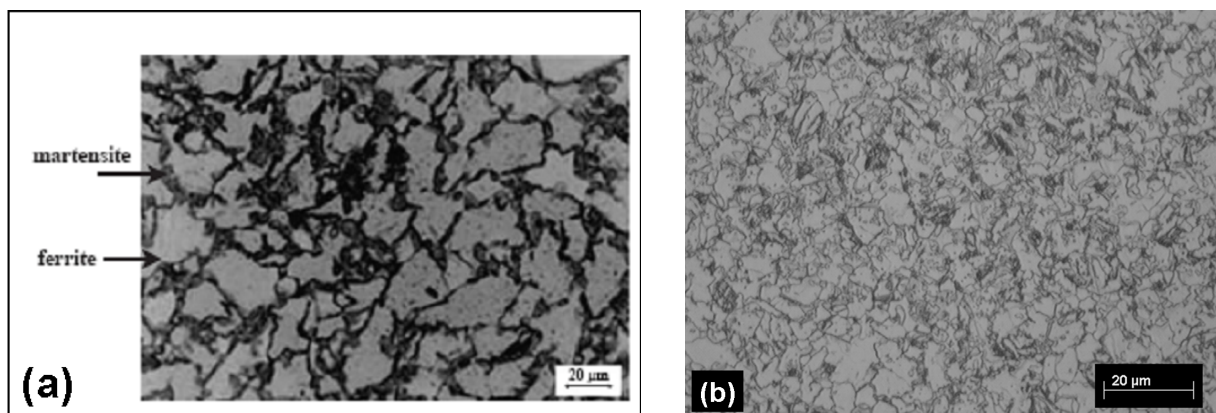


FIG. 3.3 – (a) Microstructure typique d'un acier contenant 75% de ferrite et 25% de martensite [20] et (b) microstructure du DP 750

Sur les photos MEB de la figure 3.4, les zones plus sombres et plus creuses représentent la ferrite (phase plus sensible à l'attaque).

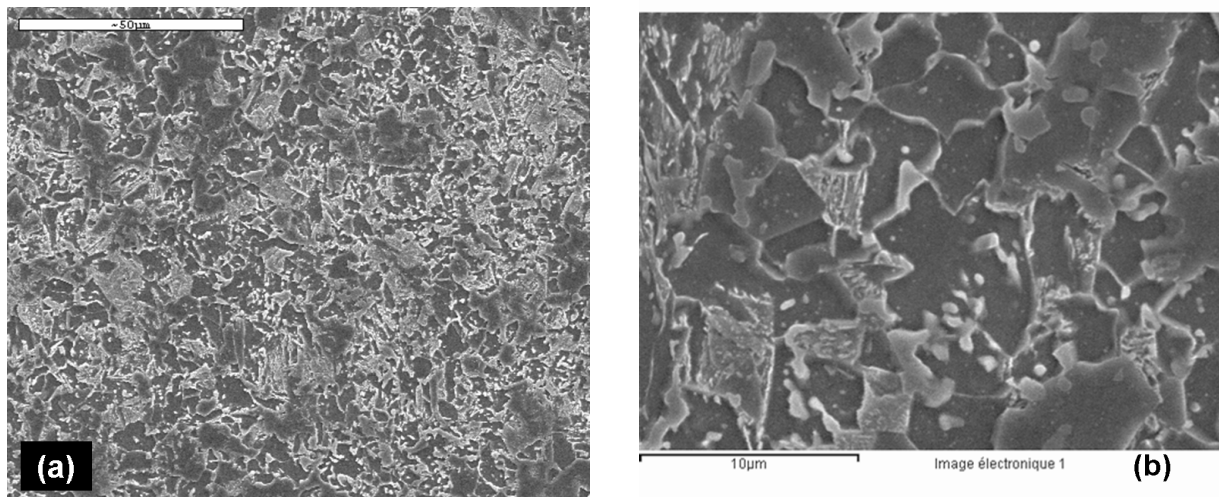


FIG. 3.4 – Micrographie MEB DP 750 : (a) vue générale de la structure et (b) ferrite et martensite

Lorsque l'on augmente le grossissement (figure 3.5), on distingue entre les grains de ferrite polygonaux de  $10\ \mu\text{m}$  des zones martensitiques caractérisées par une structure en aiguilles. Cette structure biphasée lui confère des propriétés mécaniques très élevées.

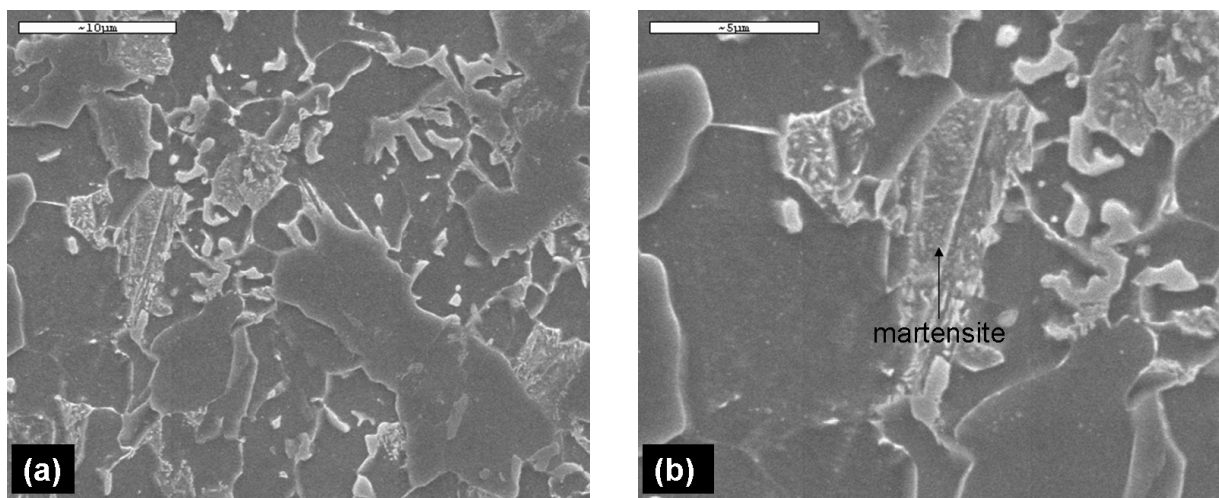


FIG. 3.5 – Micrographie MEB DP 750 : (a) structure biphasée ferrite et martensite et (b) zoom sur la martensite

### 3.1.3 Acier CP 800

La microstructure très fine du CP 800 est caractérisée par une matrice ferritique à laquelle vient s'ajouter une fraction volumique importante de phases dites dures qui sont la bainite et la martensite [16]. Il est également possible d'y trouver de l'austénite résiduelle. Au MO (figure 3.6), la ferrite est la phase la plus claire, suivie de la martensite et enfin de la bainite qui apparaît comme la phase la plus sombre en raison des particules de cémentite (carbures).

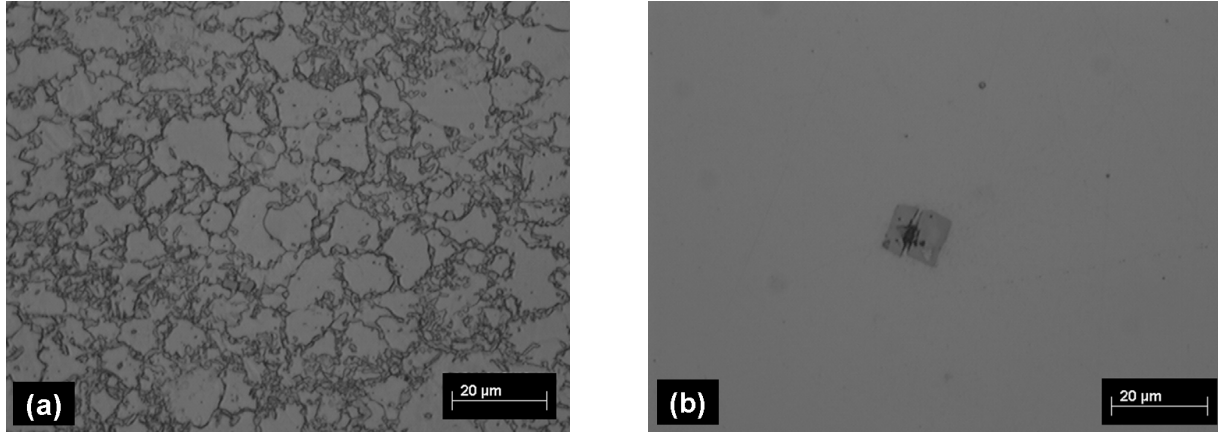


FIG. 3.6 – Micrographie optique CP 800 : (a) Structure générale et (b) inclusion

La martensite et la bainite sont plus difficilement identifiables même au MEB (figure 3.7). Cet acier contient qualitativement et quantitativement plus d'éléments d'addition que le DP 750 et le HE 450 M. Outre sa fine microstructure triphasée, il a la particularité de présenter de nombreux précipités qui sont des carbures et des nitrures de titane, de niobium et de vanadium destinés à durcir l'acier. Ces précipités dont la taille est de l'ordre de dizaines ou de centaines de nanomètres sont difficilement observables au MEB.

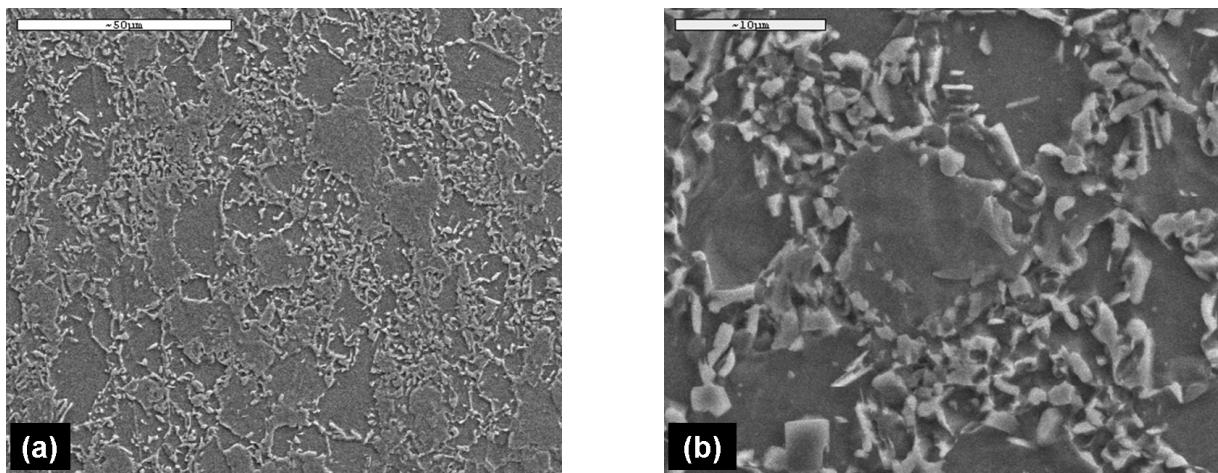


FIG. 3.7 – Micrographie MEB CP 800 : (a) Structure générale et (b) zoom sur un grain de ferrite entouré de phases dures et de carbures

Par contre, des inclusions de quelques micromètres sont observables directement au MO et au MEB sur échantillon poli sans attaque (figure 3.6 (b)). Elles sont facilement identifiables car elles se présentent souvent sous la forme de figures géométriques (cubes, parallélépipèdes, triangles) et apparaissent en rose ou jaune en microscopie optique. À titre d'exemple, la figure 3.8 montre



une inclusion parallélipédique qui après analyse présentée sur le spectre donné figure 3.8 (b) se révèle être un nitrure de titane. Ces inclusions peuvent constituer par la suite des sites de piégeage irréversibles privilégiés pour l'hydrogène.

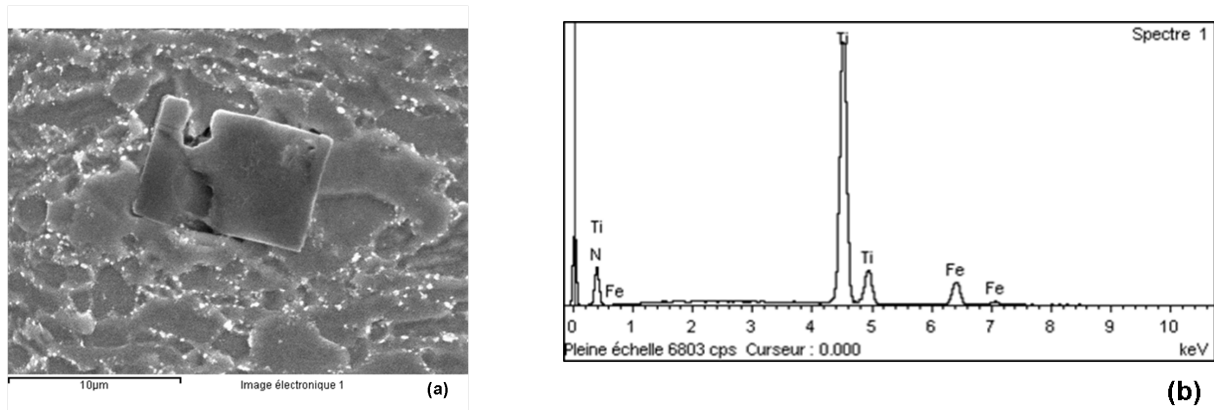


FIG. 3.8 – Inclusion de nitrure de titane dans CP 800 : (a) micrographie et (b) analyse spectrale

Sur les vues transversales de la microstructure (figures 3.9 et 3.10), on voit l'allongement des grains, résultat du laminage à froid final. On aperçoit également des bandes de ségrégation allongées dans le sens du laminage. L'analyse élémentaire ponctuelle de quelques points de la figure 3.10 montre que ces bandes, qui sont des zones fortement enrichies en éléments d'alliage comme le chrome, le manganèse et le silicium, sont remplies de carbures. Le tableau 3.1 de résultats de l'analyse met en évidence la différence notable de teneur en silicium, chrome et manganèse dans les bandes de ségrégation (spectres 1 et 2) et en dehors de celles-ci (spectres 3 et 4).

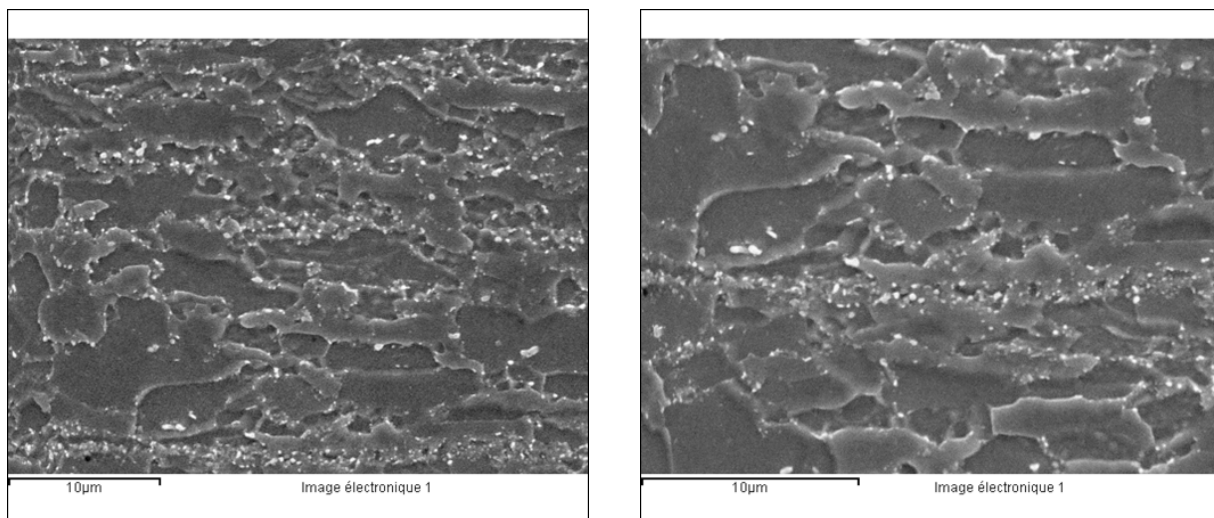


FIG. 3.9 – Micrographie MEB CP 800 vues transversales

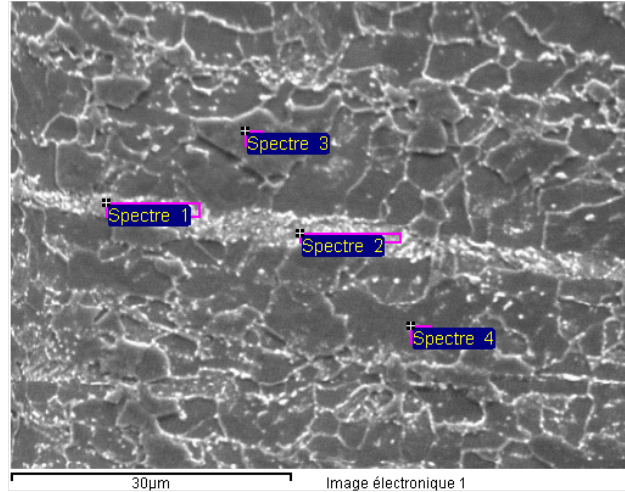


FIG. 3.10 – Bandes de ségrégation sur une coupe transversales du CP 800

Spectre	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Total
Spectre 1	0.56	NM	0.44	3.11	83.23	100.00
Spectre 2	0.57	0.37	0.37	3.13	81.21	100.00
Spectre 3	NM	NM	0.21	1.69	84.56	100.00
Spectre 4	0.38	NM	0.21	1.66	82.38	100.00

TAB. 3.1 – Résultats des analyses élémentaires locales de la figure 3.10 ; NM= Non Mesuré

### 3.1.4 Acier TRIP 800

La figure 3.11 présente la microstructure de l'acier TRIP 800 révélée par une attaque au Nital à 4%. À l'exception des grains polygonaux de ferrite, les autres phases sont difficilement identifiables au vu de l'extrême finesse de la microstructure. La taille de grains de ferrite varie de 3  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ .

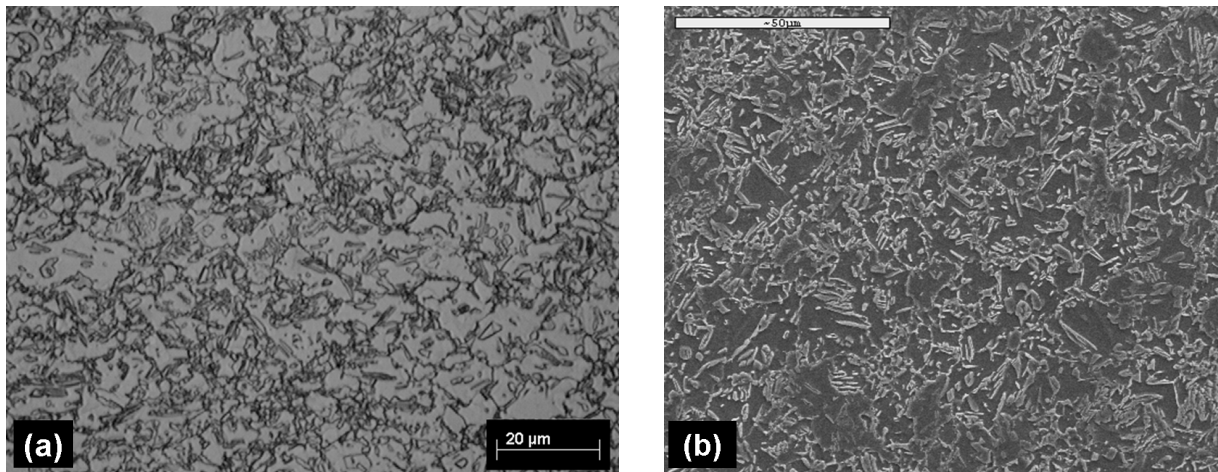


FIG. 3.11 – Micrographies de l'acier TRIP 800 après attaque Nital : (a) MO et (b) MEB

Par contre, l'attaque colorante décrite par Girault [23], plus adaptée à ce type d'acier offre l'avantage de pouvoir distinguer les trois autres phases. La photographie optique 3.12 extraite de l'article [23] montre que cette attaque fait apparaître la matrice ferritique (50%) en vert, les grains de bainite (35%) en marron et les constituants M/A (M/A= Martensite et/ou Austénite résiduelle) (15%) en blanc.

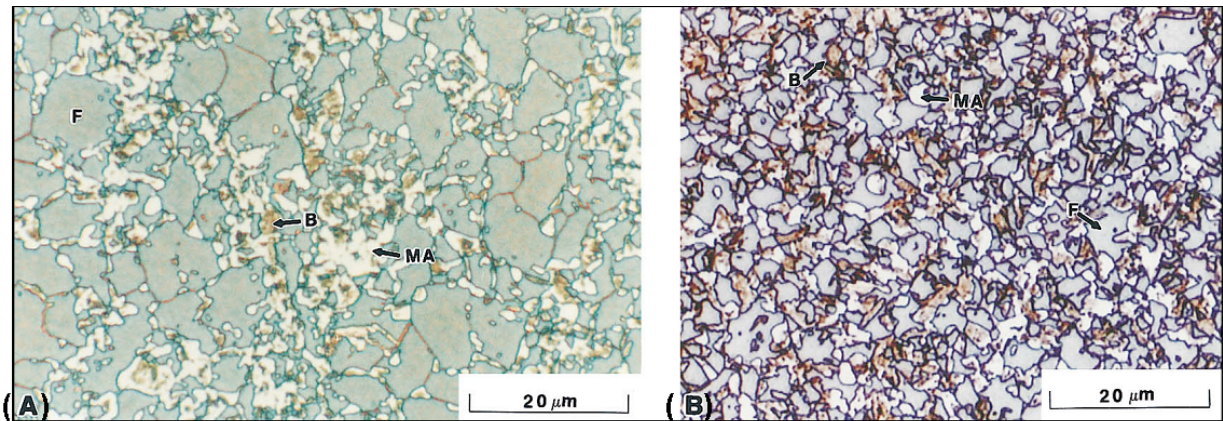


FIG. 3.12 – Micrographie optique d'un acier TRIP [23] après attaque colorante adaptée de la technique Le Pera avec F = ferrite (vert), B = bainite (marron), MA = martensite et austénite résiduelle (blanc)

L'attaque colorante révèle une microstructure de l'acier TRIP 800 étudié (figure 3.13) très proche de celle présentée dans la littérature (figure 3.12).

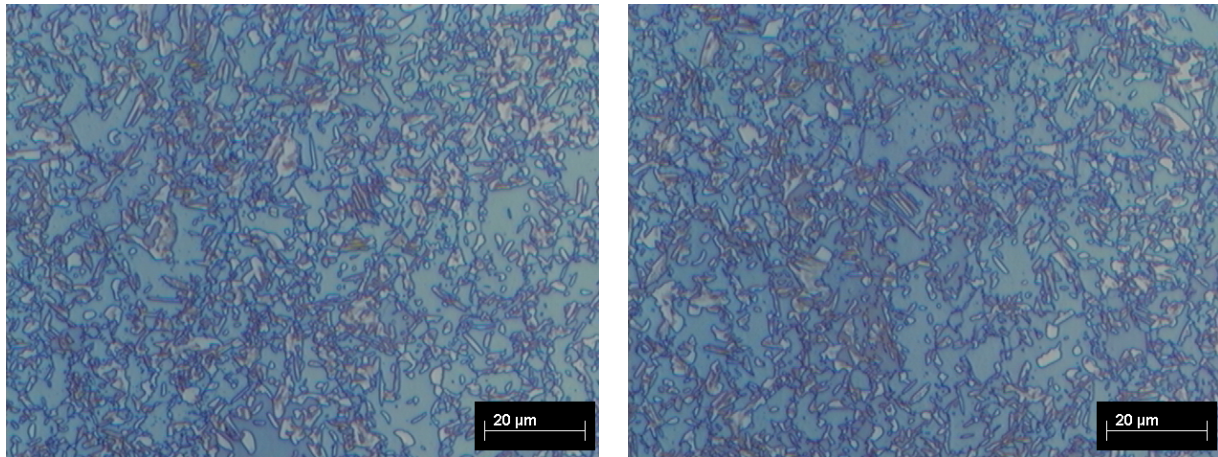


FIG. 3.13 – Micrographies optique de l'acier TRIP 800 après attaque Le Pera : matrice ferritique verte

Cette attaque colorante est très délicate à mettre en oeuvre car difficilement reproductible. Parfois, l'attaque ne donne qu'un dégradé de marron avec des tâches blanches éparses qui correspondent aux constituants M/A : il est alors plus difficile de distinguer la ferrite de la bainite. Le détail de cette technique métallographique est décrit en annexe A. Cependant, cette attaque ne fait pas la distinction entre la martensite et l'austénite, la première résultant d'une déformation mécanique de la seconde.

Les photographies MEB permettent de mieux visualiser la morphologie des phases et l'organisation de cette structure multiphasée. Si l'on se réfère aux micrographies de Zhang *et al* [13] (figure 3.14) pour identifier les phases sur nos micrographies (figure 3.15), on peut supposer que les grains d'austénite ont une taille bien inférieure à  $1\ \mu\text{m}$  et que cette austénite est principalement localisée aux joints de grain ferritique et est souvent entourée de zones bainitiques [12, 13, 19, 21, 23, 30]. Souvent, bainite et martensite apparaissent comme des îlots sur les joints de grain ferritique avec un fort taux de dislocations qui diminue lorsque l'on s'éloigne de ces îlots [17]. On note également la présence de nombreux carbures (figure 3.15) dans la microstructure, ce qui n'est pas favorable à la stabilisation de l'austénite résiduelle à la température ambiante.

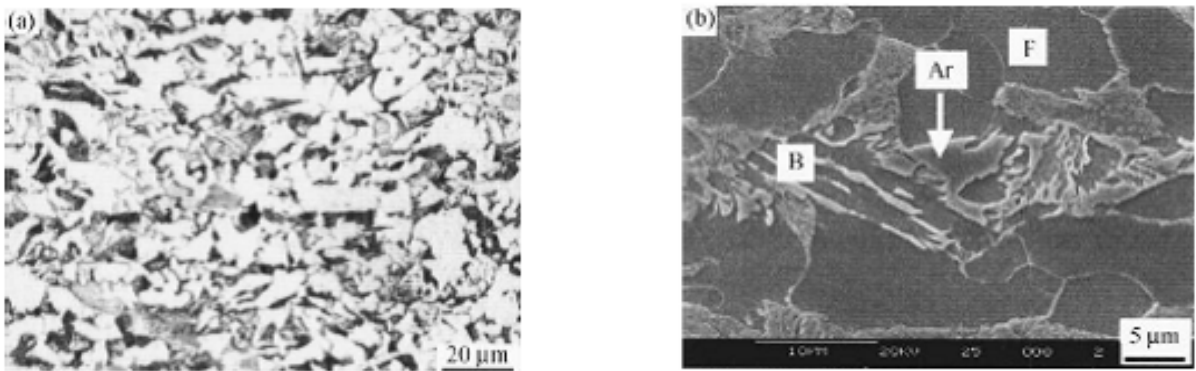


FIG. 3.14 – Microstructure d'un acier TRIP 800 : (a) MO et (b) MEB F = ferrite, B = Bainite, Ar = Austénite résiduelle d'après [13]

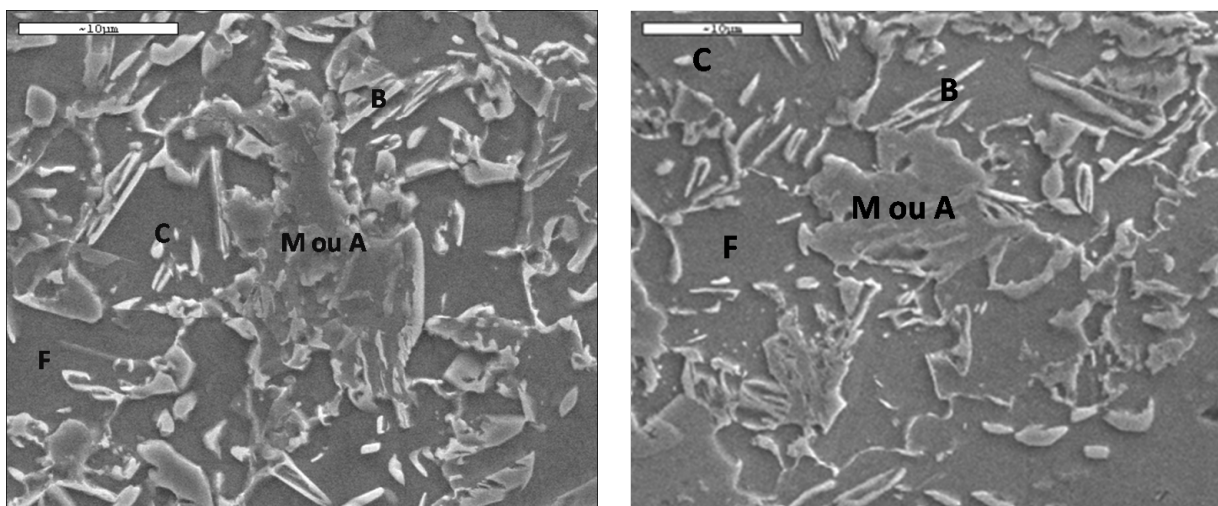


FIG. 3.15 – Identification des phases du TRIP 800 au MEB : F = ferrite, B = bainite, A = austénite résiduelle, M = martensite, C = carbures

Tout comme pour l'acier CP 800, on peut apercevoir sur les coupes transversales (figures 3.16) des bandes de ségrégation.

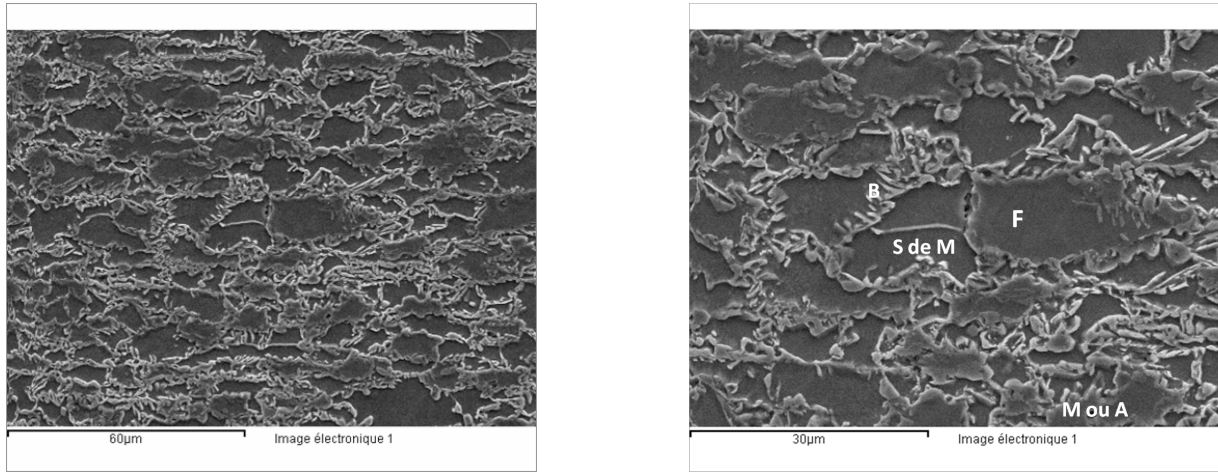


FIG. 3.16 – Vues transversales du TRIP 800 au MEB ; F = ferrite, B = bainite, M ou A = martensite ou austénite résiduelle et S de M = sulfure de manganèse

Ces bandes de ségrégation (figure 3.17), dont l'analyse est donnée tableau 3.2, s'avèrent également très riches en silicium (élément plus soluble dans la phase ferritique) et en manganèse (migrant préférentiellement dans l'austénite). Ces bandes peuvent être des lieux propices à un piégeage important d'hydrogène.

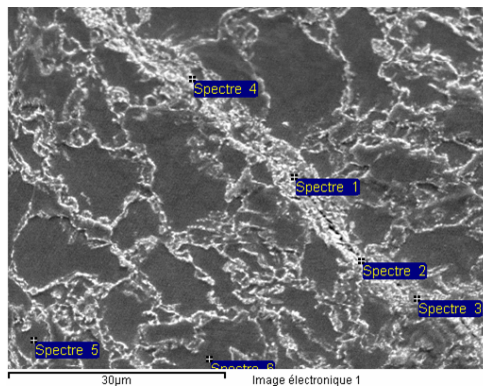


FIG. 3.17 – Micrographie MEB et analyse d'une bande de ségrégation sur acier TRIP 800 vue transversale

Spectre	Si	Mn	Fe	Total
Spectre 1	2.76	3.22	76.14	100.00
Spectre 2	2.61	2.92	75.32	100.00
Spectre 3	2.52	3.11	76.17	100.00
Spectre 4	2.71	3.75	79.49	100.00
Spectre 5	1.69	1.69	77.78	100.00
Spectre 6	2.12	1.38	80.95	100.00

TAB. 3.2 – Tableau des résultats des analyses élémentaires des spectres de la figure 3.17

Les nombreux éléments d'addition tels que Si, Al, Nb, Ti, P, Mn sont ajoutés afin d'obtenir une microstructure très fine et surtout d'augmenter la quantité d'austénite résiduelle à température

ambiante. On note également sur cet acier une formation très rapide d'oxyde à l'air en raison d'une quantité non négligeable de silicium qui conduit à la formation d'îlots de  $\text{SiO}_2$ .

### 3.1.5 Acier BAS 100

L'acier BAS 100 est un acier haute résistance qui a subi un traitement de trempe à l'air suivi d'un revenu. Ce traitement de trempe à l'air suivi du revenu génère une structure essentiellement bainitique et/ou martensitique avec des proportions élevées de vanadium. La présence d'éléments d'alliage comme le chrome, le molybdène et le vanadium permet au BAS 100 de préserver son excellente aptitude au traitement de trempe et de revenu à l'air. Le fabricant ayant fait évoluer cet acier au cours du temps, nous avons été amené, dans le cadre de la thèse à l'étudier dans deux états différents; d'abord dans un état que nous appellerons "hard", obtenu après trempe à l'air puis dans un état dit "soft", obtenu après un recuit d'adoucissement. Cependant, seule la version "hard" a subi les tests de perméation électrochimique et les tests mécaniques alors que les essais de dosage ont été réalisés sur les deux types de BAS.

La figure 3.18 montre les deux états de BAS 100 qui ont été étudiés :

- la photo (a) montre la structure pour l'état souple recuit (dite version "soft" du BAS 100)
- la photo (b) montre la structure pour l'état trempé à l'air puis revenu (dite version "hard" du BAS 100)

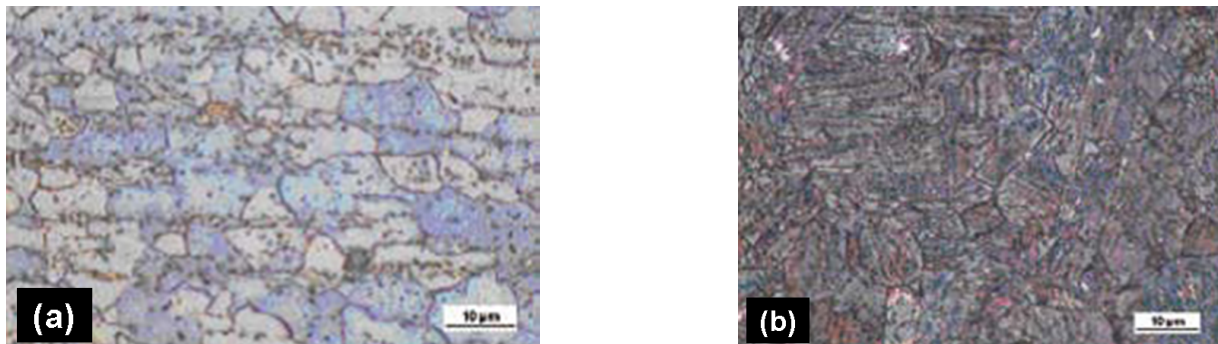


FIG. 3.18 – Microstructure de l'acier de type BAS 100 à différents états de revenu : (a) recuit d'adoucissement et (b) trempé à l'air et revenu d'après [15]

Les micrographies de la version "hard" sont présentées sur les figures 3.19 et 3.20.

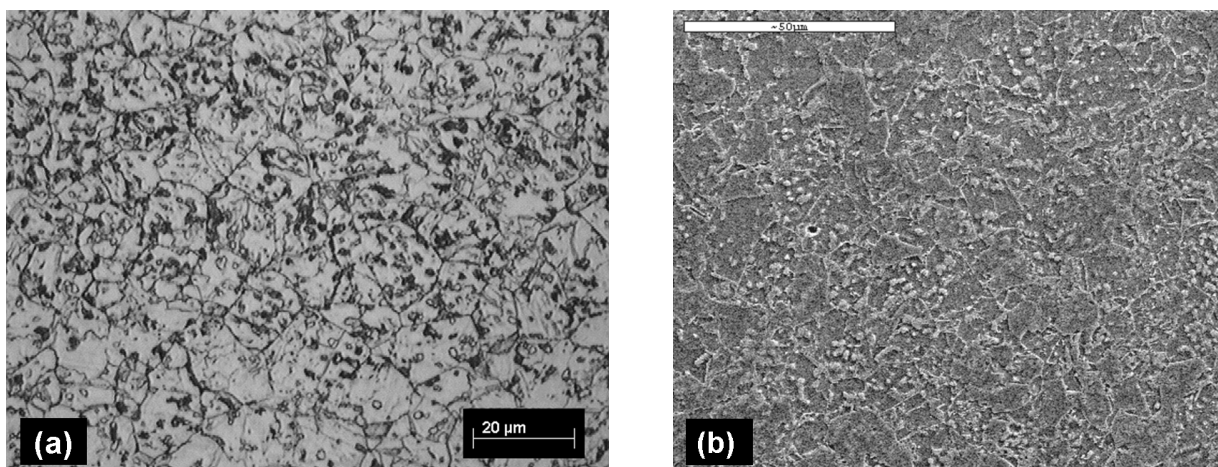


FIG. 3.19 – Microstructure de la version hard de l'acier BAS 100 : (a) MO et (b) MEB

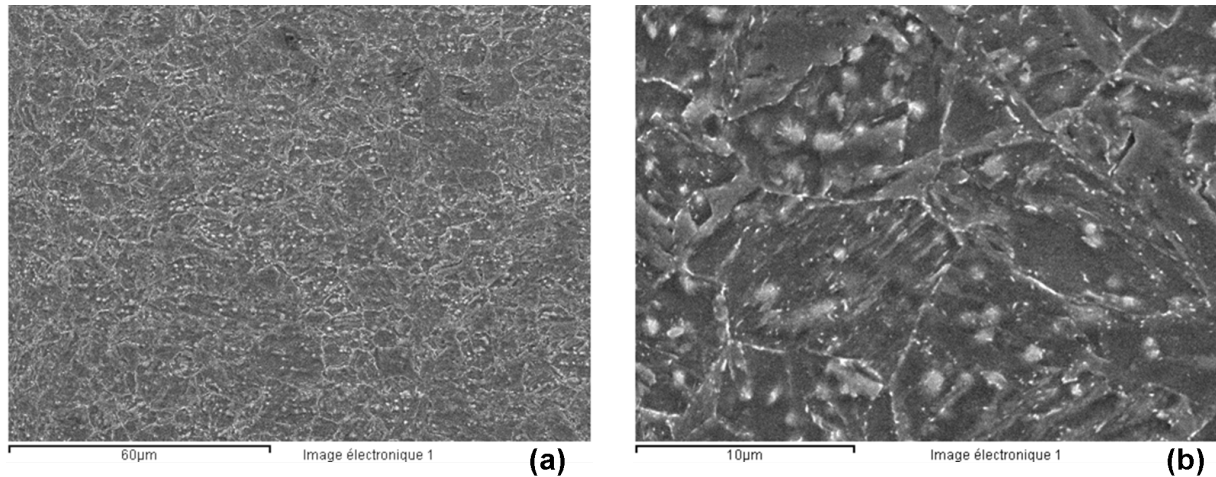


FIG. 3.20 – Microstructure du BAS "hard"

Les micrographies de la version soft sont présentées figure 3.21.

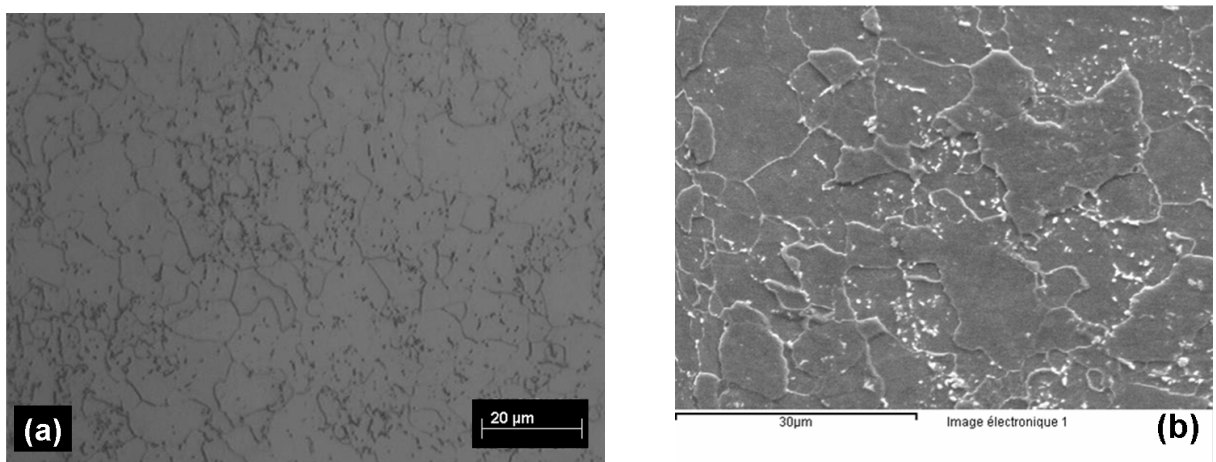


FIG. 3.21 – Microstructure de la nuance soft de l'acier BAS 100 : (a) MO et (b) MEB

On remarque également entre les deux états du BAS 100 que le traitement de recuit d'adoucissement (relaxation) a accentué la migration des éléments chrome et de molybdène vers les joints de grains.

La dureté élevée peut être liée aux carbures de chrome et molybdène identifiés sur les spectres de la figure 3.22 et les analyses du tableau 3.3.

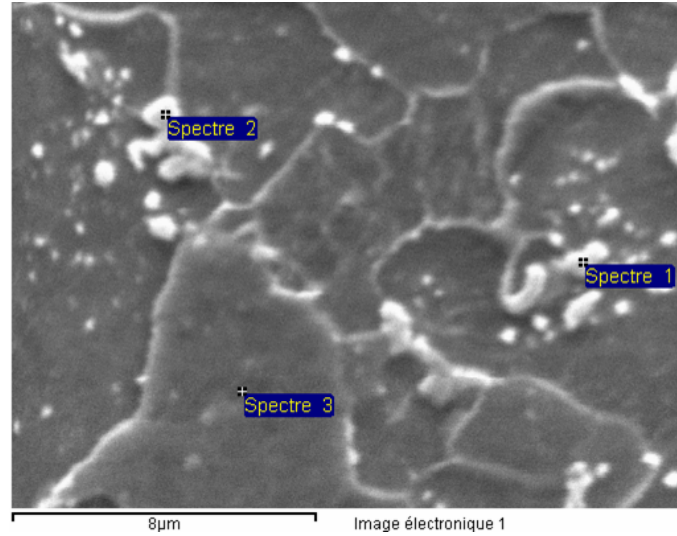


FIG. 3.22 – Micrographie MEB BAS soft : analyse et identification des carbures

Spectre	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
Spectre 1	5.12	2.93	72.26	3.45	100.00
Spectre 2	4.25	2.62	75.02	2.70	100.00
Spectre 3	1.45	1.47	97.08	-	100.00

TAB. 3.3 – Tableau des résultats des analyses élémentaires des spectres de la figure 3.22

### 3.1.6 Bilan de l'étude métallographique

Les aciers THLE ont tous des microstructures multiphasées très complexes et très fines en comparaison de l'acier de référence HE 450 M. Tous sont des aciers au carbone, avec très peu d'éléments d'addition, à l'exception du BAS 100 qui est faiblement allié en chrome, molybdène et vanadium. S'agissant de l'acier TRIP 800, les plages austénitiques (non observables au microscope optique) ont des dimensions inférieures au  $\mu\text{m}$ . Ces microstructures complexes dites "composites", obtenues par des traitements thermiques et mécaniques spécifiques sont à l'origine des propriétés mécaniques exceptionnelles de ces aciers. La multiplicité et la diversité des phases présentes (ferrite, bainite, martensite et austénite résiduelle) permettent à ces aciers de cumuler différentes propriétés plutôt antagonistes telles que la dureté et la ductilité. Les éléments d'addition sont également judicieusement choisis (notamment pour le BAS 100) pour faciliter les traitements thermo-mécaniques. Ces microstructures différentes sont à l'origine de comportements différents vis-à-vis de l'hydrogène.

Ces aciers présentent une certaine hétérogénéité à l'échelle microscopique (présence d'inclusions pour CP, DP et HE, de bandes de ségrégation pour CP, TRIP et HE mais pas pour le BAS et de carbures notamment pour BAS, CP et TRIP). On note également la présence d'inclusions non métalliques de nitrures de titane pour le CP, de quelques sulfures de manganèse pour le TRIP. Cependant, ces aciers semblent macroscopiquement très homogènes. Ils ont en outre fait l'objet d'une élaboration très soignée, ce qui constitue un élément favorable à leur résistance à la FPH. Il faudra porter une attention particulière aux bandes de ségrégation qui représentent un défaut néfaste quant à la susceptibilité vis-à-vis de la FPH.



### 3.2 Teneur en austénite résiduelle

Des mesures de diffraction X ont été réalisées à l'Université Technique d'Ostrava pour les cinq aciers, dans le but de déterminer la teneur en austénite résiduelle, paramètre très important dans la diffusion et le piégeage de l'hydrogène.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3.4.

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la ferrite est de l'ordre de  $10^{-9}$ - $10^{-8}$   $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  soit  $10^6$  fois plus élevé que dans l'austénite où il vaut environ  $10^{-15}$   $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Acier	Teneur en AR en %
HE 450 M	ND
DP 750	ND
CP 800	traces 2 à 3 %
TRIP 800	7%
BAS 100	ND

TAB. 3.4 – Valeurs de teneur en austénite résiduelle ; ND=Non Détecté

Le seuil de détection de la technique étant de 2%, il a été trouvé globalement très peu d'austénite résiduelle. Seuls, le TRIP 800 et le CP 800 contiennent cette phase, mais en très faible proportion, ce qui est assez surprenant pour l'acier TRIP, qui est censé en présenter davantage au vu de son mode d'élaboration et de ses caractéristiques microstructurales. En théorie, un acier TRIP contient près de 20% d'austénite résiduelle. Ceci peut s'expliquer par la présence de nombreux carbures dans la microstructure, ce qui limite la stabilisation de l'austénite résiduelle.

### 3.3 Propriétés mécaniques

#### 3.3.1 Résultats des essais mécaniques

Les propriétés mécaniques des cinq aciers étudiés sont déterminées par essais de traction simple et essai de dureté Vickers.

L'essai de traction fournit un diagramme donnant la force appliquée en fonction de son allongement et cela pour une vitesse de traverse constante de  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

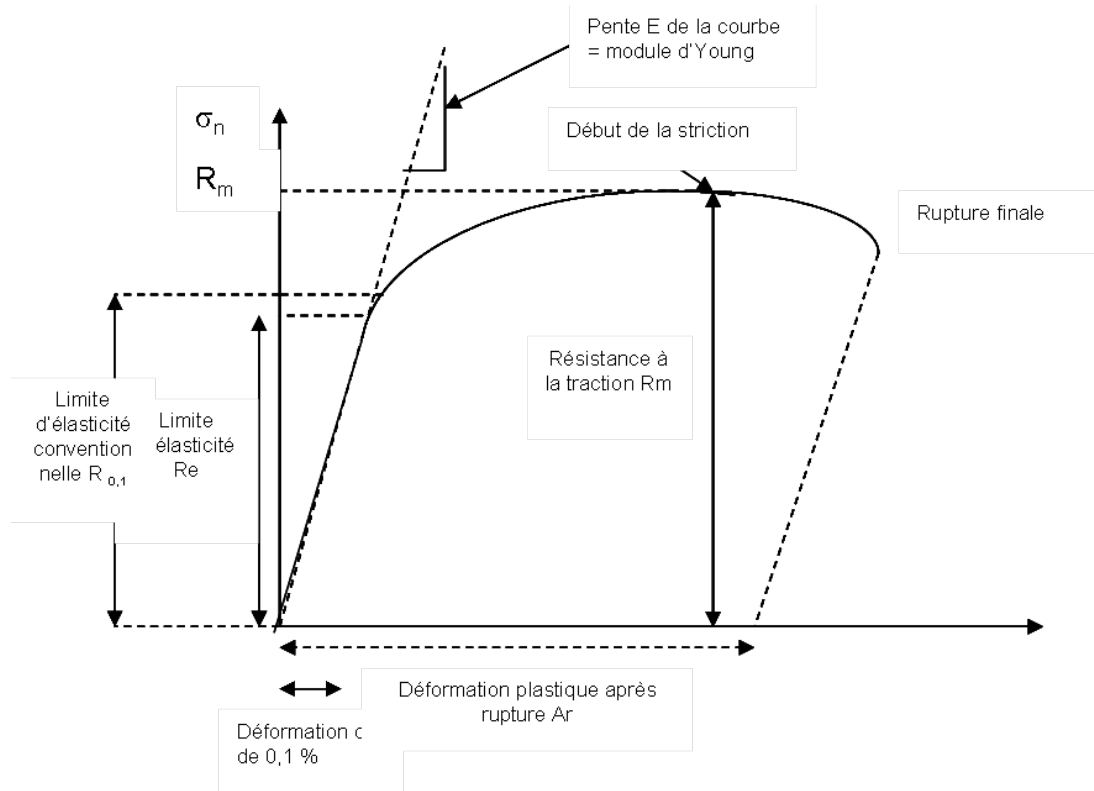


FIG. 3.23 – Courbe de traction typique avec caractéristiques mécaniques fournies par l'essai

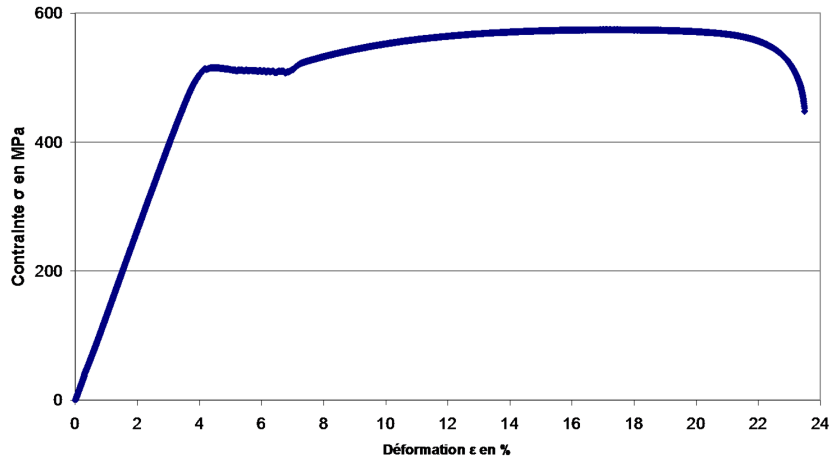
La courbe de traction (figure 3.23) montre comment les courbes de traction ont été exploitées pour accéder aux caractéristiques mécaniques suivantes de nos aciers :

- $R_e = R_{0,2}$  = limite d'élasticité conventionnelle à 0,2 % =  $\frac{F}{S_0}$  pour une déformation plastique de 0,2%. Elle est utilisée pour les matériaux qui subissent une déformation plastique très progressive et ne présentent pas de limite d'élasticité nette. Cette  $R_e$  a été choisie car les courbes de traction des aciers THLE ont la particularité de ne pas présenter de crochet de traction suivi d'un palier (palier de Luders).
- $R_m$  = résistance à la traction =  $\frac{F}{S_0}$  au début de la striction (sommet de la courbe).
- $A_r$  (%) = allongement plastique après rupture ou ductilité. On met bout à bout les deux morceaux de l'éprouvette de traction, on en mesure la longueur totale  $l$  que l'on compare à la longueur initiale  $l_0$  et on en déduit :

$$A_r(\%) = \frac{(l - l_0)}{l_0} * 100$$

Les courbes de traction des aciers et leurs analyses sont présentées sur les figures 3.24 à 3.28. Les essais de traction triplés étant très reproductibles, une seule courbe moyenne est présentée pour chaque acier.

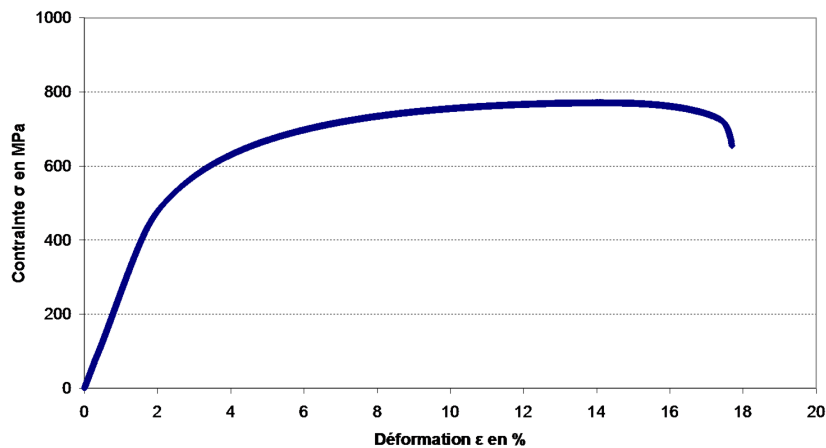
## HE 450 M

FIG. 3.24 – Courbe de traction de l'acier HE 450 M ;  $\frac{d\epsilon}{dt} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 

L'acier HE 450 M se distingue très nettement des autres en raison de ses propriétés mécaniques bien inférieures à celles des quatre THLE. Contrairement aux autres aciers, sa courbe de traction présente un palier de Luders typique des aciers ferritiques "ordinaires".

Le rapport de la limite d'élasticité sur la résistance mécanique  $\frac{Re}{Rm}$  est tout de même élevé ce qui paraît paradoxal avec un allongement à la rupture relativement important de l'ordre de 20,6 %. Ceci peut être expliqué par un écrouissage, obtenu par laminage contrôlé à chaud. Celui-ci permet d'obtenir une densité de dislocations élevée lors de la transformation austénite en ferrite et ainsi d'accroître la limite d'élasticité de cet acier.

## DP 750

FIG. 3.25 – Courbe de traction de l'acier DP 750 ;  $\frac{d\epsilon}{dt} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 

Cet acier présente à la fois une meilleure résistance mécanique (737 MPa) que le HE 450 M et une bonne ductilité (17,4 %) assurée par un rapport  $\frac{Re}{Rm}$  faible par rapport aux autres. Toutefois, il s'agit du moins performant des quatre THLE, ses propriétés mécaniques étant juste légèrement supérieure à celle du HE 450 M et bien en deçà de celles du CP 800, TRIP 800 et BAS 100.

## CP 800

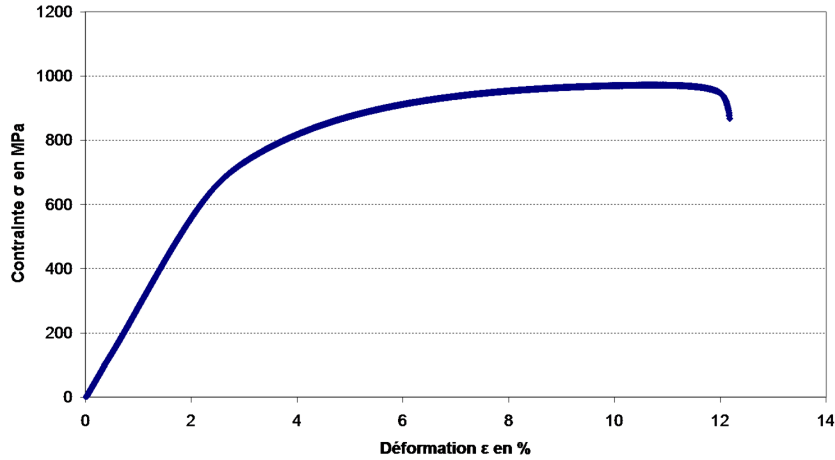


FIG. 3.26 – Courbe de traction de l'acier CP 800 ;  $\frac{d\epsilon}{dt} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$

L'équilibre des phases ferritique, bainitique et martensitique et la précipitation de phases durcissantes offre à cet acier des propriétés mécaniques exceptionnelles. Sa résistance mécanique de 977 MPa et sa limite d'élasticité de 675 MPa le place parmi les meilleurs juste derrière le BAS 100. Son élongation de 9,6 % est toutefois très réduite par rapport à celle du TRIP 800.

## TRIP 800

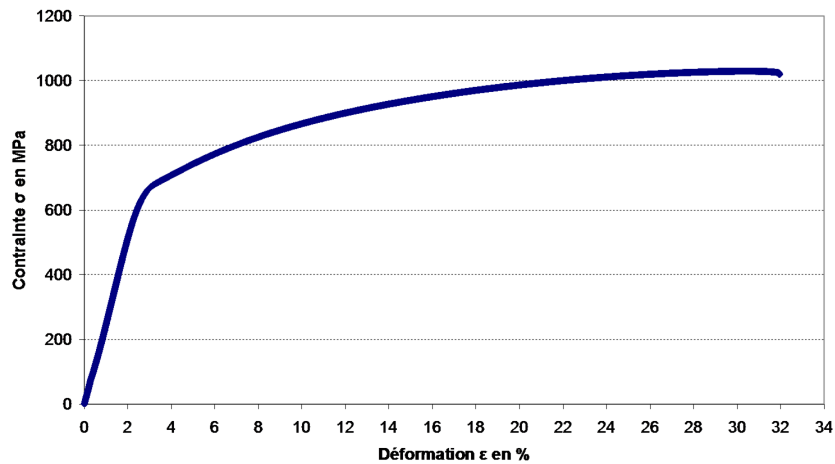


FIG. 3.27 – Courbe de traction de l'acier TRIP 800 ;  $\frac{d\epsilon}{dt} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Outre ses propriétés mécaniques élevées (résistance à la rupture de 947,51 MPa), le TRIP présente avec un allongement à la rupture de 29,5 %, une ductilité très élevée attribuable à un rapport  $\frac{Re}{Rm}$  très faible par rapport au BAS 100. Sa structure multiphasée ainsi que l'effet TRIP lui permet de concilier dureté et ductilité. Cet acier offre à la fois une résistance mécanique élevée, une bonne soudabilité, une bonne formabilité à froid et une ductilité homogène en fortes sections [120].

## BAS 100

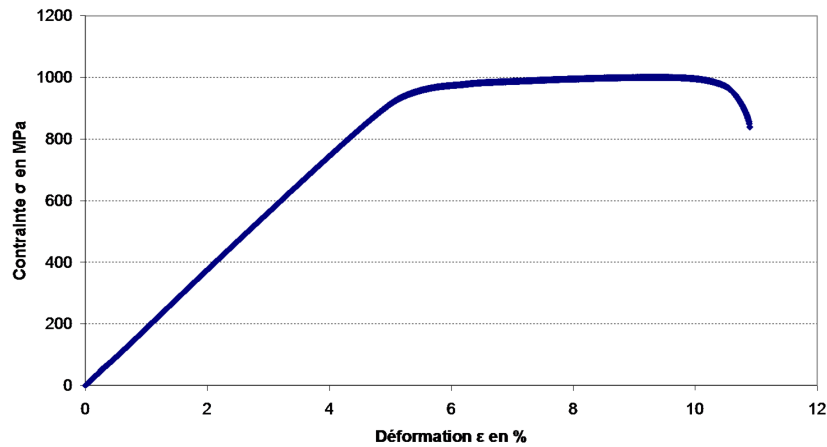


FIG. 3.28 – Courbe de traction de l'acier BAS 100 "hard";  $\frac{d\epsilon}{dt} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Parmi les aciers étudiés, le BAS 100 a les propriétés mécaniques les plus élevées :  $R_m$  de 1029 MPa,  $R_e$  de 964 MPa et dureté de 244 HV, très supérieures à celles des autres aciers. Lorsqu'il se trouve à l'état "soft" (recuit et adouci), le BAS 100 se situe dans la zone des aciers conventionnels microalliés et double phase. En revanche, dans l'état "hard" (trempé et revenu à l'air), il présente des valeurs analogues aux aciers à phase complexe. L'acier BAS 100 permet ainsi d'obtenir des propriétés mécaniques dans une plage très large grâce à un traitement thermique correctement ajusté et fiable.

## Bilan comparatif

Le tableau 3.5 récapitule les valeurs des propriétés mécaniques obtenues pour les cinq aciers.

Acier	Élongation (%)	$R_e$ (Mpa)	$R_m$ (Mpa)	$\frac{R_e}{R_m}$	dureté (HV)
HE 450 M	20,6	513	579	0,89	187
DP 750	17,4	458	737	0,62	223
CP 800	9,6	675	977	0,69	258
TRIP 800	29,5	596	947,5	0,63	244
BAS 100	6,7	964	1029	0,94	308

TAB. 3.5 – Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques des aciers  $R_e$ =Limite d'Élasticité;  $R_m$ = Résistance mécanique ; dureté = dureté Vickers

Les meilleurs aciers semblent être le CP 800 et le TRIP 800 car ils offrent un bon compromis entre la dureté et la ductilité surtout le TRIP. Le BAS 100 est de loin le plus dur mais sa plasticité est très réduite. La figure 3.29 qui classe les aciers par famille en fonction de leur ductilité et de leur dureté confirme que le TRIP offre le meilleur compromis ductilité/résistance mécanique. Par ailleurs, le traitement d'adoucissement appliqué au BAS 100 accroît sa ductilité tout en diminuant fortement sa dureté.

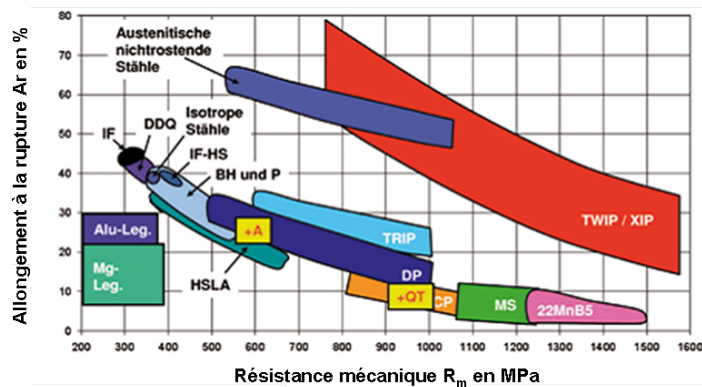


FIG. 3.29 – Résistance mécanique et allongement à la rupture d'aciers THLE comparés au BAS 100 (état +A = recuit et état QT = trempé et revenu à l'air) [15]

### 3.3.2 Fractographies

Les examens fractographiques des faciès de rupture (figures 3.30, 3.31 et 3.32) révèlent des ruptures typiquement ductiles à cupules par cisaillement pour tous les aciers. Néanmoins, globalement, les faciès de rupture sont composés de cupules juxtaposées et de dimensions plus ou moins grandes. Ces fractographies des aciers bruts seront comparées à celles des aciers hydrogénés.

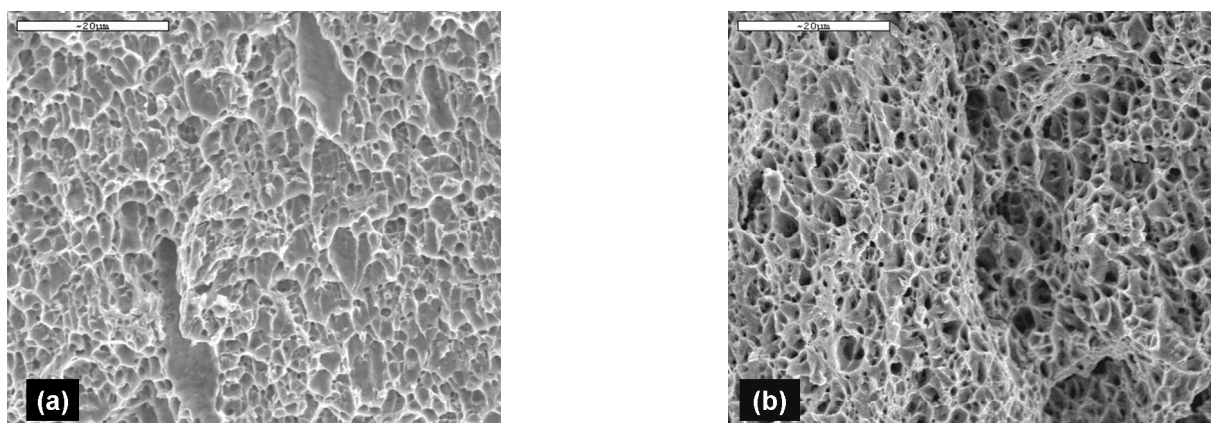


FIG. 3.30 – Fractographies aciers (a) HE 450 M et (b) DP 750

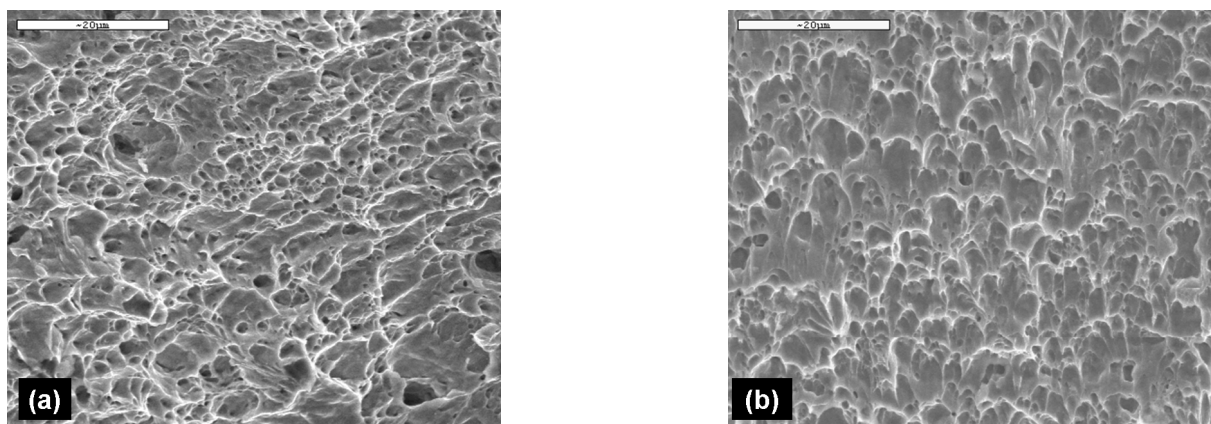


FIG. 3.31 – Fractographies aciers (a) CP 800 et (b) TRIP 800

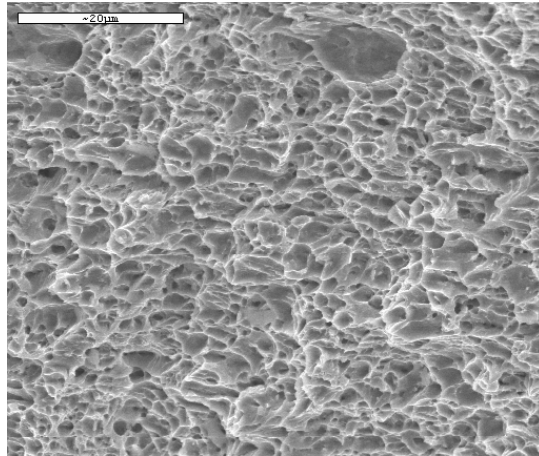


FIG. 3.32 – Fractographie acier BAS 100

### 3.4 Comportement électrochimique en milieu acide

En préliminaire aux essais de perméation, nous avons examiné le comportement électrochimique de nos aciers dans les différents milieux de chargement utilisés ensuite en perméation.

#### 3.4.1 Courbes de polarisation en solution $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N

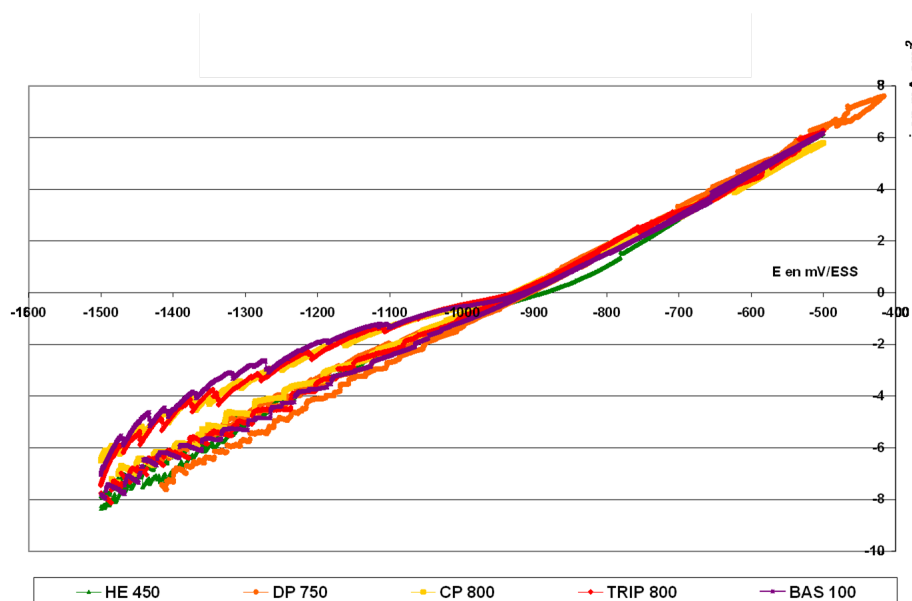


FIG. 3.33 – Comparaison des courbes de polarisation des cinq aciers dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N sous désaération assurée par un flux d'argon

Les courbes de polarisation des cinq aciers sont extrêmement voisines tant dans leurs branches anodiques que cathodiques (figure 3.33). Ces aciers ont donc sensiblement les mêmes comportements électrochimiques en solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N et leurs différences de composition, de microstructure et de traitement thermomécanique, si importantes pour leurs comportements mécaniques, ne jouent ici aucun rôle sur l'électrochimie de surface.

### 3.4.2 Courbes de polarisation en solutions industrielles à base de HCl 18,5 %

Les cinq aciers ayant des comportements surfaciques électrochimiques similaires en milieu acide, l'étude comparative des courbes de polarisation en présence d'inhibiteur ne sera ici présentée que pour l'acier CP 800 (figures 3.34 et 3.35). Toutes les autres courbes de polarisation pour les quatre autres aciers (HE 450, DP 700, TRIP 800 et BAS 100) sont présentées en annexe D.

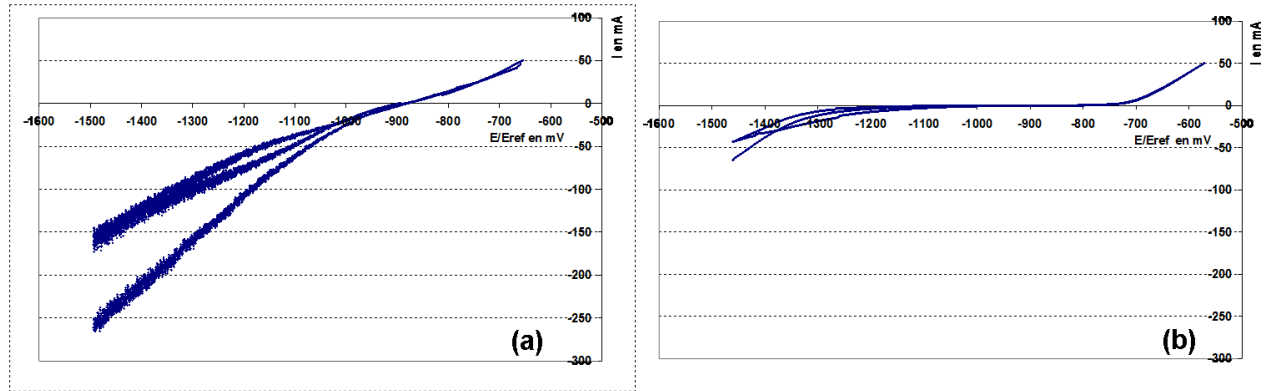


FIG. 3.34 – Courbes de polarisation du CP 800 : (a) dans une solution HCl  $e_p=0,51$  mm et (b) dans une solution de HCl inhibé avec Surtec ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=0,52$  mm

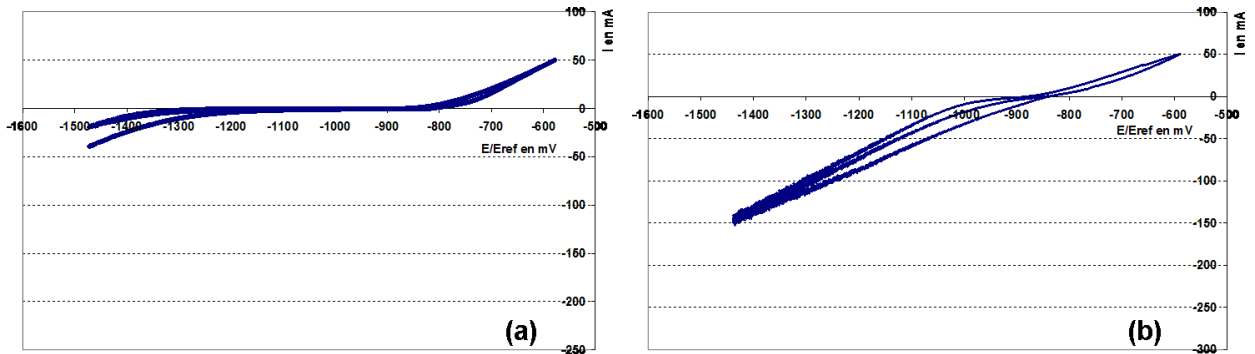


FIG. 3.35 – Courbes de polarisation du CP 800 : (a) dans une solution HCl inhibé avec AddistriP ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=0,55$  mm et (b) dans une solution de HCl inhibé avec Block ( $1 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=0,52$  mm

	HCl	HCl + $25 \text{ ml.l}^{-1}$ de SURTEC	HCl + $25 \text{ ml.l}^{-1}$ P de ADDISTRIP	HCl + $1 \text{ ml.l}^{-1}$ de BLOCK
HE 450 M	-910	-832	-845	-833
DP 750	-890	-856	-855	-831
CP 800	-894	-861	-873	-839
TRIP 800	-895	-862	-869	-849
BAS 100	-857	-830	-850	-848

TAB. 3.6 – Potentiel d'abandon des cinq aciers  $E_{corr}$  en mV/Ess dans différentes solutions industrielles

On constate que la présence d'un inhibiteur diminue fortement les courants, tant anodiques que cathodiques, et augmente quelque peu le potentiel d'abandon (tableau 3.6). On peut donc



penser qu'ils agissent essentiellement par effet de barrière physique, en s'adsorbant à la surface du métal. Dans le cas du Block, la différence avec les courbes de polarisation en milieu non inhibé est moins marquée, révélant une moins bonne efficacité de cet inhibiteur.

Dans l'acide chlorhydrique, le potentiel de corrosion est plus cathodique pour l'acier HE 450 M. Il est quasiment identique pour les trois THLE DP 750, TRIP 800 et CP 800 et il est bien moins négatif pour le BAS 100.



## Chapitre 4

# Comportement des aciers THLE en présence d'hydrogène cathodique

Après avoir déterminé les caractéristiques microstructurales et mécaniques de nos aciers, il s'agit maintenant de s'intéresser aux caractéristiques de diffusion et de solubilité de l'hydrogène au sein de ces aciers. Pour ce faire, nous avons utilisé la perméation électrochimique avec un chargement dans un milieu acide couramment utilisé :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N. Nous avons ensuite évalué l'incidence de ce type de chargement sur les propriétés mécaniques de nos aciers, à l'aide d'essais de traction simple.

### 4.1 Transfert de l'hydrogène dans les THLE (perméation électrochimique)

#### 4.1.1 Protocole expérimental en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$

Ces tests de perméation ont été effectués sur des pastilles métalliques de 20 mm de diamètre et d'épaisseur variant entre 0,5 et 2 mm. Les essais ont été au minimum doublés pour chaque type d'acier.

Un protocole expérimental commun a été adopté pour tous les essais dans le but de comparer les aciers entre eux.

Il se déroule comme suit :

- stabilisation du courant résiduel de détection jusqu'à une valeur inférieure à  $0,5 \mu\text{A}$  ;
- un premier chargement à -10 mA jusqu'à stabilisation du courant, au cours duquel les pièges irréversibles sont éventuellement saturés ;
- attaque anodique à + 35 mA pour extraire l'hydrogène diffusible et surtout pour décaper la face d'entrée et l'activer, afin de faciliter la pénétration ultérieure d'hydrogène ;
- renouvellement en continu de l'électrolyte de chargement ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  désaéré) afin d'éliminer les ions  $\text{Fe}^{2+}$  provenant de l'attaque précédente, tout en évitant une remise à l'air de l'échantillon ;
- nouveau chargement à -10 mA ou -20 mA ;
- nouvelle attaque à + 35 mA pour obtenir un nouveau transitoire décroissant ;
- ce protocole peut éventuellement être prolongé par de nouveaux chargements cathodiques.

Les courbes de perméation qui donnent l'évolution temporelle du flux de sortie de l'hydrogène sont appelées transitoires croissants lors d'un chargement et transitoires de désorption (ou décroissants) lors d'une attaque.

### 4.1.2 Méthode de détermination de la diffusivité apparente $D$ et de la solubilité subsurfacique $C_0$

#### Détermination de $D$

Il existe plusieurs méthodes de calcul du coefficient de diffusion  $D$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) à partir des transitoires de perméation. Comme exposé au paragraphe 1.6.5, nous avons choisi d'utiliser une formule proposée entre autres par Jérôme [105], où l'on choisit deux points du début du transitoire (figure 4.1), repérés par les coordonnées suivantes :  $[(t_1-t_0), (id_1-id_0)]$  et  $[(t_2-t_0), (id_2-id_0)]$   $t_0$  correspondant au début du chargement cathodique et  $id_0$  étant la densité de courant résiduel mesuré au moment  $t_0$ .  $D$  est alors donné par la formule

$$D = \frac{e^2 \left( \frac{1}{t_1-t_0} - \frac{1}{t_2-t_0} \right)}{4 \ln \left( \frac{id_2-id_0}{id_1-id_0} \sqrt{\frac{t_2-t_0}{t_1-t_0}} \right)} \quad (4.1)$$

avec  $e$  l'épaisseur de la membrane métallique.

La démonstration de la formule 4.1 est donnée dans l'annexe B.

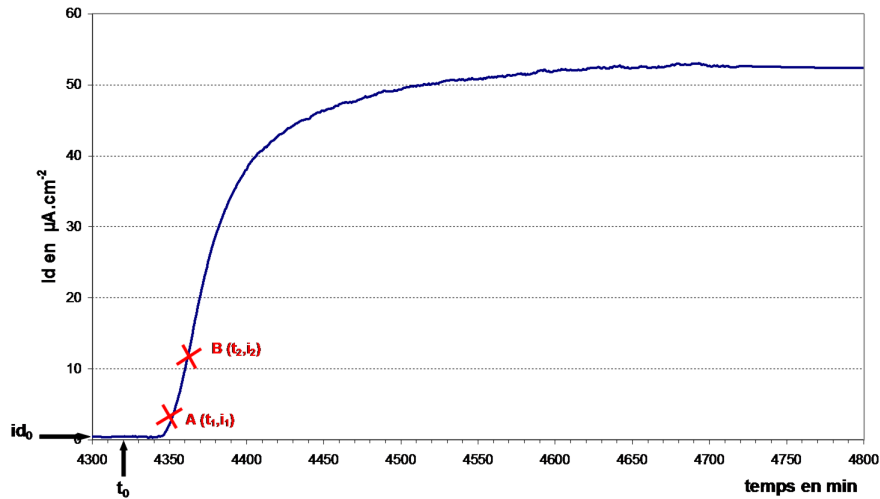


FIG. 4.1 – Exploitation d'un transitoire croissant de perméation

Cette méthode repose sur le modèle le plus simple de transitoire et suppose que la concentration  $C_0$  sous la face d'entrée s'établit instantanément et ne varie pas trop en début d'expérience. Elle offre l'avantage de permettre d'évaluer  $D$ , même si le modèle ne s'applique plus au delà du temps  $t_2$ , c'est à dire si la concentration subsurfacique évolue par la suite. Par ailleurs, le calcul du coefficient de diffusion se fait à partir du deuxième transitoire de perméation. Le premier n'est généralement pas exploité, car il donne une valeur sous estimée de  $D$  en raison d'une part des réactions de piégeage qui surviennent lors du premier passage de l'hydrogène à travers la membrane métallique, et d'autre part des évolutions de la face d'entrée (réduction des oxydes formés à l'air entre autres). Lors de cette première perméation, le flux d'hydrogène se voit ralentir par les interactions avec les pièges réversibles et irréversibles.

A l'arrêt du chargement et lors de l'attaque anodique, seuls l'hydrogène piégé réversiblement et l'hydrogène diffusible sont désorbés, tandis que les pièges irréversibles restent occupés [93, 107, 108, 121].

Le deuxième chargement donne alors lieu à une courbe de perméation plus rapide [77, 88, 107–109, 121] qui s'affranchit des phénomènes lents de surface et de piégeage.

Il est également possible de calculer  $D$  sur les transitoires décroissants à l'aide d'une formule similaire à la formule 4.1. En effet, le flux en sortie est en théorie symétrique au flux de chargement par rapport à l'axe horizontal  $P = \frac{P_\infty}{2}$  (annexe B). Les coefficients de diffusion ont donc été évalués sur les secondes perméations et les transitoires de désorption sachant que la valeur obtenue sur les transitoires décroissants est la plus proche de la valeur réelle puisqu'elle est moins affectée par les problèmes de surface.

### Détermination de la concentration subsurfacique $C_0$ et de la perméabilité $P$

La concentration subsurfacique d'hydrogène  $C_0$  à l'entrée du métal en régime permanent est directement proportionnelle au flux stationnaire et son évaluation se fait grâce à la formule :

$$C_0 = \frac{P_\infty \cdot e}{D} = \frac{Id_\infty \cdot e}{F \cdot D} \quad (4.2)$$

avec

- $C_0$  : concentration subsurfacique en mol H.m<sup>-3</sup>
- $P_\infty$  : flux stationnaire en mol H.m<sup>-2</sup> .s<sup>-1</sup>
- $e$  : épaisseur en m
- $D$  : diffusivité en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>
- $Id_\infty$  : flux permanent atteint en fin de transitoire en A.m<sup>-2</sup>
- $F$  : constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>)

$C_0$  en molH.m<sup>-3</sup> peut être converti en ppm par la formule :

$$C_0(ppm) = \frac{C_0(molH.m^{-3}) \cdot M(H)}{\mu} \cdot 10^6 \quad (4.3)$$

avec

- $M(H)$  : masse molaire de l'hydrogène (1 g.mol<sup>-1</sup>)
- $\mu$  : masse volumique de l'acier et  $\mu \approx \mu_{Fe} = 7,87 \text{ g.cm}^{-3} = 7,87 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}$

La perméabilité est quant à elle définie comme le flux pour une unité d'épaisseur :

$$P = P_\infty \cdot e = D \cdot C_0 \quad (4.4)$$

Les conditions de surface à l'entrée du métal sont des paramètres extrêmement influents sur la pénétration d'hydrogène, par l'intermédiaire de  $C_0$ .

Malgré des problèmes de piégeage et surtout de surface non stabilisée, il a été possible d'évaluer la diffusivité de H pour nos cinq aciers. En revanche, les problèmes de surface ont rendu difficile le calcul des concentrations subsurfaciques. Celles-ci n'ont été déterminées que sur des perméations présentant un flux quasi-stationnaire. De plus, dans l'équation 4.2 donnant  $C_0$ , le  $D$  utilisé pour le calcul est le  $D_{moyen}$  évalué sur les transitoires décroissants. Cette valeur de  $D$  semble la plus juste et la plus proche de la diffusivité réelle.

### 4.1.3 Evaluation de D et $C_0$ pour les différents aciers

#### HE 450 M

Les figures 4.2 et 4.4 montrent un exemple de cycle de perméation pour un échantillon d'acier HE 450 M et la figure 4.3 un zoom sur un transitoire de désorption suivi d'un transitoire croissant.

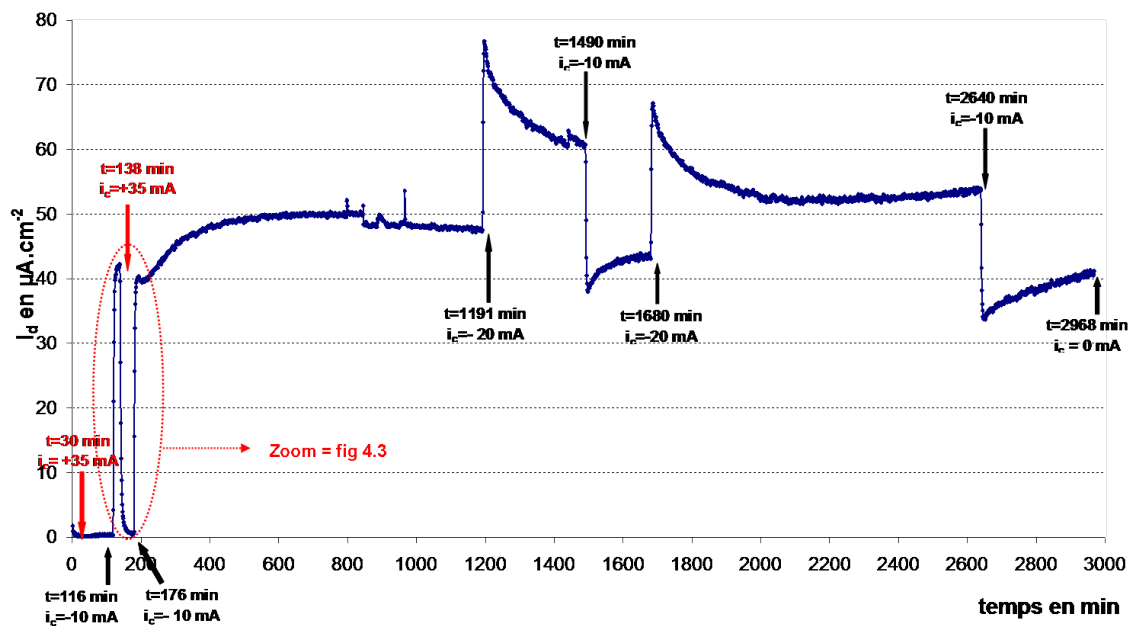


FIG. 4.2 – Cycle de perméation pour l'acier HE 450 M : échantillon n° 1  $e_p = 1,72$  mm

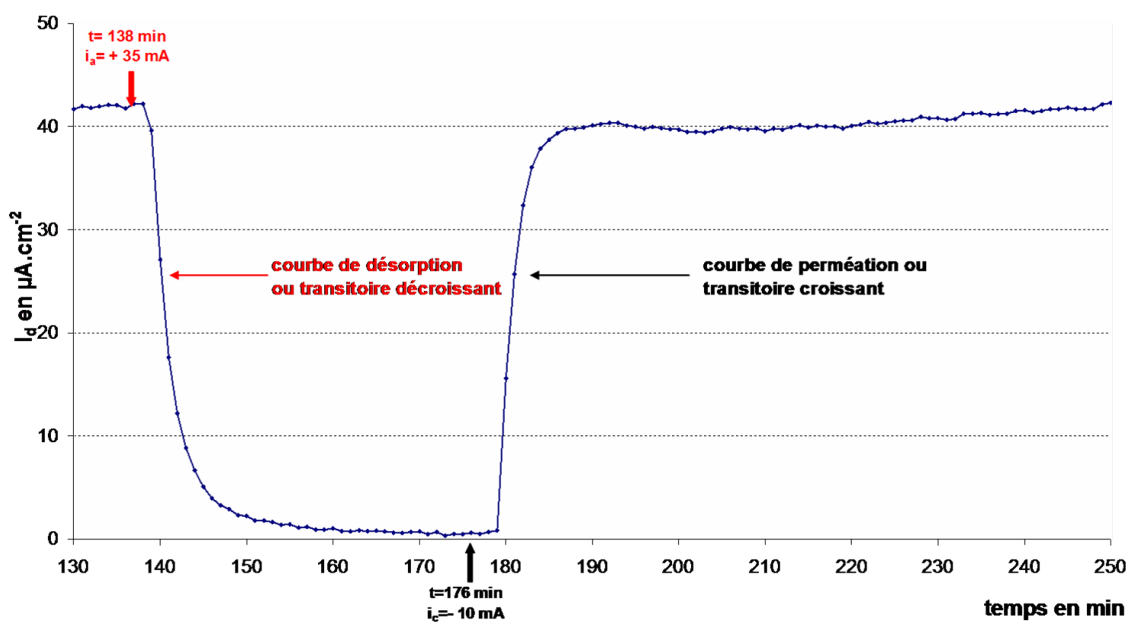


FIG. 4.3 – Zoom sur un transitoire décroissant puis un transitoire croissant de la figure 4.2

Pour l'acier HE 450 M, le coefficient de diffusion  $D_{moyen}$ , calculé est de  $1,15 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  sur les transitoires croissants ( $2^{me}$  transitoire sur le zoom figure 4.3) et de  $2,58 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  sur les transitoires décroissants ( $1^{er}$  transitoire sur le zoom figure 4.3); la différence entre les deux valeurs peut être attribuée au piégeage réversible ralentissant la diffusion de l'hydrogène.

Le flux d'hydrogène augmente avec le courant de chargement (visibles sur les courbes 4.2 et 4.4). Ces flux sont élevés, mais du fait d'un coefficient de diffusion élevé, les valeurs de  $C_0$  sont relativement faibles : 0,4 ppm et 0,65 ppm pour un courant de chargement respectif de - 10 mA et de - 20 mA.

Par ailleurs, on note que pour les chargements à -20 mA, le flux passe par un maximum avant de diminuer progressivement pour enfin se stabiliser vers une valeur plus basse. Nous reviendrons ultérieurement (paragraphe 4.1.6) sur ce phénomène couramment rencontré lors de tests de perméation et qui traduit une diminution progressive de  $C_0$  sans doute due à un blocage lent de la surface d'entrée. Les valeurs de  $D$  et de  $C_0$  permettent de conclure que dans cet acier, l'hydrogène diffuse très rapidement et la réserve de H diffusible est très faible, ces deux paramètres étant plutôt favorables à sa résistance à la FPH.

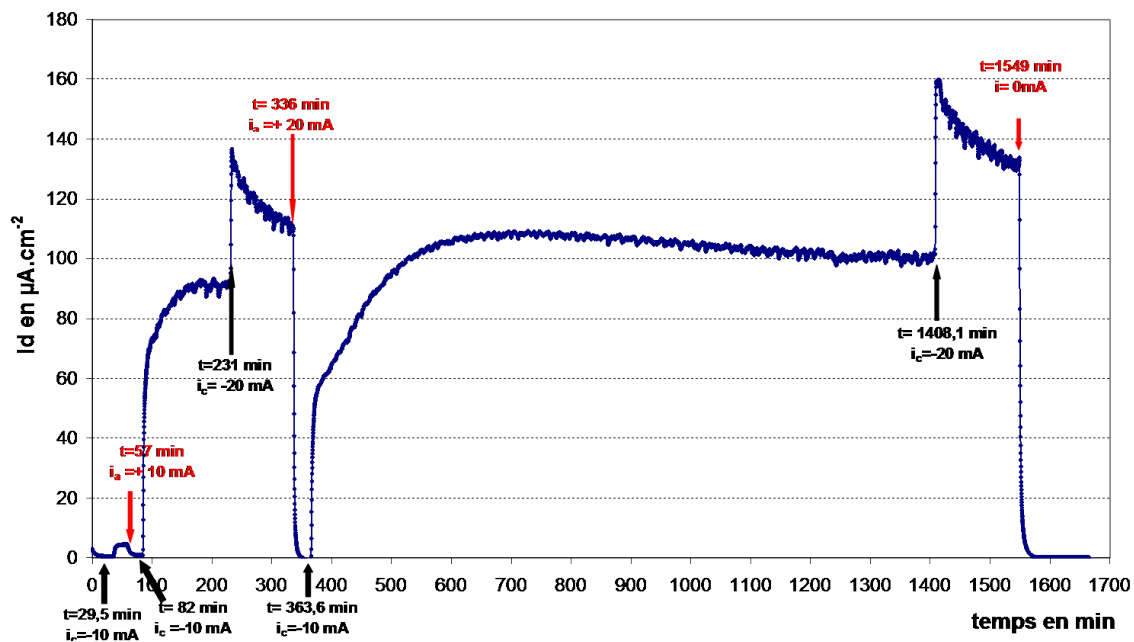


FIG. 4.4 – Cycle de perméation pour l'acier HE 450 M : échantillon n° 2 ep = 1,10 mm

Les figures 4.2 et 4.4 montrent une assez bonne reproductibilité; les perméabilités évaluées pour les deux échantillons en fin des seconds transitoires ( $i_c = 10 \text{ mA}$ ) valent respectivement  $8,6 \cdot 10^{-8} \text{ moleH} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $9,9 \cdot 10^{-8} \text{ moleH} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . De plus, la concentration  $C_0$  et donc la perméabilité, semble peu dépendre des conditions de chargement; au bout d'un temps de perméation long, les flux sont en effet sensiblement les mêmes en fin de transitoire croissant pour les deux courants de chargement à -10 et à -20 mA.cm<sup>-2</sup>.

## DP 750

Les figures 4.5 et 4.6 présentent des cycles de perméation pour deux échantillons d'aciers DP 750.

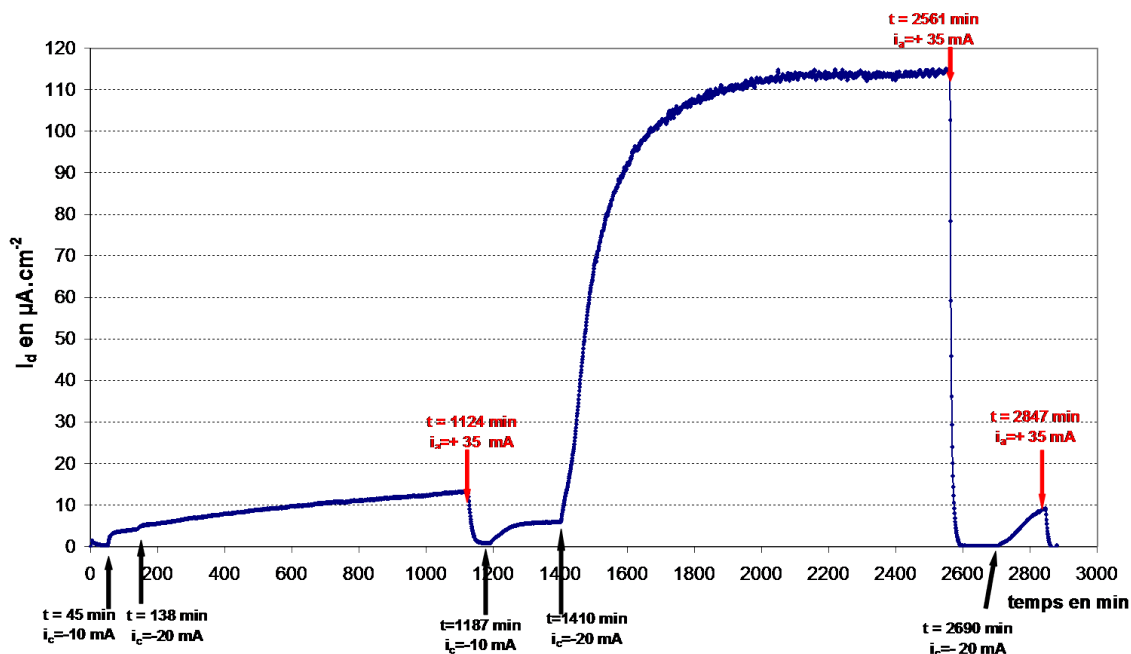


FIG. 4.5 – Cycle de perméation pour l'acier DP 750 : échantillon n°1 ép = 0,58 mm

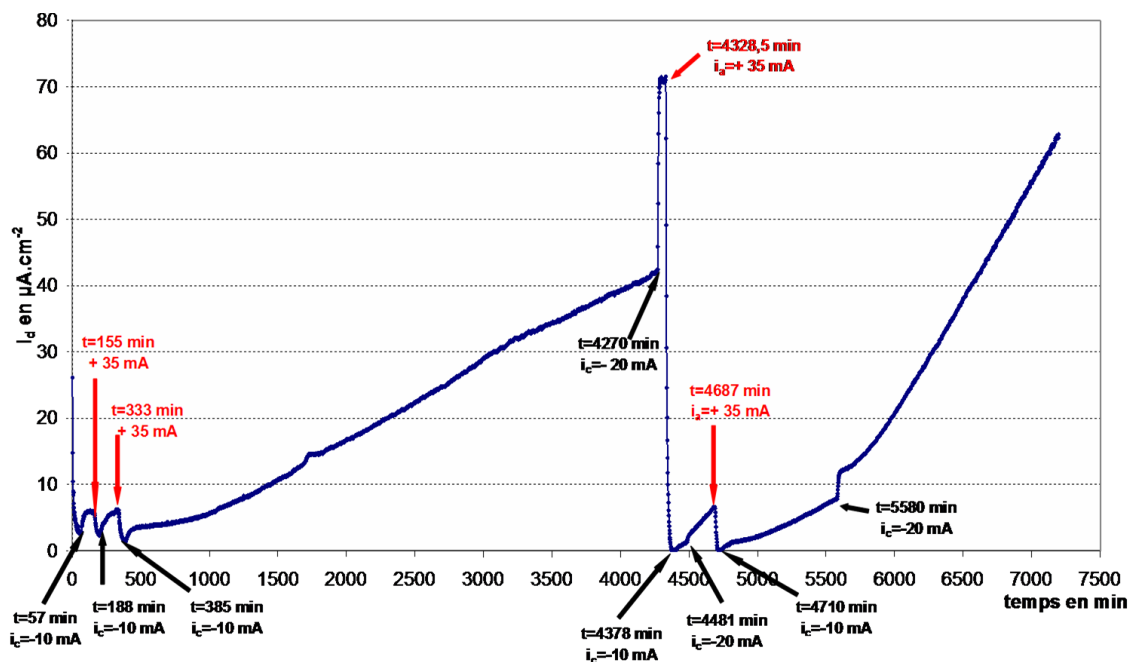


FIG. 4.6 – Cycle de perméation pour l'acier DP 750 : échantillon n°2 ép = 0,82 mm

Le coefficient de diffusion  $D$  calculé pour le DP 750 est de  $4,1 \cdot 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  sur les transitoires croissants et de  $2,6 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  sur les transitoires décroissants. Ces valeurs sont plus faibles que



pour le HE 450 M.

Pour les deux courants de chargement de -10 mA et -20 mA, l'évaluation de la solubilité  $C_0$  moyenne à partir des courbes de perméation présentées figures 4.5 et 4.6 est délicate pour deux raisons :

- d'une part, on n'observe parfois pas de stabilisation du courant permanent (figure 4.6 par exemple)
- d'autre part, on note une dispersion non négligeable entre les différentes courbes de ce même acier.

Toutefois, des remarques communes se dégagent de toutes ces courbes :

- Les flux sont élevés et lorsque la surface est débarrassée des oxydes après une attaque anodique à +35 mA, le flux devient alors extrêmement élevé (visibles sur les courbes 4.5 et 4.6). Ces flux donnent des valeurs de  $C_0$  de l'ordre de 0,4 ppm pour un chargement à -10 mA et de 1,9 ppm à -20 mA.
- Les conditions de surface peuvent changer rapidement entre un chargement à -10 mA et -20 mA puisqu'un déblocage systématique de la surface semble se produire pour ce courant plus élevé de chargement.
- Lorsque le chargement devient long, le flux n'arrive pas à se stabiliser et ne cesse d'augmenter, même après 40 à 50 heures de chargement (figure 4.6).

Les oxydes superficiels, et plus largement les phénomènes de surface semblent jouer un rôle très important sur la pénétration d'hydrogène dans cet acier.

## CP 800

Les figures 4.5 et 4.6 montrent des cycles de perméation pour deux échantillons d'aciers CP 800.

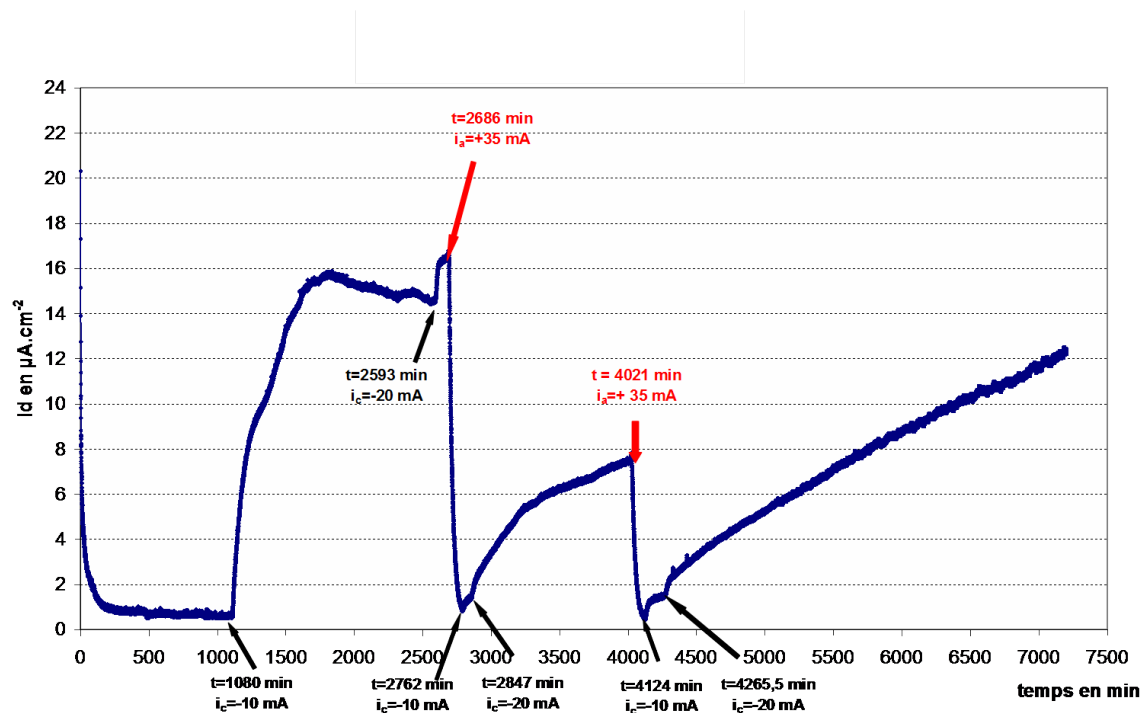


FIG. 4.7 – Cycle de perméation pour l'acier CP 800 : échantillon n°3 épaisseur = 0,73 mm

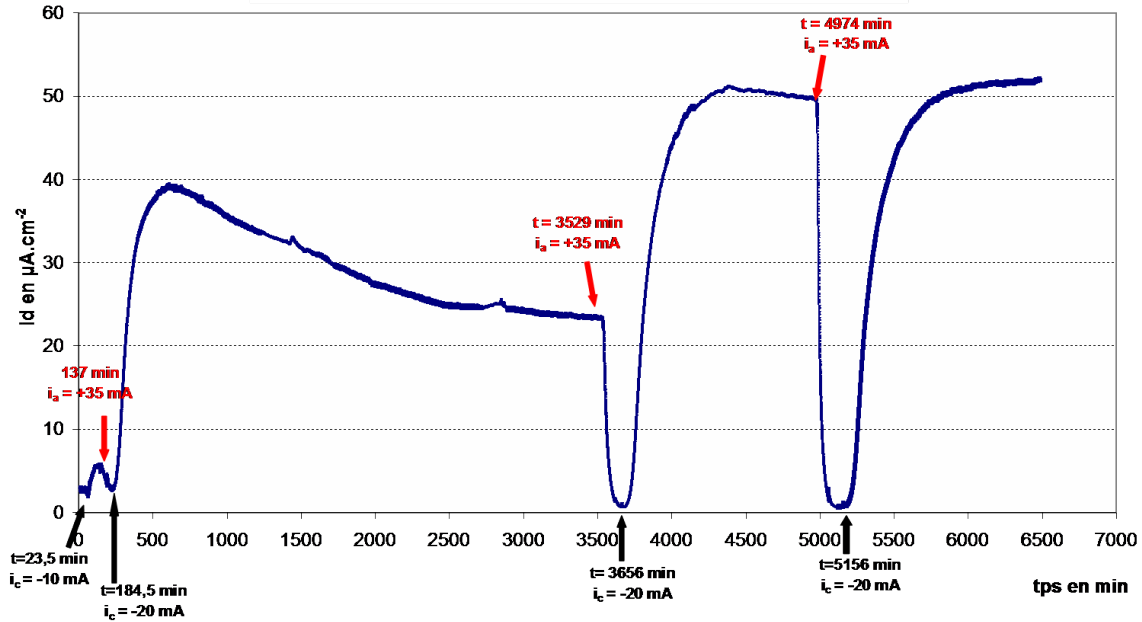


FIG. 4.8 – Cycle de perméation pour l'acier CP 800 : échantillon n°4 épaisseur = 0,95 mm

Le coefficient de diffusion moyen calculé pour l'acier CP est de  $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  sur les transitoires croissants et de  $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  sur les transitoires décroissants. Le coefficient de diffusion est plus faible que pour le HE 450 M et le DP 750, sans doute en raison d'une microstructure plus complexe.

Les flux mesurés (sur les courbes des figures 4.7 et 4.8) fournissent des valeurs de  $C_0$  de l'ordre de 1,9 ppm pour un chargement à -10 mA et de 3,5 ppm à -20 mA. Ces valeurs dénotent une solubilité plus élevée que pour les aciers HE 450 M et DP 750, traduisant un risque de FPH plus important.

En ce qui concerne les phénomènes de surface, on rencontre le même type de problèmes d'évolution des flux "permanents" que pour les autres aciers, notamment pour le chargement à -20 mA avec des flux non stabilisés.

L'absence de flux stationnaire se manifeste tantôt par une montée lente du flux (dernière perméation de la figure 4.7), tantôt par un passage par un maximum (figure 4.8).

### TRIP 800

La figure 4.9 est un exemple de cycle de perméation pour le TRIP 800. Le coefficient de diffusion moyen calculé pour l'acier TRIP est de  $2,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  sur les transitoires croissants et de  $4,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  sur les transitoires décroissants.

Ce coefficient de diffusion, proche de celui du CP 800, est bien plus faible que pour l'acier HE 450 M.

Le calcul de  $C_0$  à partir des flux permanents de perméation donne des concentrations en entrée de l'ordre de 3,8 ppm pour un chargement à -10 mA et de 12,1 ppm à -20 mA, ce qui est très élevé. Les potentialités d'absorption d'hydrogène de cet acier laissent donc présager des risques non négligeables de FPH.

Pour cet acier, nous avons également rencontré des difficultés de reproductibilité sans doute liée à une évolution non maîtrisée des conditions de surface en entrée.

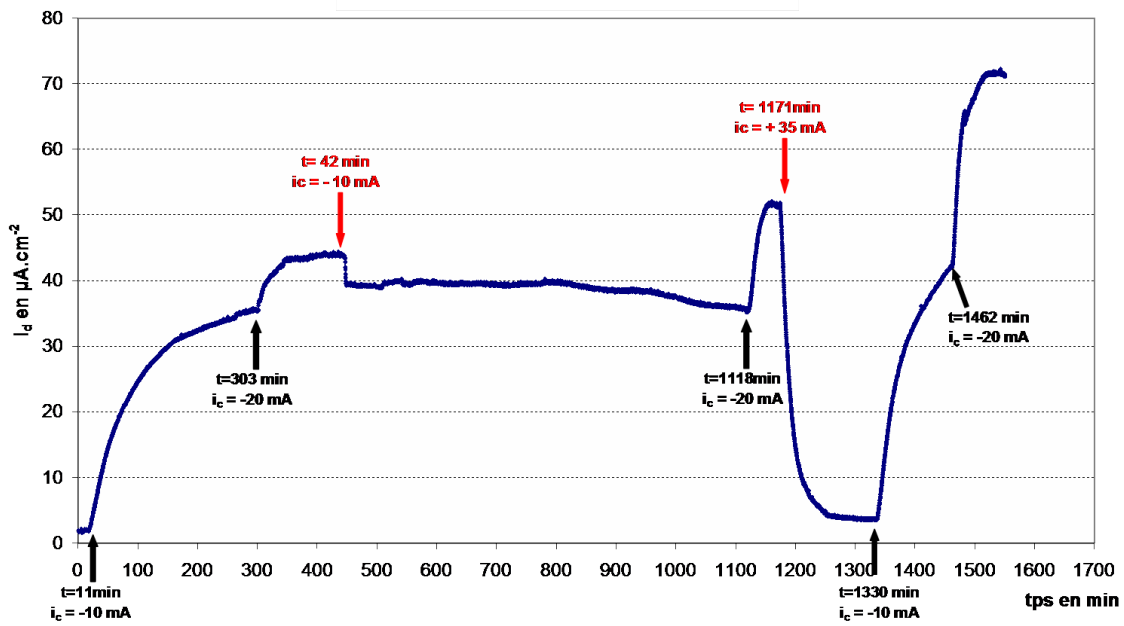


FIG. 4.9 – Cycle de perméation pour l'acier TRIP 800 : échantillon n°1 épaisseur = 0,73 mm

BAS 100

Les figures 4.10 et 4.11 présentent des cycles perméation pour deux échantillons d'acier BAS 100.

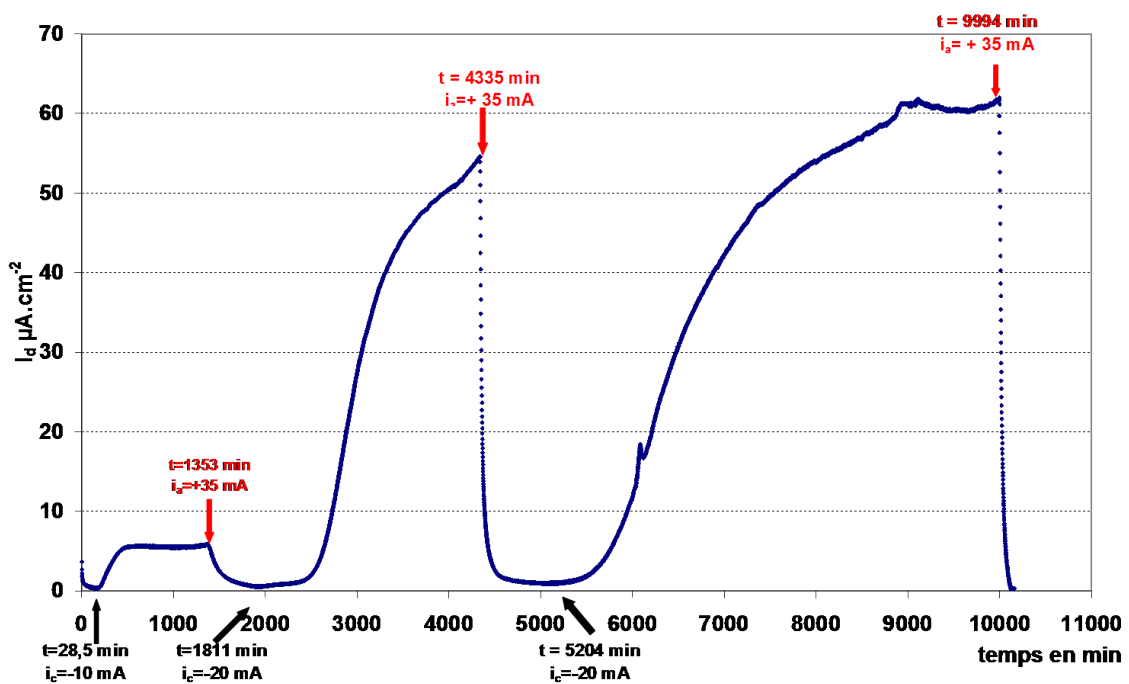


FIG. 4.10 – Cycle de perméation pour l'acier BAS 100 : échantillon n°1 épaisseur = 1,05 mm

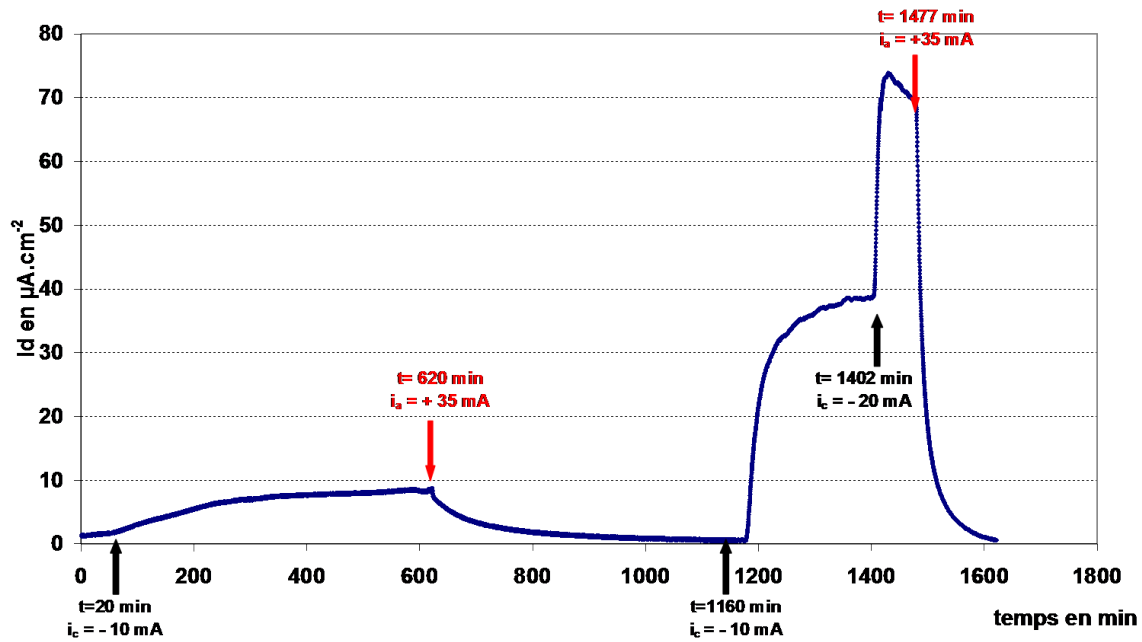


FIG. 4.11 – Cycle de perméation pour l'acier BAS 100 : échantillon n°2 épaisseur = 0,85 mm

Le coefficient de diffusion moyen calculé pour l'acier BAS est de  $2,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les transitoires décroissants. Les valeurs calculées sur les transitoires croissants sont anormalement basses (de l'ordre de  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), ce qui paraît trop faible au vu de la microstructure martensitique et bainitique de l'acier. Cette valeur trop faible obtenue sur les transitoires croissants est probablement due à un blocage de la surface d'entrée beaucoup plus fort que pour les autres THLE ralentissant fortement la pénétration d'hydrogène.

Les courbes de perméation de la figure 4.10 montrent bien le retard dans la diffusion de l'hydrogène entre les transitoires croissants et les transitoires décroissants.

De plus, on remarque sur les deux courbes des figures 4.10 et 4.11 que comme pour les autres aciers, en l'absence d'attaque anodique précédant le chargement de l'acier en hydrogène, le flux permanent d'hydrogène sortant est bien plus faible que celui obtenu sur les transitoires suivants. Le calcul de  $C_0$  à partir des flux permanents des transitoires de seconde perméation donne des valeurs de l'ordre de 1 ppm pour un chargement à -10 mA et de 3,9 ppm pour un chargement à -20 mA.

#### 4.1.4 Récapitulatif des valeurs de $D$ et $C_0$ et interprétation

Les tableaux 4.1 et 4.2 récapitulent les caractéristiques de diffusion calculées à partir des courbes de perméation qui viennent d'être présentées ainsi que des autres essais de perméation réalisés mais non présentés.

ACIER	échantillons	Transitoire croissant (T.C.) $I_c = - 10 \text{ mA}$	Transitoire croissant (T.C.) $I_c = - 20 \text{ mA}$	Transitoire décroissant (T.D.)
HE 450 M	ech 1	6,86	5,4	28,7
		7,83	5,11	24,2
	ech 2	7,82	22,79	20,1
		7,96	27,9	25,3
			<b><math>D_{moyen}</math> T.C.</b> <b><math>11,46 \pm 8,70</math></b>	<b><math>D_{moyen}</math> T.D.</b> <b><math>25,74 \pm 3,91</math></b>
DP 750	ech1	1,17	1,31	1,71
				8,82
	ech 2	0,56	3,74	1,52
		1,23	1,23	1,39
		3,08		3,89
	ech 3	0,38	0,59	0,67
		0,58	0,58	0,87
		0,41		2,17
	ech 4	0,66	0,71	0,75
			0,55	4,03
			<b><math>D_{moyen}</math> T.C.</b> <b><math>1,12 \pm 0,97</math></b>	<b><math>D_{moyen}</math> T.D.</b> <b><math>2,58 \pm 2,48</math></b>
	CP 800	ech 1	0,24	
0,19				
ech 2		0,31		0,58
				0,87
ech 3		0,21		0,86
				0,68
ech 4			0,15	0,78
			0,19	2,11
			0,23	1,85
			<b><math>D_{moyen}</math> T.C.</b> <b><math>0,22 \pm 0,05</math></b>	<b><math>D_{moyen}</math> T.D.</b> <b><math>1,09 \pm 0,56</math></b>
TRIP 800	ech 1	0,13	0,37	0,69
			0,39	
	ech 2		0,23	0,52
				0,29
			<b><math>D_{moyen}</math> T.C.</b> <b><math>0,28 \pm 0,12</math></b>	<b><math>D_{moyen}</math> T.D.</b> <b><math>0,50 \pm 0,21</math></b>
BAS 100	ech 1		0,04	2,29
			0,01	
	ech 2	0,52	1,38	1,72
				2,15
			<b><math>D_{moyen}</math> T.C.</b> non évalué car valeurs aberrantes de l'ech 1	<b><math>D_{moyen}</math> T.D.</b> <b><math>2,02 \pm 0,29</math></b>

 TAB. 4.1 – Tableau récapitulatif des valeurs de  $D_{apparent} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \cdot 10^{10}$  calculé à partir des courbes de perméation pour les cinq aciers

ACIER	échantillon	$i_c = -10 \text{ mA}$		$i_c = -20 \text{ mA}$	
		$C_0$ (ppm)	$C_{0moyen}$ (ppm)	$C_0$ (ppm)	$C_{0moyen}$ (ppm)
HE 450 M	ech 1	0,32	<b>0,43 ± 0,09</b>	0,53	<b>0,64 ± 0,15</b>
		0,41		0,49	
	ech 2	0,48		0,69	
		0,52		0,83	
DP 750	ech 1	0,13	<b>0,40 ± 0,34</b>	1,55	<b>1,92 ± 1,24</b>
	ech2	0,24		3,01	
	ech 3	0,18		0,55	
		0,68		1,06	
		0,79			
	ech 4	0,95		3,43	
		0,11			
	0,17				
CP 800	ech 1	3,74	<b>1,87 ± 1,43</b>		<b>3,48 ± 1,53</b>
	ech 2	1,05			
	ech 3	1,2		1,30	
	ech 4	0,49		3,43	
				4,51	
		4,61			
TRIP 800	ech 1	8,37	<b>5,76 ± 4,11</b>	10,20	<b>12,11 ± 2,69</b>
		7,92		14,01	
	ech 2	0,99			
BAS 100	ech1	0,42	<b>1,01 ± 0,92</b>	3,68	<b>3,88 ± 0,17</b>
	ech 2			3,99	
		0,52		3,97	
		2,08			

TAB. 4.2 – Tableau des valeurs de  $C_0$ 

Globalement, la diffusion et la désorption de l'hydrogène se font facilement dans ce type d'acier à température ambiante, au vu des coefficients de diffusion relativement élevés (tableau 4.1).

Ces coefficients de diffusion calculés sont plus élevés sur les transitoires décroissants que sur les transitoires croissants. Ceci s'explique d'une part par les phénomènes de piégeage, d'autre part, par une évolution des conditions de surface, qui conduisent à une sous évaluation du coefficient de diffusion réel, particulièrement sur les transitoires croissants.

En effet, les courbes des transitoires décroissants sont moins sensibles au piégeage et surtout au blocage de la surface d'entrée, puisque la polarisation anodique nettoie cette surface et impose la réaction de désorption :  $H \rightarrow H^+ + e^-$ . Cette valeur de  $D$  obtenue étant plus proche de la valeur réelle, elle a été utilisée pour calculer  $C_0$ .

Les valeurs relatives de  $D$  dans les différents aciers sont toutefois cohérentes avec les microstructures puisque les ordres de grandeur suivants sont généralement admis :

- $D_{ferrite} = 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- $D_{austenite} = 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- $D_{martensite} = 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  d'après [121]

Le classement des aciers étudiés par ordre décroissant de diffusivité de l'hydrogène est donc le suivant : HE 450 M puis DP 750 et BAS 100 et enfin CP 800 et TRIP 800. Ce classement s'explique par la microstructure essentiellement ferritique du HE 450 M alors que le CP 800 et le TRIP 800 présentent des quantités non négligeables d'austénite résiduelle (phase dans laquelle

l'hydrogène est beaucoup moins mobile).

Le DP 750, avec sa structure biphasée ferrito-martensitique et le BAS 100 avec sa structure bainito-martensitique ont des valeurs de diffusivité intermédiaires.

S'agissant des concentrations subsurfaciques, on note que la solubilité  $C_0$  est très faible pour l'acier HE 450 M, en comparaison des THLE ; elle reste inférieure à la ppm (tableau 4.2). En revanche, cette concentration subsurfacique se révèle plus élevée pour les aciers THLE, notamment pour l'acier TRIP où elle peut dépasser les 10 ppm.

Ces résultats nous permettent de conclure que la mobilité de l'hydrogène dans nos quatre aciers THLE est relativement élevée en raison de la présence de phases à forte diffusivité (notamment la ferrite). La solubilité apparaît également assez élevée. Le classement de nos aciers en fonction de cette mobilité et des différentes solubilités s'expliquent grâce à leurs microstructures. Les caractéristiques de diffusion de l'hydrogène dans ces aciers restent néanmoins assez voisines mais très différentes de celles de l'acier témoin HE 450 M (aux caractéristiques mécaniques plus faibles).

#### 4.1.5 Piégeage

De nombreux modèles de piégeage ont été proposés par le passé [122], difficilement applicables en raison de paramètres supplémentaires qu'ils introduisent. On peut simplifier de la manière suivante en distinguant très grossièrement deux types de pièges : les pièges peu profonds (paragraphe 1.4.2) susceptibles de relâcher aisément l'hydrogène, et les pièges profonds, qui ne peuvent être désorbés qu'à haute température. Ce cas du piégeage irréversible peut donc être analysé par désorption thermique sous vide et nous en ferons état dans la section 4.2. En ce qui concerne le piégeage peu profond, supposé réversible, il est délicat à mettre en évidence, car il a essentiellement pour effet de simplement diminuer la valeur apparente du coefficient de diffusion. En effet, l'hypothèse la plus simple consiste à admettre que le piégeage est homogène et en équilibre avec l'hydrogène diffusible, c'est à dire que la quantité piégée s'écrit :

$$Q(x, t) = aC(x, t) \quad (4.5)$$

La quantité piégée par unité de temps est donc :  $q(x, t) = \frac{\partial Q}{\partial t} = a \frac{\partial C}{\partial t}$

La seconde loi de Fick 1.8 s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - a \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.6)$$

ou encore :  $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{1+a} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  soit en posant :  $D_a = \frac{D}{1+a}$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.7)$$

Cette équation est identique à l'équation de Fick sans piégeage, en remplaçant le coefficient de diffusion réel par un coefficient apparent  $D_a$ .

Ainsi donc, en cas de piégeage peu profond, l'allure des transitoires n'est pas affectée. Seule, l'évaluation du coefficient de diffusion est sous-estimée, puisqu'on mesure un coefficient apparent  $D_a = \frac{D_{reel}}{1+a}$  qui est inférieur au  $D_{reel}$ , sans qu'il soit possible d'évaluer le paramètre  $a$ . Plus généralement, l'existence d'un piégeage ne peut que conduire à une diminution du coefficient de diffusion apparent ; on peut donc penser que les transitoires décroissants sont moins affectés par le piégeage que les transitoires croissants puisque les coefficients de diffusion qu'ils donnent sont plus élevés. Ceci peut s'expliquer par le fait que lors d'un transitoire décroissant, l'essentiel de l'hydrogène est localisé côté entrée et ressort (non mesuré) par cette face [113].

#### 4.1.6 Problèmes de surface

Les transitoires sont ici souvent affectés du fait de cinétiques de réactions de surface trop lentes et/ou à cause du piégeage d'hydrogène.

Selon Turnbull [94], les effets du piégeage irréversible peuvent être éliminés par plusieurs transitoires croissants successifs, et les effets de surface par un chargement cathodique suffisamment long et ininterrompu. Zacroczymski estime qu'on n'a plus ces problèmes de surface et de piégeage à partir du moment où les transitoires sont reproductibles [93].

Casanova [107] a montré que l'évolution du flux de perméation était fortement dépendante de l'évolution du film d'oxyde en entrée qui a tendance à bloquer le passage de l'hydrogène. Cette barrière est progressivement réduite par l'évolution de l'hydrogène et le flux de perméation augmente donc progressivement. Le courant de perméation est ainsi fortement lié à l'importance de l'effet barrière des oxydes, d'autant plus lorsque les coefficients de diffusion sont élevés. Pour des temps de chargement cathodique très longs, la perméation de l'hydrogène augmente avec le temps grâce à la réduction du film d'oxyde [107, 123] ; c'est probablement ce que nous observons pour les aciers DP et CP (figures 4.6 et 4.7). La formation de bulles de dihydrogène n'est pas la principale raison à l'instabilité du film. Le film passif est également sensible à l'hydrogène atomique qui conduit à une surface plus active en réduisant partiellement le film passif. Un effet antagoniste a également lieu : même sur une surface active, on constate une lente diminution du flux et donc de  $C_0$ , qu'il faut bien attribuer à une sorte de blocage de la surface d'entrée ; ce blocage non maîtrisé, est encore de nature inconnue et est détruit par une polarisation anodique de la surface. Ces deux types de phénomènes font que les conditions stationnaires nécessaires à la détermination des paramètres de perméation ne peuvent pas facilement être atteintes sur la surface de l'acier durant la perméation de l'hydrogène.

La méthode choisie pour évaluer le coefficient de diffusion a justement pour but de minimiser ces difficultés : les points utilisés dans la formule 4.1 sont bien choisis en début de transitoire et la concentration subsurfacique peut être considérée comme étant constante tout au moins dans ce début de transitoire [105], ce qui permet de rester en accord avec les conditions d'application du modèle.

## 4.2 Dosage de l'hydrogène résiduel après perméation

Après chaque essai de perméation, les pastilles ont été dosées à 600 °C dans le but de déterminer les quantités d'hydrogène résiduel.

Seront distingués les deux cas suivants :

- les dosages réalisés après désorption de l'hydrogène, soit de manière naturelle à température ambiante, c'est-à-dire que la pastille a été dosée longtemps après l'essai de perméation (au moins 24 h après), soit après une attaque anodique qui a donc désorbé de manière électrochimique tout l'hydrogène diffusible de la pastille. Reste alors uniquement l'hydrogène piégé profondément, qui ne peut se désorber à la température ambiante.
- les dosages réalisés tout au plus 20 minutes après la fin d'un chargement cathodique à  $-20 \text{ mA.cm}^{-2}$  qui évaluent les teneurs en hydrogène piégé irréversiblement, et au moins partiellement l'hydrogène diffusible et faiblement piégé.

La figure 4.12 montre une courbe de dégazage typique. Elle représente l'évolution de la pression d'hydrogène au cours de l'essai de dégazage réalisé selon la procédure décrite en section 2.2.5. Connaissant la valeur de la pression finale et la masse de l'échantillon, la teneur en hydrogène dans l'échantillon est calculée grâce aux formules d'étalonnage C.1, C.2, C.3 et C.4 données en annexe C.



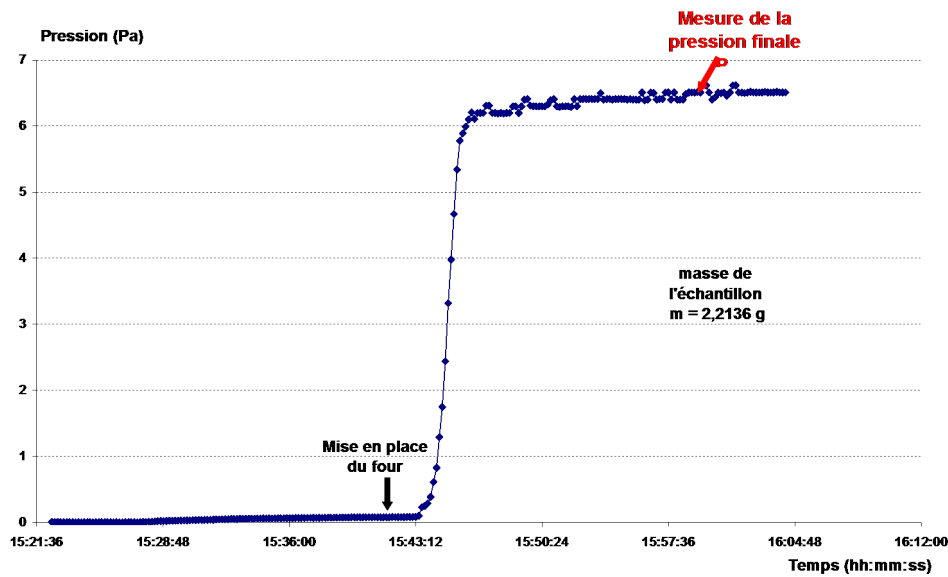


FIG. 4.12 – Exemple de courbe de désorption sur acier DP 750 après un cycle de perméation en présence d'arsenic

#### 4.2.1 Dosage après désorption de l'hydrogène : piégeage irréversible

Tous les résultats présentés ci-dessous sont les valeurs moyennes d'au moins deux dosages. Ces dosages ont été réalisés après attaque anodique à  $+ 35 \text{ mA.cm}^{-2}$  ou au moins 24 heures après la fin de l'essai de perméation ; au vu des valeurs des coefficients de diffusion et des épaisseurs des pastilles, cette durée est largement suffisante pour que l'hydrogène diffusible désorbe totalement de l'acier.

Le tableau 4.3 compare les teneurs en hydrogène d'échantillons bruts de livraison aux teneurs obtenues sur échantillon après perméation ou chargement cathodique suivi d'une désorption.

ACIER	Teneur en hydrogène résiduel en ppm				
	HE 450 M	DP 750	CP 800	TRIP 800	BAS 100
brut de livraison	<b>0,09 ± 0,03</b>	<b>0,16 ± 0,09</b>	<b>0,51 ± 0,02</b>	<b>0,26 ± 0,10</b>	<b>0,16 ± 0,07</b>
après perméation puis désorption	<b>0,52 ± 0,12</b>	<b>0,37 ± 0,04</b>	<b>0,52 ± 0,11</b>	<b>0,12 ± 0,08</b>	<b>0,15 ± 0,03</b>
6 mois après chargement à $- 30 \text{ mA.cm}^{-2}$	<b>0,15 ± 0,09</b>	<b>0,21 ± 0,08</b>	<b>0,41 ± 0,09</b>	<b>0,31 ± 0,09</b>	<b>0,20 ± 0,05</b>

TAB. 4.3 – Teneurs moyennes en hydrogène irréversible

Les valeurs de référence sont très faibles : il s'agit d'hydrogène d'élaboration présent avant la perméation. Seul, le CP 800 présente une teneur initiale en hydrogène un peu élevée probablement due à la présence de nombreuses inclusions dans sa structure comme les carbures et nitrures de titane qui sont des pièges profonds presque irréversibles de l'hydrogène.

Ces résultats suggèrent que le piégeage profond irréversible est négligeable, (très inférieure à la ppm). Comparativement aux valeurs de référence, les teneurs en hydrogène après désorption spontanée de l'hydrogène ne sont légèrement plus élevées que pour le HE 450 M et le DP 750.

### 4.2.2 Dosage immédiatement après chargement cathodique : piégeage réversible

Ces dosages ont été réalisés immédiatement après l'essai de perméation, celui-ci se terminant par un transitoire croissant, flux permanent atteint. La manipulation nécessite cependant 20 minutes entre la fin du chargement et la mesure de l'hydrogène, temps au cours duquel une partie de l'hydrogène diffusible a déjà eu le temps de se désorber.

ACIER	Teneur en hydrogène résiduel en ppm				
	HE 450 M	DP 750	CP 800	TRIP 800	BAS 100
brut de livraison	<b>0,09</b> ± 0,03	<b>0,16</b> ± 0,09	<b>0,51</b> ± 0,02	<b>0,26</b> ± 0,10	<b>0,16</b> ± 0,07
Après chargement cathodique à -20 mA.cm <sup>-2</sup>	<b>0,11</b> ± 0,08		<b>0,88</b> ± 0,22	<b>3,19</b> ± 0,11	<b>1,31</b> ± 0,18

TAB. 4.4 – Teneurs en hydrogène immédiatement après chargement

Les valeurs du tableau 4.4 peuvent être comparées aux teneurs en hydrogène diffusible surfacique  $C_0$  calculées à partir des courbes de perméation. En théorie, en l'absence de piégeage, ces valeurs devraient être égale à  $\frac{C_0}{2}$  ( $C_0$  étant déjà donné tableau 4.2), compte tenu du gradient linéaire de concentration dans l'échantillon. On constate que l'ordre de grandeur est correct, et que les trois aciers présentant le plus d'hydrogène diffusible ou faiblement piégé sont dans l'ordre le TRIP 800, le BAS 100 et le CP 800.

Le risque de FPH pour ces trois aciers s'en trouve ainsi accru, d'autant plus qu'il s'agit des trois aciers aux caractéristiques mécaniques les plus élevées.

## 4.3 Évaluation de la résistance à la FPH par des essais de traction simple

### 4.3.1 Traction et indice de fragilisation

Des essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes chargées cathodiquement en hydrogène comme décrit dans le paragraphe 2.2.3 du chapitre 2. Les essais de traction ont lieu immédiatement après la fin du chargement soit moins d'une minute entre la sortie de l'éprouvette du bain de chargement et le début de l'essai de traction.

Ces essais sur éprouvettes hydrogénées sont ensuite comparés à ceux obtenus sur les éprouvettes non hydrogénées que nous appellerons éprouvettes de référence.

### Choix des conditions du chargement électrolytique

Des tests préliminaires ont été effectués pour fixer les différents paramètres du chargement électrolytique, (temps et intensité du courant de chargement). Les conditions de chargement optimales sont celles qui permettent d'obtenir une fragilisation significative (modification de la courbe de traction) tout en restant simple à mettre en œuvre. On fait donc varier le temps de chargement entre 2 heures et 4 heures et l'intensité du courant de chargement entre 30 mA.cm<sup>-2</sup> et 60 mA.cm<sup>-2</sup>. Ces essais préliminaires sont réalisés sur des éprouvettes de traction de l'acier BAS 100.

La comparaison des courbes de traction d'un échantillon de référence avec un échantillon hydrogéné (figure 4.13) montre que le domaine élastique de la courbe reste inchangé alors que le domaine plastique est fortement restreint par la présence d'hydrogène. Résistance mécanique

( $R_m$ ) et limite d'élasticité ( $R_e$ ) subissent peu de modification (tableau 4.5) : légère diminution pour  $R_m$  et légère augmentation de  $R_e$ . Par contre, l'allongement à la rupture se trouve diminué d'autant plus que le courant de chargement augmente, comme l'avaient déjà observé d'autres auteurs sur des aciers Très Haute Limite d'Elasticité [4, 6, 101, 124].

Les résultats obtenus sur l'acier BAS 100 sont très reproductibles comme en témoignent les valeurs moyennes ainsi que les écarts type du tableau 4.5 calculés sur trois essais.

Le temps de chargement semble avoir peu d'incidence notable sur la plasticité alors que l'augmentation de l'intensité du courant de chargement diminue de façon significative l'allongement à la rupture.

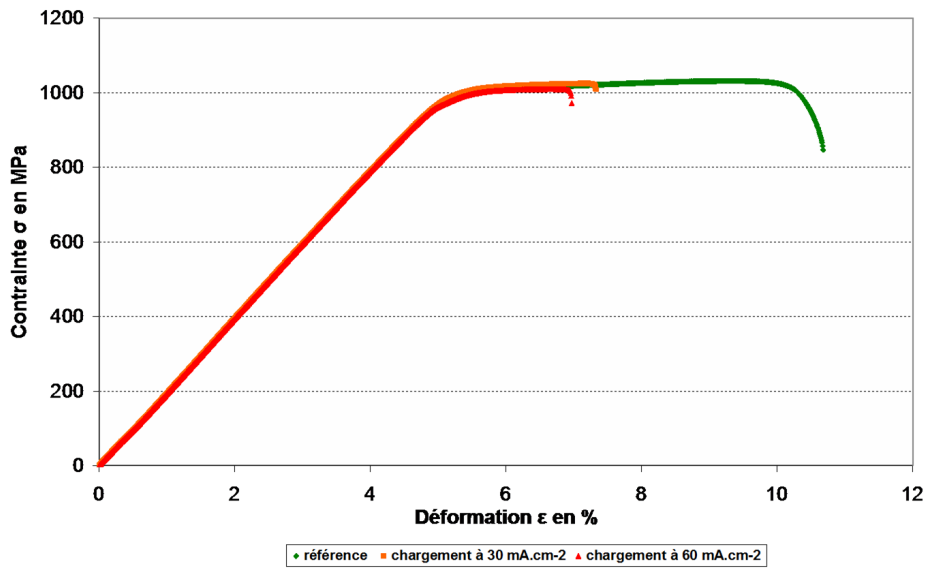


FIG. 4.13 – Courbes de traction BAS 100 référence et chargé 2h sous un courant de  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$  et de  $60 \text{ mA.cm}^{-2}$

Conditions de chargement	$R_e$ moyen en MPa	$R_m$ moyen en MPa	$A_r$ moyen en %
Référence	<b>963,76</b> $\pm$ 6,36	<b>1029,56</b> $\pm$ 1,62	<b>6,4</b> $\pm$ 0,54
2 h sous $30 \text{ mA.cm}^{-2}$	<b>975,20</b> $\pm$ 1,06	<b>1022,20</b> $\pm$ 12,16	<b>2,21</b> $\pm$ 0,76
4 h sous $30 \text{ mA.cm}^{-2}$	<b>984,94</b> $\pm$ 10,74	<b>1018,57</b> $\pm$ 17,78	<b>2,12</b> $\pm$ 0,91
2 h sous $60 \text{ mA.cm}^{-2}$	<b>986,57</b> $\pm$ 1,75	<b>1013,81</b> $\pm$ 11,21	<b>1,95</b> $\pm$ 0,79
4 h sous $60 \text{ mA.cm}^{-2}$	<b>985,12</b> $\pm$ 12,18	<b>1015,00</b> $\pm$ 12,20	<b>1,78</b> $\pm$ 0,87

TAB. 4.5 – Caractéristiques mécaniques pour l'acier BAS 100 sous différentes conditions d'hydrogénation

### Conditions de chargement retenues

Compte tenu de l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion, deux heures de chargement suffisent pour charger à cœur l'échantillon. En utilisant l'équation 4.8 proposé par Chêne et Brass [62], il est possible d'obtenir un calcul approché de la profondeur de pénétration de l'hydrogène interstitiel :

$$x = 2\sqrt{D_H t} \quad (4.8)$$

Si on prend comme exemple l'acier TRIP 800 au coefficient de diffusion le plus faible ( $4,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), on obtient  $x = 1,2 \text{ mm}$  pour  $t=2\text{h}$  ; le chargement se faisant à partir des deux faces, on peut multiplier  $x$  par deux. On obtient alors  $2,4 \text{ mm}$ , or l'épaisseur des éprouvettes de traction

n'excèdent jamais 2 mm sauf pour le HE 450 M, dont le coefficient de diffusion est quatre fois plus élevé que celui des THLE. Les conditions de chargement électrolytique cathodique suivantes ont donc été retenues pour les essais sur tous les aciers :

- temps de chargement : 2 heures
- solution de chargement : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N
- température de chargement : T<sub>ambiante</sub> soit 25 °C
- courant de chargement : 30 mA.cm<sup>-2</sup> et 60 mA.cm<sup>-2</sup>

En plus de l'essai de référence, nous avons deux conditions de chargement différentes ; chaque essai étant triplé, cela conduit à 9 essais par acier. Nous ne présenterons cependant qu'une courbe par essai, la reproductibilité s'étant avérée très bonne.

### Indice de fragilisation

Pour tous les aciers, la résistance mécanique et la limite d'élasticité ne subissant pas de modification significative suite au chargement en hydrogène, la grandeur utilisée pour définir l'indice de fragilisation est l'allongement à la rupture. Cet indice se calcule grâce à la formule suivante :

$$I_F = \frac{A_0 - A_H}{A_0} \cdot 100 \text{ en } \% \quad (4.9)$$

avec

- A<sub>0</sub> : allongement à la rupture sur une éprouvette de référence
- A<sub>H</sub> : l'allongement à la rupture d'une éprouvette chargée en hydrogène

La fragilisation est d'autant plus importante que l'indice est élevé.

Cet indice est plus adapté à nos essais sur éprouvettes plates que l'indice de fragilisation classique utilisé par la plupart des auteurs, qui se base sur la réduction de striction [3,9,51,82,90,91,101]. Ce dernier n'est en effet utilisable que dans le cas d'éprouvettes cylindriques. Dans notre cas, l'allongement à la rupture s'est révélé un paramètre très pertinent pour évaluer le degré de fragilisation. De plus, dans certains cas, en présence de fragilisation par l'hydrogène, aucune striction n'est observée alors que la ductilité est tout de même fortement diminuée [33].

Le tableau 4.6 montre l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du courant de chargement.

ACIER	Conditions de chargement	A <sub>r</sub> (%)	R <sub>e</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)
HE 450 M	Référence	<b>23,5 ± 0,1</b>	<b>536,2 ± 26,2</b>	<b>584,6 ± 2,3</b>
	30 mA.cm <sup>-2</sup>	<b>22,7 ± 1,0</b>	<b>513,3 ± 27,0</b>	<b>578,9 ± 26,9</b>
	60 mA.cm <sup>-2</sup>	<b>22,8 ± 1,7</b>	<b>496,3 ± 7,5</b>	<b>548,9 ± 4,1</b>
DP 750	Référence	<b>17,9 ± 0,2</b>	<b>458,4 ± 0,6</b>	<b>736,8 ± 20,9</b>
	30 mA.cm <sup>-2</sup>	<b>15,9 ± 1,6</b>	<b>466,9 ± 3,5</b>	<b>720,8 ± 5,5</b>
	60 mA.cm <sup>-2</sup>	<b>15,2 ± 0,8</b>	<b>507,9 ± 38,8</b>	<b>777,5 ± 62,0</b>
CP 800	Référence	<b>10,7 ± 0,7</b>	<b>674,7 ± 0,9</b>	<b>977,4 ± 1,4</b>
	30 mA.cm <sup>-2</sup>	<b>4,5 ± 1,3</b>	<b>676,4 ± 8,9</b>	<b>925,9 ± 27,5</b>
	60 mA.cm <sup>-2</sup>	<b>4,3 ± 0,8</b>	<b>672,8 ± 3,5</b>	<b>928,3 ± 9,8</b>
TRIP 800	Référence	<b>30,8 ± 1,3</b>	<b>596,4 ± 40,8</b>	<b>1007,0 ± 63,4</b>
	30 mA.cm <sup>-2</sup>	<b>19,8 ± 0,8</b>	<b>558,7 ± 19,5</b>	<b>866,7 ± 72,9</b>
	60 mA.cm <sup>-2</sup>	<b>7,5 ± 1,2</b>	<b>621,5 ± 67,4</b>	<b>895,2 ± 77,6</b>

TAB. 4.6 – Évolution des propriétés mécaniques des différents aciers pour différents degrés d'hydrogénation

Les figures 4.14.a à 4.14.d rassemblent les courbes de traction des quatre autres aciers, et les propriétés qui en découlent sont rapportées dans le tableau 4.6.

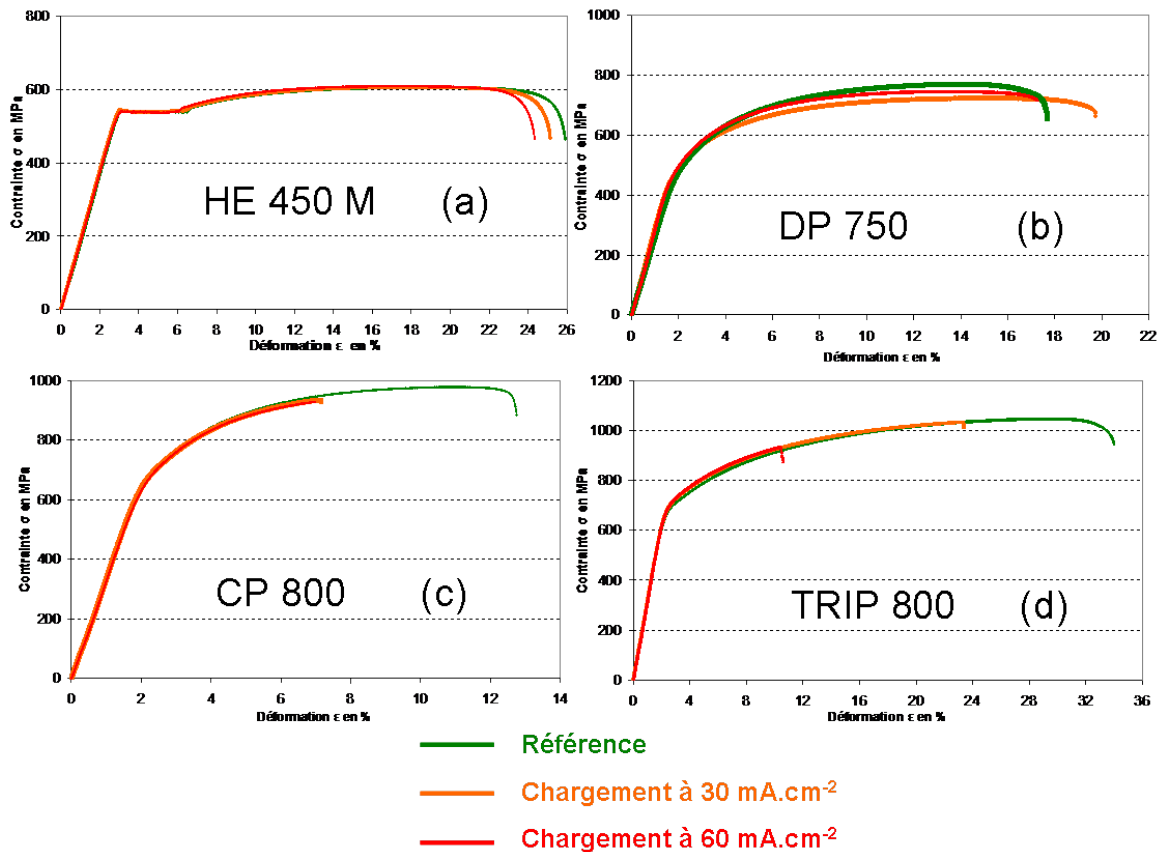


FIG. 4.14 – Courbes de traction des différents aciers pour différents degrés d'hydrogénation

- La figure 4.14.a montre que le chargement en hydrogène n'affecte pratiquement pas les caractéristiques mécaniques de l'acier HE 450 M, résultats confirmés par les valeurs du tableau 4.6. Son indice de fragilisation est quasiment nul. Ce résultat n'est pas surprenant puisqu'il s'agit de l'acier avec la résistance à la rupture la plus faible.
- Pour l'acier DP 750 (figure 4.14.b), on remarque également une diminution de l'allongement à la rupture qui est d'autant plus importante que le courant de chargement augmente. Toutefois, cet acier THLE semble subir une perte de plasticité moindre par rapport aux autres dont les résistances à la rupture sont beaucoup plus élevées. Ceci n'est pas étonnant puisqu'il s'agit de l'acier THLE avec les propriétés mécaniques les moins performantes, ses propriétés étant juste un peu plus élevées que celles du HE 450 M.
- Pour l'acier CP 800 (figure 4.14.c), on observe une diminution importante de l'allongement à la rupture suite au chargement en hydrogène. Contrairement aux autres aciers, un courant de chargement plus élevé n'augmente pratiquement pas l'indice de fragilisation. Un chargement de 2 heures à un courant de  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$  est probablement suffisant pour saturer l'échantillon en hydrogène et atteindre la solubilité maximale de H dans l'acier : le chargement à  $60 \text{ mA.cm}^{-2}$  ne fragilise que légèrement plus l'acier.
- Quant au TRIP 800 (figure 4.14.d), la perte de ductilité est également très importante, particulièrement pour le courant de chargement de  $60 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Mais il faut remarquer que cela est dû en partie à la ductilité très élevée de cet acier en l'absence d'hydrogène (de l'ordre de 30%). On remarquera que contrairement aux autres aciers, il existe une relation de proportionnalité entre le courant de chargement et l'indice de fragilisation. Il faut souligner que cet acier n'est pas dans son état final d'utilisation, la mise en forme finale par déformation n'étant pas encore réalisée.

## Bilan

La figure 4.15 rassemble les indices de fragilisation de nos aciers. Comme souvent évoqué dans la littérature [2–10], l'indice évolue comme la résistance mécanique  $R_m$ . Ceci s'explique par des contraintes internes plus élevées, qui impliquent une concentration en hydrogène plus faible pour provoquer la fissuration. L'acier HE 450 M est comme prévu l'acier le moins fragilisé. L'acier DP 750 est l'acier THLE le moins sensible, ce qui est cohérent avec ses faibles propriétés mécaniques très proches de celle du HE 450 M en comparaison avec celles des autres aciers THLE. Par contre, les trois autres aciers subissent une importante perte de ductilité. Le CP 800 et le BAS 100 semblent atteindre une fragilisation maximale dès le plus faible courant de chargement ( $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) tandis que la fragilisation est plus progressive pour le TRIP 800. L'indice de fragilisation semble proportionnel au courant de chargement pour cet acier.

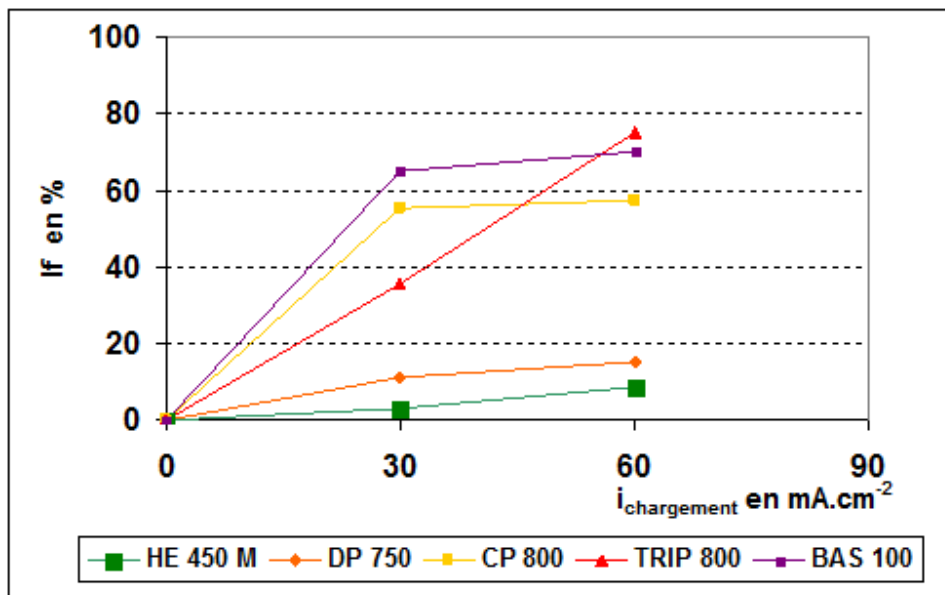


FIG. 4.15 – Indice de fragilisation des aciers en fonction du courant de chargement

## Restauration des propriétés mécaniques après chargement

Des essais de traction complémentaires sur l'acier BAS 100 ont été réalisés, avec un temps d'attente de 24 heures entre la fin du chargement et la traction. Nous constatons sur la figure 4.16 que l'indice de fragilisation dans ce cas est quasi nul alors qu'il avoisine les 65% pour les essais réalisés immédiatement après le chargement. La fragilisation serait donc due à l'hydrogène diffusible et à l'hydrogène piégé réversiblement. Après une désorption naturelle pendant 24h, l'acier n'est alors plus fragilisé. Avec ce type de chargement, les effets de l'hydrogène semblent donc réversibles puisqu'une fois l'acier débarrassé de l'hydrogène diffusible, il retrouve intégralement ses propriétés mécaniques originelles.

De plus, les dosages ont montré l'absence d'hydrogène piégé irréversiblement. Seul le diffusible serait donc impliqué dans la FPH de ce type d'acier. Les essais qui suivent vont confirmer ce point pour les autres aciers THLE.

L'idée consiste donc à réaliser le même type d'essai de traction, après chargement avec différents temps d'attente entre la fin du chargement cathodique et l'essai de traction. La vitesse d'essai n'ayant pas d'incidence sur l'évolution des propriétés mécaniques [91], une seule vitesse d'essai est retenue. Les temps d'attente choisis sont de 1, 5, 10, 15, 30 et 60 minutes. Il s'agit de voir si les effets de l'hydrogène sont réversibles sur les différents aciers et si oui, de suivre l'évolution

de l'allongement à la rupture avec le temps de désorption de l'hydrogène. Pour chaque acier THLE, nous avons porté l'allongement à la rupture en fonction du temps écoulé entre la fin du chargement et le milieu de l'essai de traction (figures 4.17 (a) à (d)).

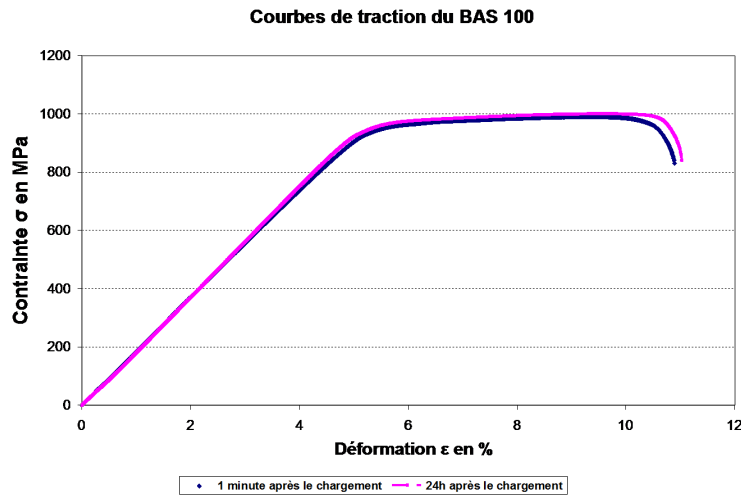


FIG. 4.16 – Comparaison des courbes de traction du BAS 100

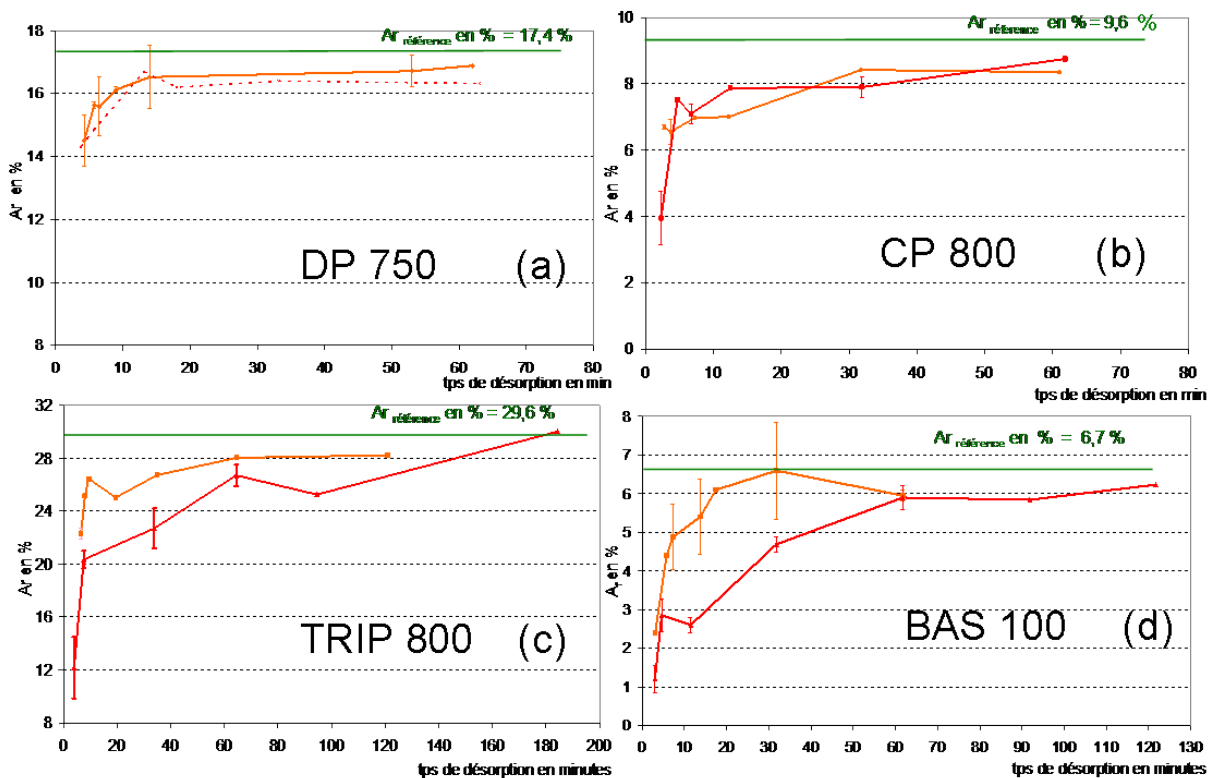


FIG. 4.17 – Évolution de l'allongement à la rupture  $A\%$  en fonction du temps de désorption de l'hydrogène pour les quatre THLE

- La figure 4.17.a indique que l'acier DP 750 est peu fragilisé puisque son élongation, initialement de 17,4 % n'est que très peu affectée par le chargement en hydrogène. Lorsque l'essai de traction est réalisé immédiatement après le chargement, son élongation diminue un peu (15,2%) mais il retrouve rapidement sa ductilité au bout d'environ un quart d'heure, temps

minimal requis pour la désorption d'une grande partie de l'hydrogène. Cet acier THLE est donc peu fragilisé puisque tout l'hydrogène diffusible a le temps de se désorber très rapidement.

- L'acier CP 800 subit également une perte de ductilité non négligeable juste après chargement. Cependant, tout comme le DP 750, il retrouve rapidement sa plasticité initiale de 8,6 % lorsqu'on attend suffisamment longtemps (environ un quart d'heure) entre la fin du chargement en hydrogène et la traction. En effet, au bout de 15 minutes, quelles que soient les conditions de chargement ou de traction, la courbe de traction de l'acier CP 800 chargé redevient presque parfaitement identique à celle d'un acier CP 800 non chargé.
- On note que comme pour le DP 750, même si les effets de l'hydrogène semblent s'estomper avec le temps, il reste des petites traces irréversibles du passage de l'hydrogène puisque la plasticité retrouvée est légèrement en dessous de la plasticité originelle.
- L'acier THLE TRIP 800 (figure 4.17.c) est celui qui subit la plus importante perte d'élongation. Néanmoins, tout comme les autres THLE, une fois l'hydrogène désorbé, l'acier retrouve quasiment la totalité de sa plasticité originelle. Le temps nécessaire est cette fois plus élevé, environ une heure, ce qui est en accord avec une plus faible valeur du coefficient de diffusion.
- Tout comme le TRIP 800 et le CP 800, le BAS 100 est très fortement fragilisé avec une perte de ductilité importante immédiatement après chargement comme le montre la figure 4.17.d. Il retrouve son allongement à la rupture initial de 6,7 % après une désorption d'environ une heure.

Ces observations confirment le rôle fragilisant de l'hydrogène diffusible et représentent un point positif quant aux risques industriels de fragilisation. En effet, le temps qui s'écoule entre le décapage et la galvanisation est favorable à la désorption d'un hydrogène éventuellement absorbé lors du décapage.

### 4.3.2 Fractographies

#### Rupture ductile

Les faciès de rupture ont été observés au microscope électronique à balayage et des fractographies des surfaces de rupture ont été réalisées. Toutes les ruptures ont un caractère essentiellement transgranulaire ductile à cupules (présence de cupules plus ou moins grandes sur les figures 4.18 à 4.22), même après chargement en hydrogène. Ainsi, bien que l'hydrogène fragilise (réversiblement) nos aciers THLE en diminuant la plasticité, il ne modifie pas de manière sensible le mode de rupture, sauf dans les quelques cas particuliers qui suivent.

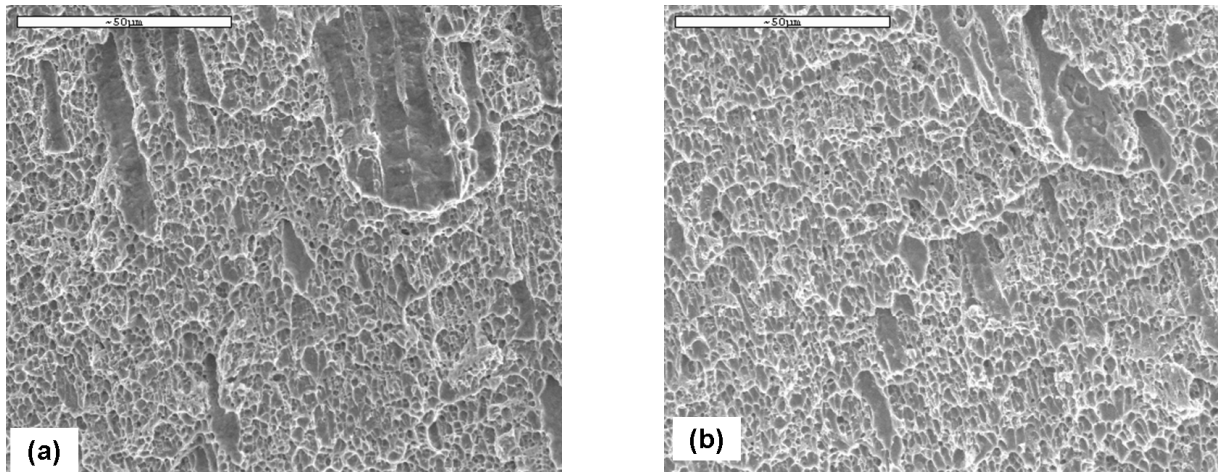


FIG. 4.18 – Fractographies HE 450 M (a) non chargé (b) chargé  $60 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 2h



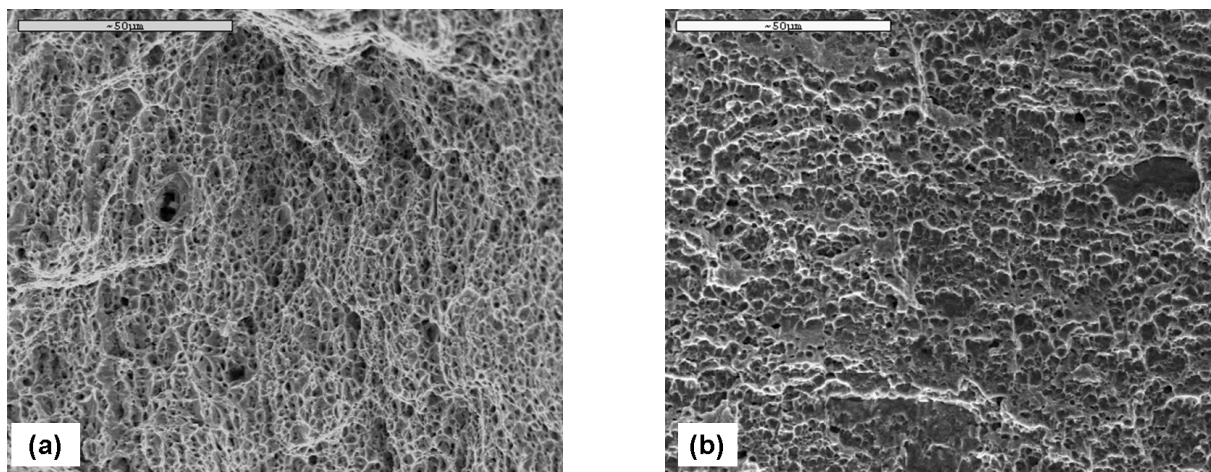


FIG. 4.19 – Fractographies DP 750 (a) non chargé (b) chargé  $60 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 2h

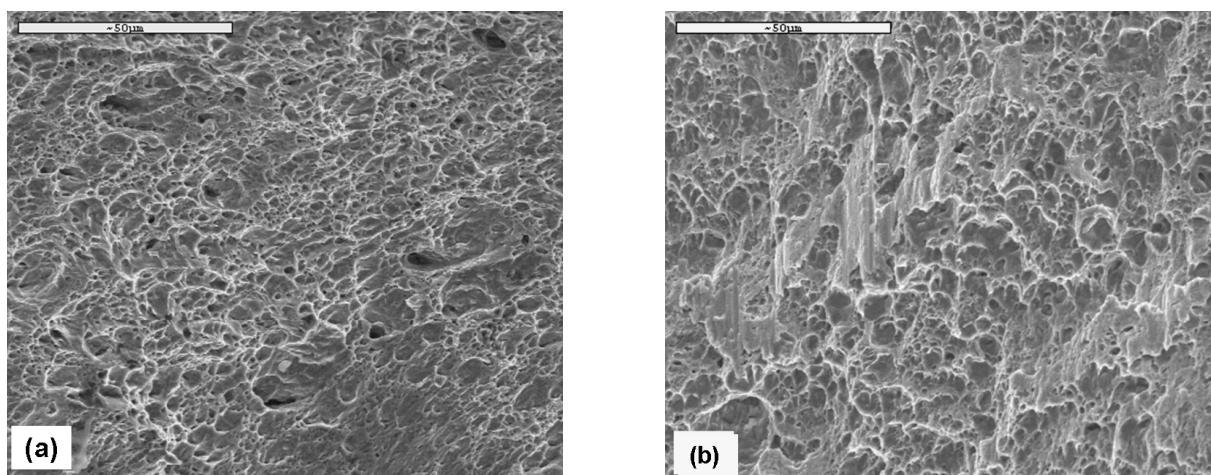


FIG. 4.20 – Fractographies CP 800 (a) non chargé (b) chargé  $60 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 2h

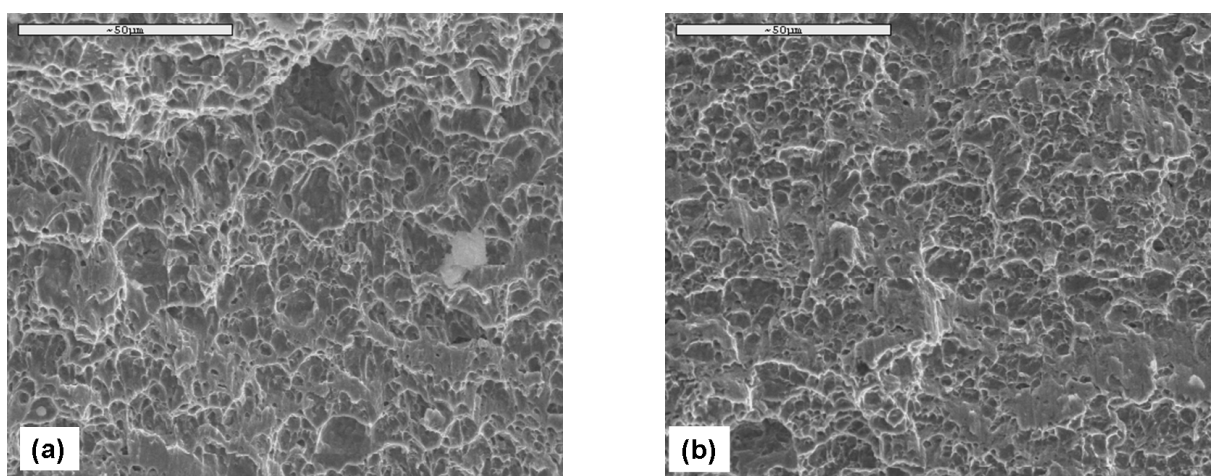


FIG. 4.21 – Fractographies TRIP 800 (a) non chargé (b) chargé  $60 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 2h

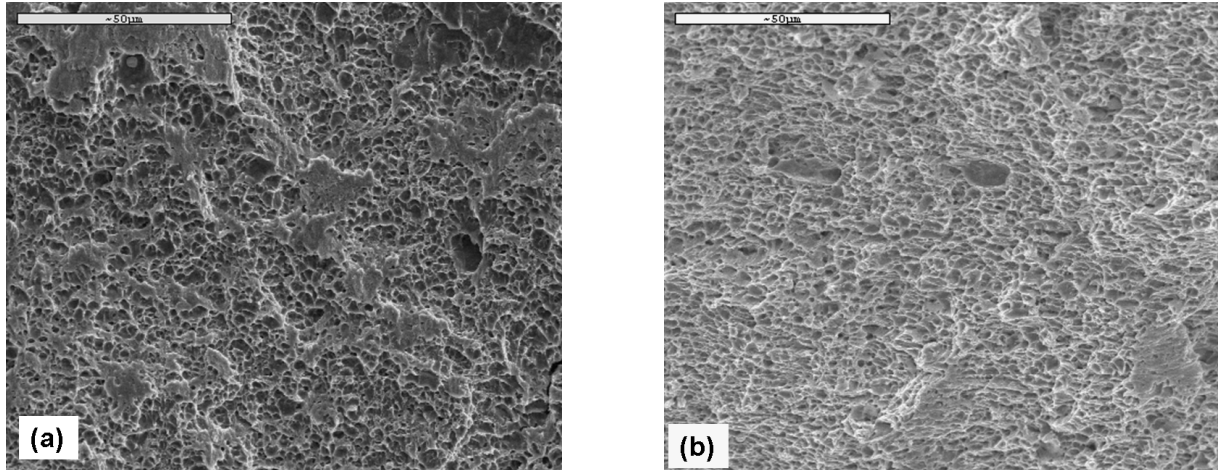


FIG. 4.22 – Fractographies BAS 100 (a) non chargé (b) chargé  $60 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 2h

Quelques échantillons ont présenté un faciès mixte : ductile/fragile avec des zones de rupture fragile par clivage.

C'est par exemple le cas d'un échantillon d'acier TRIP dont les micrographies sont présentées sur les figures 4.23 et 4.24. Il présente un faciès de rupture tout à fait original en comparaison avec les autres échantillons. On peut observer sur la figure 4.23 (a) des zones fragiles présentant des formes plus ou moins circulaires avec un caractère transgranulaire fragile par quasiclavage : il s'agit d'oeils de poissons, figures caractéristiques de la FPH comme observés dans la littérature [2,81,91]. Les examens métallographiques au MEB de ce type de figure caractéristique de la fragilisation par l'hydrogène montre au fond des oeils de poissons la présence d'inclusions à base d'oxygène, magnésium, calcium et d'aluminium comme le confirment les résultats des analyses élémentaire de la figure 4.24. Il s'agit probablement d'oxysulfures complexes qui sont les sites d'amorçage de ces oeils de poisson [91]. Cet échantillon dont l'allongement final a été de 7 % alors que les deux autres échantillons ont donné des valeurs autour de 12 % a été plus sensible à la FPH, du fait de la présence de ces inclusions, l'hydrogène se piégeant aux interfaces matrice-inclusions.

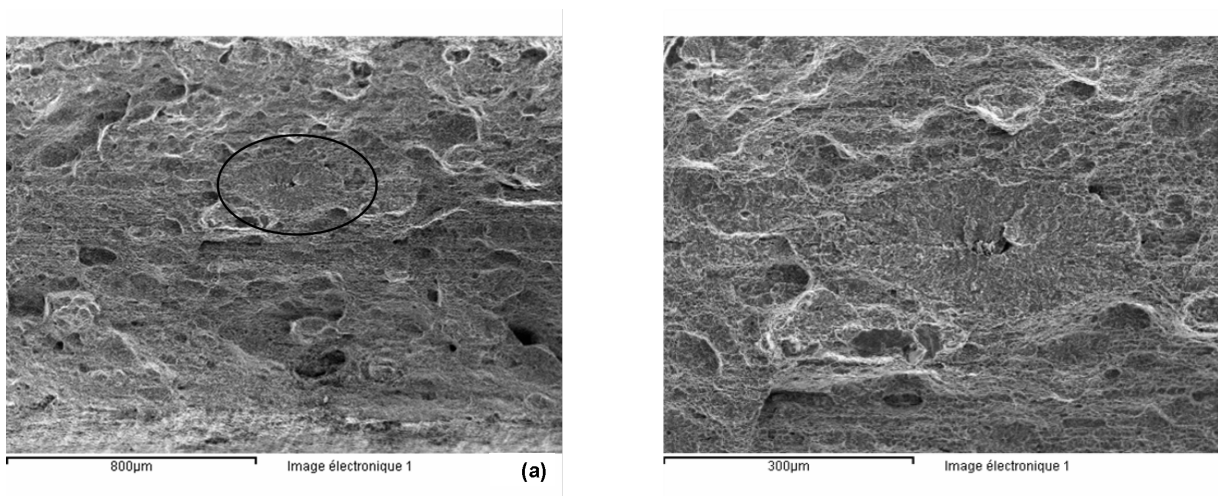


FIG. 4.23 – Fractographies TRIP (a) oeil de poisson (b) Zoom

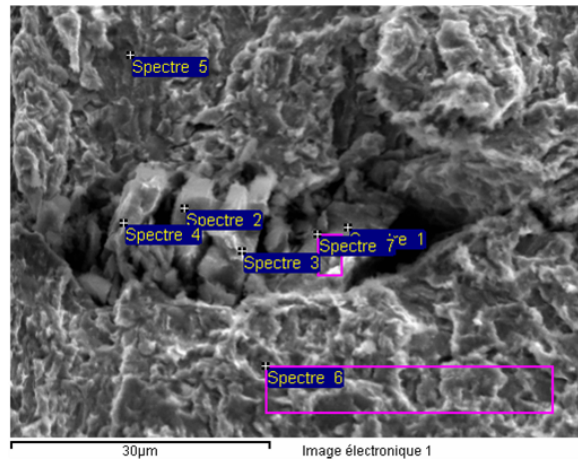


FIG. 4.24 – Analyse de l’inclusion au fond de l’oeil de poisson de la figure 4.23

Le même type de phénomène a été observé pour l’acier CP 800 : des inclusions identifiées comme étant des carbures de titane, sont des sites d’initiation des fissures (figure 4.25). En dépit de ces cas particuliers qui témoignent du passage de l’hydrogène dans le réseau cristallin, l’hydrogène à des concentrations induites par ce type de chargement, produit peu de conséquences irréversible sur les aciers. L’initiation des microfissures est due à une augmentation locale de la concentration d’hydrogène au niveau de ces inclusions [81] et cette accumulation de l’hydrogène autour des inclusions favorise la nucléation des vides. Cependant, ces exemples de rupture fragile restent des cas isolés vu la très faible densité d’inclusions dans nos aciers THLE.

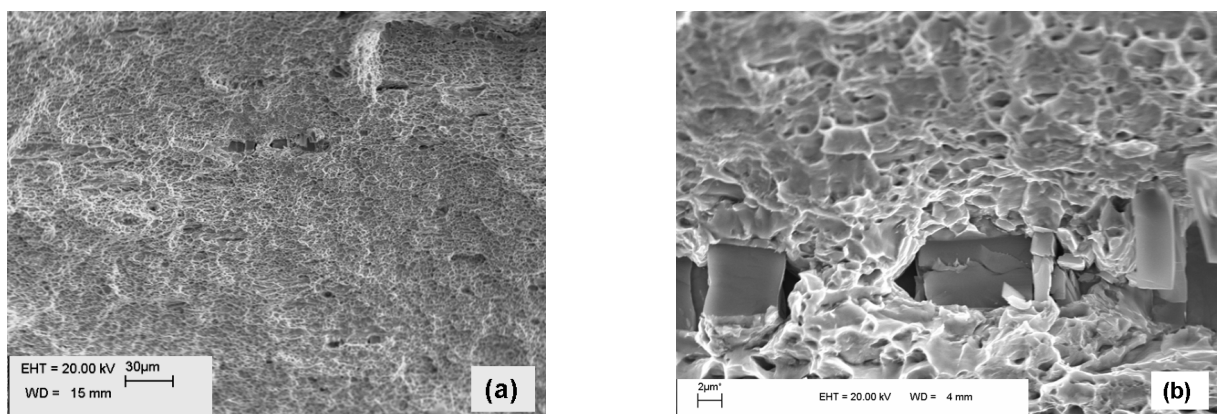


FIG. 4.25 – Fractographies acier CP (a) vue générale (b) zoom les inclusions

### 4.3.3 Conclusion

Les conditions de chargement en hydrogène dans une solution de  $H_2SO_4$  1N, à température ambiante ( $25\text{ }^\circ C$ ) pendant 2h avec un courant de  $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  permettent d’obtenir des résultats intéressants sur les essais de traction. L’allongement à la rupture est un bon critère d’évaluation de la fragilisation des aciers. Une perte de ductilité non négligeable est à relever sur les aciers DP 750, CP 800, TRIP 800 et BAS 100 qui sont les aciers aux résistances mécaniques les plus élevées. Ces effets de l’hydrogène sur les tests mécaniques avaient déjà été observés par Lode *et al* [124] sur des aciers THLE de même type comprenant un TRIP 700 et un DP 600. En revanche, l’acier HE 450 M aux propriétés mécaniques plus modestes ne subit aucune perte de ductilité. Le chargement en hydrogène n’a aucune incidence notable sur les autres propriétés mécaniques : la limite d’élasticité est légèrement accrue sans doute grâce à l’effet de durcissement en solution

solide par l'hydrogène interstitiel [91] et la résistance à la rupture faiblement diminuée sous ces conditions de chargement ; le rapport  $\frac{Re}{Rm}$  a donc augmenté pour tous les aciers en présence d'hydrogène. L'hydrogène n'intervient donc que sur la déformation plastique des aciers en diminuant l'allongement à la rupture de manière plus ou moins importante.

Si l'essai de traction est réalisé immédiatement après la fin du chargement, alors que l'hydrogène diffusible est encore dans le matériau, une fragilisation est observable. En revanche, si on laisse le temps à l'hydrogène de se désorber (de 15 à 60 minutes suivant l'acier), les aciers ne sont plus fragiles. En effet, ces aciers THLE piègent très peu d'hydrogène profondément et l'hydrogène piégé réversiblement a pu quitter l'acier.

TRIP 800 et BAS 100 sont les deux aciers qui présentent la plus grande sensibilité à l'hydrogène. Celle-ci reste cependant limitée voire inexistante, dès lors que l'on laisse le temps à l'hydrogène de se désorber naturellement à l'ambiante. La perte de ductilité n'est due qu'à la présence intrinsèque de l'hydrogène dans l'acier [124], sans dégâts spontanés irréversibles. Pour provoquer une fragilisation irréversible, il est nécessaire d'utiliser des conditions de chargement encore plus sévères, en ajoutant un poison à la solution de chargement, ce qui sera l'objet du chapitre suivant.

#### 4.4 Conclusion sur le comportement des THLE en présence d'hydrogène

Ces essais nous ont permis d'établir des conclusions intéressantes s'agissant du comportement de l'hydrogène dans ces aciers et de leur susceptibilité potentielle à la FPH .

- Au vu des valeurs des coefficients de diffusion élevés (au dessus de  $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour tous les aciers), la diffusion et la désorption de l'hydrogène se font aisément dans les cinq aciers à température ambiante. Ces résultats sont en cohérence avec les différentes structures fines, homogènes essentiellement ferritiques sauf pour le TRIP 800 et le CP 800 qui contiennent un peu d'austénite résiduelle, ce qui explique qu'ils aient tous deux les diffusivités les plus faibles.
- Globalement, on trouve très peu d'hydrogène piégé profondément pour les cinq aciers malgré la présence de l'austénite résiduelle pour le TRIP 800 et le CP 800. Ceci s'explique aussi par des microstructures fines, homogènes et exempte de défauts d'élaboration (pré-fissures, inclusions) qui pourraient constituer des sites de piégeage privilégiés (paragraphe 3.1). Les dosages révèlent essentiellement l'hydrogène diffusible qui juste après chargement est non négligeable pour les trois aciers aux résistances mécaniques les plus élevées c'est-à-dire le TRIP 800, le CP 800 et le BAS 100. Il faut être prudent car pour les aciers ordinaires, le danger survient à partir de 1 ppm alors que pour les aciers THLE, la concentration critique se situe plutôt autour de 0,5 ppm.

- Dans nos conditions de chargement électrolytique, les quatre aciers THLE (DP 750, CP 800, TRIP 800 et BAS 100) subissent une perte de ductilité notable (surtout le TRIP 800) juste après chargement. L'allongement à la rupture est un bon critère d'évaluation de l'indice de fragilisation qui est le plus élevé pour le TRIP 800, puis le BAS 100, le CP 800, le DP 750 et enfin le HE 450 M. Ce dernier est comme attendu, le moins sensible à l'hydrogène.

Après désorption spontanée de l'hydrogène, soit moins d'une heure pour les quatre aciers, la plasticité est presque totalement retrouvée. Les effets de l'hydrogène paraissent donc réversibles : aucun endommagement irréversible ne semble être survenu suite à l'hydrogénation.

Afin de réussir à fragiliser irréversiblement ces aciers et observer leur mode de rupture, nous avons repris des essais de perméation et des tests de traction, le milieu de chargement étant additionné d'un promoteur d'hydrogénation. Ces essais font l'objet du chapitre suivant.

## Chapitre 5

# Comportement des aciers THLE dans des conditions extrêmes d'hydrogénation

Les chargements en hydrogène en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sous polarisation cathodique induisent peu de fragilisation des aciers THLE. Les quantités d'hydrogène piégé irréversiblement sont minimales malgré une forte mobilité de l'hydrogène dans ces matériaux et les effets sur la ductilité semblent réversibles.

Afin d'hydrogéner plus sévèrement les aciers de manière à piéger davantage d'hydrogène, nous avons choisi d'ajouter un promoteur d'hydrogénation au milieu acide de chargement. L'ion  $\text{As}^{3+}$ , à raison de quelques milligrammes par litre est pour cela un promoteur d'hydrogénation bien connu [68, 72, 78, 81, 82, 85, 87] puisqu'il empêche la recombinaison de H en  $\text{H}_2$  sur la face d'entrée de l'échantillon, favorisant ainsi l'accroissement du taux d'adsorption, et donc la concentration subsurfacique.

### 5.1 Perméation en présence d'arsenic

#### 5.1.1 Protocole expérimental

Les essais de perméation en milieu arsénié suivent le protocole expérimental déjà décrit dans le chapitre 4. La solution de chargement est remplacée par une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N additionnée de  $5 \text{ mg.l}^{-1}$  de  $\text{As}_2\text{O}_3$ . De plus, quelques échantillons n'ont pas subi d'attaques anodiques mais uniquement des chargements cathodiques progressifs de  $-20 \text{ mA.cm}^{-2}$  jusqu'à  $-70 \text{ mA.cm}^{-2}$  et ce dans le but de garder une face d'entrée non corrodée qui est ensuite observée au MEB et au microtopographe.

#### 5.1.2 Courbes de perméation

Les figures 5.1, 5.2 et 5.3 montrent à titre d'exemple des cycles de perméation obtenus respectivement sur les aciers DP 750, CP 800 et BAS 100.

Les flux permanents sont très élevés mais le plus remarquable est la diminution systématique du flux après avoir atteint un maximum pour tous les aciers THLE. Ce phénomène révèle la formation de cloques qui piègent l'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  et constituent ainsi des réservoirs à hydrogène [51, 88]. Ce cloquage dépend de la nature de l'acier, du courant et du temps de chargement et est plus fréquemment rencontré en présence d'un promoteur d'hydrogénation [88]. Les cloques se forment par piégeage d'hydrogène, sans doute sur des défauts tels que des microcavités, des interfaces ou des inclusions [85] en quantité suffisante pour précipiter à l'état moléculaire. Elles apparaissent donc préférentiellement sur la face d'entrée. L'apport continu d'hydrogène

pendant le chargement conduit à une augmentation de la pression ; les cloques croissent alors par déformation plastique et forment des boursouffures [85, 103].

Cependant, la formation de ces cloques à la surface affecte le comportement en perméation de l'acier car en drainant l'hydrogène, elles induisent une forte diminution du flux de perméation.

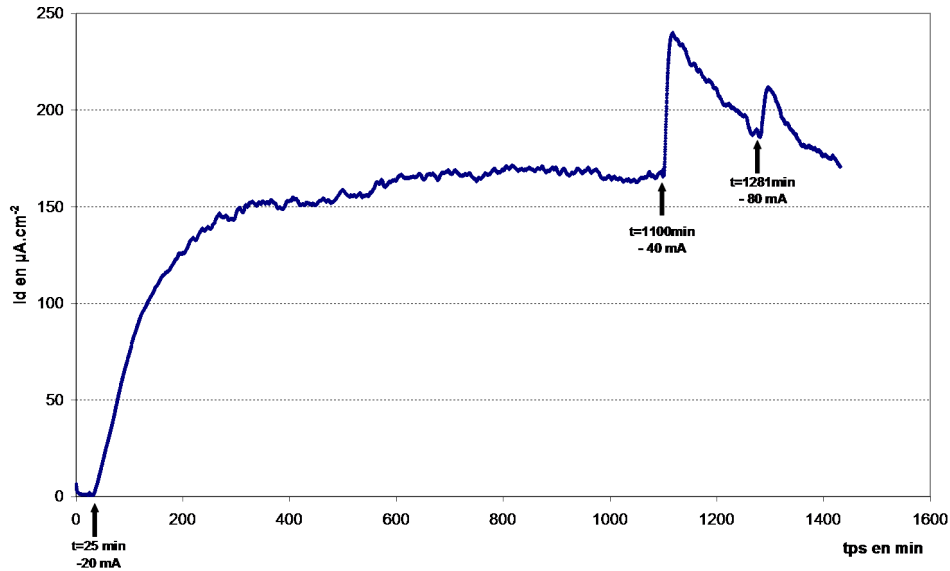


FIG. 5.1 – Cycle de perméation de l'acier DP 750 dans  $H_2SO_4$  0,1 N +  $5 \text{ mg.l}^{-1} As_2O_3$  :  $e_p=0,95$  mm

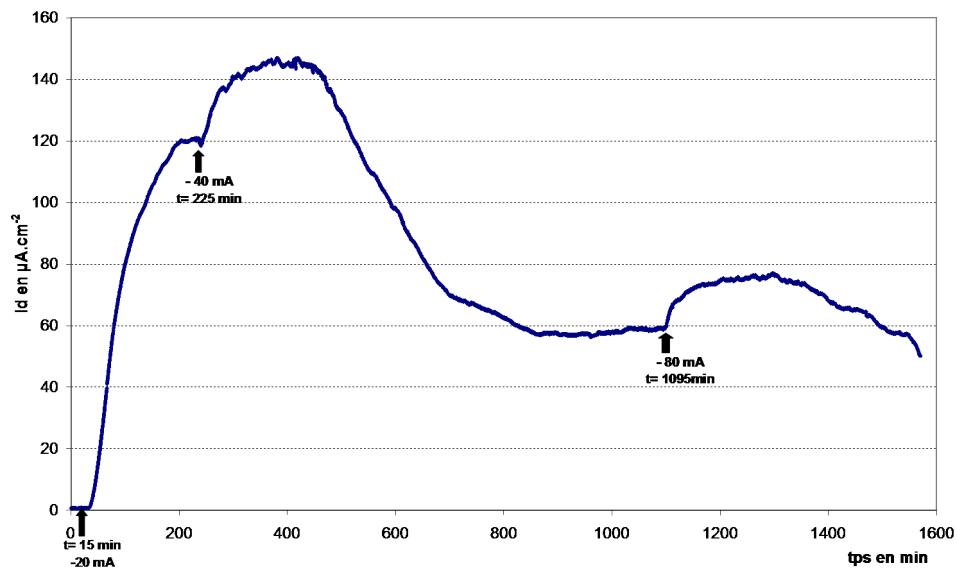


FIG. 5.2 – Cycle de perméation de l'acier CP 800 dans  $H_2SO_4$  0,1 N +  $5 \text{ mg.l}^{-1} As_2O_3$  :  $e_p=1,02$  mm

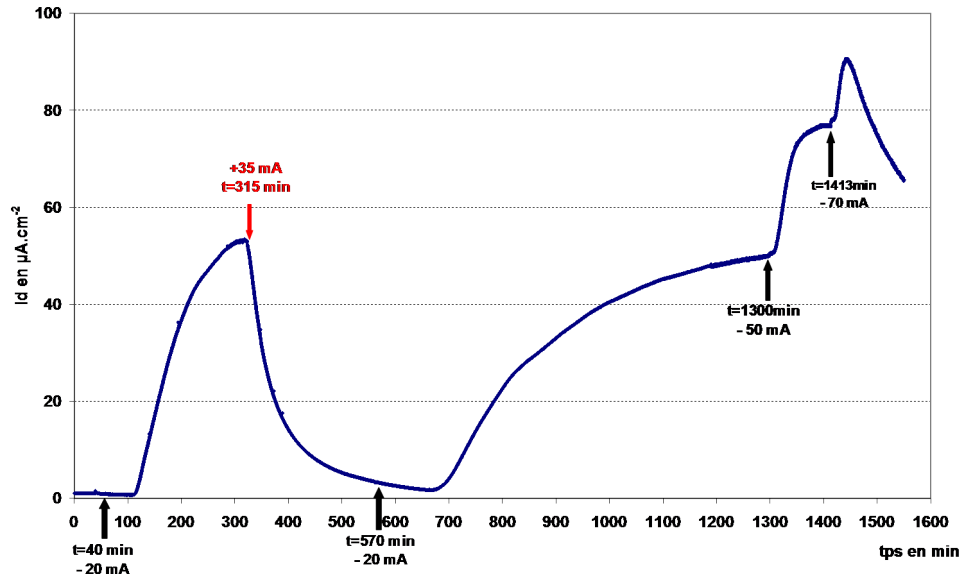


FIG. 5.3 – Cycle de perméation de l'acier BAS 100 dans  $H_2SO_4$  0,1 N +  $5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$  :  $e_p=1,65$  mm

### 5.1.3 Méthode d'évaluation de $D$ et $C_0$ à partir des transitoires croissants de perméation à l'aide du modèle de concentration subsurface constante

#### Étude détaillée d'un transitoire croissant

Aucun cloquage n'a été observé pour le plus faible courant de chargement (20 mA) ; les transitoires correspondant ont donc pu être exploités pour le calcul de  $D$  et  $C_0$  grâce à la méthode de laquelle découlent les formules 5.1 et 5.3.

Pour mieux comprendre les problèmes de surface rencontrés sur les THLE dans le chapitre précédent, nous avons tracé les courbes théoriques du flux de perméation (l'expression du flux est donné par les équations B.8 et B.9 en annexe B) et calculer les valeurs optimales de  $D$  et  $C_0$  qui permettent l'ajustement des courbes expérimentales aux courbes théoriques.

Nous avons également suivi l'évolution dans le temps du coefficient de diffusion  $D$ , de la concentration subsurface  $C_0$  et du flux permanent  $P_\infty$  au cours du transitoire croissant.

Pour ce faire, nous prenons deux points du transitoire  $A(t_1, P_1)$  et  $B(t_2, P_2)$  qui se suivent, et  $D(t)$  se calcule en chaque temps  $t = \frac{t_1+t_2}{2}$  grâce à la formule :

$$D(t) = \frac{e^2 \left( \frac{1}{t_1-t_0} - \frac{1}{t_2-t_0} \right)}{4 \ln \left( \frac{P_2-P_0}{P_1-P_0} \sqrt{\frac{t_2-t_0}{t_1-t_0}} \right)} \quad (5.1)$$

Puis il est possible de calculer le flux théorique infini  $P_\infty(t)$  à chaque instant  $t$  en fonction du coefficient de diffusion  $D$  trouvé grâce à la formule

$$P_\infty(t) = \frac{\sqrt{\pi D t} \exp\left(\frac{e^2}{4Dt}\right) P(t)}{2e} \quad (5.2)$$

Enfin,  $C_0$  théorique est déduit de  $P_\infty$  théorique et  $D$  grâce à la formule :

$$C_0(t) = \frac{P_\infty(t) \cdot e}{D(t)} = \frac{I_{d\infty} \cdot e}{FD} \quad (5.3)$$

La figure 5.4 présente les évolutions de  $C_0$  et  $D$  calculés ainsi, et dans le cas de ce transitoire particulier, elles sont constantes sur presque tout le transitoire.

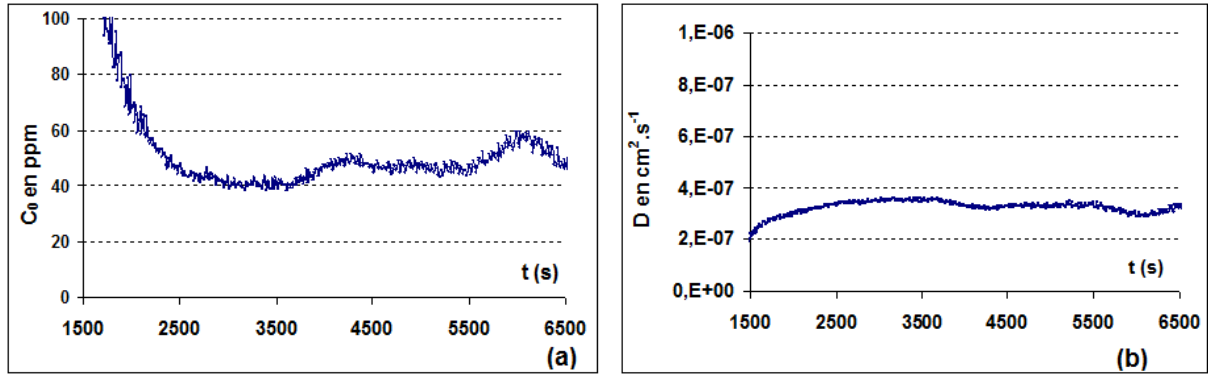


FIG. 5.4 – Évolution de la concentration subsurfacique  $C_0$  théorique (a) et de la diffusivité  $D$  (b) au cours du transitoire croissant d'un acier CP 800 chargé à  $-20 \text{ mA.cm}^{-2}$  dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N +  $5 \text{ mg.l}^{-1}$  de  $\text{As}_2\text{O}_3$

La figure 5.5 (a) montre une valeur extrapolée par ce calcul du flux permanent théorique à peu près constante et très proche de la valeur expérimentale. Enfin, la figure 5.5 (b) superpose la courbe expérimentale et la courbe théorique à partir des  $C_0$  et  $D$  obtenus constants.

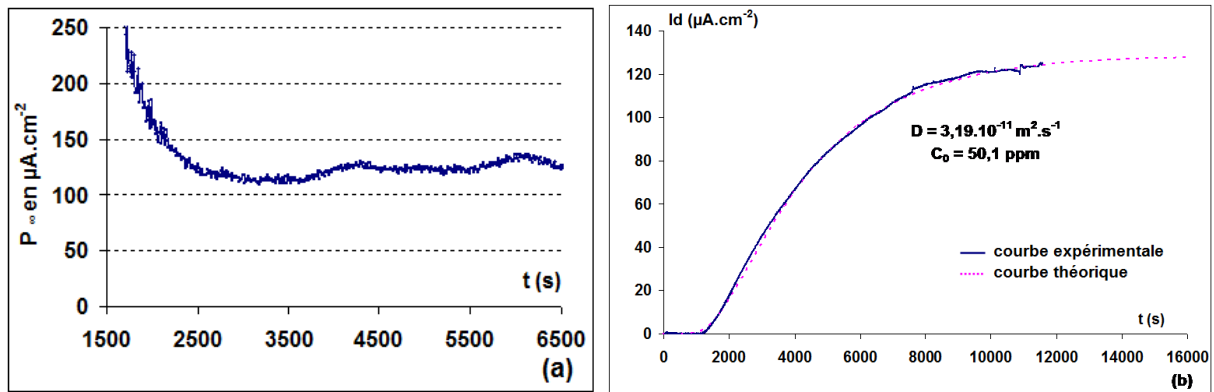


FIG. 5.5 – Évolution du flux permanent  $P_\infty$  théorique (a) et superposition de la courbe théorique avec la courbe expérimentale (b) pour le transitoire croissant d'un acier CP 800 chargé à  $-20 \text{ mA.cm}^{-2}$  dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N +  $5 \text{ mg.l}^{-1}$  de  $\text{As}_2\text{O}_3$

### Évolutions de $D$ et $C_0$ pour tous les aciers

La méthode précédente a systématiquement été employée pour exploiter les transitoires de perméation en présence d'arsenic, car ils nous ont paru s'approcher beaucoup plus du modèle simple de diffusion que ceux étudiés au chapitre précédent.



**Acier DP 750** Pour l'acier DP 750, l'ajustement des transitoires de perméation à  $i_c = -20$  mA (figure 5.6) montre que la concentration subsurfacique en hydrogène augmente progressivement depuis une valeur initiale évaluée grâce au modèle autour de 16,5 ppm grâce à un déblocage progressif de la surface d'entrée, probablement attribuable à la réduction de la couche d'oxyde superficielle formée à l'air. Cette couche n'est plus présente sur les secondes perméations réalisées à  $i_c = -40$  mA et l'ajustement est alors excellent (figure 5.7). On en déduit alors une diffusivité moyenne de  $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et une solubilité de l'ordre de 16 ppm pour cet acier (figures 5.6 et 5.7).

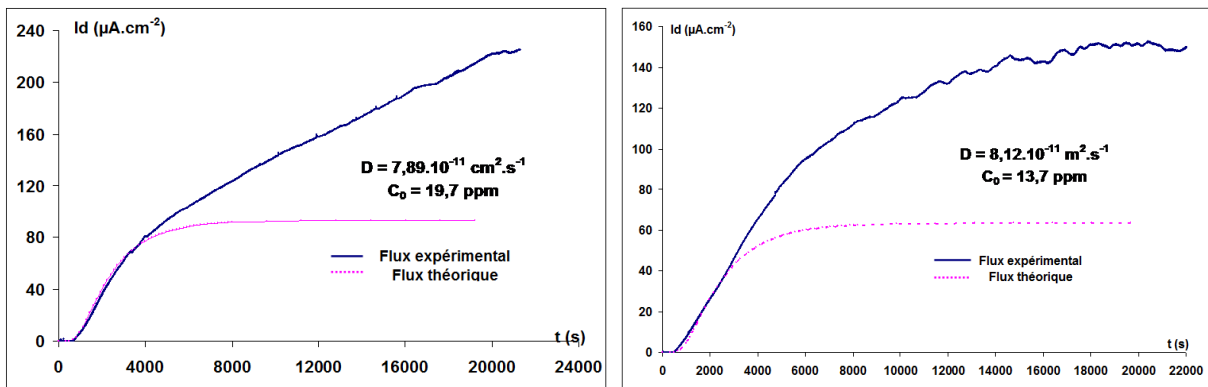


FIG. 5.6 – Modélisation des premiers transitoires de perméation croissants  $i_c = -20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  d'acier DP 750 chargé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N +  $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$  (a)  $e_p = 0,98 \text{ mm}$  et (b)  $e_p = 1,02 \text{ mm}$

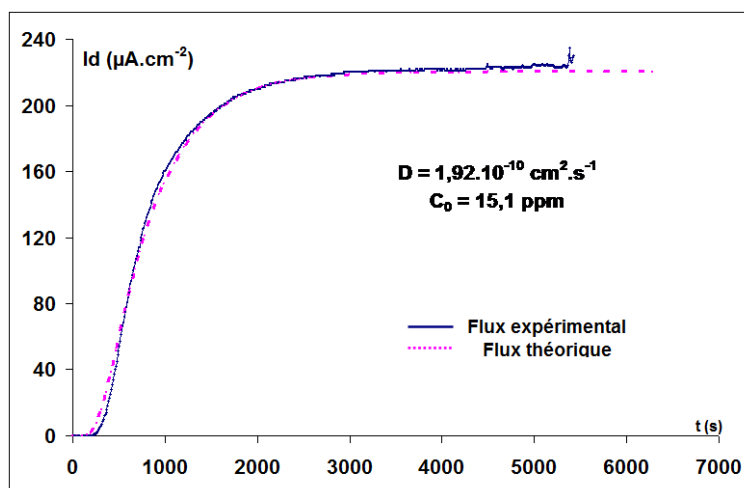


FIG. 5.7 – Modélisation d'un second transitoire croissant de perméation de l'acier DP 750 chargé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N +  $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$   $e_p = 0,95 \text{ mm}$   $i_c = -20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  après attaque anodique

**Acier CP 800** Pour l'acier CP 800, la courbe théorique semble très bien s'ajuster à la courbe expérimentale même sur des premiers transitoires de perméation (figures 5.5 (b), 5.8 et 5.9) et ce pour des valeurs respectives de  $D$  et  $C_0$  de  $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et de 46,8 ppm. On peut donc dire que pour cet acier, l'hypothèse de conditions stationnaires pendant le chargement ( $C_0 = \text{constante}$ ) est assez bien justifiée, avec notamment un éventuel effet barrière, sinon négligeable, du moins sans évolution et dont on peut se débarrasser en effectuant une attaque anodique juste avant le chargement cathodique.

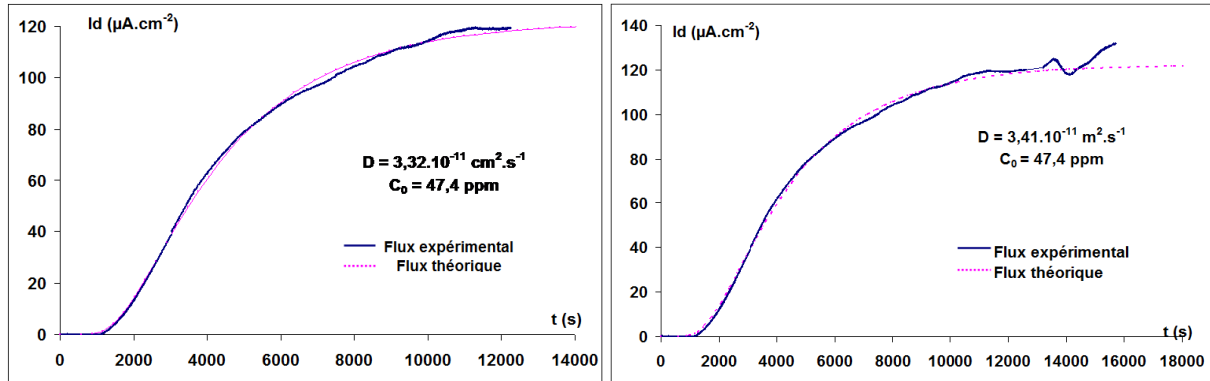


FIG. 5.8 – Modélisation du transitoire croissant de perméation à  $i_c = -20 \text{ mA}$  d'acier CP 800 chargé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N +  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$  (a)  $e_p = 0,98 \text{ mm}$  (b)  $e_p = 0,78 \text{ mm}$

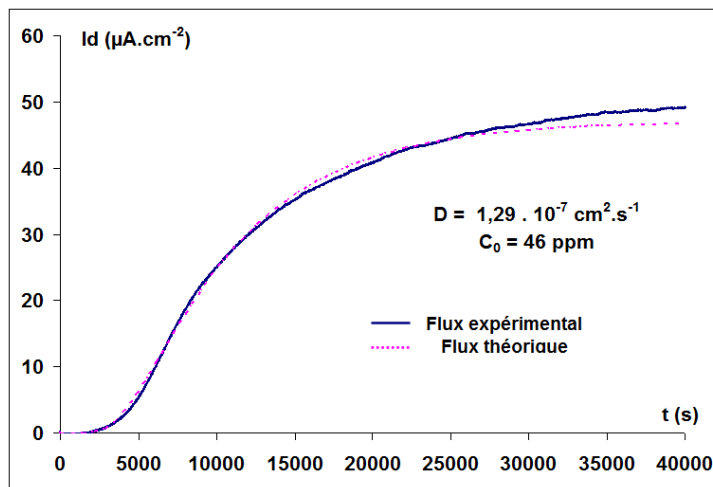


FIG. 5.9 – Modélisation du transitoire croissant de perméation à  $i_c = -20 \text{ mA}$  d'acier CP 800 chargé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  après attaque anodique  $i_a = +35 \text{ mA}$   $e_p = 0,93 \text{ mm}$

**Acier TRIP 800** L'ajustement des transitoires expérimentaux au modèle théorique pour cet acier (figures 5.10) révèle une évolution de  $C_0$  en sens contraire par rapport à l'acier DP 750, puisque la valeur finale du flux est en effet inférieure à la valeur extrapolée à partir du début de la courbe. La figure 5.11 montre bien que  $D$  augmente au cours de la perméation alors que  $C_0$  diminue. On observerait donc ici un blocage progressif de la surface, et non un effet de barrière dû aux oxydes, effet qui irait en diminuant avec la perméation (cas du DP 750). La valeur de  $D$  est correcte mais celle de  $C_0$  théorique surestimée et deux fois plus élevée que la valeur expérimentale.

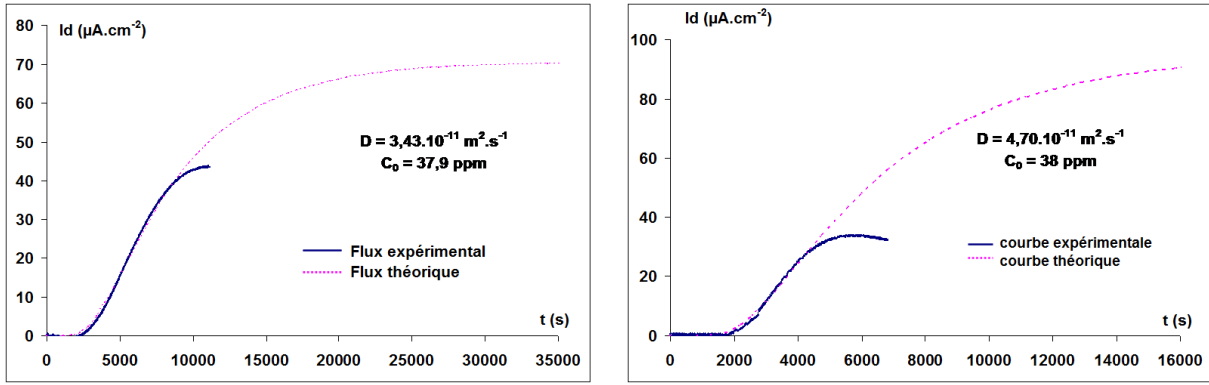


FIG. 5.10 – Modélisation du premier transitoire croissant de perméation à  $i_c = -20$  mA d'acier TRIP 800 chargé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N +  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{As}_2\text{O}_3$ ; (a)  $e_p = 1,16$  mm et (b)  $e_p = 1,34$  mm

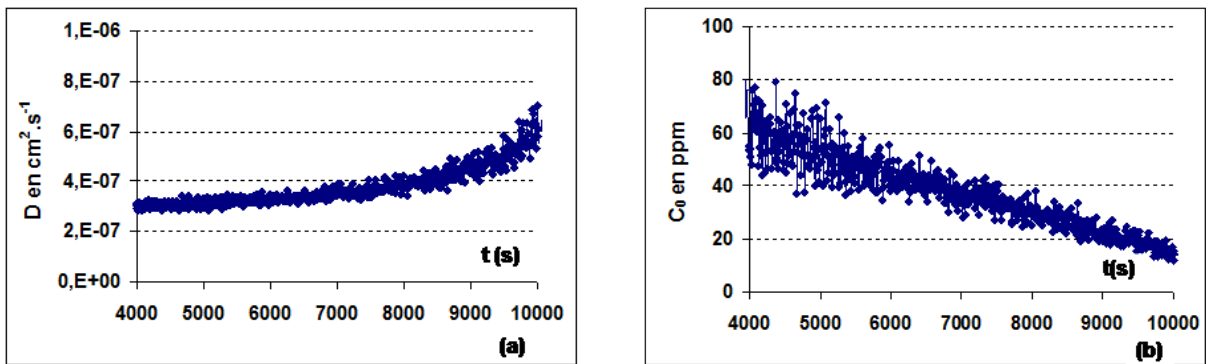


FIG. 5.11 – Évolution de  $D$  (a) et  $C_0$  (b) pour le transitoire croissant de l'acier TRIP 800 de la figure 5.10 (a)  $e_p = 1,16$  mm

**Acier BAS 100** Pour le BAS 100, vu les importants problèmes de surface rencontrés systématiquement lors de la perméation, la modélisation est réalisée sur les secondes perméations et en présence d'arsenic, conditions qui permettent de limiter ce retard particulier au BAS 100 au démarrage de la perméation. Dans ces conditions, nous obtenons une courbe théorique qui s'ajuste parfaitement à la courbe expérimentale et qui fournit des valeurs respectives de  $D$  et  $C_0$  de  $2,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et de 2,5 ppm .

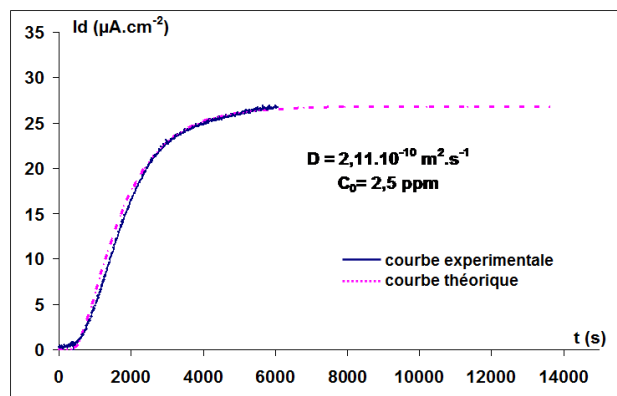


FIG. 5.12 – Modélisation du transitoire croissant de perméation à  $i_c = -20$  mA d'acier BAS 100 chargé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N +  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{As}_2\text{O}_3$ ;  $e_p = 1,62$  mm

En résumé, les écarts de l'expérience avec le modèle sont essentiellement dus à des évolutions non maîtrisées de  $C_0$ . Toutefois en appliquant malgré tout le modèle, on obtient une évaluation du coefficient de diffusion par défaut a priori plus faible que la valeur réelle.

Il faut en conclure que le modèle simple de diffusion peut assez bien s'appliquer en présence d'arsenic : celui-ci permet d'avoir une valeur de  $C_0$  très élevée, ce qui atténue les problèmes de variation de celle-ci au cours du temps.

#### 5.1.4 Comparaison de D et $C_0$ avec et sans arsenic

##### Comparaison des diffusivités

Le tableau 5.1 compare les diffusivités des différents aciers calculées sur des transitoires de perméation (croissants et décroissants) et dans les deux milieux (avec et sans arsenic).

D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^{10}$				
Acier	Transitoires Croissants		Transitoires Décroissants	
	sans arsenic	avec arsenic	sans arsenic	avec arsenic
HE 450 M	<b>11,46</b> $\pm$ 8,70	<b>5,79</b> $\pm$ 1,9	<b>25,74</b> $\pm$ 3,91	<b>7,12</b> $\pm$ 4,98
DP 750	<b>1,12</b> $\pm$ 0,97	<b>1,98</b> $\pm$ 1,11	<b>2,58</b> $\pm$ 2,48	<b>4,56</b> $\pm$ 1,89
CP 800	<b>0,22</b> $\pm$ 0,05	<b>0,48</b> $\pm$ 0,32	<b>1,09</b> $\pm$ 0,56	<b>1,18</b> $\pm$ 0,87
TRIP 800	<b>0,28</b> $\pm$ 0,12	<b>0,33</b> $\pm$ 0,21	<b>0,50</b> $\pm$ 0,21	<b>0,57</b> $\pm$ 0,38
BAS 100	-	<b>2,11</b>	<b>2,02</b> $\pm$ 0,29	<b>2,45</b> $\pm$ 0,88

TAB. 5.1 – Comparaison des diffusivités  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N avec et sans arsenic

Mis à part pour le HE 450 M, les valeurs des diffusivités sont légèrement plus élevées en milieu arsénié sur les transitoires croissants et à peu près égales sur les transitoires décroissants. Cela conforte l'idée selon laquelle l'addition d'arsenic, qui favorise l'absorption d'hydrogène (et donc une forte augmentation de l'hydrogène diffusible) permet de se rapprocher des conditions aux limites du modèle, en minimisant l'influence du piégeage.

##### Comparaison des concentrations subsurfaciques

Le tableau 5.2 donne les valeurs des concentrations subsurfaciques calculées grâce à la formule 4.2 pour chaque acier. Pour rendre ces valeurs comparables (avec et sans arsenic), le D utilisé dans la formule 4.2 est le  $D_{\text{décroissant}}$  moyen du tableau 5.1 car les valeurs avec et sans arsenic de D sont dans ces cas-là sensiblement les mêmes.

Sont également présentées les valeurs de  $C_0$  calculées avec  $D_{\text{croissant}}$  en présence d'arsenic.

Acier	$C_0$ en ppm dans $\text{H}_2\text{SO}_4$	
	sans arsenic avec $D_{\text{décroissant}}$	$C_0$ en ppm dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ avec arsenic
		$D_{\text{croissant}}$ $D_{\text{décroissant}}$
HE 450 M	<b>0,64</b> $\pm$ 0,15	<b>6,22</b> $\pm$ 0,91 <b>1,39</b> $\pm$ 0,21
DP 750	<b>1,92</b> $\pm$ 1,24	<b>25,41</b> $\pm$ 4,02 <b>8,09</b> $\pm$ 3,22
CP 800	<b>3,48</b> $\pm$ 1,53	<b>44,25</b> $\pm$ 3,21 <b>13,88</b> $\pm$ 1,04
TRIP 800	<b>12,11</b> $\pm$ 2,69	<b>20,31</b> $\pm$ 5,12 <b>13,41</b> $\pm$ 4,54
BAS 100	<b>3,88</b> $\pm$ 0,17	- <b>6,24</b> $\pm$ 1,33

TAB. 5.2 – Comparaison des concentrations subsurfaciques dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N pour un  $i_{\text{chargement}} = -20$  mA avec et sans arsenic

On note que les concentrations sont beaucoup plus élevées en milieu arsénié ce qui confirme les résultats de Cheng [51] : les valeurs sont doublées pour le HE 450 M et le BAS 100 et quadruplées pour le DP 750 et CP 800. Toutefois elles restent équivalentes pour le TRIP 800, acier pour lequel cette valeur reste tout de même la plus élevée.

### Comparaison des perméabilités

À titre d'exemple, la figure 5.13 montre la superposition de deux transitoires croissants de perméation normalisés (c'est-à-dire que la valeur représentée en ordonnée est la perméabilité, soit le flux multiplié par l'épaisseur de l'échantillon). Il s'agit d'un premier transitoire croissant avec un chargement cathodique de  $i_c = -20$  mA obtenu sur un acier CP 800. Cette figure met en évidence l'influence de l'arsenic dans la solution de chargement sur les flux d'hydrogène détectés en sortie : ici le flux est multiplié par 4.

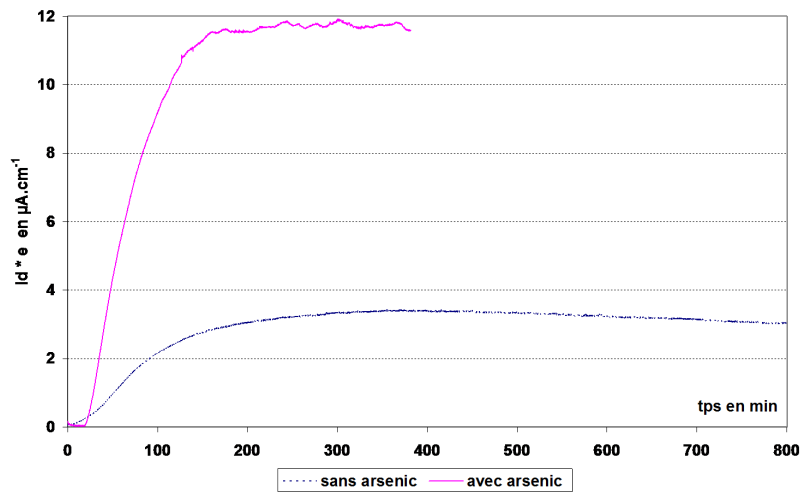


FIG. 5.13 – Influence de la présence d'arsenic sur le flux d'hydrogène sur acier CP 800 à  $i_c = -20$  mA : premier transitoire sans attaque anodique

De même, les figures 5.14 et 5.15 comparent les flux détectés pour l'acier DP 750 en présence et en l'absence d'arsenic. L'effet de l'arsenic est surtout notable sur le premier transitoire de perméation (figure 5.14) pour lequel on peut remarquer que le rapport des flux permanents est de l'ordre de 20, alors qu'il ne l'est que de 4 sur les transitoires après attaque anodique (figure 5.15). Ces résultats confirment d'une part l'effet catalyseur d'hydrogénation de l'arsenic, d'autre part la présence pour l'acier DP 750 d'une couche d'oxyde bloquant l'entrée de l'hydrogène mais détruite progressivement au cours de la perméation ou grâce à une attaque anodique à  $+35$  mA par exemple.

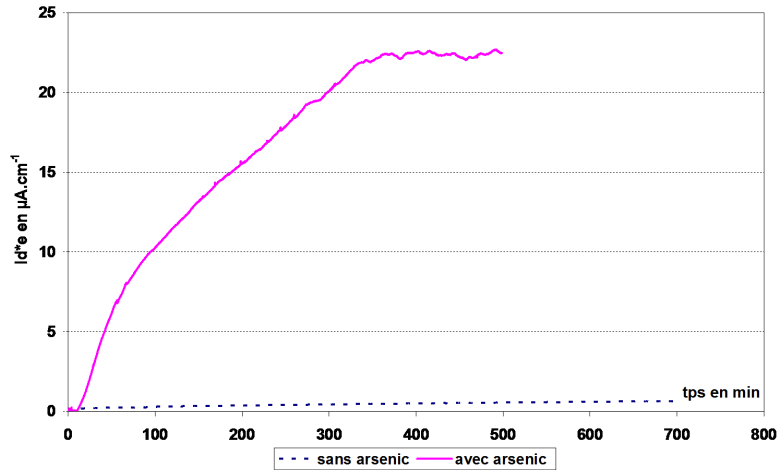


FIG. 5.14 – Influence de la présence d'arsenic sur le flux d'hydrogène sur acier DP 750 à  $i_c = -20$  mA : premier transitoire sans attaque anodique

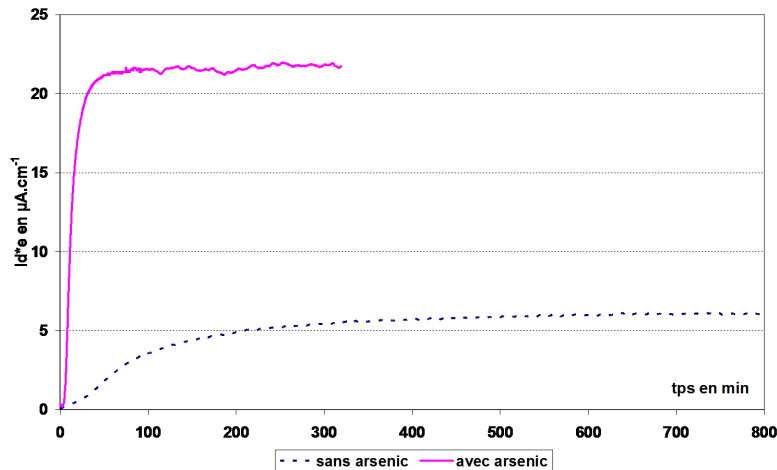


FIG. 5.15 – Influence de la présence d'arsenic sur le flux d'hydrogène sur acier DP 750 à  $i_c = -20$  mA après attaque anodique à  $i_a = +35$  mA

### 5.1.5 Observation de la face d'entrée après cloquage

Le cloquage de nos aciers a été observé après un cycle de perméation en milieu acide sulfurique arsénié se terminant par un chargement sous le courant le plus élevé ( $70 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). Les cloques sont parfois difficilement observables en microscopie optique comme en microscopie électronique à balayage ; il s'est avéré plus intéressant de reconstituer la surface de l'acier au microtopographe, ce qui permet de mieux appréhender la forme et les dimensions des cloques. Les microtopographies 5.16 et 5.17 respectivement des surfaces des aciers DP 750 et CP 800 hydrogénés montrent la présence de cloques qui atteignent en général des hauteurs d'une vingtaine de  $\mu\text{m}$ . Le cloquage résulte de la pression très élevée exercée par la précipitation d'hydrogène moléculaire dans l'acier qui conduit à la déformation du métal. Ces cloques sont présentes sur la face d'entrée et on trouve à cœur des fissures. Les cloques seront notamment visibles sur les coupes transversales des pastilles hydrogénées (paragraphe 5.1.6). Ce type de fragilisation en l'absence de contraintes externes ne se rencontre qu'en présence de très fortes quantités d'hydrogène.

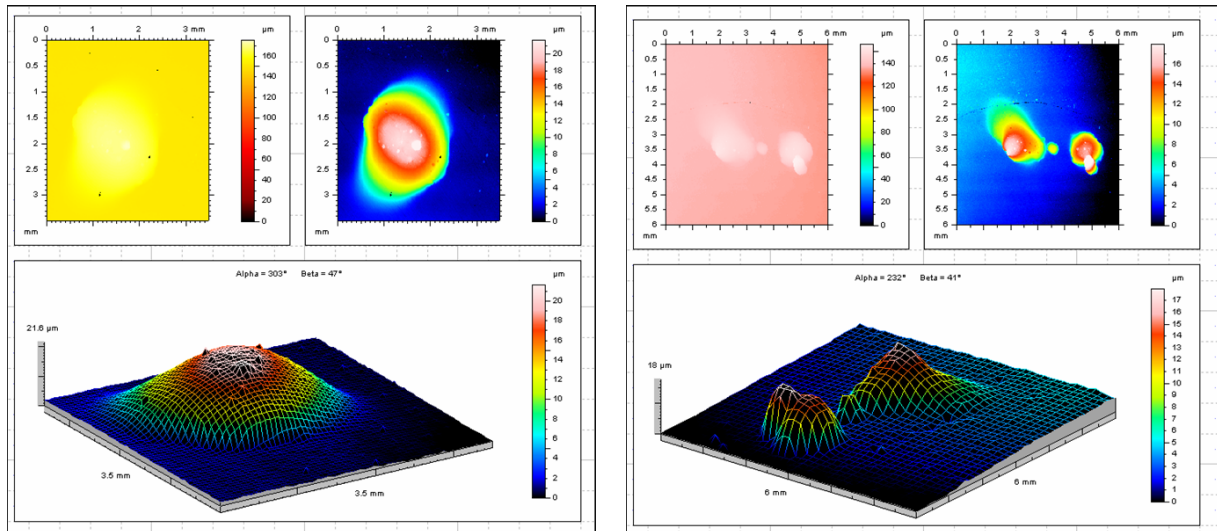


FIG. 5.16 – Relief de la surface d'entrée d'un acier DP 750 après perméation en milieu arsénié, vue au microtopographe

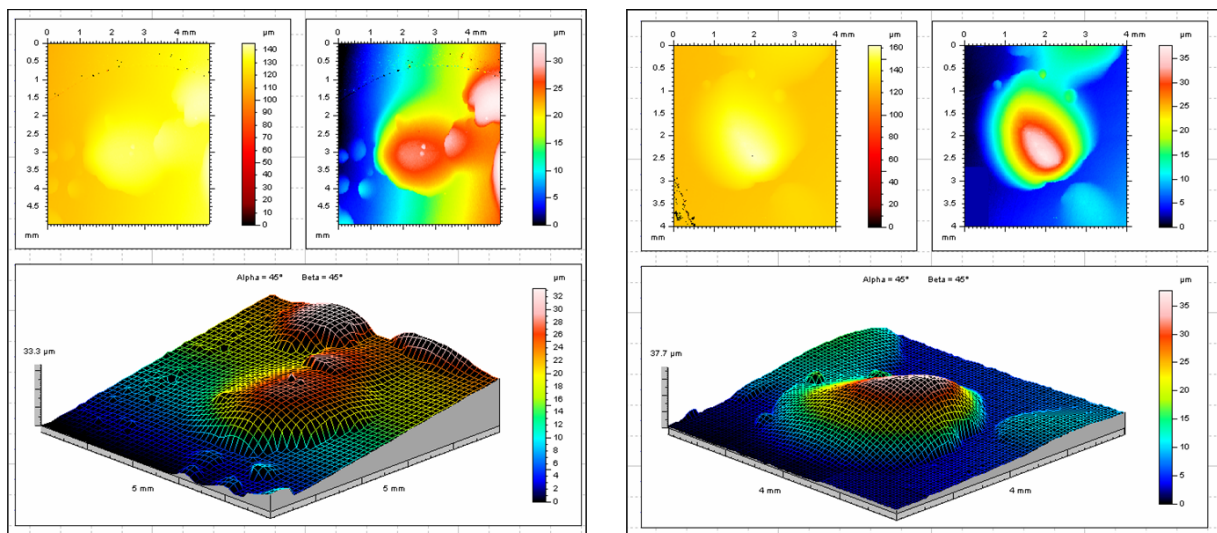


FIG. 5.17 – Relief de la surface d'entrée d'un acier CP 800 après perméation en milieu arsénié, vue au microtopographe

### 5.1.6 Observation en coupe des pastilles hydrogénées

Des coupes métallographiques ont été réalisées sur les échantillons passés en perméation et présentant de nombreuses cloques. Les échantillons ont été coupés en deux selon un diamètre et l'observation se fait sur la tranche. Les échantillons ont ensuite été attaqués au Nital avant observation. Ces observations ont été réalisées en microscopies optique et électronique à balayage. Nous présentons ici surtout des observations en microscopie optique et quelques-unes obtenues au MEB lorsqu'elles se sont avérées plus explicites.

**Acier HE 450 M**

Les coupes transversales de cette pastille d'acier HE 450 M ayant subi un cycle perméation en présence d'arsenic sont présentées sur les figures 5.18, 5.19 et 5.20. Ces micrographies révèlent principalement deux types de manifestations du HIC :

- Sur la face d'entrée, la formation de cloques est très prononcée (figures 5.18) : cet acier avec une faible résistance mécanique est particulièrement sensible au cloquage car la déformation plastique est plus facile que sur les THLE.

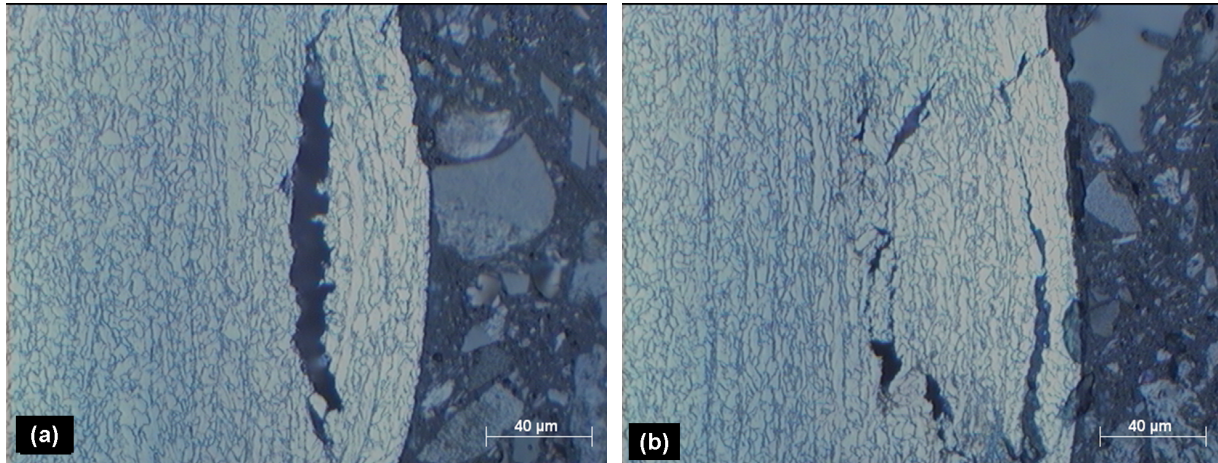


FIG. 5.18 – MO : coupe transversale d'une pastille d'acier HE 450 M après perméation après attaque au Nital (a) cloque sur la face d'entrée et (b) fissuration près de la face d'entrée

- Plus à cœur de l'échantillon, des fissures dues à l'hydrogène (figures 5.19 et 5.20) : cela se traduit par une déformation plastique plus ou moins importante de quelques grains près des fissures visible sur la figure 5.20 (b). Cette déformation a probablement été provoquée par l'hydrogène.

La figure 5.20 (a) laisse deviner une fissuration tantôt intergranulaire tantôt intragranulaire. En effet, la propagation des fissures peut être ou transcristalline ou intercrystalline et peut même passer d'une forme à l'autre pendant l'avancée de la fissuration.

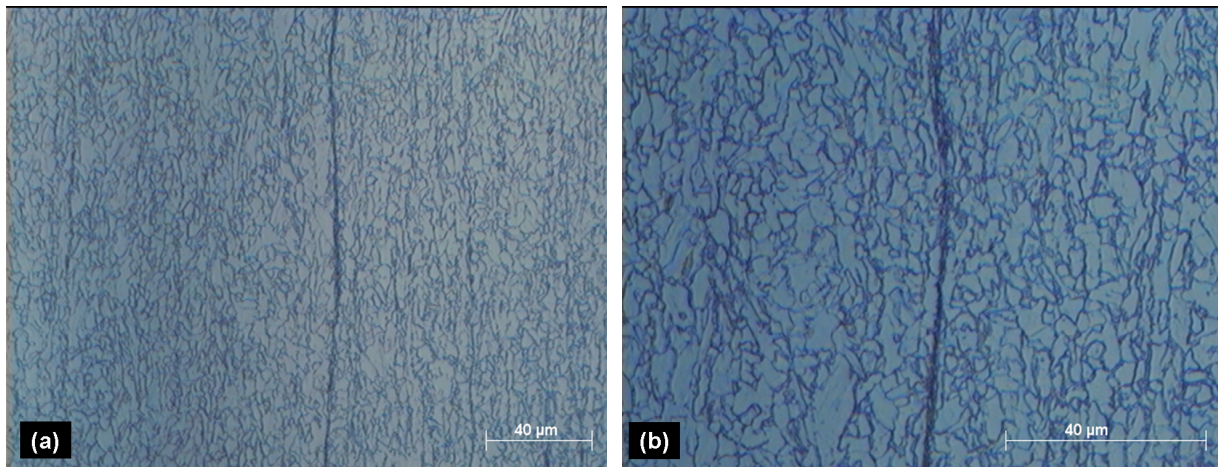


FIG. 5.19 – MO : coupe transversale d'une pastille d'acier HE 450 M après perméation après attaque au Nital : fissure au cœur de la pastille



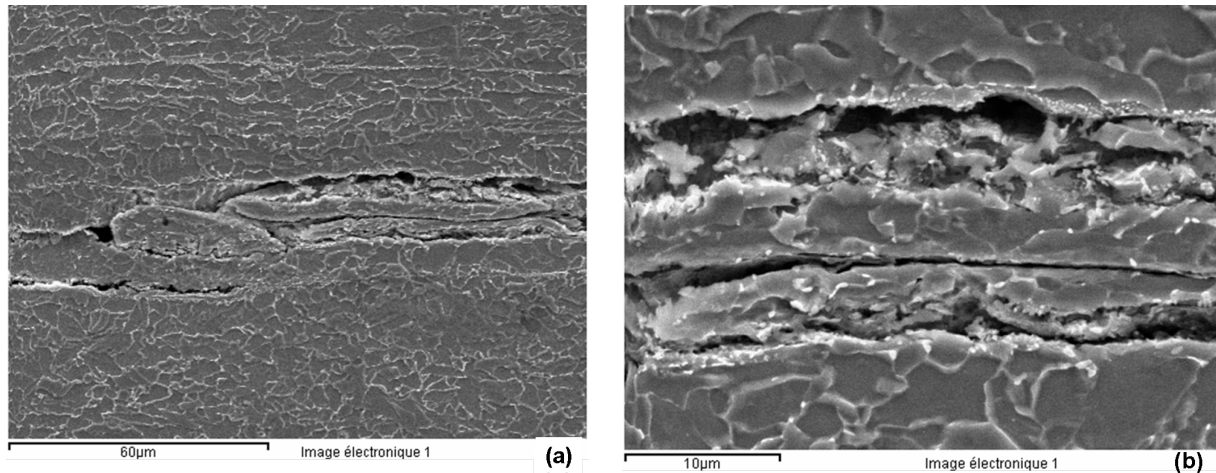


FIG. 5.20 – MEB : coupe transversale d'une pastille d'acier HE 450 M après perméation après attaque au Nital : fissure au cœur de la pastille

- Les points faibles de cet acier semblent être les bandes perlitiques et les bandes de ségrégation qui sont parallèles au sens du laminage (figure 5.19 (a) et 5.20 (b)), comme l'avait déjà observé Hardie [6] sur des aciers très haute limite d'élasticité de pipelines. Dans ces bandes, les grains apparaissent allongés.

De plus, on a relevé dans cet acier la présence de sulfures de manganèse de forme très allongée qui sont réputés propices au HIC et à la fissuration [79,83–86].

### Acier TRIP 800

Tout comme pour le HE 450 M, les micrographies des coupes transversales d'une pastille d'acier TRIP 800 passée en perméation en présence d'arsenic mettent en évidence des fissures sur la face de chargement (figures 5.21 et 5.23) et des fissures à coeur (figures 5.22 et 5.23 (b)).

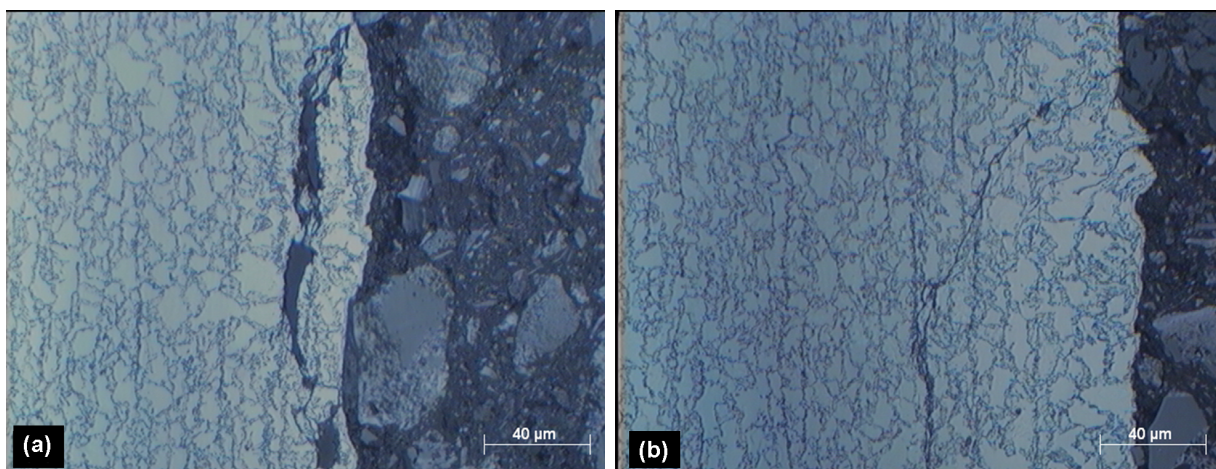


FIG. 5.21 – MO : coupe transversale d'une pastille d'acier TRIP 800 après perméation après attaque au Nital : cloque émergeant sur la face d'entrée

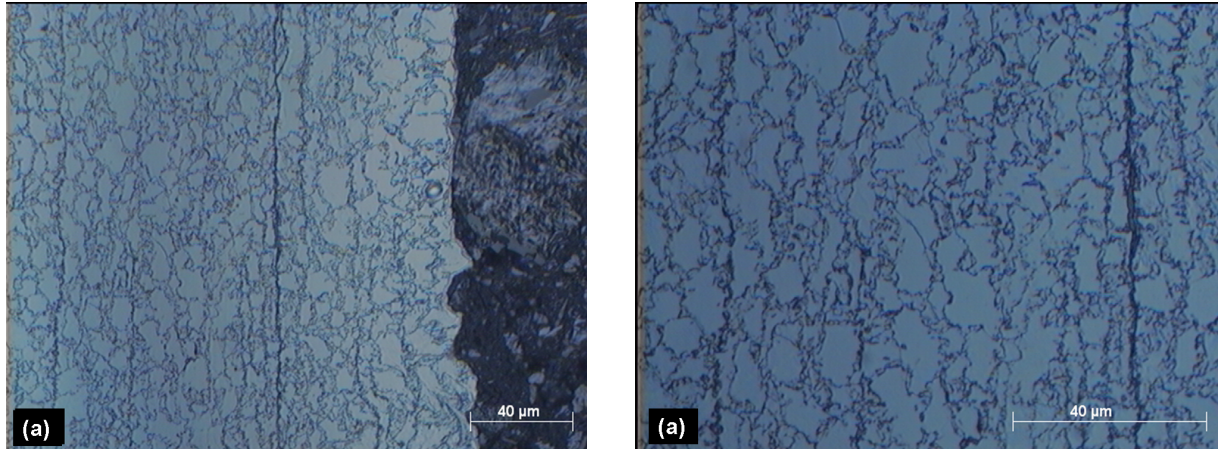


FIG. 5.22 – MO : coupe transversale d'une pastille d'acier TRIP 800 après perméation après attaque au Nital : (a) fissure près de la face d'entrée (b) fissure à cœur

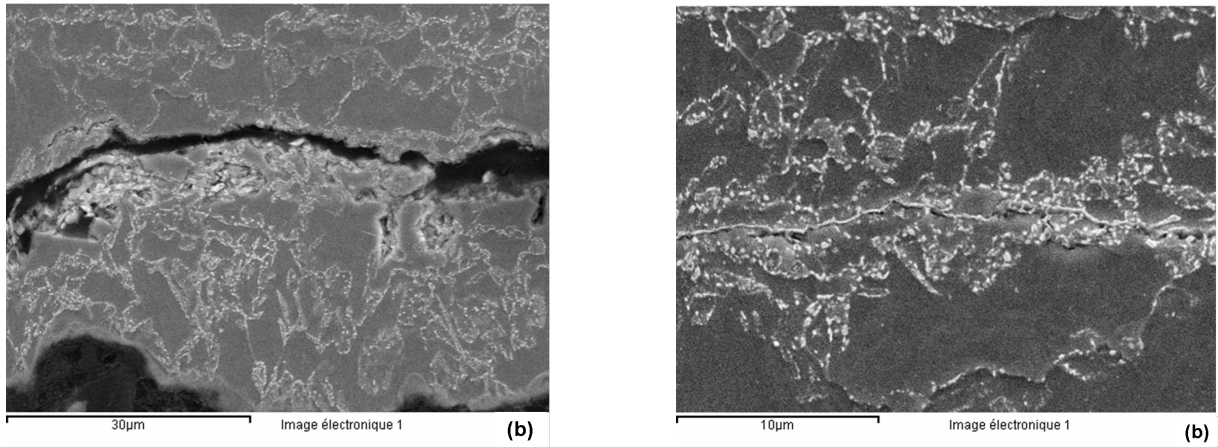


FIG. 5.23 – MEB : coupe transversale d'une pastille d'acier TRIP 800 après perméation au MEB après attaque au Nital : (a) fissure près de la face d'entrée (b) fissure à cœur

Contrairement au HE 450 M, les fissures sur le bord ne provoquent pas de boursouffures ; les cloques sont moins prononcées que pour le HE 450 M (figures 5.21 et 5.23) ; le cloquage étant plus généralement associé aux aciers à faible limite d'élasticité [88], ou faibles caractéristiques mécaniques.

Pour le TRIP 800, la fissuration ne se propage pas dans les grains de ferrite mais au niveau des phases secondaires (figure 5.23 (b)) comme la bainite et la martensite qui sont des phases plus dures et plus sensibles à l'hydrogène comme l'avait déjà fait remarquer Park et al. [10] : la décohésion survient au niveau des phases secondaires qui ont été affaiblies et fragilisées par l'hydrogène. Une fissuration causée par l'hydrogène est souvent une surface simple sans branche de ramification.

Les constituants M/A sont facilement fragilisés par l'hydrogène puisque leur dureté et leurs contraintes internes sont élevées en comparaison des autres composants microstructuraux. Une fois que la fissuration par HIC est initiée, elle se propage le long des phases dures indépendamment de l'endroit où elle a pris naissance. Pour les microstructures ferritique et ferritique aciculaire, le HIC se propage le long des constituants M/A, et le long de la bainite pour les microstructures ferrite/bainite [10]. Le modèle de décohésion le plus probable pour expliquer cette FPH est que les atomes d'hydrogène diminuent la force de cohésion entre les atomes métalliques en formant de nouveaux liens entre l'hydrogène et le fer. Les contraintes internes élevées lors de l'élaboration

de l'acier affecte aussi la décohésion des constituants M/A.

Par ailleurs, une analyse élémentaire quantitative au MEB près des fissures a révélé la même composition chimique au coeur du grain de ferrite comme aux joints de grains : on aurait pu s'attendre à une ségrégation d'éléments comme le manganèse et le silicium à proximité des fissures. La fissuration est due non pas à un changement de composition chimique mais plutôt de dureté de phase due à des structures cristallines différentes.

### Acier BAS 100

Pour le BAS 100, toutes les micrographies (figures 5.24 et 5.25) mettent en évidence des fissures totalement intergranulaires (ce résultat sera ultérieurement confirmé par les fractographies du paragraphe 5.2.3). Le rapport  $\frac{Re}{Rm}$ , qui traduit la capacité de l'acier à se déformer plastiquement, est très élevé pour cet acier. Il atteint 0,94 alors qu'il est entre de 0,6 et 0,7 pour les autres THLE. Plus cette valeur est élevée et plus l'acier est raide : nous n'observons aucune déformation des grains. Il n'est pas surprenant dans ces conditions que les joints de grains soient le point faible de cet acier. L'hydrogène qui s'y est accumulé facilite leur séparation comme l'avait déjà noté Gojic [82] sur des aciers faiblement alliés en manganèse et vanadium .

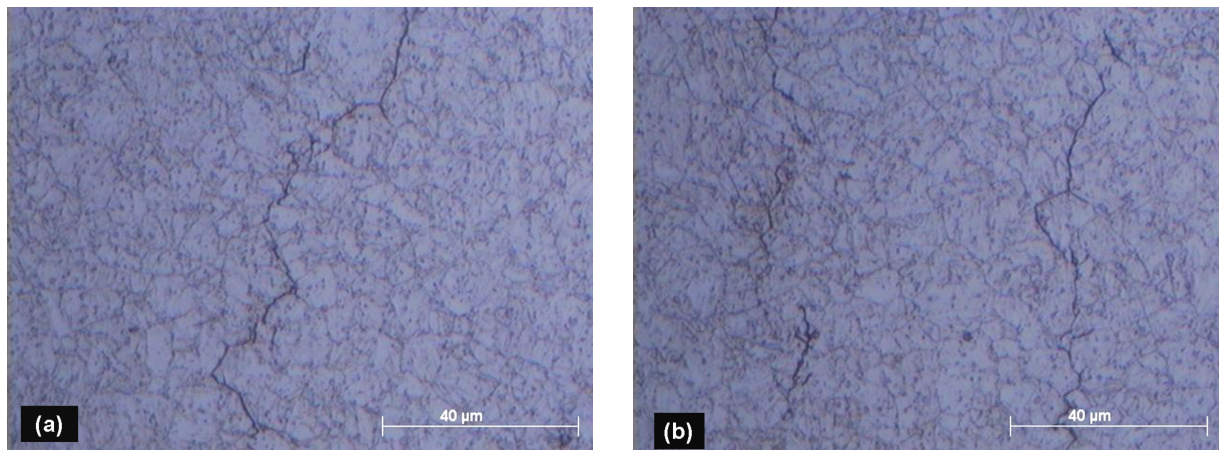


FIG. 5.24 – MO : coupe transversale d'une pastille d'acier BAS 100 après attaque Nital : fissuration intergranulaire

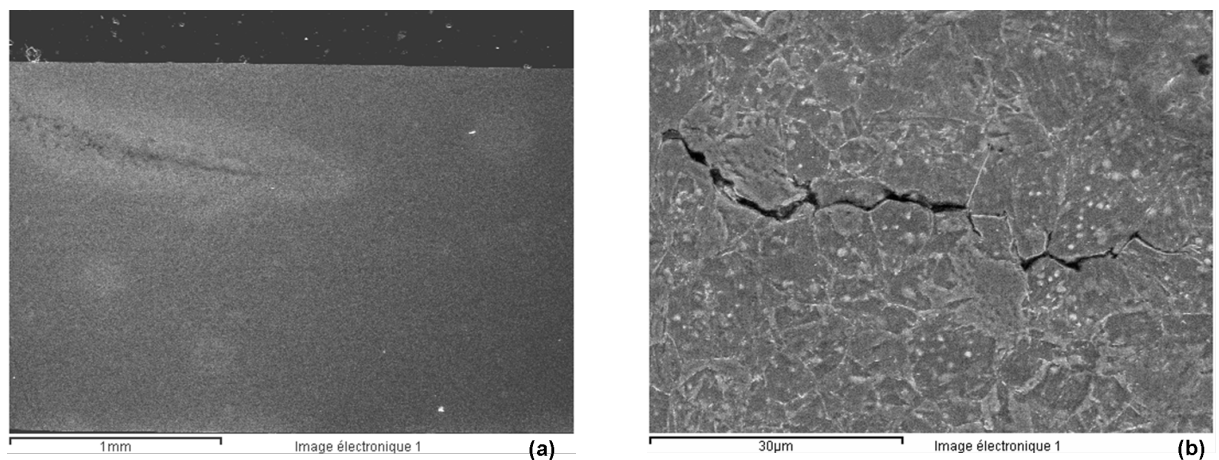


FIG. 5.25 – MEB : coupe transversale d'une pastille d'acier BAS 100 après perméation après attaque au Nital : (a) vue générale de la fissure (b) zoom sur la fissure

### Conclusion sur le HIC

Sans sollicitation mécanique, dans des conditions de perméation très sévères, nous observons une fragilisation irréversible de tous les aciers par fissuration à cœur ainsi qu'un cloquage systématique, notamment pour le HE 450 M avec déformation importante des grains. Pour l'acier TRIP 800, la fissuration survient surtout aux joints de grains ferritiques où naissent les autres phases et une légère déformation des grains est observable. Pour le BAS 100, la fissuration est intergranulaire : le point faible de cet acier sont les joints de grains d'où sa plus grande fragilité et la rupture prématurée dans le domaine élastique lors d'essais de traction. La fragilisation n'est donc pas due à d'éventuels inclusions annexes mais bien inhérente à l'acier sous ce type de conditions de pression interne due à l'hydrogène. Une des théories pour la formation de ce type de fissures est qu'elles soient initiées au niveau de particularités microstructurales comme les triples jonctions de joints de grains : il y existe une faiblesse des joints de grains soit parce qu'ils sont trop déficients en carbone, soit qu'ils contiennent une certaine concentration de défauts diminuant leurs forces cohésives.

#### 5.1.7 Teneur en hydrogène résiduel après perméation

À l'issue de l'essai de perméation, les pastilles hydrogénées ont été dosées soit immédiatement, soit une semaine après (temps au bout duquel l'hydrogène diffusible a largement eu le temps de désorber). Les résultats de dosage sont rassemblés dans le tableau 5.3.

ACIER	Teneur en hydrogène résiduel en ppm				
	HE 450 M	DP 750	CP 800	TRIP 800	BAS 100
référence	<b>0,09 ± 0,03</b>	<b>0,16 ± 0,09</b>	<b>0,51 ± 0,02</b>	<b>0,26 ± 0,10</b>	<b>0,16 ± 0,07</b>
dosage juste après perméation	<b>1,25 ± 0,08</b>	<b>10</b>	<b>3,40</b>	<b>4,12 ± 0,95</b>	<b>3,3 ± 1,61</b>
dosage 1 semaine après perméation	<b>0,57</b>	<b>0,92</b>	<b>0,55 ± 0,05</b>	<b>0,87 ± 0,72</b>	<b>0,11 ± 0,03</b>

TAB. 5.3 – Teneurs moyennes en hydrogène résiduel après perméation en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$

Immédiatement après perméation avec transitoires successifs de -20 mA à -70 mA, les teneurs en hydrogène (diffusible et piégé) sont relativement élevées, plus élevées qu'après une perméation sans arsenic, et comparables aux concentrations subsurfaciques évaluées grâce aux courbes de perméation. Le DP 750 et un échantillon de TRIP 800 qui ont donné des valeurs très élevées; ceci est dû au cloquage qui a piégé l'hydrogène sous forme moléculaire. On retrouve là la corrélation importante entre la quantité d'hydrogène diffusible et le développement du HIC et plus exactement la longueur et l'étendue des fissures [79].

Pour les dosages effectués une semaine après perméation, les teneurs en hydrogène sont systématiquement un peu plus élevées (mais inférieures à la ppm) que sur des échantillons bruts de livraison, ce qui signifie qu'il y a un peu de piégeage irréversible (cas du HE 450 M, DP 750 et TRIP 800), mais il reste relativement faible compte tenu des conditions sévères d'hydrogénation. On peut donc conclure que l'utilisation d'un promoteur d'hydrogénation a conduit à des teneurs en hydrogène diffusible suffisamment élevées pour provoquer des dégâts irréversibles de type HIC qui se manifeste sous la forme de cloques et de fissures. Pour autant, il n'y a pas ou peu de piégeage profond, puisque même l'hydrogène moléculaire précipité dans les cloques a disparu au bout d'une semaine.

## 5.2 Traction après chargement électrolytique sévère en présence d'arsenic

Dans le cas des chargements sans arsenic, les ruptures sont majoritairement ductiles. Nous avons repris le même type d'essais que ceux présentés au chapitre 4, en réalisant un chargement plus sévère en milieu acide arsénié (4 h sous un courant de  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$  dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  additionnée de  $5 \text{ mg.l}^{-1}$  de  $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Ces conditions de chargement ne conduisent normalement pas au cloquage des éprouvettes. Nous avons limité cette étude aux deux aciers les plus performants et les plus intéressants pour Electropoli, le TRIP 800 et le BAS 100, ainsi qu'au HE 450 M, à titre de référence.

### 5.2.1 Teneur en hydrogène avant la traction

Des dosages ont été effectués sur des éprouvettes de traction chargées au laboratoire dans les mêmes conditions (solution, densité de courant, temps) que celles testées dans le paragraphe précédent en traction. Ces mesures permettent d'évaluer la quantité d'hydrogène introduite dans les échantillons dans nos conditions de chargement avant l'essai de traction. Puis, les éprouvettes de traction ont été dosées à différents temps après le chargement dans le but de suivre la désorption de l'hydrogène de l'éprouvette. Malgré cette hydrogénation en présence d'arsenic, l'acier HE 450 M ne présente presque pas du tout d'hydrogène diffusible et d'hydrogène piégé.

Pour les deux aciers THLE, on constate que ce type de chargement induit l'introduction d'une très importante quantité d'hydrogène autour de 50 ppm pour le TRIP 800 (figure 5.26) et 5 ppm pour le BAS 100 (figure 5.27). Toutefois, on note également une effusion très rapide de l'hydrogène au cours des 20 premières heures et ensuite un peu plus lente pendant 5 jours au bout desquels il n'y a plus du tout d'hydrogène dans l'acier. Le flux de désorption de H très rapide au début diminue ensuite car le gradient de concentration diminue. Ces résultats confirment également ceux des dosages effectués après perméation (section 5.1.7).

On peut en conclure que même dans des conditions sévères de chargement, il est souhaitable de tractionner les éprouvettes immédiatement après le chargement.

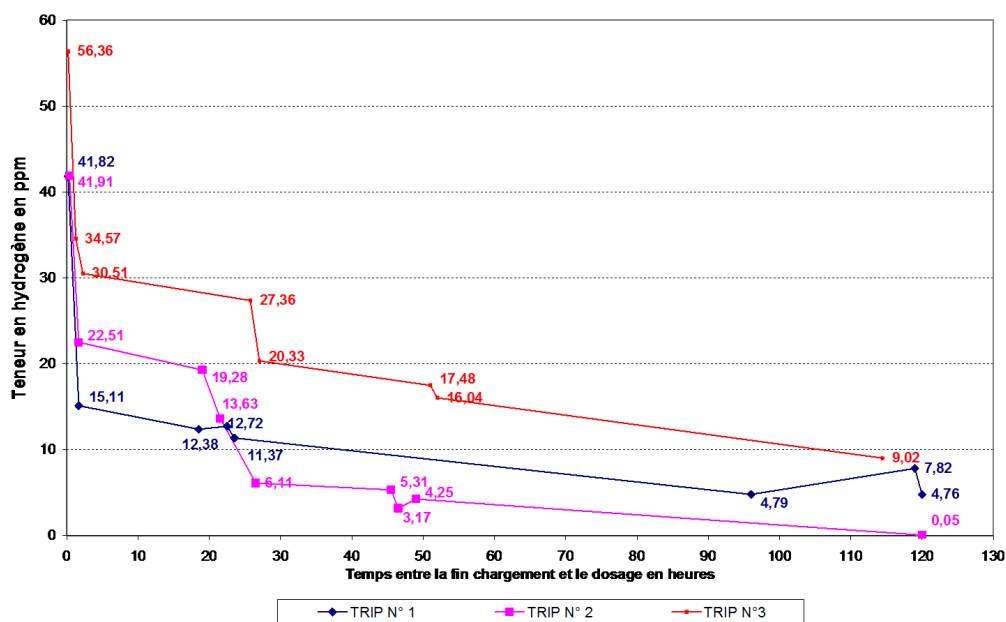


FIG. 5.26 – Évolution de la teneur en hydrogène d'une éprouvette de traction TRIP 800 chargée 4h dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N +  $\text{As}_2\text{O}_3$  5  $\text{mg.l}^{-1}$  à  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$

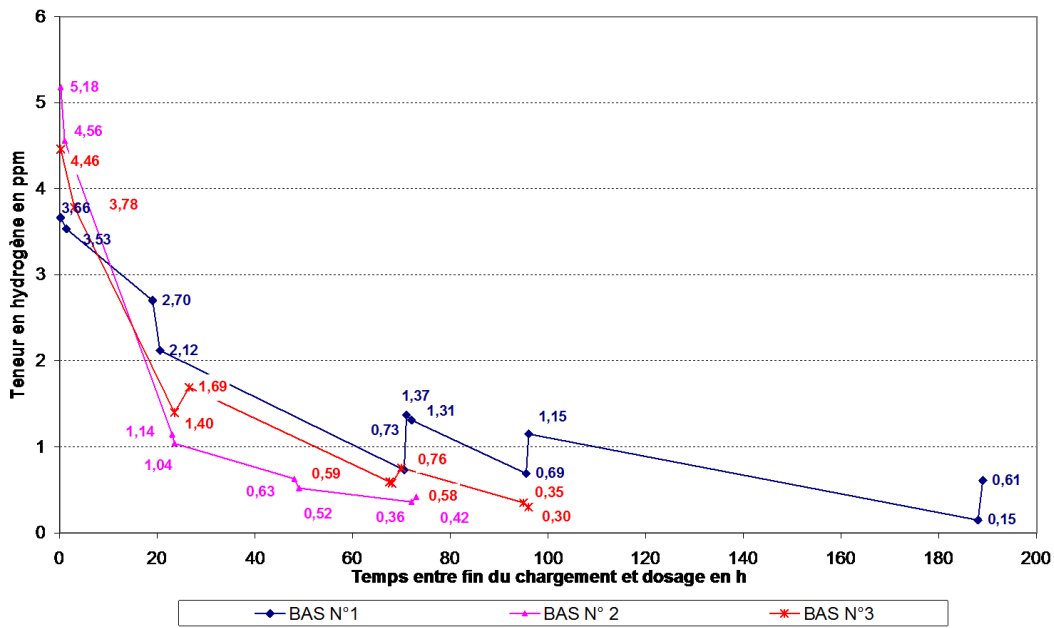


FIG. 5.27 – Évolution de la teneur en hydrogène d’une éprouvette de traction BAS 100 chargé 4h dans  $H_2SO_4$  1 N +  $As_2O_3$  5  $mg.l^{-1}$  à  $30\text{ mA.cm}^{-2}$

### 5.2.2 Courbes de traction

Les différentes courbes de traction pour les aciers HE 450 M, TRIP 800 et BAS 100 sont présentées figure 5.28 à 5.30.

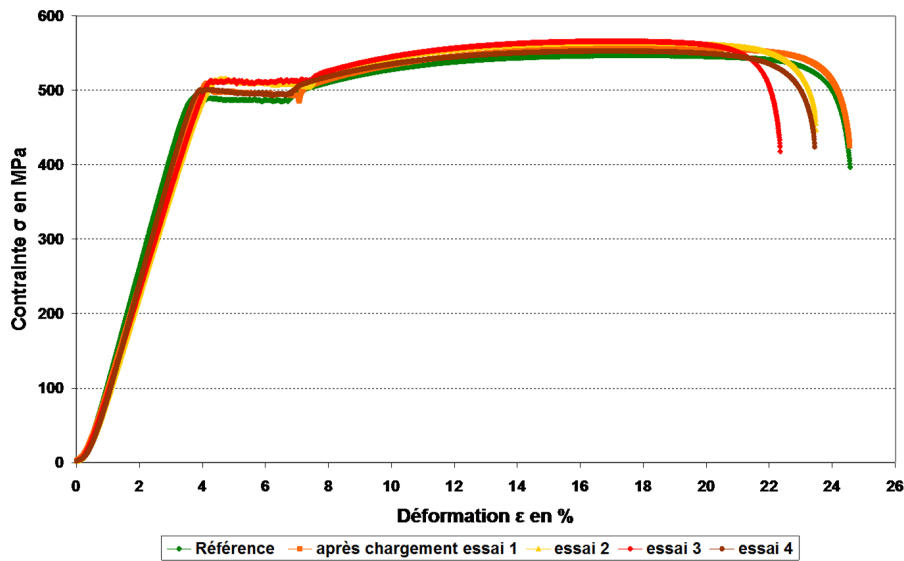


FIG. 5.28 – Courbes de traction de l’acier HE 450 M après chargement de 4 h sous  $i_c=30\text{ mA.cm}^{-2}$  dans  $H_2SO_4$  + 5  $mg.l^{-1}$  de  $As_2O_3$

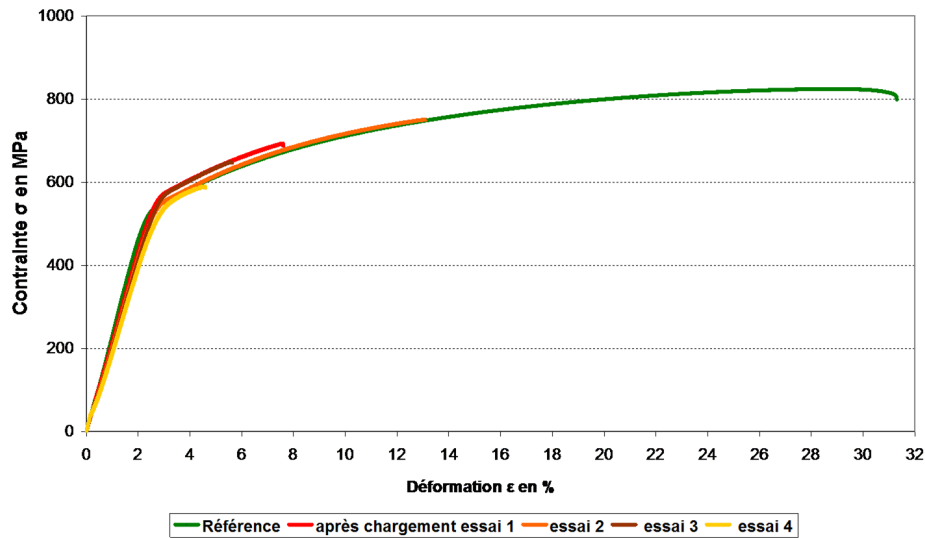


FIG. 5.29 – Courbes de traction de l'acier TRIP 800 après chargement de 4 h sous  $i_c=30 \text{ mA.cm}^{-2}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ mg.l}^{-1}$  de  $\text{As}_2\text{O}_3$

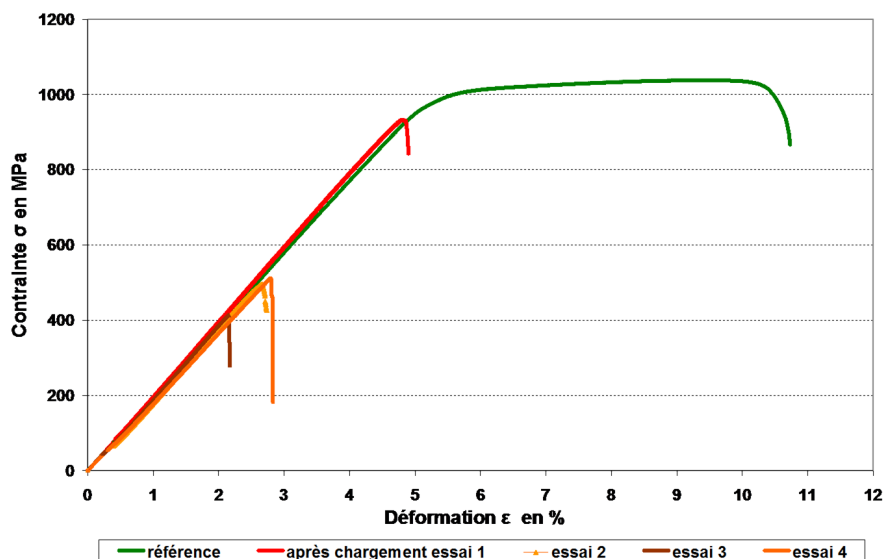


FIG. 5.30 – Courbes de traction de l'acier BAS 100 après chargement de 4 h sous  $i_c=30 \text{ mA.cm}^{-2}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ mg.l}^{-1}$  de  $\text{As}_2\text{O}_3$

Les courbes de la figure 5.28 ne montrent aucune du moins très peu de fragilisation de l'acier HE 450 M, et ce malgré des conditions de chargement très sévères. L'indice de fragilisation (défini paragraphe 4.3.1) n'est ici en moyenne que de 5 %. Par contre, les pertes de ductilité observées sont beaucoup plus importantes en présence d'arsenic. Les aciers TRIP 800 et BAS 100 subissent en effet une fragilisation très importante. Pour le TRIP 800, les courbes 5.29 révèlent une diminution de plasticité importante avec un indice de fragilisation de 79 %, la rupture survenant au début de la déformation plastique.

Quant au BAS 100 (figure 5.30), il est le plus sensible à l'hydrogène car son indice de fragilisation est de 100 % : en effet la rupture survient dans le domaine élastique.

Comme l'hydrogène diffusible est initialement piégé par les joints de grains, la force cohésive de ces joints de grains peut être diminuée en dessous de la limite d'élasticité de manière à ce que la rupture intergranulaire puisse intervenir avant la limite d'élasticité [8].

### 5.2.3 Surfaces de rupture

Les surfaces de rupture de l'acier HE 450 M chargé (figure 5.31) essentiellement ductiles à cupules, sont quasiment identiques à celles de l'acier non chargé en hydrogène (voir figure paragraphe 3.3.2 figure 3.30).

#### HE 450 M

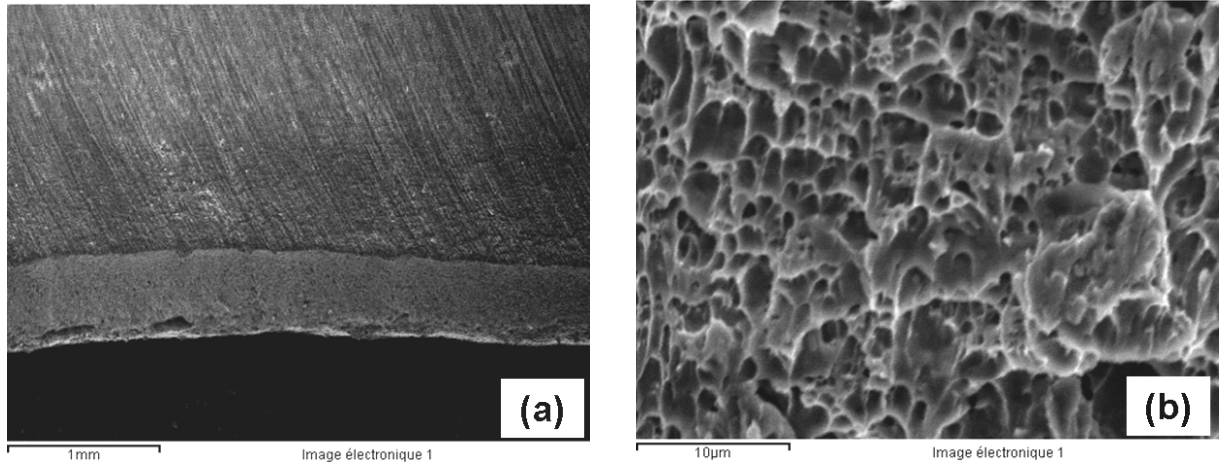


FIG. 5.31 – Fractographies de l'acier HE 450 M après chargement en présence d'arsenic

Toutefois, il a été possible à l'aide d'un profilomètre, de relever des différences entre les deux faciès de rupture (chargé et non chargé). En établissant un profil précis des cupules, on peut noter une variation de la profondeur de celles-ci. Pour les échantillons non chargés, la profondeur moyenne mesurée (figure 5.32) est de  $3,03 \pm 0,13 \mu\text{m}$  alors qu'elle est de  $1,91 \pm 0,25 \mu\text{m}$  pour un échantillon chargé (figure 5.33) : la présence d'hydrogène modifie donc légèrement la morphologie des cupules.

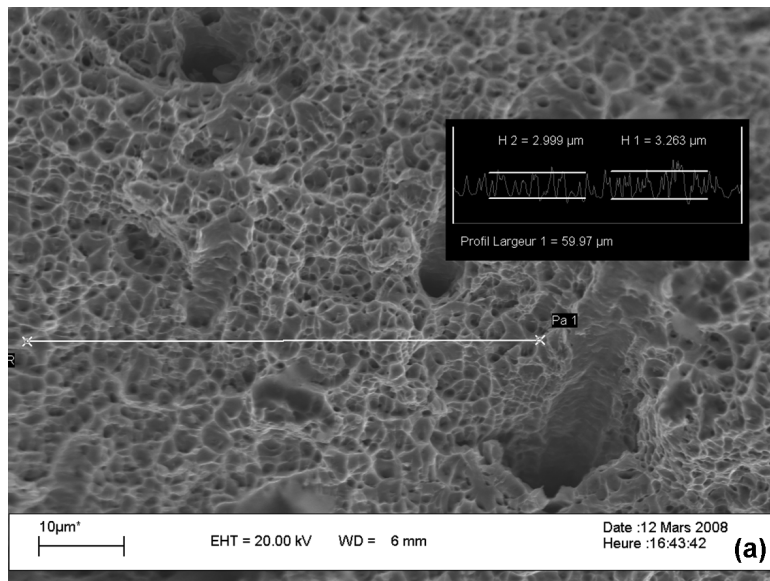


FIG. 5.32 – Mesures de rugosité sur une fractographie de HE 450 M non chargé



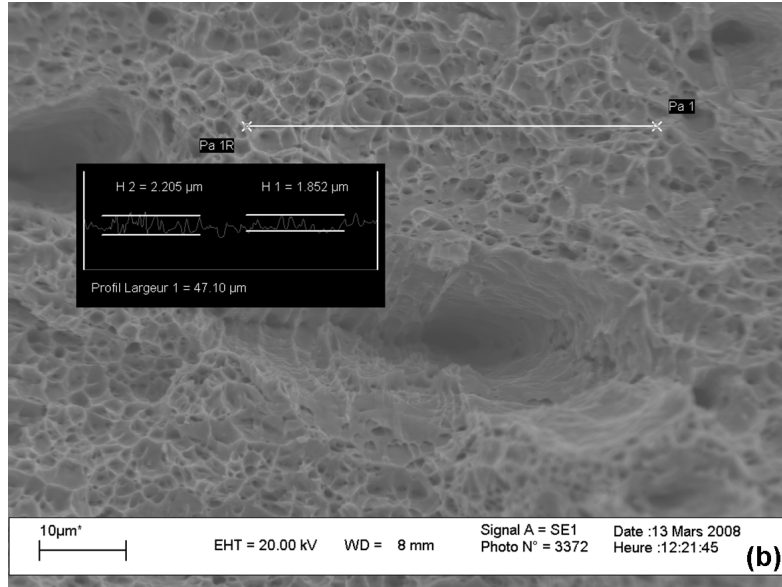


FIG. 5.33 – Mesures de rugosité sur une fractographie de HE 450 M chargé

### TRIP 800

Les figures 5.34 à 5.35 montrent des fractographies de différentes éprouvettes de traction d'acier TRIP 800 après chargement en présence d'arsenic.

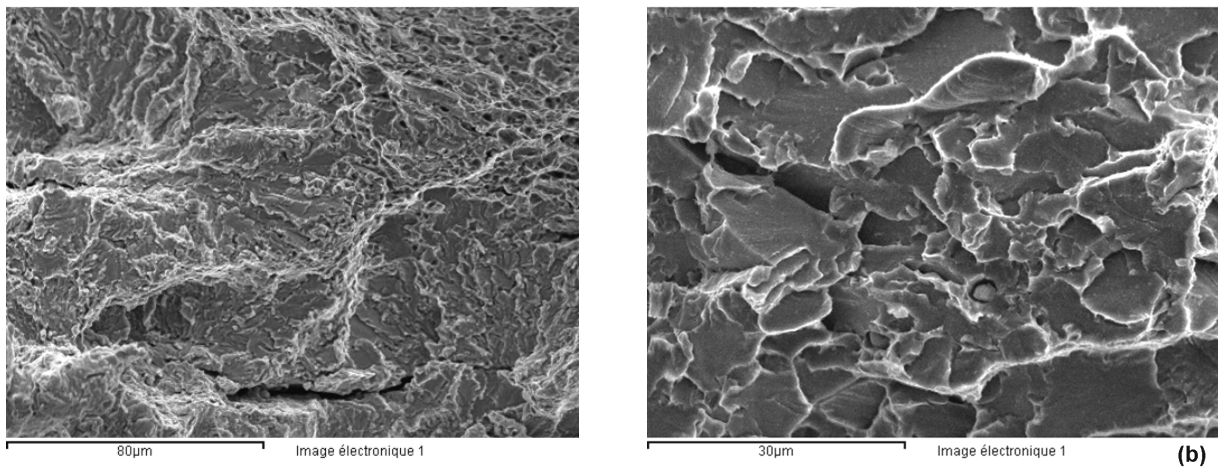


FIG. 5.34 – Fractographies de l'acier TRIP 800 essai 1 de la figure 5.29 (a) et essai 2 de la figure 5.29 (b) après chargement en présence d'arsenic

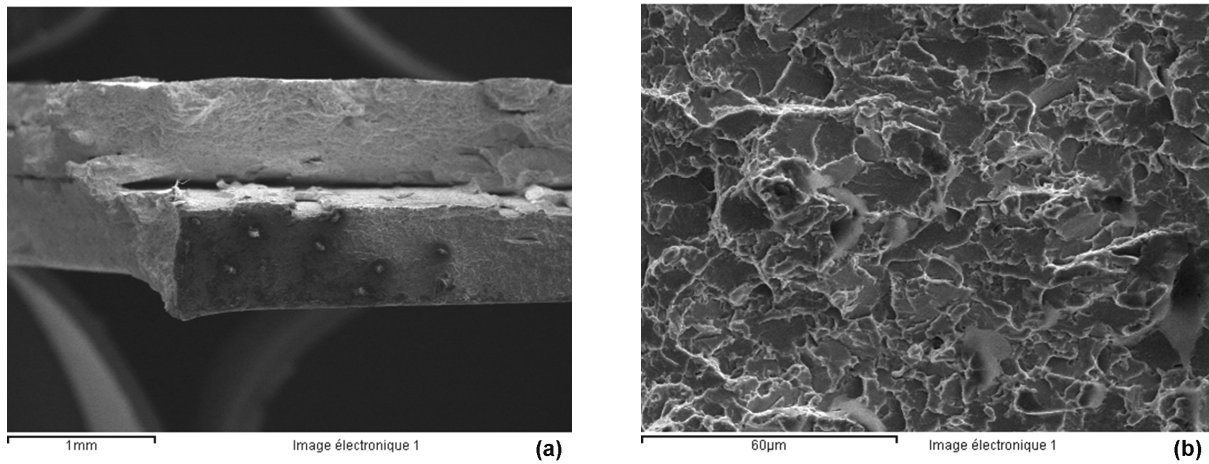


FIG. 5.35 – Fractographies de l'acier TRIP 800 essai 3 de la figure 5.29 après chargement

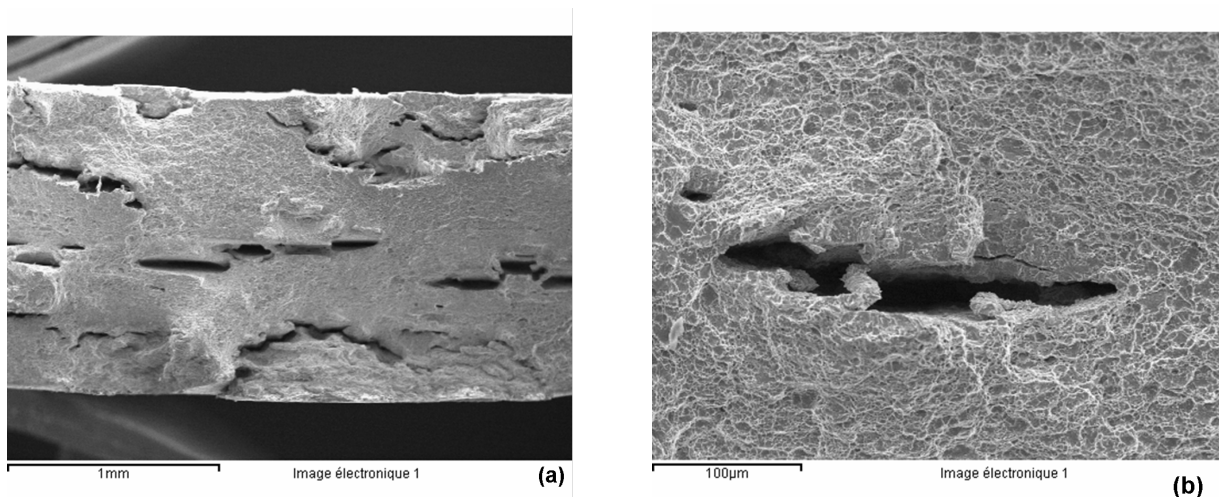


FIG. 5.36 – Fractographies de l'acier TRIP 800 essai 4 de la figure 5.29 après chargement

Toutes ces fractographies mettent en évidence des ruptures fragiles avec clivage ou quasi clivage ; toutefois deux types de surface de rupture différents sont observés :

- les surfaces avec un aspect lisse à faible grossissement (figure 5.34) correspondant à une rupture transgranulaire fragile avec quasiclavage caractérisée par une surface plate et mate (figure 5.34 (b)).
- les surfaces avec de multiples fissures (figures 5.35 et 5.36) dont une principale centrale qui conduit à des faciès de rupture mixtes avec un faciès plutôt fragile près des fissures et ductile à cupule ailleurs (figure 5.36 (b)).

Ces fissures sont parallèles aux faces de l'éprouvette, avec souvent une fissure plus importante au centre. Compte tenu de l'orientation de ces fissures qui sont perpendiculaires et non pas parallèles à l'axe de la traction, il est probable qu'il s'agisse de HIC, c'est à dire que ces fissures sont apparues pendant le chargement, avant la traction. Dans ces cas-là, on constate un allongement à la rupture final plus faible. Ceci explique les différences d'allongement à la rupture pour les différentes éprouvettes, celles présentant de multiples fissures rompant prématurément par rapport aux autres (essais 3 et 4 de la figure 5.29).

## BAS 100

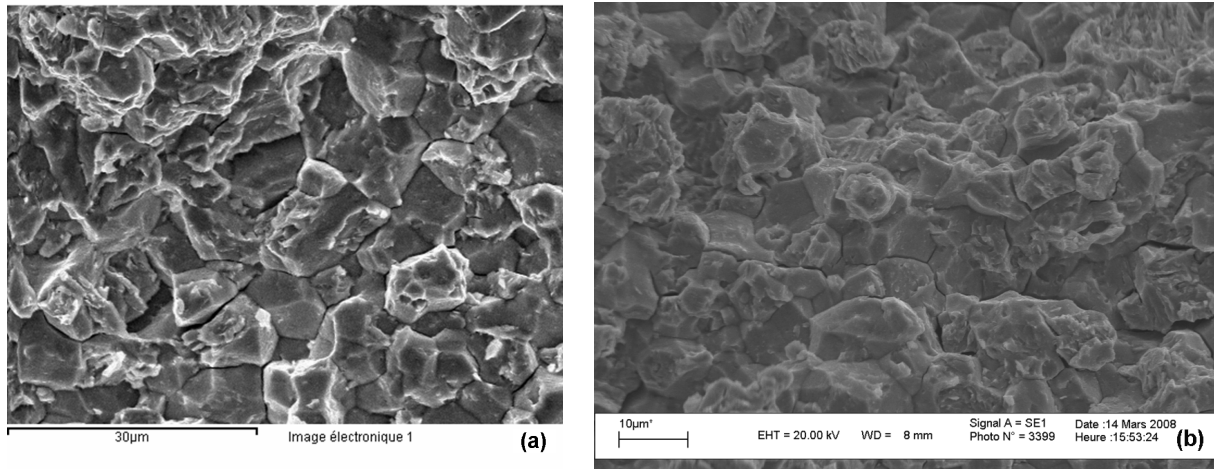


FIG. 5.37 – Fractographies de l’acier BAS 100 : (a) essai 2 de la figure 5.30 et (b) essai 4 de la figure 5.30 après chargement en présence d’arsenic

Toutes les fractographies de l’acier BAS 100 après chargement montrent un faciès de rupture fragile avec rupture intergranulaire évidente : le point faible étant les joints de grains où la fragilité est plus importante que dans les plans cristallographiques. L’hydrogène peut en s’accumulant au niveau des joints de grain faciliter leur séparation.

### 5.3 Conclusions

- Même dans des conditions de chargement très sévères, le HE 450 M reste peu sensible à la FPH (il est toutefois sujet au cloquage) : l’hydrogène est faiblement absorbé par cet acier et très rapidement désorbé. Les aciers avec une résistance à la rupture inférieure à 800 MPa sont connus pour être peu sensibles à la fissuration par l’hydrogène et la rupture différée. Pour de tels échantillons, on observe plutôt du cloquage et des fissures le long des inclusions métalliques [9].  
En revanche, après chargement en milieu arsénié, les deux aciers THLE se sont révélés fragiles :
- Le BAS 100 est quant à lui très sensible : sous sollicitation mécanique, nous observons une rupture prématurée dans le domaine élastique en raison de la fragilité des joints de grains où la fissuration est favorisée et les grains sont peu déformés. La fissuration intergranulaire par HIC, observée sur pastille de perméation confirme la fragilisation des joints de grains pour cet acier.
- Le TRIP 800 se révèle également très sensible et les conséquences d’une hydrogénation sévère se traduisent notamment par une perte de plasticité importante. Dans cet acier, les interfaces entre les différentes phases (et donc les pièges potentiels à hydrogène) sont nombreux. Ceci est dû à sa fine structure multiphasée. Lors d’un chargement sévère, une fissuration par HIC peut se produire, sans doute initiée sur ces interfaces. Un mécanisme possible est que lorsque la concentration d’hydrogène dans le métal dépasse sa valeur de saturation, les atomes d’hydrogène diffusent à la surface de microcavités localisées au niveau de ces interfaces et se recombinent en  $H_2$ , ce qui va générer une forte pression interne, élargir la microfissure et causer des fissurations supplémentaires par la suite. Par ailleurs, Tomohiko

et al [119] suggèrent que dans ce type d'acier, la fragilisation bien que faible quand elle a lieu est due à l'austénite résiduelle, phase qui piègerait l'hydrogène. Or, dans notre acier, cette phase est très largement minoritaire (en dessous de 7%).

Le chapitre suivant est consacré à l'étude de la susceptibilité vis-à-vis de la FPH en condition industrielle c'est-à-dire que tous les chargements se font dans une solution de HCl additionnée ou non d'inhibiteurs de corrosion.

## Chapitre 6

# Hydrogénation lors du décapage acide

Après avoir caractérisé nos aciers vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène, nous allons maintenant étudier leur comportement dans les conditions industrielles, c'est à dire nous intéresser à l'absorption potentielle d'hydrogène lors du décapage acide, ainsi qu'à l'influence de différents inhibiteurs sur ce phénomène. Des essais de perméation et de dosage ont donc été réalisés en utilisant pour le chargement des solutions de décapage industrielles dont la base est constituée d'acide chlorhydrique à 18,5 % en poids (solution à environ 5 N).

Ces essais vont également permettre de tester et d'évaluer différents inhibiteurs de corrosion, dont seule la dénomination commerciale nous est connue : le Surtec (inhibiteur organique), le Block (inhibiteur organominéral) et l'Addistrip (probablement inhibiteur organique), et ce afin qu'Electropoli puisse retenir l'inhibiteur le plus efficace, tant sur le plan de la corrosion que de la pénétration d'hydrogène.

### 6.1 Perméation en milieu HCl

#### 6.1.1 Protocole expérimental

Une première série d'essais a consisté à soumettre les cinq aciers à un essai de perméation en cours de décapage dans les conditions suivantes :

- solution de HCl 18,5 % sans inhibiteur, puis avec ;
- pas de courant de chargement cathodique imposé en entrée (contrairement aux précédents tests de perméation) : seules, la corrosion (réaction de dissolution du métal) et la dissolution des oxydes génèrent la réaction cathodique de formation d'hydrogène à partir des cations  $H^+$  en solution ;
- pas de désaération de la surface d'entrée.

Les étapes de ce type d'essai de perméation sont schématisées sur la figure 6.1.

Les aciers sont donc alternativement soumis à une solution d'acide chlorhydrique sans inhibiteurs que nous nommerons solution de base puis successivement à des solutions d'acide chlorhydrique additionnées d'un des trois inhibiteurs étudiés.

Un rinçage à l'éthanol et un séchage de la surface d'entrée sont réalisés entre chaque changement de solution, d'une part pour éviter la corrosion de la face d'entrée, d'autre part pour nettoyer la cellule de chargement. Il ne faut pas contaminer les différentes solutions de chargement avec celle qui la précède. Le chargement avec la solution de base entre chaque solution inhibée permet de vérifier qu'il ne reste pas de trace d'inhibiteurs dans le compartiment d'entrée de la cellule de perméation.

Les valeurs des flux de perméation en fonction de la solution de décapage sont comparées pour chaque acier. Les essais ont au moins été doublés pour chaque acier. Sont présentées par la suite quelques courbes de perméation permettant de voir nettement les effets des inhibiteurs sur les flux de perméation entre les différentes solutions.

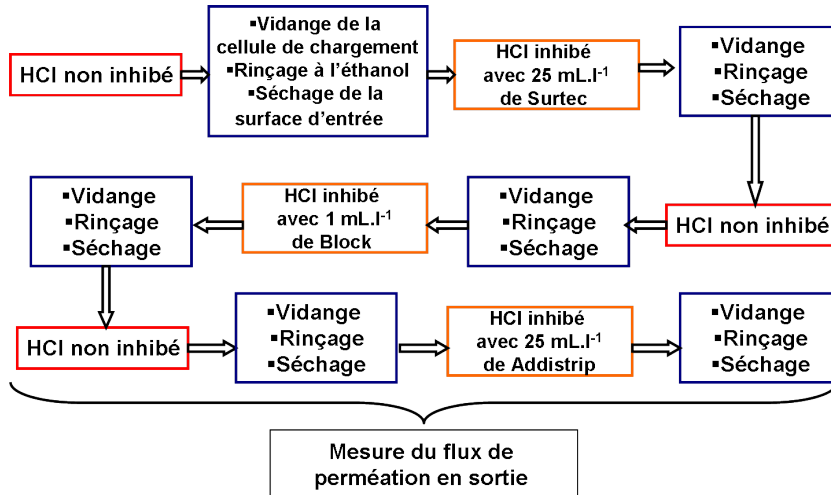


FIG. 6.1 – Chronologie d'un essai de perméation en milieu de décapage HCl

Les concentrations en inhibiteurs retenues pour les solutions inhibées sont les valeurs habituellement utilisées dans le procédé industriel :

- Surtec :  $25 \text{ mL.l}^{-1}$
- Block :  $1 \text{ mL.l}^{-1}$
- Addistrip :  $25 \text{ mL.l}^{-1}$

## 6.1.2 Perméation en cours de décapage

### Courbes de perméation

Un exemple de série de transitoires est donné sur la figure 6.2 pour l'acier DP 750. Des séries similaires ont été obtenues pour les autres aciers, à l'exception du BAS 100 pour lequel aucun flux n'a été détecté. Ce fait confirme les observations précédentes, à savoir que la pénétration d'hydrogène dans cet acier est difficile, sans doute en raison d'un oxyde barrière.

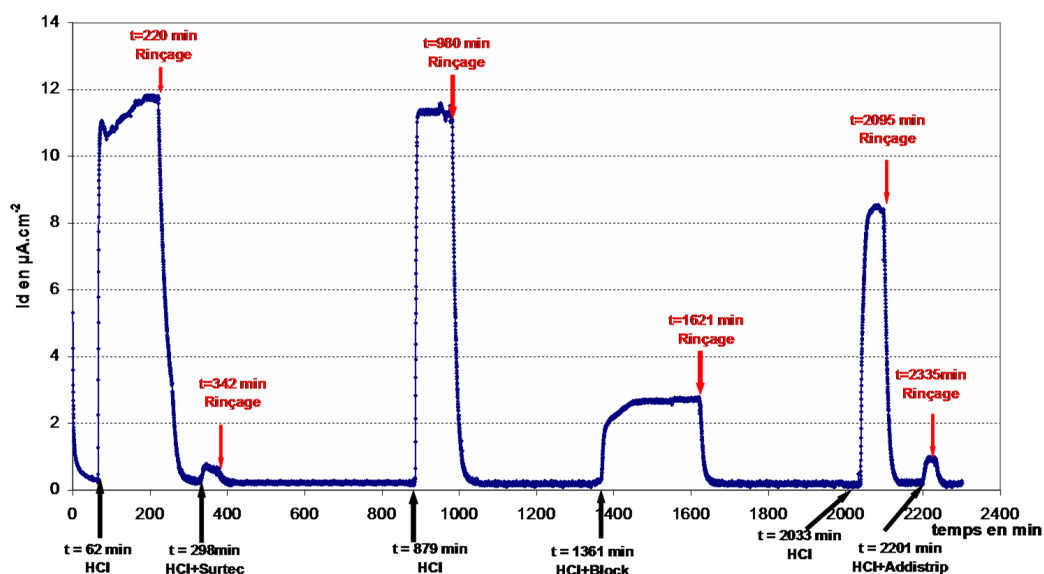


FIG. 6.2 – Cycle de perméation : exemple de l'acier DP 750 dans les différentes solutions de HCl

### Diffusivité et concentration subsurfacique

Lorsque l'acier est immergé dans une solution de HCl 18,5 % en entrée, le flux d'hydrogène en sortie augmente rapidement bien que la surface d'entrée ne soit pas polarisée. Les diffusivités et concentrations subsurfaciques en milieu HCl ont été calculées pour chaque acier selon la méthode présentée au paragraphe 4.1.2 du chapitre 4 et comparées aux valeurs obtenues en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N avec courant de chargement cathodique. Compte tenu des problèmes de surface rencontrés en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pour les essais en milieu HCl, une fois le régime permanent atteint, la cellule de chargement est vidée, vidangée et nettoyée pour la perméation suivante. L'évolution de la surface nous intéresse peu dans le cadre de cette étude, les résultats pertinents étant plutôt les valeurs de perméabilités atteintes en fonction de l'acier et de la solution.

En l'absence de polarisation et sur un temps de chargement relativement court, la surface semble évoluer de manière moins aléatoire et les flux se stabilisent rapidement. Les valeurs des diffusivités sont présentées dans le tableau 6.1 et celles des concentrations C<sub>0</sub> dans le tableau 6.2.

Acier	Transitoires Croissants		Transitoires Décroissant	
	D(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	D <sub>HCl</sub>	D(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	D <sub>HCl</sub>
HE 450 M	<b>11,46 ± 8,70</b>	<b>6,57 ± 5,57</b>	<b>25,74 ± 3,91</b>	<b>7,89 ± 1,98</b>
DP 750	<b>1,12 ± 0,97</b>	<b>0,52 ± 0,21</b>	<b>2,58 ± 2,48</b>	<b>2,79 ± 1,79</b>
CP 800	<b>0,22 ± 0,05</b>	<b>0,27 ± 0,11</b>	<b>1,09 ± 0,56</b>	<b>0,49 ± 0,12</b>
TRIP 800	<b>0,28 ± 0,12</b>	<b>0,29 ± 0,23</b>	<b>0,50 ± 0,21</b>	<b>0,87 ± 0,23</b>

TAB. 6.1 – Comparaison des diffusivités H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl - D en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.10<sup>10</sup>

Les résultats du tableau 6.1 montrent que les valeurs des coefficients sont bien indépendantes de la solution acide utilisée : les diffusivités sur les transitoires croissants comme sur les transitoires décroissants sont quasiment du même ordre de grandeur en milieu HCl et en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec polarisation. Toutefois, il faut noter une tendance générale à une diffusivité apparente plus faible en milieu HCl par rapport au milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, notamment pour l'acier HE 450 M. Ceci peut être dû à une évolution plus lente de la surface en milieu HCl, du fait de l'absence de la polarisation.

ACIER	Solutions H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Solutions industrielles	
	courants	C <sub>0</sub> en ppm	milieu	C <sub>0</sub> en ppm
HE	10mA 20mA	<b>0,43 ± 0,09</b> <b>0,64 ± 0,15</b>	HCl	<b>0,170 ± 0,033</b>
			Surtec	<b>0,004 ± 0,001</b>
			Block	<b>0,021 ± 0,010</b>
			Addistrip	<b>0,006 ± 0,002</b>
DP	10 mA 20 mA	<b>0,40 ± 0,34</b> <b>1,92 ± 1,24</b>	HCl	<b>0,501 ± 0,148</b>
			Surtec	<b>0,019 ± 0,011</b>
			Block	<b>0,055 ± 0,026</b>
			Addistrip	<b>0,019 ± 0,005</b>
CP	10 mA 20mA	<b>1,87 ± 1,93</b> <b>3,48 ± 1,53</b>	HCl	<b>1,277 ± 0,405</b>
			Surtec	<b>0,074 ± 0,021</b>
			Addistrip	<b>0,082 ± 0,033</b>
			Block	<b>0,168 ± 0,0841</b>
TRIP	10 mA 20 mA	<b>5,70 ± 4,11</b> <b>12,11 ± 2,69</b>	HCl	<b>0,83 ± 0,51</b>
			Surtec	<b>0,070 ± 0,006</b>
			Block	<b>0,248 ± 0,086</b>
			Addistrip	<b>0,066 ± 0,51</b>

TAB. 6.2 – Comparaison des concentrations subsurfaciques H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl

Comme déjà vu aux chapitres précédents, les diffusivités évaluées sur les transitoires de désorption étant plus proches des valeurs réelles, elles ont été utilisées pour le calcul de  $C_0$  selon la formule 4.2. Le tableau 6.2 des solubilités subsurfaciques conduit à quelques remarques intéressantes :

- la concentration subsurfacique est pour tous les aciers plus élevées en présence d'une polarisation cathodique et augmente avec le courant de chargement, ce qui reste tout à fait logique
- comme en milieu  $H_2SO_4$ , les concentrations subsurfaciques sont plus élevées pour les trois THLE (DP 750, CP 800 et TRIP 800) que pour le HE 450 M.
- la présence d'inhibiteurs diminue fortement la perméabilité de l'acier à l'hydrogène quel que soit l'acier et quel que soit l'inhibiteur.

Ces résultats permettent de calculer un coefficient d'inhibition de la pénétration d'hydrogène à partir de la comparaison des flux.

### 6.1.3 Coefficient d'inhibition de la pénétration d'hydrogène

De façon similaire du taux d'inhibition de la corrosion, le coefficient d'inhibition de la pénétration d'hydrogène est défini comme la variation relative de la perméabilité [19] :

$$K_{flux} = \frac{J_0 \cdot e_0 - J_i \cdot e_i}{J_0 \cdot e_0} \cdot 100 \text{ (en \%)} \quad (6.1)$$

avec

- $J_0$  flux permanent d'hydrogène en milieu HCl sans inhibiteur
- $e_0$  épaisseur de la pastille d'acier en milieu HCl sans inhibiteur
- $J_i$  flux permanent d'hydrogène en milieu HCl avec inhibiteur
- $e_i$  épaisseur de la pastille d'acier en milieu HCl avec inhibiteur

Un coefficient K de 100 % correspond à une inhibition totale, sans pénétration d'hydrogène ( $J_i=0$ ). On peut donc considérer que ce coefficient évalue l'efficacité de l'inhibiteur vis-à-vis de la FPH.

L'histogramme de la figure 6.3 présente pour les quatre aciers et les trois inhibiteurs les valeurs des coefficients d'inhibition du flux de perméation calculées à partir de la formule (6.1). Le BAS n'apparaît pas sur cette figure puisque aucun flux n'a été détecté pour cet acier.

Ces résultats mettent en évidence plusieurs points intéressants :

- Les trois inhibiteurs de corrosion limitent généralement très bien la pénétration d'hydrogène dans les différents matériaux ; les coefficients sont systématiquement au dessus de 70 %.
- Le Surtec semble l'inhibiteur de corrosion le plus performant et ce quel que soit l'acier testé, et les performances de l'Addistrip sont très proches de celle du Surtec.
- Le Block est le moins performant. Néanmoins, il faut tenir compte de sa concentration dans le bain de décapage acide ( $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{l}^{-1}$ ), bien moins importante que celle des deux autres qui est de  $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{l}^{-1}$ . (Rappelons qu'il s'agit des concentrations préconisées par les fournisseurs et utilisées au cours du procédé industriel). Ce résultat est d'ailleurs conforme au fait que les inhibiteurs minéraux sont généralement moins performants que les inhibiteurs organiques.
- Le TRIP 800 semble le moins sensible à l'action des inhibiteurs de corrosion.
- Le HE 450 M paraît mieux protégé par les inhibiteurs de corrosion (peut-être grâce à une surface plus lisse, moins sujette à l'oxydation, favorisant ainsi l'adsorption des inhibiteurs).



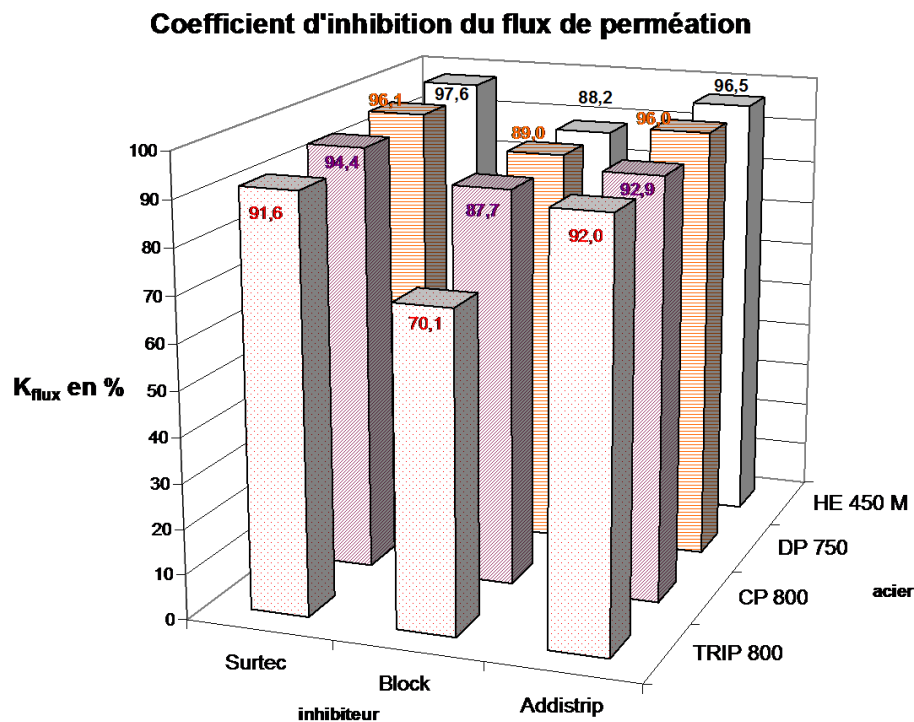


FIG. 6.3 – Coefficients d'inhibition du flux de perméation

## 6.2 Couplage courbes de polarisation/perméation électrochimique

### 6.2.1 Protocole expérimental

Ces essais permettent de caractériser le comportement des inhibiteurs de corrosion au-delà du potentiel de corrosion.

Pour cela, les essais de perméation ont été réalisés pendant la polarisation de la surface d'entrée en solution inhibée afin d'étudier la perméabilité et le transport de H à travers les aciers en fonction du potentiel appliqué à l'entrée du métal. La démarche expérimentale suivie est décrite ci-dessous et schématisée sur la figure 6.4 :

- stabilisation du courant de passivation jusqu'à une valeur inférieure à  $0,5 \mu\text{A}$  dans une solution de NaOH 0,1 N ;
- chargement "libre" (sans courant cathodique imposé) avec solution inhibée jusqu'à stabilisation du courant de sortie ;
- polarisation potentiodynamique de la surface d'entrée et mesure simultanée du courant de détection en sortie.

La polarisation de la surface d'entrée se déroule selon les étapes suivantes à une vitesse de  $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$  :

- Polarisation cathodique depuis le potentiel à l'abandon  $E_{corr}$  jusqu' à  $E_{corr}-800 \text{ mV}$  : l'acier est chargé cathodiquement en hydrogène.
- Balayage en potentiel de  $E_{corr}-800 \text{ mV}$  à  $E_{corr} + 300 \text{ mV}$  : la surface d'entrée subit notamment une attaque anodique.
- Balayage retour de  $E_{corr} + 300 \text{ mV}$  à  $E_{corr}-800 \text{ mV}$ .
- Retour au potentiel à l'abandon  $E_{corr}$ .

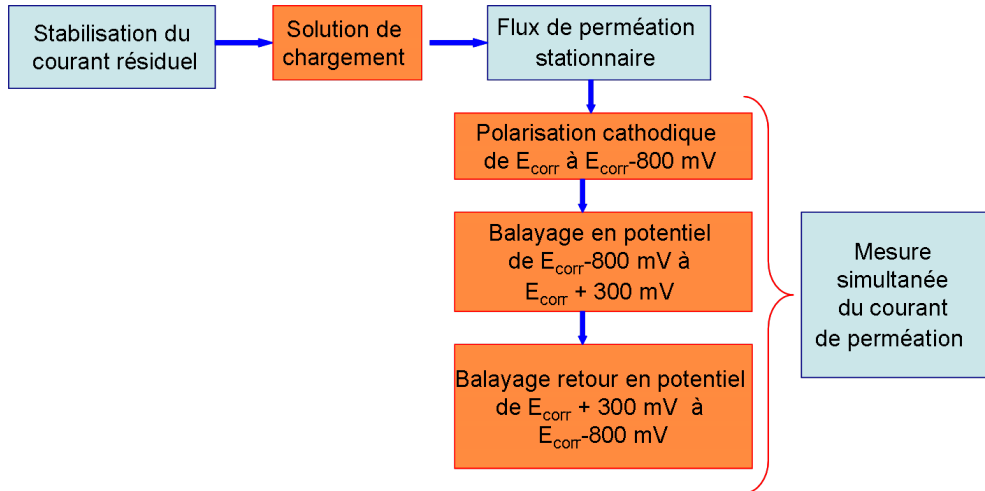


FIG. 6.4 – Schéma d'un essai couplé perméation/polarisation

Cet essai permet de suivre l'évolution du flux de perméation "stationnaire" en faisant varier le courant de chargement d'abord vers des valeurs plus cathodiques, puis vers des valeurs anodiques, au-delà du potentiel de corrosion, et retour vers le domaine cathodique [105]. L'avantage de cet essai est de pouvoir relier la pénétration de l'hydrogène dans l'acier à l'état de polarisation de l'entrée. Il permet également de réitérer le chargement suite à l'attaque anodique de la surface d'entrée. On peut alors tracer le courant de détection, le courant en entrée et la polarisation de la surface d'entrée en fonction du temps. On peut également tracer la courbe de polarisation et le flux d'hydrogène en sortie en fonction du potentiel de la surface d'entrée.

## 6.2.2 Courbes de perméation/polarisation

Compte tenu du nombre élevé de courbes tracées, nous ne présentons ici que celles obtenues sur l'acier HE 450 M. Elles montrent l'évolution du flux en sortie en fonction de la polarisation en entrée (figures 6.5, 6.6 et 6.7). Les courbes relatives aux autres aciers sont données en annexe E.

Un second coefficient d'inhibition sera défini ultérieurement à partir du courant cathodique issu de ces essais.

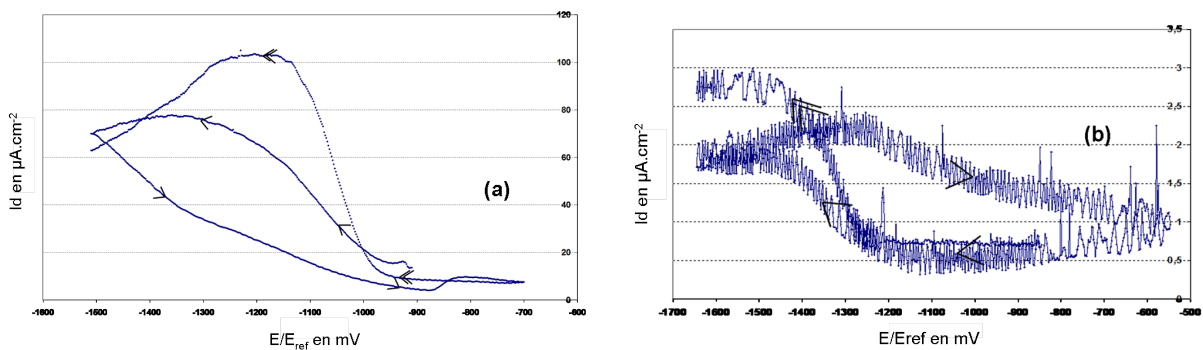


FIG. 6.5 – Acier HE 450 M - Flux en fonction du potentiel d'entrée : (a) sans inhibiteurs ( $e_p = 1,32 \text{ mm}$ ) et (b) en présence de Addistrip  $25 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $e_p = 1,12 \text{ mm}$ )

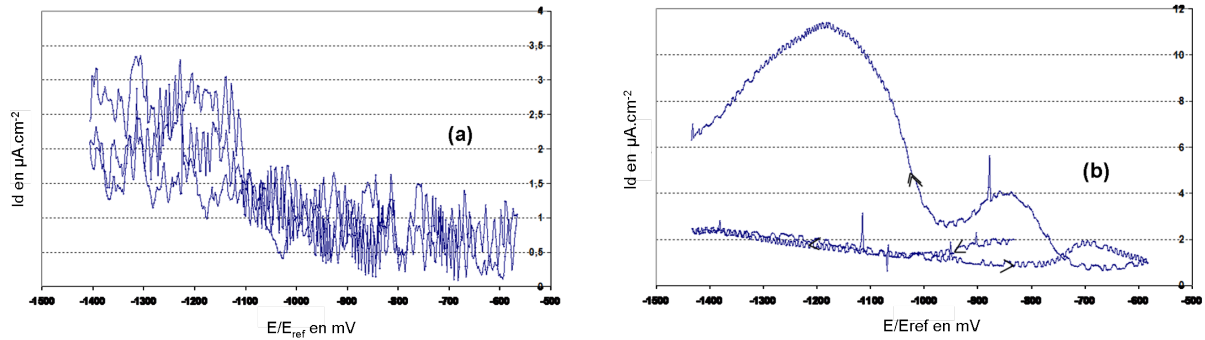


FIG. 6.6 – Acier HE 450 M - Flux en fonction du potentiel d'entrée : en présence de surtec (a)  $25 \text{ ml.l}^{-1}$  ( $ep=0,9 \text{ mm}$ ) et (b)  $1 \text{ ml.l}^{-1}$  ( $ep=1,21 \text{ mm}$ )

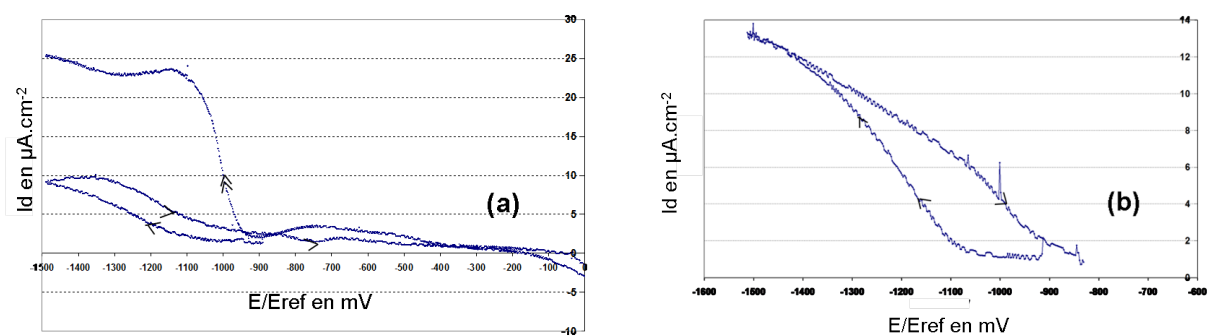


FIG. 6.7 – Acier HE 450 M - Flux en fonction du potentiel d'entrée en présence de Block : (a)  $1 \text{ ml.l}^{-1}$  ( $ep=1,12 \text{ mm}$ ) et (b)  $25 \text{ ml.l}^{-1}$  ( $ep=1,32 \text{ mm}$ )

Sur les courbes d'évolution du flux d'hydrogène sortant en fonction de la polarisation de la face d'entrée, les flèches indiquent le sens du parcours.

Les commentaires qui suivent concernent l'acier HE 450 M (figures 6.5 à 6.7), mais ils sont valables également qualitativement pour les autres aciers (figures en annexe E).

Sans inhibiteur (figure 6.5 (a)), le flux d'hydrogène croît progressivement avec l'augmentation du courant cathodique de chargement (ce qui est logique puisque le mécanisme de Volmer-Tafel implique la proportionnalité du flux à la racine carrée du courant de chargement) et diminue lorsque l'on passe à des courants anodiques de plus en plus élevés. En présence d'inhibiteurs (figures 6.5 (b), 6.6 et 6.7), le courant de perméation de l'hydrogène diminue de manière drastique dans toute la plage de potentiel explorée. Le flux augmente avec la polarisation cathodique sachant qu'avant le premier chargement cathodique progressif, les flux restent très faibles voire quasi nuls pour le Surtec et l'Addistrip. En revanche, le retour dans le domaine cathodique montre une importante hystérésis par rapport au début de la courbe, avec la même évolution du flux en fonction du chargement cathodique mais cette fois avec des flux beaucoup plus élevés que lors du premier passage dans le domaine cathodique. Cependant, un long maintien en fin de cette seconde polarisation cathodique tend à faire diminuer le flux à nouveau pour revenir progressivement aux valeurs initiales.

Par ailleurs, les tests aux différentes concentrations d'inhibiteurs montrent que la concentration de ces derniers a une légère incidence sur les flux mesurés puisque ceux-ci diminuent lorsque la concentration en inhibiteur augmente. La figure 6.6 permet d'évaluer une perméabilité d'hydrogène de  $19,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol. H m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour une concentration en Surtec de  $1 \text{ ml.l}^{-1}$  alors qu'elle est seulement de  $4,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol. H m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour une concentration en Surtec de  $25 \text{ ml.l}^{-1}$  soit 4 fois plus faible. De même, la figure 6.7 permet d'évaluer une perméabilité d'hydrogène de  $19,1 \cdot 10^{-11}$

mol.  $\text{H m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour une concentration en Block de  $1 \text{ ml.l}^{-1}$  alors qu'elle est de  $13,2 \cdot 10^{-11}$  mol.  $\text{H m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour une concentration en Block de  $25 \text{ ml.l}^{-1}$  soit 2 fois plus faible. Toutefois, les concentrations respectives de  $1 \text{ ml.l}^{-1}$  et  $25 \text{ ml.l}^{-1}$  pour le Block et le Surtec étant les concentrations employées industriellement, elles ont seules été retenues pour les autres aciers présentés en annexe E.

Pour le Block, bien que faible, une concentration de  $1 \text{ ml.l}^{-1}$  semble suffisante pour optimiser son taux de couverture de la surface et donc son efficacité. L'adsorption dépend néanmoins fortement de la concentration et si celle-ci diminue en dessous d'une valeur critique, l'effet protecteur peut diminuer totalement.

Un dernier point intéressant est à noter : cette polarisation de la surface (alternativement dans le domaine cathodique puis dans le domaine anodique), permet d'activer la perméation pour l'acier BAS 100. En effet, dans HCl et sans polarisation, aucun flux n'est observé en sortie. Toutefois, après passage dans le domaine anodique et donc attaque de la surface, il est possible d'observer la perméation d'hydrogène, ce que l'on n'observe pas en milieu HCl non polarisé (figure 6.8).

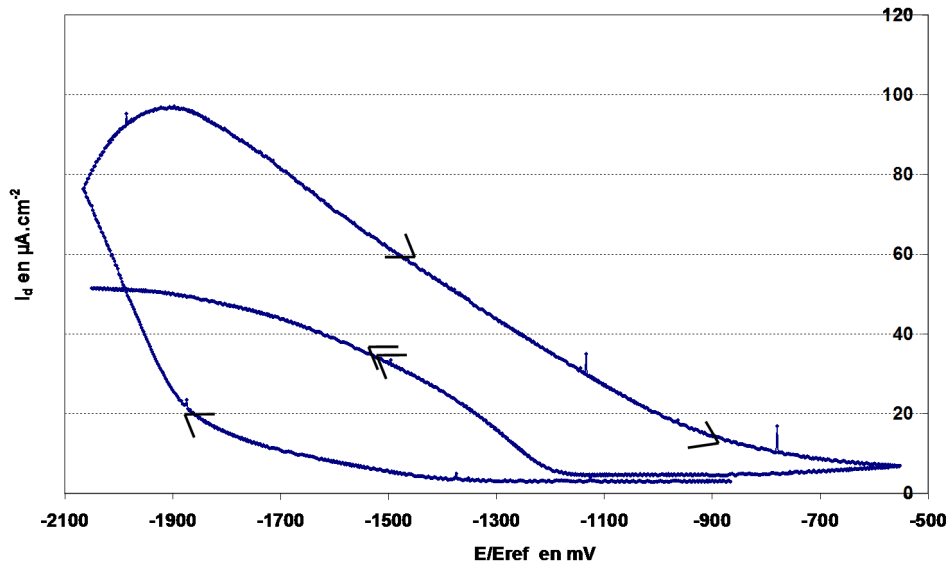


FIG. 6.8 – acier BAS 100 : flux en fonction du potentiel en entrée

### 6.2.3 Taux d'inhibition du courant cathodique en fonction de la polarisation

Outre la compréhension de l'influence de l'état de surface sur le flux mesuré en sortie, ces essais ont aussi permis d'évaluer l'efficacité des inhibiteurs vis-à-vis de la réaction cathodique de formation d'hydrogène atomique en entrée. Le taux d'inhibition du courant cathodique en entrée est défini comme suit [19] :

$$K_{i_{cathodique}} = \frac{i_0 - i_i}{i_0} \cdot 100 \text{ en } \% \quad (6.2)$$

- $i_0$  est le courant cathodique en entrée sur la face de l'acier immergée dans une solution de HCL sans inhibiteur à un potentiel donné
- $i_i$  ce même courant en milieu inhibé

Les figures 6.9 à 6.12 montrent l'évolution de ce taux en fonction de la polarisation pour les différents aciers.

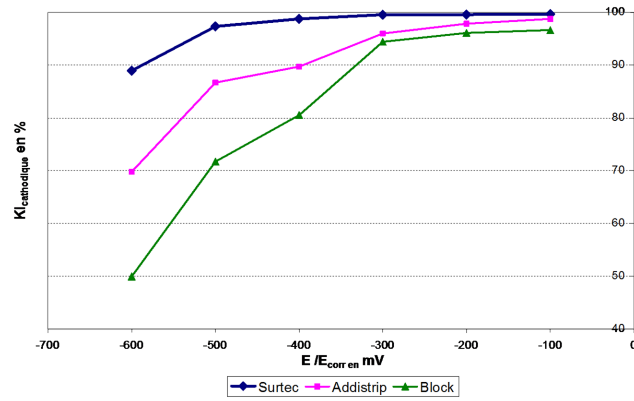


FIG. 6.9 – Coefficient d’inhibition du courant cathodique sur HE 450 M

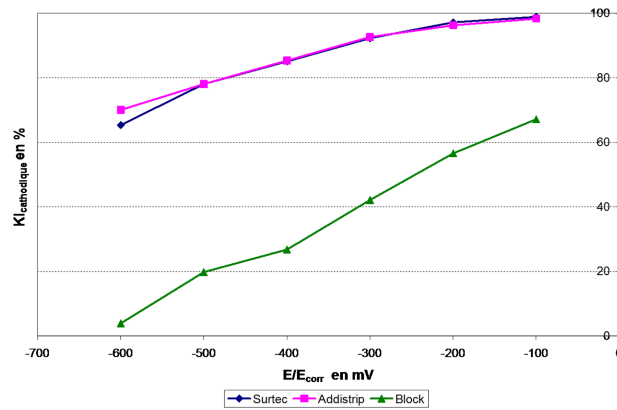


FIG. 6.10 – Coefficient d’inhibition du courant cathodique sur DP 750

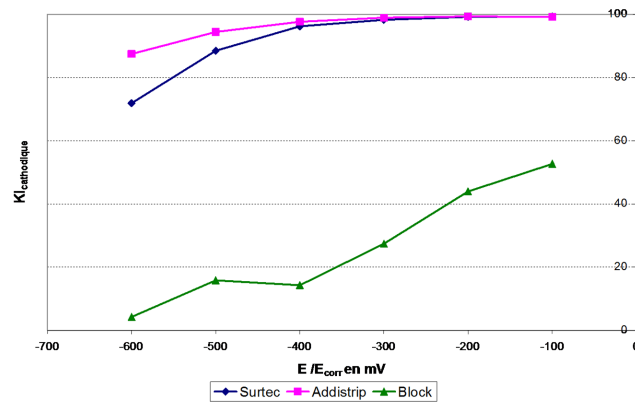


FIG. 6.11 – Coefficient d’inhibition du courant cathodique sur CP 800

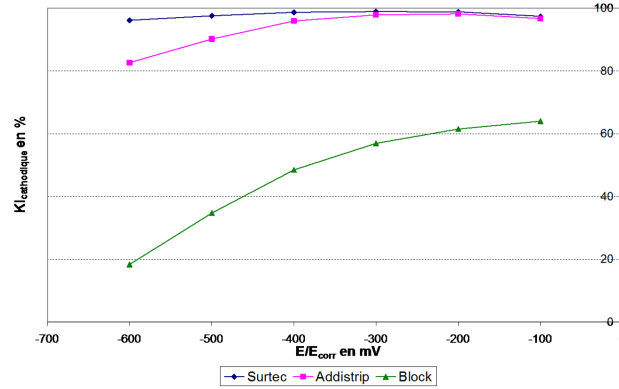


FIG. 6.12 – Coefficient d’inhibition du courant cathodique sur BAS 100

Les résultats montrent que plus l’acier est polarisé cathodiquement, plus l’inhibition diminue. Ainsi, la performance des inhibiteurs de corrosion diminue dans des conditions de polarisation cathodique "sévères". Toutefois, au potentiel de corrosion, les inhibiteurs adsorbés à la surface de l’électrode inhibent bien la réaction de décharge de l’hydrogène en diminuant les sites de réactions cathodiques. L’efficacité d’un inhibiteur va donc dépendre de sa concentration et du potentiel cathodique appliqué [59]. L’inhibition est maximale au potentiel de corrosion, c’est à dire dans les conditions normales d’utilisation.

Il faut également noter que le Block apparaît là aussi moins performant que le Surtec et l’Adistrip. Une fois de plus, les aciers THLE semblent légèrement moins bien protégés que le HE 450 M vis-à-vis de la réaction cathodique puisque le coefficient est systématiquement plus élevé pour cet acier.

### 6.3 Dosage après décapage acide

#### 6.3.1 Dosage d’hydrogène

Nous n’étudierons ici que le Surtec, qui est apparu clairement comme l’inhibiteur de plus performant.

Condition d’hydrogénation	HE 450 M	DP 750	CP 800	TRIP 800	BAS 100
Référence	0,09	0,16	0,51	0,26	0,16
Perméation HCl dosage 30 min après	1,68	0,86	1,14	0,54	
Décapage 10 min HCl dosage 30 min après	0,35	0,68	1,01	0,28	0,64
Décapage 10 min Surtec dosage 30 min après	0,67	0,34	0,52	0,12	0,43
Perméation HCl dosage 2h après	1,23	0,48	1,02	0,42	
Décapage HCl dosage 4h après		0,41	0,70	0,29	0,23

TAB. 6.3 – Teneur moyenne en hydrogène diffusible après hydrogénation HCl en ppm

Les valeurs du tableau 6.3 montrent qu’après perméation HCl les teneurs en hydrogène diffusible (hydrogène mesuré juste après perméation) sont relativement faibles : elles sont inférieures aux valeurs relevées en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec chargement cathodique, à part pour le HE 450 M. A fortiori, dans le cadre d’un décapage industriel qui dure tout au plus 15 minutes, l’absorption d’hydrogène est très faible. Ceci est particulièrement vrai en présence d’inhibiteur (Surtec par exemple), ce qui confirme les résultats précédents.

Les deux dernières lignes du tableau 6.3 montrent que généralement une fois la désorption d’hydrogène réalisée, les teneurs en hydrogène irréversible c’est à dire piégé fortement sont vraiment très négligeables du même ordre que sur des échantillons de référence. Ces résultats confirment que

ces aciers piègent peu d'hydrogène profondément. Toutefois, étrangement le HE 450 M présente une teneur en hydrogène non négligeable après perméation et désorption.

### 6.3.2 Dosage d'hydrogène aux différents stades de la galvanisation

Des dosages ont été réalisés à l'issue des différentes étapes du procédé de galvanisation pour voir si d'autres étapes que le décapage pourraient induire une absorption importante d'hydrogène. Les résultats de la figure 6.13 confirment que seul le décapage acide peut induire des risques d'hydrogénation. Le fluxage suivi de l'étuvage ainsi que la galvanisation permettent au contraire grâce à la température (bain de zinc en fusion) de désorber l'hydrogène.

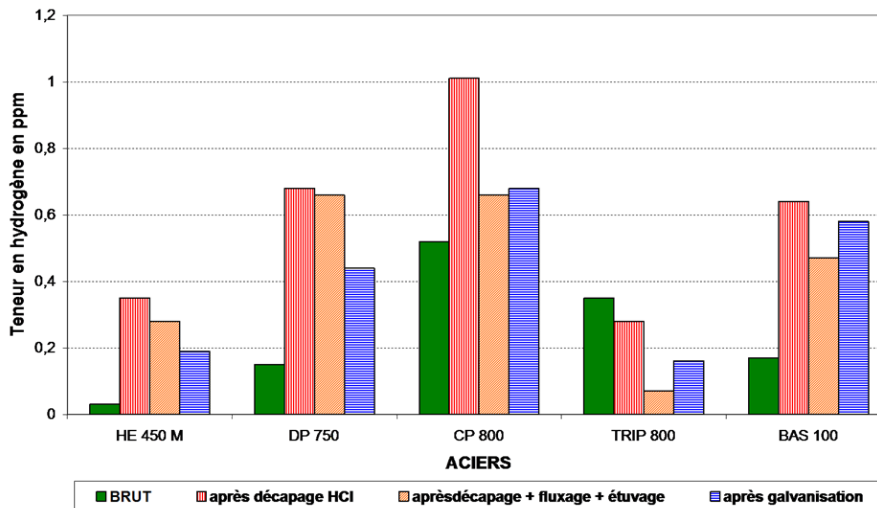


FIG. 6.13 – Teneur en hydrogène après les différentes étapes de la galvanisation

### 6.3.3 Essais complémentaires

Nous avons réalisé des essais complémentaires, certains à la demande d'Electropoli. Les principaux résultats sont les suivants :

- Les essais de dégazage avec palier à 120 °C puis rampe de température croissante jusqu'à 600 °C ont montré que l'étuvage à 120 °C ne semble pas indispensable, et ce pour deux raisons ; à cette température, la quantité d'hydrogène désorbée n'est pas significative. Il faut au moins atteindre des températures avoisinant les 200 °C pour désorber de manière plus conséquente. Par ailleurs, la cinétique ne montre pas de pièges particuliers. On n'observe pas de brusque désorption d'hydrogène à une température particulière mais plutôt une désorption régulière et progressive.
- Dans les conditions industrielles de chargement, les tests de traction réalisés après décapage acide dans HCl 18 % et HCl 18 % inhibé pendant 30 minutes sur les aciers HE 450 M, TRIP 800 et BAS 100 n'ont montré aucun effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers.
- Les transitoires de perméation en milieu HCl non inhibé sur surface polie et surface oxydée (bruts de livraison) ont été superposés pour l'acier TRIP 800 et DP 750 (figures 6.14). Cette étude de l'influence de l'état de surface tend à montrer qu'une surface d'origine oxydée bloquerait l'entrée de l'hydrogène sur nos aciers THLE ce que confirment les résultats de Cheng [101] qui avait déjà noté qu'en perméation, l'état de surface affecte l'absorption d'hydrogène en la facilitant lorsque la surface est cathodiquement polie alors qu'une polarisation anodique aurait tendance à inhiber la pénétration de l'hydrogène. De même, une surface rugueuse, donc non polie, diminue la perméation d'hydrogène [88].

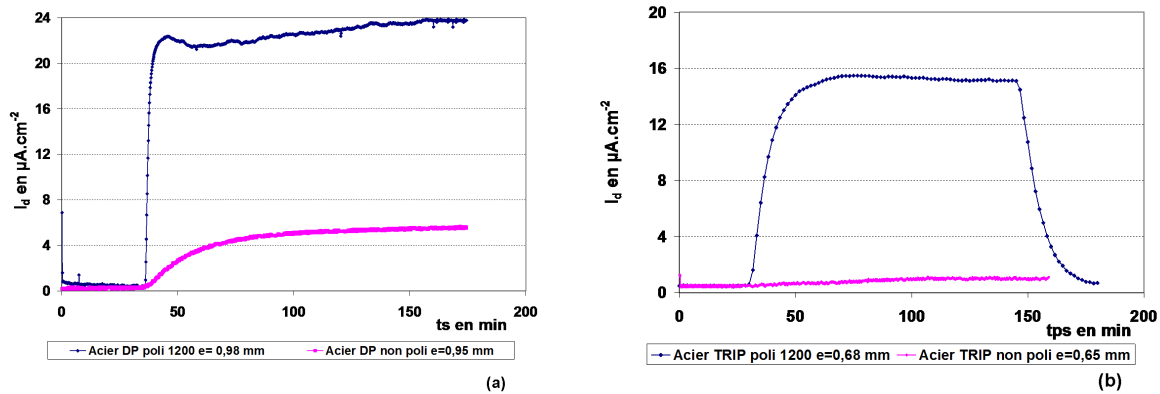


FIG. 6.14 – Influence de l'état de surface sur les flux de perméation en milieu HCl : (a) DP 750 et (b) TRIP 800

- Des tests de perméation sur pastilles galvanisées sur la face d'entrée et palladiées sur la face de sortie ont montré l'absence de détection de flux en sortie confirmant l'effet barrière de la couche de galvanisation [41, 45, 77]. Des essais de perméation et de chargement cathodique sur du zinc pur réalisés par Boulif [45] ont permis de montrer que le coefficient de diffusion dans le zinc est en effet plus élevé que dans l'acier, mais que la solubilité y est faible. Par contre, la perméation à travers une couche de galvanisation donne des flux très faibles. Cela laisse à penser que l'effet barrière vis-à-vis de l'hydrogène est apporté par les composés intermétalliques zinc-fer de la couche de galvanisation et non par le zinc pur.
- La présence d'une soudure sur le BAS revenu grenailé "soft" n'a pas d'incidence sur l'absorption d'hydrogène au cours des décapages. Les teneurs en hydrogène résiduel sont très faibles.

## 6.4 Conclusion

Tous les essais réalisés en cours de décapage dans des conditions industrielles (ou voisines de celles-ci) ont confirmé les résultats obtenus en milieu  $H_2SO_4$ .

1. La diffusivité de l'hydrogène dans les quatre aciers THLE est relativement élevée : l'hydrogène introduit effuse très rapidement. Il faut moins d'un quart d'heure pour quasiment tout désorber. Or, il s'écoule plus d'une demi-heure entre la sortie du bain de décapage et la galvanisation à chaud. De plus, le piégeage est très faible. Les teneurs en hydrogène relevées sur les aciers chargés en hydrogène sont systématiquement à peine plus élevées que celles trouvées sur les aciers bruts de livraisons, et ce quelles que soient les conditions du chargement.
2. Tous les inhibiteurs testés se sont révélés efficaces également vis-à-vis des risques de FPH. Un classement qualitatif peut être établi :

*Surtec > Addistrip >> Block*

Il faut savoir que certains inhibiteurs de corrosion comme l'hexaméthylènetétramine sont au contraire promoteurs d'hydrogénation [53, 59]. Mais on constate ici, au vu des valeurs des deux coefficients d'inhibition, que ces inhibiteurs sont généralement de bons inhibiteurs tant de la corrosion que de la fragilisation par l'hydrogène. Leur mode d'action semblerait plutôt physique que chimique : ils viennent s'adsorber à la surface de l'acier mise à nue et bloquer ainsi les sites réactifs et constituer une barrière physique entre la solution acide et la surface métallique. Les molécules organiques adsorbées à la surface ont tendance à diminuer



la surface active totale où les réactions électrochimiques prennent place. Compte tenu de ce mode d'action, le Block est sans doute moins efficace en raison de sa nature minérale alors que les deux autres sont de nature organique. Tous ces effets barrière des inhibiteurs contribuent à diminuer l'adsorption d'hydrogène et donc la concentration subsurfacique d'hydrogène [19]. Le film protecteur réduit les surfaces actives exposées au milieu corrosif et retarde la réaction d'évolution de l'hydrogène.

Ces résultats confortent l'utilisation actuelle des inhibiteurs chez Electropoli (Surtec pour les aciers THLE et Block pour les autres aciers).



# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les aciers THLE sont de plus en plus utilisés dans l'industrie automobile. Or leur haute résistance mécanique est susceptible de les rendre plus sensibles à la fragilisation par l'hydrogène (FPH). Celle-ci peut être initiée lors de la galvanisation par un décapage acide dans HCl par exemple. L'acier TRIP 800 et l'acier BAS 100, notamment, présentent des caractéristiques mécaniques très attrayantes avec un excellent compromis ductilité et résistance pour le premier, et une limite d'élasticité très élevée pour le second. Les tests de perméation, les dosages et les essais mécaniques ainsi que les observations métallographiques subséquentes ont conduit aux résultats suivants :

## 1. Diffusivité

- Les coefficients de diffusion évalués à partir des transitoires de perméation sont très élevés (au dessus de  $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour tous les aciers). La diffusion et la désorption de l'hydrogène se font donc aisément dans les cinq aciers à température ambiante.
- Dans l'ordre, l'hydrogène diffuse le plus rapidement dans HE 450 M, puis DP 750, BAS 100, CP 800 et enfin TRIP 800. Ces diffusivités sont cohérentes avec les microstructures fines, homogènes et essentiellement ferritiques de tous les aciers. La présence d'austénite résiduelle dans les microstructures explique les diffusivités plus faibles pour les aciers TRIP 800 et CP 800.

## 2. Influence de la surface

Les tests de perméation ont par ailleurs démontré des évolutions aléatoires des conditions de surface notamment sur les aciers DP 750, TRIP 800 et BAS 100. Ces évolutions sont non maîtrisées en dépit de conditions électrochimiques de chargement stationnaires. Elles se manifestent par une croissance ou une décroissance lente du flux, qu'on peut attribuer à la réduction ou la formation progressive d'une couche d'oxyde à la surface de l'acier. Toutefois, l'utilisation d'arsenic comme promoteur d'hydrogénation permet d'obtenir des concentrations subsurfaciques élevées et de limiter, voire éliminer ces évolutions.

## 3. Piégeage

- Globalement, très peu d'hydrogène piégé profondément a été trouvé dans ces aciers et ce même après des hydrogénations de plusieurs heures en présence d'un promoteur d'hydrogénation. Ceci s'explique par des microstructures homogènes, exemptes de défauts d'élaboration (pré-fissures, inclusions) qui pourraient constituer des sites de piégeage privilégiés pour l'hydrogène.
- Les dosages révèlent essentiellement de l'hydrogène diffusible mesuré juste après chargement : les valeurs sont relativement élevées pour les 3 aciers THLE les plus performants c'est-à-dire le TRIP 800, le CP 800 et le BAS 100. Pour le TRIP par exemple, les teneurs

en hydrogène diffusible juste après chargement de 4 heures en solution arsénée peuvent atteindre 40 ppm.

#### 4. Fragilisation

- Dans nos conditions de chargement électrolytique en milieu  $H_2SO_4$  avec et sans arsenic, les quatre aciers THLE (DP 750, CP 800, TRIP 800 et BAS 100) subissent une perte de ductilité notable (surtout le TRIP 800) juste après chargement alors que le HE 450 M se montre, comme attendu, très peu sensible à cette hydrogénation, et ce même en présence d'arsenic.
- Toutefois, après désorption spontanée de l'hydrogène, soit moins d'une heure pour les quatre aciers, la plasticité est presque totalement retrouvée pour des chargements sans arsenic. Les effets de l'hydrogène semblent donc réversibles : aucun endommagement irréversible ne semble être survenu suite à l'hydrogénation, sauf lors des chargements plus sévères (longue durée et densité de courant élevée, en milieu arsénié).

#### 5. Mécanismes de fissuration

Les chargements extrêmes en milieu arsénié ont permis de comprendre les mécanismes de fissuration due à l'hydrogène pour les deux aciers les plus performants et les plus intéressants : le TRIP 800 et le BAS 100.

- Les fractographies des ruptures, totalement intergranulaires ainsi que les micrographies après HIC de l'acier BAS 100 ont mis en évidence la fragilité des joints de grains où la fissuration est favorisée car les grains très durs sont peu déformés.
- Pour l'acier TRIP, les micrographies des pastilles hydrogénées ont mis en cause les interfaces entre les différentes phases et les phases secondaires dans le phénomène de fissuration par HIC. Les fractographies ont pour leur part montré des ruptures fragiles par clivage et quasi clivage.
- La fragilisation du HE 450 M se manifeste, quant à elle, uniquement sous la forme de cloquage qui est peu dangereux en soi puisqu'il reste essentiellement superficiel.

#### 6. Absorption d'hydrogène dans les conditions industrielles

Tous les résultats s'accordent à montrer que dans les conditions industrielles de décapage, les risques d'absorption d'hydrogène sont très faibles :

- L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion s'avère très efficace pour limiter l'entrée d'hydrogène, grâce à leur effet barrière physique entre la solution de décapage et l'acier. Le Surtec est le meilleur devant l'Addistrip et le Block ; le Block est probablement moins bon en raison de sa nature minérale alors que les deux autres sont des inhibiteurs organiques. Cependant, les trois se sont révélés être de très bons inhibiteurs à la fois de corrosion et de fragilisation par l'hydrogène.
- La diffusivité de l'hydrogène dans les quatre aciers THLE étant élevée, l'hydrogène s'il est introduit effuse très rapidement. Il faut moins d'un quart d'heure pour quasiment tout désorber. Or, il s'écoule plus d'une demi-heure entre la sortie du bain de décapage et la galvanisation à chaud. Dans ces conditions, l'opération d'étuvage ne semble pas indispensable, les teneurs à désorber étant très faibles.
- Comme prévu, les tests de traction réalisés après décapage acide dans HCl 18 % et HCl 18 % inhibé pendant 30 minutes sur les aciers HE 450 M, TRIP 800 et BAS 100 n'ont montré aucun effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers.

- La présence d’une soudure sur le BAS revenu grenailé soft n’a pas d’incidence sur l’absorption d’hydrogène au cours des décapages. Les teneurs en hydrogène résiduels sont très faibles.
- Des tests de perméation réalisés sur pastilles galvanisés et non polies ont montré l’effet barrière apporté par la couche d’oxyde superficielle et le zinc sur la pénétration d’hydrogène.
- Les seuls risques éventuels de fragilisation par l’hydrogène envisageables seraient dues à un piégeage profond dans un matériau non conforme ou à un non respect du procédé de galvanisation.

Ce travail peut suggérer des études complémentaires sur les points suivants :

- Comme déjà évoqué, les tests de perméation, notamment sans arsenic, et sur les aciers THLE, ont posé des problèmes au niveau de la stabilisation des flux mesurés : il aurait fallu mieux maîtriser les phénomènes de surface. Toutefois, malgré ces conditions non stationnaires sur les longues durées de perméation, le modèle de concentration constante a permis une bonne évaluation des diffusivités de l’hydrogène dans les aciers. S’agissant d’une thèse à caractère industrielle, nous nous sommes plutôt axés sur l’évaluation du piégeage, l’étude des effets des inhibiteurs, l’évaluation des risques de fragilisation et la compréhension des mécanismes de fragilisation de ces nouveaux aciers.  
D’un point de vue plus académique, une étude approfondie de ces phénomènes de surface serait intéressante. Elle permettrait de mieux comprendre l’étape de pénétration de l’hydrogène pour, à terme, tenter de la limiter. Il faudrait pour cela, développer d’autres essais électrochimiques couplant plusieurs techniques (spectroscopie d’impédance et perméation sur membrane très mince par exemple). Une analyse fine locale en cours d’essai, par microscopie à force atomique, renseignerait sans doute sur les modifications de surface. Une hypothèse envisageable pourrait être un réarrangement lent de la surface, dû à l’adsorption d’hydrogène, un peu à la manière d’une reconstruction. Cela nécessiterait dans un premier temps de travailler sur un matériau plus simple (fer pur recristallisé par exemple).
- Par ailleurs, ayant montré l’influence de la microstructure sur le comportement de l’hydrogène dans le matériau, il aurait été intéressant de compléter cette étude de susceptibilité vis-à-vis de l’hydrogène par des essais sur un acier TRIP 800 écroui, c’est-à-dire dans un état probablement plus proche de l’état industriel ; cet acier subit en effet une mise en forme finale avant les traitements de surface. Du fait de la réaction de transformation de l’austénite en martensite, les proportions des phases constituant l’acier auraient changé et les contraintes internes auraient été plus élevées. Ceci peut alors changer la résistance de cet acier vis-à-vis de l’hydrogène dans les conditions industrielles.
- Enfin, nos essais mécaniques ont tous été réalisés après chargement. Des essais mécaniques (traction lente par exemple) en cours de chargement cathodique pourraient être envisagés. Ces conditions très sévères permettraient sans doute d’affiner encore nos connaissances sur les mécanismes de fragilisation de ces aciers.



## Annexe A

# Métallographie des aciers TRIP

### A.1 Procédure expérimentale de l'attaque Le Pera

La solution d'attaque est un mélange de deux solutions dont la composition est donnée dans le tableau A.1.

Réactif 1	Réactif 2
1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	4 g d'acide picrique
100 mL eau distillé	100 mL éthanol

TAB. A.1 – Composition des solutions [23]

Les solutions sont mélangées à volume équivalent juste avant l'attaque. L'échantillon doit être agité dans la solution mélange entre 10 et 20 secondes. Suite à l'attaque, la surface est immédiatement rincée à l'alcool puis séchée sous air chaud. Cette attaque est surtout destinée à être observée au microscope optique.

### A.2 Attaque Le Pera : distinction des phases

La réussite de l'attaque dépend de plusieurs facteurs : d'une part de la composition de l'acier : plus il est riche en silicium et meilleure est la coloration (bleue/verte) et d'autre part de la proportion des deux solutions (une proportion plus importante de solution de métabisulfite de sodium). Lorsque tous les grains apparaissent en marron (figure A.1), il est préconisé d'ajouter davantage de réactif 1.

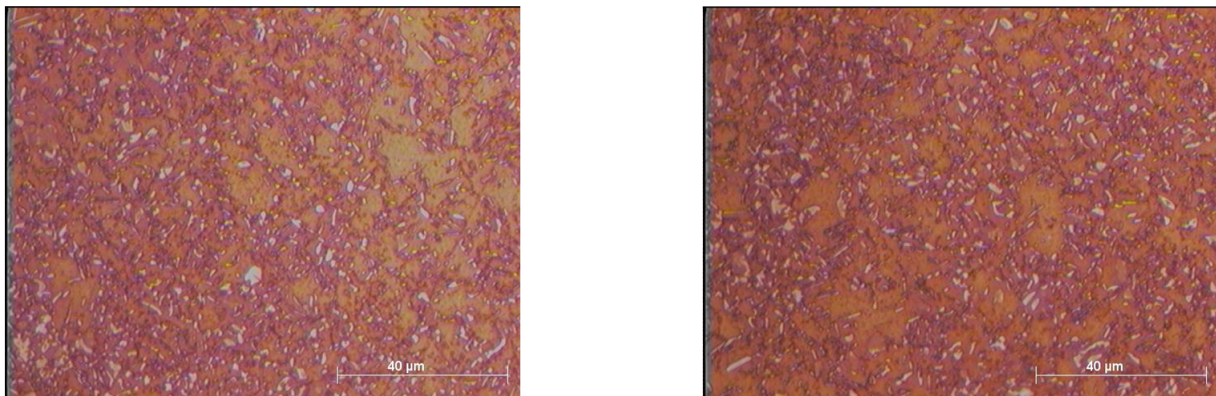


FIG. A.1 – Micrographies optique après attaque Le Pera : matrice ferritique marron

Un acier plus allié et plus riche en éléments d'addition montrera des couleurs plus contrastées. L'attaque sera d'autant plus réussie que l'acier sera riche en carbone et en silicium. Cependant, cette méthode a l'inconvénient de ne pouvoir distinguer la martensite de la phase mère : l'austénite.

Par ailleurs, une autre solution proposée par Girault [23] pour distinguer l'austénite résiduelle de la martensite, est de faire un léger revenu avant l'attaque colorante. Ceci conduit à un léger assombrissement de la martensite en microscopie optique et permet donc de la distinguer de l'austénite résiduelle même au MEB. Le revenu induit une fine précipitation des carbures dans la martensite tout en laissant l'austénite intacte, ainsi après l'attaque au nital, on identifie mieux la sous-structure de la martensite [21,23] qui est plus rugueuse que l'austénite.

### A.3 Autre attaque

Cette attaque est plutôt destinée aux observations au microscope électronique à balayage. La composition de la solution d'attaque est la suivante

- 100 mL éthanol
- 3 g d'acide picrique
- 1 mL acide nitrique
- 1 mL acide chlorydrique

Le temps d'attaque est de 10 à 15 secondes. En microscopie optique, la ferrite apparaît en marron clair, la martensite en marron foncé et l'austénite en blanc nacré. Avec cette attaque il est donc impossible de distinguer la ferrite de la martensite. Par contre lors de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , la martensite se transforme à l'intérieur des grains d'austénite. Les observations MEB permettent de distinguer l'austenite non transformée qui n'est pas attaquée par le réactif de la ferrite (dissoute uniformément) et de la martensite attaquée qui apparaît rugueuse.



## Annexe B

# Modélisation des transitoires de perméation

Les calculs et la modélisation des transitoires de perméation ont été développés par M. Jérôme [105] à partir de plusieurs ouvrages notamment le livre de J. Crank [125]. Partant des deux équations de Fick qui régissent les phénomènes de diffusion :

$$\vec{P}(x, y, z, t) = -D\vec{\nabla}c(x, y, z, t) \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D\vec{\nabla}c) + q(x, y, z, t) \quad (\text{B.2})$$

avec

- P : Flux d'hydrogène
- C : Concentration d'hydrogène
- D : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau
- q : Intensité d'une source éventuelle d'espèce diffusante (q>0) ou d'un piège (q<0).

En l'absence de source et de piège : q=0

Les dimensions de la membrane métallique sont suffisamment grandes devant son épaisseur pour que la diffusion soit unidirectionnelle ; pour un milieu homogène et isotrope , D est un scalaire constant et les équations B.1 et B.2 deviennent :

$$P(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{B.4})$$

où x varie entre 0 (face d'entrée) et e (épaisseur de l'échantillon , x=e : face de sortie )

Le temps t est une variable positive, l'instant t =0 étant pris comme origine de l'expérience. La résolution de ces équations nécessitent la connaissance de deux conditions aux limites et d'une condition initiale qu'il faut choisir en fonction des conditions expérimentales.

### B.1 Transitoire de chargement

Pour un transitoire correspondant à un chargement, dans le cas le plus simple :

- condition initiale : C(x,0)=0 (pas d'hydrogène dans l'échantillon avant expérience)

Les conditions aux limites sont stationnaires :

- en entrée : C(0,t)=cste=C<sub>0</sub>
- en sortie : C(x=e,t)=0

L'équation B.4 peut être résolue soit par transformation de Laplace, soit par séparation des variables.

### B.1.1 Transformation de Laplace

La transformée de Laplace de  $C(x,t)$  est :

$$C^*(x,p) = \int_0^{\infty} c(x,t)e^{-pt} dt \quad (\text{B.5})$$

La variable de Laplace étant positive, il n'y a pas de problèmes de convergence dès lors que  $t$  est positif et que  $c(x,t)$  est borné ce qui est le cas.

On a alors :

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)^* = \frac{\partial^2 (C^*)}{\partial x^2}$$

et par intégration par partie :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)^* = pC^* - C(x,0) = pC^*$$

L'équation B.4 devient :

$$pC^* = D \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2}$$

qui se résout en

$$C^* = Ae^{qx} + Be^{-qx}$$

en ayant posé

$$q = \sqrt{\frac{p}{D}}$$

A et B sont évidemment des constantes en  $x$  mais dépendent a priori de  $p$ . Les conditions aux limites permettent de déterminer A et B :

en  $x = 0$  :

$$A + B = \frac{C_0}{p}$$

et en  $x = e$  :

$$Ae^{qe} + Be^{qe} = 0$$

Ce qui donne :

$$A = -\frac{C_0}{p} \frac{e^{-qe}}{e^{qe} - e^{-qe}}$$

et

$$B = \frac{C_0}{p} \frac{e^{qe}}{e^{qe} - e^{-qe}}$$

et donc

$$C^*(x,p) = \frac{C_0}{p} \frac{e^{q(e-x)} - e^{-q(e-x)}}{e^{qe} - e^{-qe}}$$

Il est alors possible de trouver dans les tables l'originale  $C(x,t)$  de  $C^*$  ; cependant on peut poursuivre le calcul de la manière suivante :

La grandeur mesurée est le flux de sortie :

$$P(t) = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=e}$$

Sa transformée de Laplace est donc :

$$P^*(p) = -D \left( \frac{\partial C^*}{\partial x} \right)_{x=e}$$

$$P^*(p) = \frac{DC_0}{p} \frac{2q}{e^{qe} - e^{-qe}} = \frac{2C_0}{q} \frac{e^{-qe}}{1 - e^{-qe}}$$

$$P^*(p) = \frac{2C_0 e^{-qe}}{q} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-2nqe} = 2C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(2n+1)qe}}{q}$$

Pas de problèmes de convergence puisque  $qe > 0$ . Grâce à des ouvrages donnant une table des originaux de transformées de Laplace [125], on trouve que l'original de :

$$\frac{e^{-qa}}{q}$$

étant

$$\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{-\frac{a^2}{4Dt}}$$

celui de  $P^*$  est

$$P(t) = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ \frac{-(2n+1)^2 e^2}{4Dt} \right]$$

En définissant un temps adimensionné  $\tau = Dt/e^2$  et en ayant posé :

$$P_{\infty} = \frac{DC_0}{e}$$

$P_{\infty}$  = flux asymptotique stationnaire, on peut encore écrire :

$$\frac{P(\tau)}{P_{\infty}} = \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ \frac{-(2n+1)^2}{4\tau} \right] \tag{B.6}$$

### B.1.2 Séparation des variables

Cette méthode consiste à rechercher des solutions particulières de la forme :  $C(x,t) = f(x).g(t)$  L'équation B.4 étant linéaire, toute combinaison linéaire de ces solutions particulières est encore solution. En posant donc  $C(x,t) = f(x).g(x)$ , l'équation B.4 devient  $fg' = Df''g$ ; soit encore, en divisant par  $fg$  :

$$\frac{g'}{g} = D \frac{f''}{f}$$

Le premier membre n'est fonction que de  $t$ , tandis que le second ne l'est que de  $x$ . Cette égalité étant vraie pour tout  $x$  et tout  $t$ , on a nécessairement :

$$\frac{g'}{g} = D \frac{f''}{f} = cste$$

Pour alléger les calculs ultérieurs, nous prendrons cette constante sous la forme :  $-\lambda^2 D$ , étant entendu que dans le spectre des valeurs de la constante  $\lambda$ , on se limitera à un signe donné (  $-\lambda$  correspond en effet la même solution)

On est ainsi amené à résoudre 2 équations distinctes :

\*  $f'' = -\lambda^2 f$  dont les solutions sont de la forme  $a \sin \lambda x + b \cos \lambda x$

\*  $g' = -\lambda^2 D g$  dont les solutions sont de la forme  $c \exp(-\lambda^2 D t)$

Dans le cas où  $\lambda$  est nul, alors  $f$  est de la forme  $ax + b$  et  $g$  est une constante .

A chaque valeur de  $\lambda$  non nulle correspond une solution particulière de la forme :

$$\exp(-\lambda^2 Dt) [a_\lambda \sin \lambda x + b_\lambda \cos \lambda x]$$

(en ayant inclus  $c$  dans  $a_\lambda$  et  $b_\lambda$ )

La solution générale, combinaison linéaire de ces solutions particulières définies pour chaque  $\lambda$ , s'écrit alors :

$$C(x, t) = a_0 x + b_0 + \sum_{\lambda \neq 0} \exp(-\lambda^2 Dt) [a_\lambda \sin \lambda x + b_\lambda \cos \lambda x]$$

L'application de ces conditions aux limites va permettre de déterminer le spectre des valeurs de  $\lambda$ , ainsi que les valeurs des autres constantes ( $a_0, b_0, a_\lambda, b_\lambda$ )

$$C(0, t) = C_0 = b_0 + \sum_{\lambda \neq 0} \exp(-\lambda^2 Dt) [b_\lambda]$$

Il en résulte :  $b_0 = C_0$  et  $b_\lambda = 0$  pour tous les  $\lambda$

$$C(e, t) = 0 = a_0 e + C_0 + \sum_{\lambda \neq 0} \exp(-\lambda^2 Dt) [a_\lambda \sin \lambda e]$$

$$a_0 e + C_0 = 0 \text{ soit } a_0 = -C_0/e \text{ et } \sin \lambda e = 0 \text{ soit } \lambda = n\pi/e \text{ avec } n \in \mathbb{N}^*$$

On a donc

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \frac{x}{e}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin \frac{n\pi x}{e} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{e^2}\right)$$

$$C(x, 0) = 0 = C_0 \left(1 - \frac{x}{e}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin \frac{n\pi x}{e}$$

Le dernier terme ( $\sum$ ) apparaît donc comme le développement en série de Fourier de la fonction :

$$-C_0 \left(1 - \frac{x}{e}\right) \text{ et les coefficients } a_n \text{ sont déterminés par :}$$

$$-C_0 \int_0^e \left(1 - \frac{x}{e}\right) \sin \frac{n\pi x}{e} dx = a_n \int_0^e \sin^2 \frac{n\pi x}{e} dx \text{ ce qui donne :}$$

$$a_n = -\frac{2C_0}{n\pi}$$

$$\text{Et finalement } C(x, t) = C_0 \left(1 - \frac{x}{e}\right) - \frac{2C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{e} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{e^2}\right)$$

et le flux en sortie  $P(t) = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=e}$  s'écrit, avec les mêmes notations qu'en B.1

$$\frac{P(\tau)}{P_\infty} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (\text{B.7})$$

### B.1.3 Expressions pratiques

Il est intéressant de remarquer que les expressions mathématiques du flux B.6 et B.7, bien qu'ayant des écritures différentes sous forme de séries, sont strictement identiques. Cependant elles présentent des intérêts complémentaires : la première converge rapidement pour des temps courts (l'argument de chaque exponentielle étant en  $1/t$ ), tandis que la seconde converge rapidement pour des temps longs (l'argument de chaque exponentielle étant en  $t$ ).

Il est donc commode de prendre les expressions approchées suivantes obtenues en se limitant au premier terme de chaque série :

Pour  $\tau \leq 0,3$ , l'expression B.6 est approchée à  $10^{-3}$  près par :

$$\frac{P(\tau)}{P_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right) \quad (\text{B.8})$$

Et pour  $\tau \geq 0,2$ , l'expression B.7 est approchée à  $10^{-3}$  près par :

$$\frac{P(\tau)}{P_\infty} = 1 - 2 \exp(-\pi^2\tau) \quad (\text{B.9})$$

Pour  $0,2 \leq \tau \leq 0,3$ , on peut indifféremment utiliser l'une ou l'autre de ces expressions.

Notons par ailleurs que les deux méthodes de résolution permettent de calculer le profil de concentration à tout instant ; la valeur asymptotique donne le profil stationnaire, qui est linéaire :

$$C(x, e) = C_0\left(1 - \frac{x}{e}\right) \quad (\text{B.10})$$

## B.2 Transitoire décroissant (désorption)

Si l'on stoppe le chargement de la face d'entrée ou si on la polarise anodiquement, on obtient une désorption de l'hydrogène diffusible par les deux faces. La modélisation la plus simple est obtenue à l'aide des conditions suivantes.

- Condition initiale :  $C(x,0) = C_0(1-x/e)$ . Cette condition nécessite d'avoir atteint le régime permanent lors du chargement (flux constant).
- en entrée :  $C(0,t) = 0$  ; l'inversion de polarité en entrée doit assurer un passage quasi-instantané de  $C=C_0$  à  $C=0$ .
- $C(x=e,t) = 0$  (conditions de détection inchangées)

On peut conduire sans difficultés les calculs exactement comme dans le cas du transitoire de chargement ; le flux enregistré sur la face de sortie est symétrique du flux de chargement par rapport à l'horizontale  $P = P_\infty/2$ , puisqu'on trouve

$$P/P_\infty = 1 - P_{\text{chargement}}/P_\infty$$

c'est à dire

$$\frac{P(\tau)}{P_\infty} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right] \quad (\text{B.11})$$

ou encore

$$\frac{P(\tau)}{P_\infty} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp(-n^2\pi^2\tau) \quad (\text{B.12})$$

## B.3 Exploitation du début d'un transitoire de perméation

Il arrive que seul le début d'un transitoire soit aisément exploitable. C'est le cas par exemple lors d'expériences sur des structures à faible coefficient de diffusion ( $10^{-12}$ -  $10^{-13}$   $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) ou lorsque les conditions de perméation ne peuvent être considérées comme stables que pendant de courts instants, avant d'évoluer de façon mal connue. Si l'on peut considérer que la concentration

$C_0$  en entrée est constante pendant ces instants, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion et cette concentration. Un cas sans doute fréquent est schématisé ci-après ; pendant le temps  $t_0$ , il est acceptable d'assimiler la concentration d'entrée à  $C_0$ . Pour ces courtes durées, l'expression B.8 est alors utilisable, l'appliquer en deux points distincts ( $t_1, P_1$ ) et ( $t_2, P_2$ ) permet d'éliminer l'inconnue  $P_\infty$  :

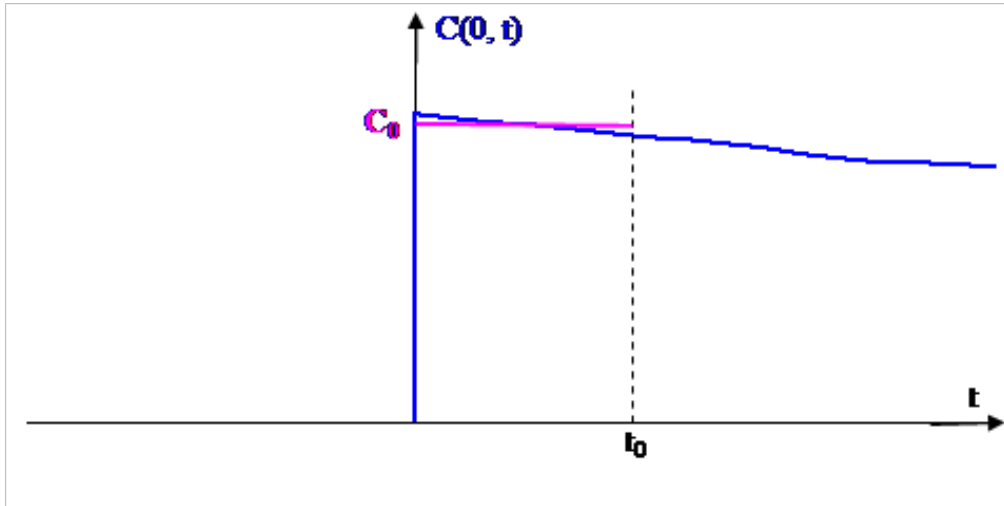


FIG. B.1 – Évolution de  $C_0$

$$\frac{P_1}{P_\infty} = \frac{P(t_1)}{P_\infty} = \frac{2e}{\sqrt{\pi\tau_1}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau_1}\right)$$

et

$$\frac{P_2}{P_\infty} = \frac{P(t_2)}{P_\infty} = \frac{2e}{\sqrt{\pi\tau_2}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau_2}\right)$$

en faisant le rapport, il vient :

$$\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{t_1}{t_2}} \exp\left[-\frac{e^2}{4D}\left(\frac{1}{t_2} - \frac{1}{t_1}\right)\right]$$

ce qui permet de tirer le coefficient de diffusion  $D$  en fonction des deux points expérimentaux ( $t_1, P_1$ ) et ( $t_2, P_2$ ) :

$$D = \frac{e^2\left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right)}{4 \ln\left(\frac{P_2}{P_1} \sqrt{\frac{t_2}{t_1}}\right)}$$

En reportant la valeur de  $D$  dans une des expressions  $P_i=f(t_i)$  ci-dessus, il est alors possible d'obtenir  $P_\infty$ , puis  $C_0$  ( $=P_\infty e / D$ ).

## Annexe C

# Dosage d'hydrogène : correspondance entre pression mesurée et quantité d'hydrogène

Les formules C.1 et C.2, C.3 et C.4 obtenues grâce à l'étalonnage, permettent d'accéder directement à la teneur massique en hydrogène en ppm dans un échantillon donné à partir des pressions relevées sur la jauge combinée WRG<sub>1</sub> et sur la jauge capacitive Baratron. La mesure de la pression finale se fait au sommet de la courbe de dégazage avant sa diminution due au refroidissement du gaz, au contact du piège à azote liquide. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé en utilisant des quantités connues de gaz dihydrogène, détendues dans la zone de mesure de l'enceinte (partie 2, voir section 2.2.6), piège à azote liquide rempli. Il faut noter que la pression mesurée à l'aide de la jauge Baratron est la vraie pression d'hydrogène, car il s'agit d'une mesure directe, ce qui n'est pas le cas de la WRG<sub>1</sub>.

### C.1 Mesure avec WRG<sub>1</sub>

1. pour  $P < 2$  Pa, il faut utiliser la relation :

$$Q = -0,0697P^2 + 3,3089P \quad (\text{C.1})$$

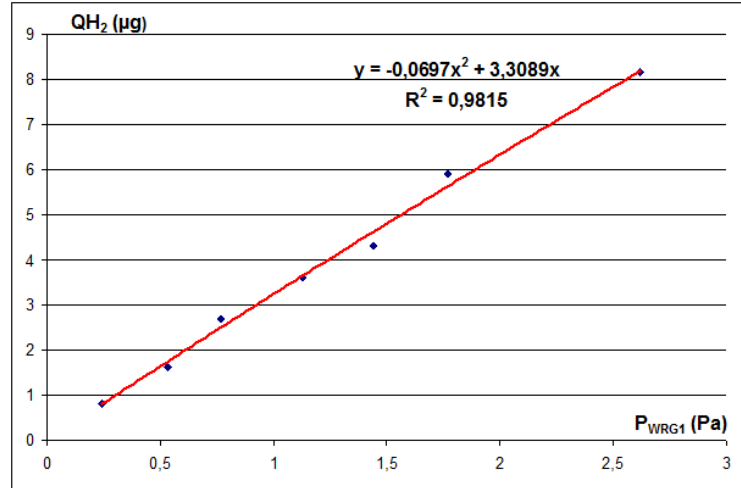
avec

- P la pression mesurée avec WRG<sub>1</sub>
- Q la quantité d'hydrogène en  $\mu\text{g}$

Il suffit ensuite de diviser Q par la masse de l'échantillon en g pour avoir la teneur en ppm.

2. Pour  $P > 2$  Pa, il faut utiliser la relation :

$$Q = -0,0076P^2 + 3,1962P - 0,0249 \quad (\text{C.2})$$

FIG. C.1 – Relation entre  $QH_2$  et  $P_{WRG1}$ 

## C.2 Mesure avec la Baratron

1. pour  $P < 2$  Pa, il faut utiliser la relation

$$Q = 0,002066P^2 + 0,36191P \quad (C.3)$$

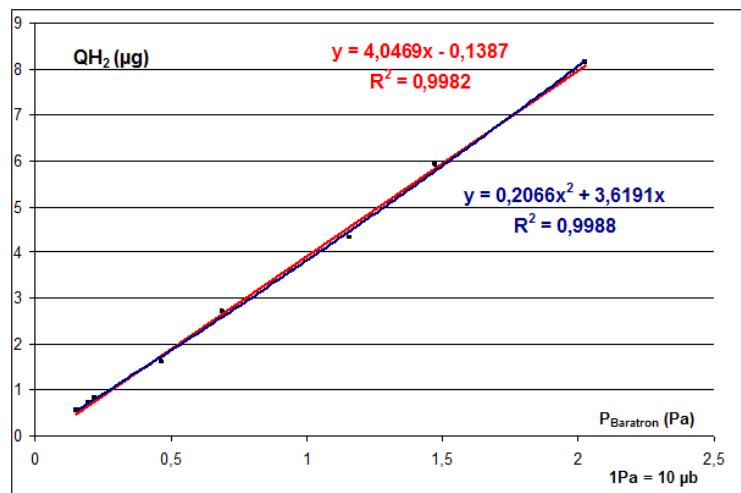
avec

- P est la pression mesurée sur la baratron en  $\mu\text{bar}$
- Q la quantité d'hydrogène en  $\mu\text{g}$ .

Il suffit alors de diviser Q par la masse de l'échantillon en g pour obtenir la teneur en ppm.

2. Au dessus de 2 Pa, (entre 20 et 100  $\mu\text{bar}$ ), il faut utiliser la relation suivante :

$$Q = 0,40469P - 0,1387 \quad (C.4)$$

FIG. C.2 – Relation entre  $QH_2$  et  $P_{Baratron}$



## Annexe D

# Courbes de polarisation des aciers en présence d'inhibiteurs

### D.1 Acier HE 450 M

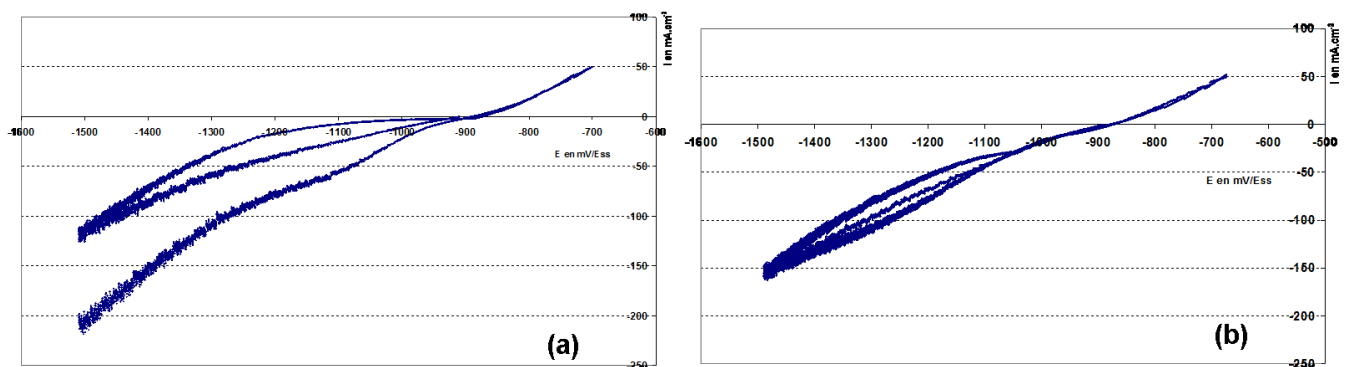


FIG. D.1 – Courbes de polarisation du HE 450 M (a) dans une solution HCl  $e_p=1,32$  mm et (b) dans une solution de HCl inhibée avec Surtec ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=1,21$  mm

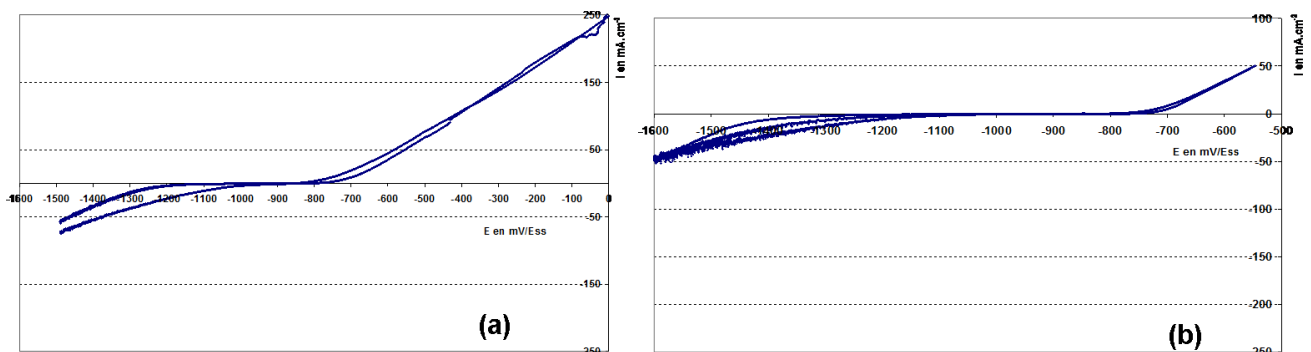


FIG. D.2 – Courbes de polarisation du HE 450 M (a) dans une solution de HCl inhibée avec Block ( $1 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=1,05$  mm (b) et dans une solution HCl inhibée avec Addistrip ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=1,12$  mm

## D.2 Acier DP 750

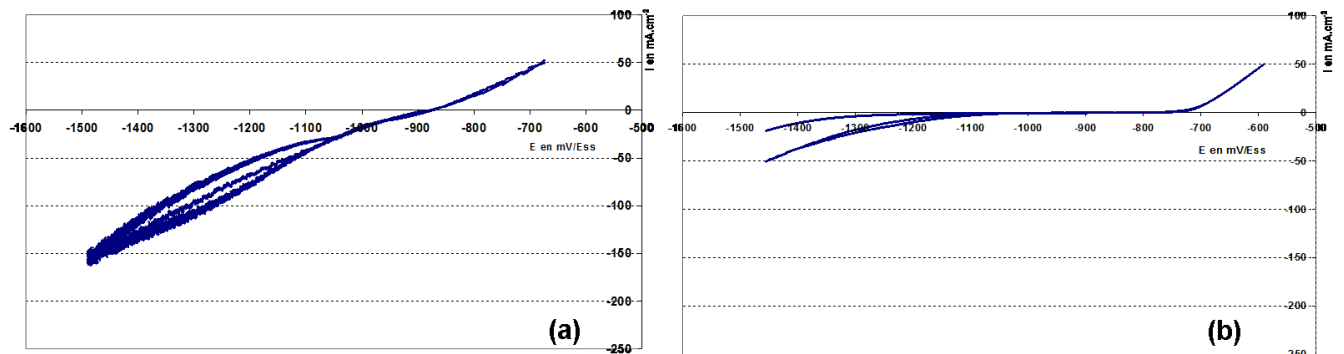


FIG. D.3 – Courbes de polarisation du DP 750 (a) dans une solution HCl  $e_p=0,45$  mm et (b) dans une solution de HCl inhibée avec Surtec ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=0,78$  mm

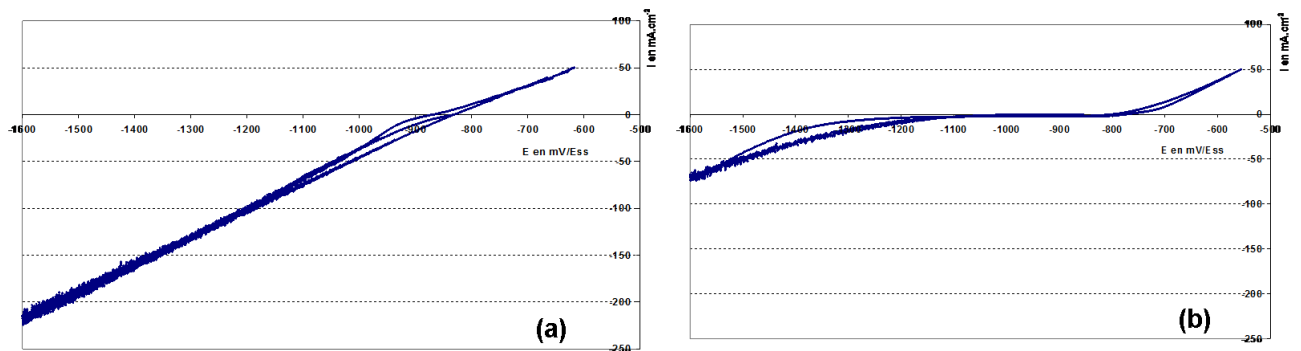


FIG. D.4 – Courbes de polarisation du DP 750 (a) dans une solution de HCl inhibée avec Block ( $1 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=0,71$  mm et (b) dans une solution HCl inhibée avec Addistrip ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=0,94$  mm

## D.3 Acier TRIP 800

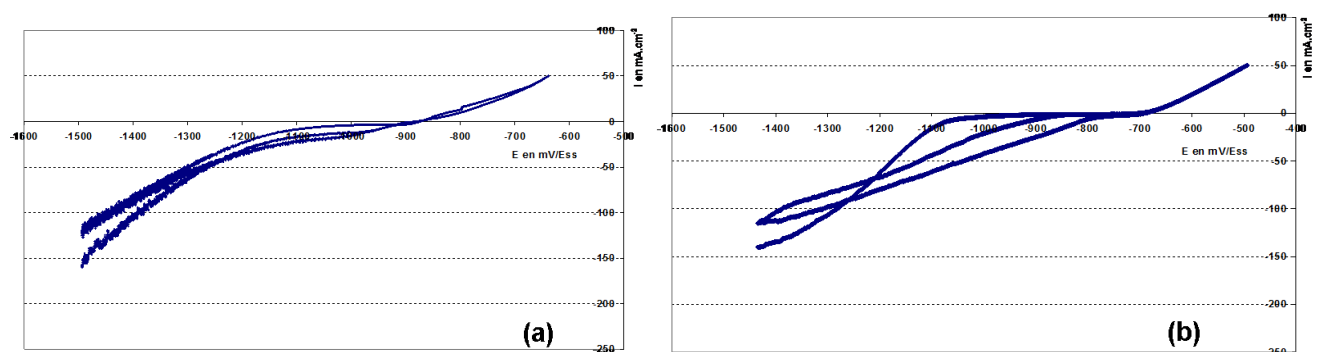


FIG. D.5 – Courbes de polarisation du TRIP 800 (a) dans une solution HCl  $e_p=0,53$  mm et (b) dans une solution de HCl inhibée avec Surtec ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=0,98$  mm

## D.4 Acier BAS 100

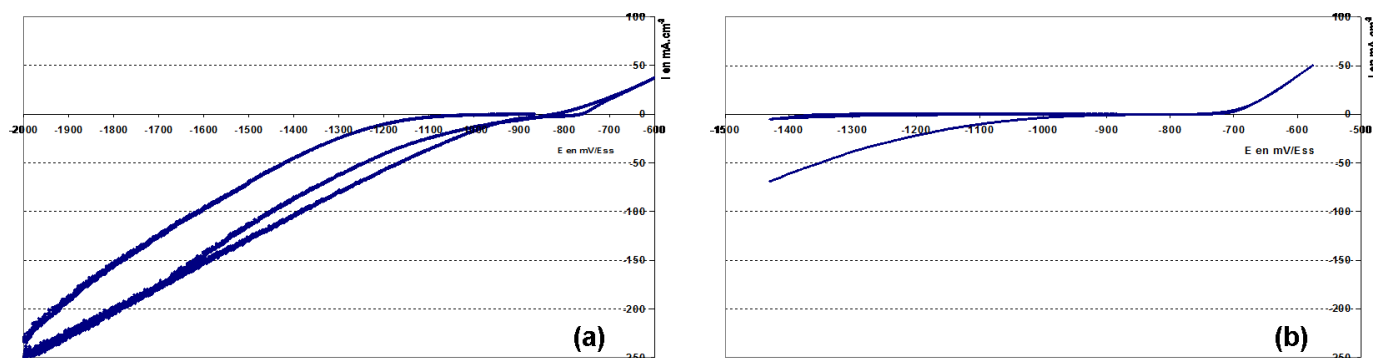


FIG. D.6 – Courbes de polarisation du BAS 100 (a) dans une solution HCl  $e_p=0,52$  mm et (b) dans une solution de HCl inhibée avec Surtec ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=1,02$  mm

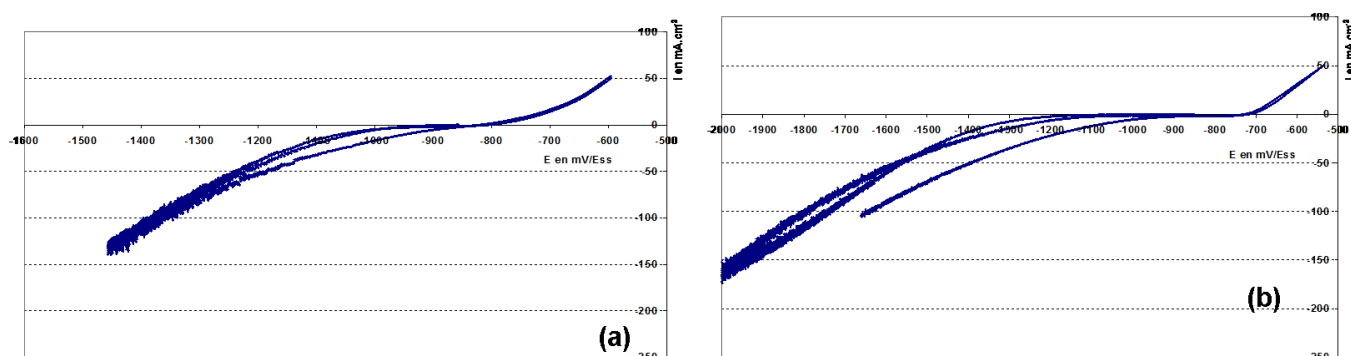


FIG. D.7 – Courbes de polarisation du BAS 100 (a) dans une solution HCl inhibée avec Block ( $1 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=0,52$  mm et (b) dans une solution de HCl inhibée avec Addistrip ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ )  $e_p=1,12$  mm



## Annexe E

# Courbes de polarisation des aciers dans les solutions à base de HCl

### E.1 DP 750

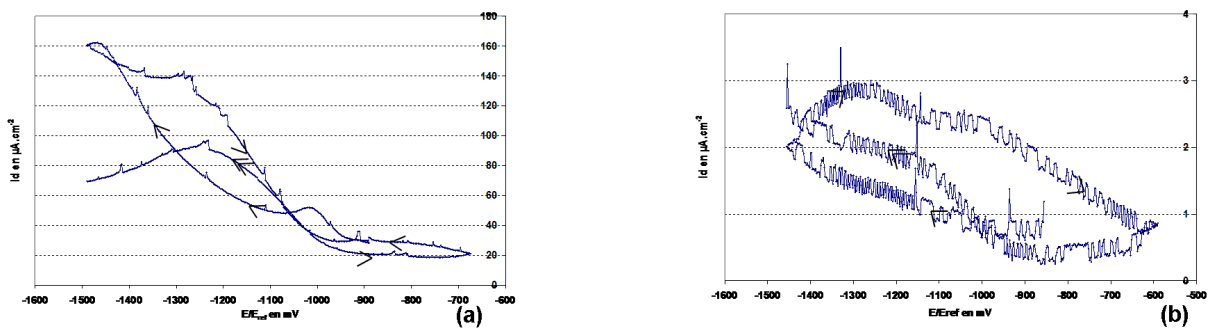


FIG. E.1 – Flux en fonction du potentiel d'entrée (a) sans inhibiteur  $e_p=0,45$  mm et (b) en présence de surtec  $e_p=0,78$  mm

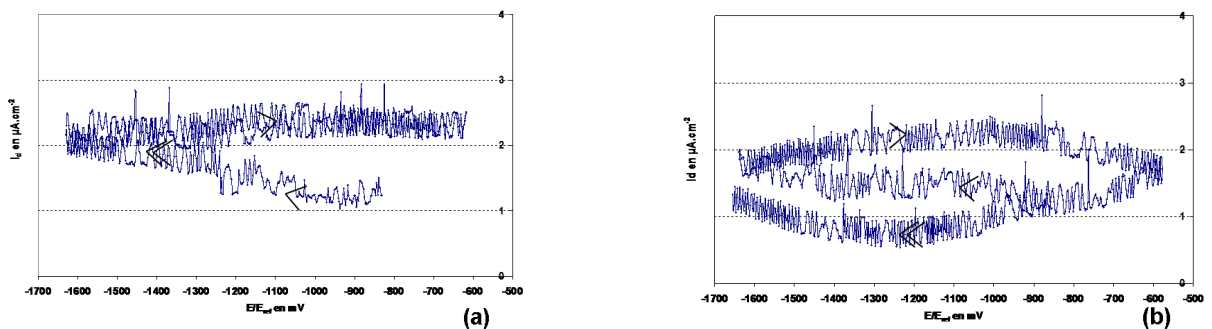


FIG. E.2 – Flux en fonction du potentiel d'entrée en présence de Block  $e_p=0,71$  mm (a) et Addistrip  $e_p=0,94$  mm (b)

## E.2 CP 800

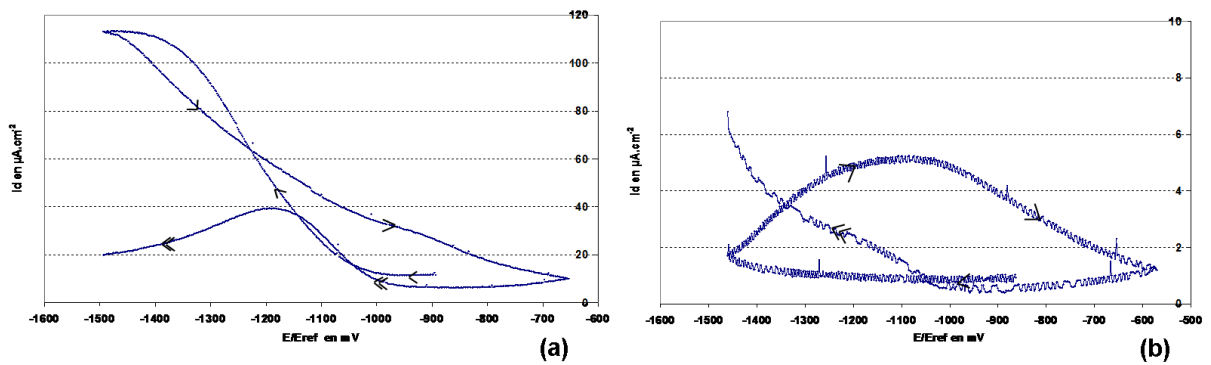


FIG. E.3 – Flux en fonction du potentiel d'entrée (a) sans inhibiteur  $ep=0,51$  mm et (b) en présence de Surtec  $ep=0,52$  mm

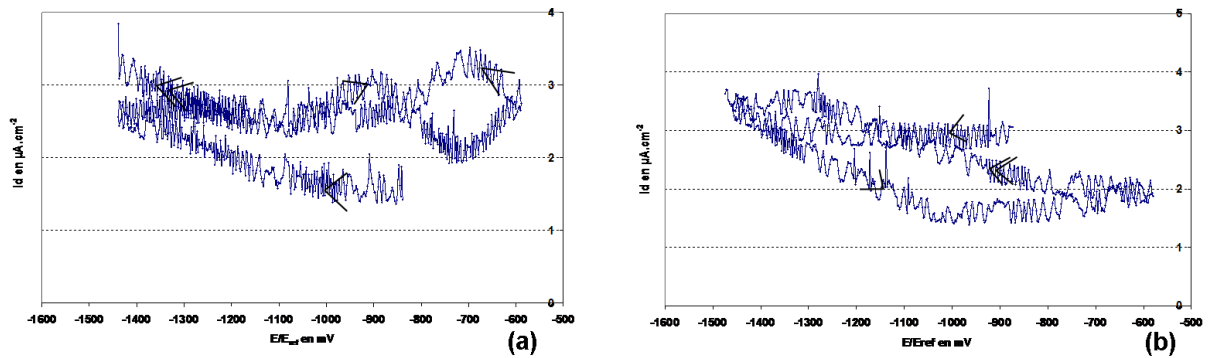


FIG. E.4 – Flux en fonction du potentiel d'entrée (a) en présence de Block  $ep=0,55$  mm et (b) Addistrip  $ep=0,52$  mm

## E.3 TRIP 800

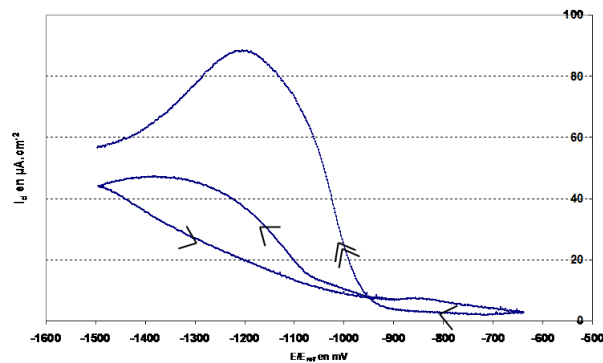


FIG. E.5 – Flux en fonction du potentiel d'entrée sans inhibiteur  $ep=0,3$  mm

### E.4 BAS 100

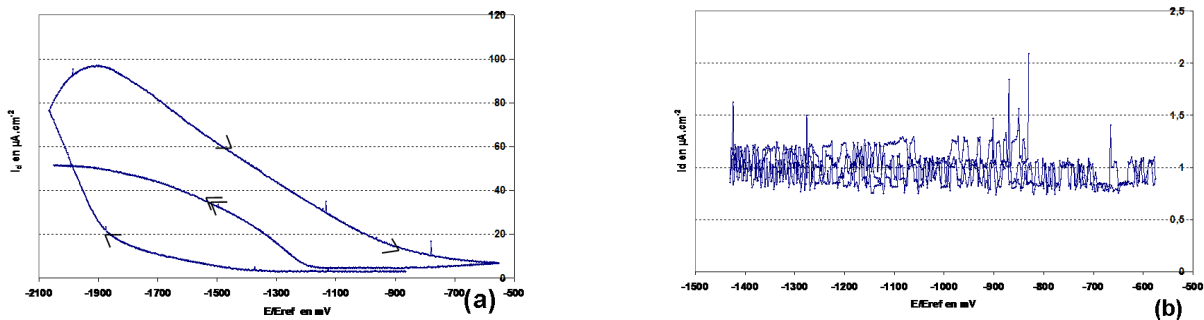


FIG. E.6 – Flux en fonction du potentiel d’entrée (a) sans inhibiteur  $ep=0,52$  mm et (b) en présence de Surtec  $ep=1,02$  mm

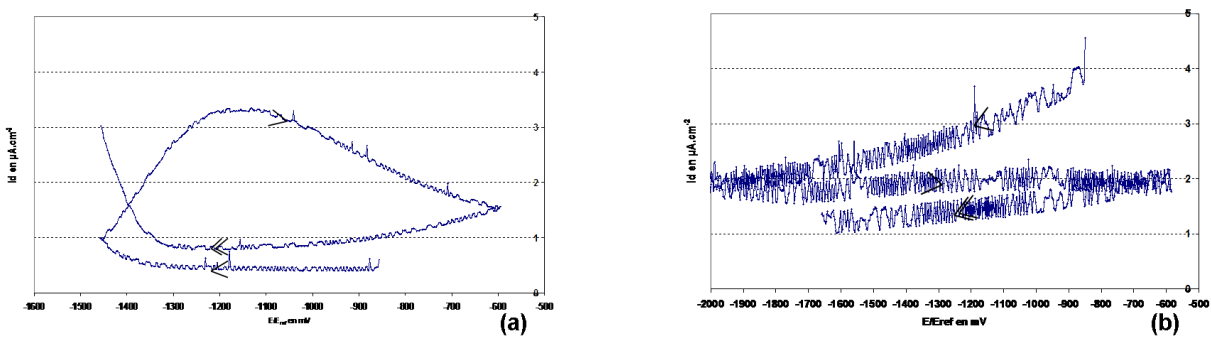


FIG. E.7 – Flux en fonction du potentiel d’entrée en présence de (a) Block  $ep=0,52$  mm et (b) Addistrip  $ep=1,12$  mm





# Bibliographie

- [1] M. Radu. *Relations entre la microstructure et le comportement mécanique des aciers TRIP pour application automobile*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, juillet 2005.
- [2] C.D. Kim and U.S. Hydrogen-damage failures. *Steel Corporation*, pp 245-249.
- [3] J. Cwiek. Hydrogen assisted cracking of high-strength weldable steels in sea-water. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol 164-165 :pp 1007–1013, mai 2005.
- [4] N. Eliaz, A. Shachar, B. Tal, and D. Eliezer. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. *Engineering Failure Analysis*, Vol 9 :pp 167–184, avril 2002.
- [5] M. Wang, E. Akiyama, and K. Tsuzaki. Determination of the critical hydrogen concentration for delayed fracture of high strength steel by constant load test and numerical calculation. *Corrosion Science*, Vol 48 :pp 2189–2202, août 2006.
- [6] D. Hardie, E.A. Charles, and A.H. Lopez. Hydrogen embrittlement of high strength pipelines steels. *Corrosion Science*, Vol 48 :pp 4378–4385, mai 2006.
- [7] G. Poag and J. Zervoudis. Influence of various parameters on steel cracking during galvanizing. *Teck Cominco metals Ltd*.
- [8] M. Wang, E. Akiyama, and K. Tsuzaki. Effect of hydrogen on the fracture behaviour of high strength steel during slow strain rate test. *Corrosion Science*, Vol 49 :pp 4081–4097, mai 2008.
- [9] A. Zielinski and P. Domzalicki. Hydrogen degradation of high-strength low-alloyed steels. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol 133 :pp 230–235, février 2003.
- [10] S.U. Koh, H.G. Jung, G.T. Park, and K.Y. Kim. Effect of microstructure on hydrogen-induced cracking of linepipe steels. *Corrosion Science*, pages pp 574–585, juillet 2008.
- [11] B.C. De Cooman. Structure-properties relationship in trip steels containing carbide-free bainite. *Current Opinion in Solid State and Material Science*, Vol 8 :pp 285–303, février 2004.
- [12] A. Wasilkowska, P. Tsipouridis, E.A. Werner, A.Pichler, and S. Traint. Microstructure and tensile behaviour of cold-rolled trip-aided steels. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol 157 :pp 633–636, décembre 2004.
- [13] Y. Zhang, Y. Ma, Y. Kang, and H. Yu. Mechanical properties and microstructure of trip steels produced using tscdr process. *Journal of University of Science and Technology, Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, Vol 13 :pp 416–419, octobre 2006.
- [14] Y.H. Yan, G.Y. Kai, and M.D. Jian. Transformation behaviour of retained austenite under different deformation modes for alloyed trip-assisted steels. *Materials Science and Engineering*, Vol 441 :pp 331–335, octobre 2006.
- [15] Dr-Ing Diekman U., Dr-Ing Säuberlich, and Dr-Ing Frehn A. Lufvergütende hochfesteste stahle für mehr crashesicherheit. *Document Benteler*, 2007.

- [16] E. De Bruycker, B.C. De Cooman, and M. De Meyer. Galvanizability of complex phase high strength steel. *Steel Research International*, février 2004.
- [17] J. Adamcsyk and A. Grajcar. Structure and mechanical properties of dp-type and trip-type sheets obtained after thermomechanical processing. *Journal of Material Processing Technology*, Vol 40 :pp 111–118, février 2005.
- [18] R.O. Rocha, T.M.F. Melo, E.V. Pereloma, and D.B. Santos. Microstructural evolution at the initial stages of continuous annealing of cold rolled dual-phase steel. *Materials Science and Engineering A*, janvier 2005.
- [19] H.A. Duarte, D.M. See, B.N. Popov, and R.E. White. Effects of organic compounds on inhibition of hydrogen permeation through a mild steel. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 144 :pp 2313–2317, juillet 1997.
- [20] T. Heller and A. Nuss. Effect of alloying elements on the microstructure and the mechanical properties of hot-rolled multiphase steels. *ThyssenKrupp Stahl, Duisburg, Allemagne*, document interne ThyssenKrupp.
- [21] T. Ros-Yanez, Y. Houbaert, and A. Mertens. Characterization of trip assisted multiphase steel surface topography by atomic force microscopy. *Materials Characterization*, Vol 47 :pp 93–104, décembre 2001.
- [22] J.G. Speer, D.V. Edmonds, F.C. Rizzo, and D.K. Matlock. Partitioning of carbon from supersaturated plates of ferrite, with application to steel processing and fundamentals of the bainite transformation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol 8 :pp 219–237, août 2004.
- [23] E. Girault, P. Jacques, Ph. Harlet, K. Mols, J. Van Humbeeck, E. Aernoudt, and F. Delannay. Metallographic methods for revealing the multiphase microstructure of trip-assisted steels. *Materials Characterization*, Vol 40 :pp 111–118, février 1998.
- [24] S. Gunduz and A. Tosun. Influence of straining and ageing on the room temperature mechanical properties of dual phase steel. *Materials and Design*, Vol 29 :pp 1914–1918, avril 2008.
- [25] G.R. Speich and R.L. Miller. Mechanical properties of ferrite-martensite steels. *Proc Conf Struct and Properties of Dual Phase steels*, 1979.
- [26] S. Sarkar, M. Militzer, W.J. Poole, and F. Fazeli. Microstructural evolution in a complex-phase steel. *AIST Steel Properties and Applications Conference Proceedings, Combined with Ms and T'07*, septembre 2007.
- [27] P.J. Jacques. Transformation-induced plasticity for high strength formable steels. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol 8 :pp 259–265, août 2004.
- [28] V.F. Zackay, E.R. Parker, D. Fahr, and R. Bush. Enhancement of ductility in high-strength steels. *ASM Transactions Quarterly*, Vol 60 :pp 252–259, 1967.
- [29] M.De Meyer, D. Vanderscheren, and B.C. De Cooman. Influence of the substitution of si by al on the properties of cold rolled c-mn-si trip steel. *ISIJ*, Vol 39 :pp 813–822, 1999.
- [30] J. Zrník, O. Stejskal, Z. Novry, and P. Hornak. Relationship of microstructure and mechanical properties of trip aided steel processed by press forging. *Materials processing technology*, Vol 192-193 :pp 367–372, octobre 2007.
- [31] R. Petrov, L. Kestens, A. Wasilkowskac, and Y. Houbaert. Microstructure and texture of a lightly deformed trip-assisted steel characterized by means of the ebsd technique. *Materials Science and Engineering : A*, Vol 447 :pp 285–297, février 2007.
- [32] M. Zhang, L. Li, D. Krizan, and B.C. De Cooman. Continuous cooling transformation diagrams and properties of micro-alloyed trip steels. *Materials Science and Engineering A*, Vol 438-440 :pp 296–299, novembre 2006.

- [33] K.M. Mahmoud. Fracture strength for a high strength steel bridge cable wire with a surface crack. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Vol 48 :pp 152–160, octobre 2007.
- [34] J. Mahieu, S. Claessens, and BC De Cooman. Galvanizability of high-strength steels for automotive applications. *Metallurgical and Material Transaction A*, Vol 332 :pp, 2001.
- [35] S. Godet and P.J. Jacques. Thermomechanical processing of trip assisted multiphase steels. *document industriel Acelor Mittal*, pages pp 341–348.
- [36] X.D. Wang, L. Wang B.X. Huang, and Y.H.Rong. Microstructure and mechanical properties of microalloyed high-strength transformation-induced-plasticity steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 39 A :pp 1–7, janvier 2008.
- [37] G. Atxaga, A. Pelayo, and A.M. Irisarri. Failure analysis of a set of stainless steel disc springs. *Engineering Failure Analysis*, Vol 13 :pp 226–234, mars 2006.
- [38] T. Casanova, F. Soto, M. Eyraud, and J. Crousier. Hydrogen absorption during zinc plating on steel. *Corrosion Science*, Vol 39 :pp 529–537, mars 1997.
- [39] G. Reumont, J. B. Vogt, A. Iost, and J. Foct. The effects of an fe-zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behavior of a hot-dip galvanized steel. *Surface and Coatings Technology*, Vol 139 :pp 265–271, janvier 2001.
- [40] E.M.K. Hillier and M.J. Robinson. Permeation measurements to study hydrogen uptake by steel electroplated with zinc cobalt alloys. *Corrosion Science*, Volume :pp 1019–1035, mai 2005.
- [41] L. Mirkova, G. Maurin, I. Krastev, and C. Tsevtkova. Hydrogen evolution and permeation into steel during zinc electroplating; effect of organic additives. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol 31 :pp 647–654, juin 2001.
- [42] I. Flis-kabulska, T. Zakroczymski, and J. Flis. Accelerated entry of hydrogen into iron from naoh solutions at low cathodic and low anodic polarisations. *Electrochimica Acta*, Vol 52 :pp 2966–2977, octobre 2007.
- [43] N.K. Mukhopadhyay, G. Sridhar, N. Parida, S. Tarafder, and V.R. Ranganath. Hydrogen embrittlement failure of hot dip galvanized high tensile wires. *Engineering Failure Analysis*, Vol 6 :pp 253–265, août 1999.
- [44] T. Dopler, M. Nistelberger, F. Jeglitsch, and G. Hampejs. Hydrogen-induced fracturing of patented steel wire during hot-dip galvanizing. *WIRE*, Vol 46 :pp 15–21, janvier 1996.
- [45] R. Boulif. *Potentialité d'hydrogénation de l'acier lors de traitements de galvanisation*. Thèse de doctorat, École Centrale Paris, avril 1997.
- [46] H. Dogan, D.Li, and J.R. Scully. Controlling hydrogen embrittlement in precharged ultrahigh-strength steels. *Corrosion science*, Vol 63 :pp 689–703, juillet 2007.
- [47] T.J. Carter and L.A. Cornish. Hydrogen in metals. *Engineering Failure Analysis*, Vol 8 :pp 113–121, avril 2001.
- [48] F.M.F. Quedes, S. Maffi, G. Razzini, L. Peraldo Bicelli, and J.A.C. Ponciano. Scanning photoelectrochemical analysis of hydrogen permeation on astm a516 grade 60 steel welded joints in a h<sub>2</sub>s containing solution. *Corrosion Science*, Vol 45 :pp 2129–2142, octobre 2003.
- [49] R. Jansen and P. Preikschat. Surtec technical letter.
- [50] S. Serna, H. Martinez, S.Y. Lopez, J.G. Gonzalez-Rodriguez, and J.L. Albarran. Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 30 :pp 1333–1338, septembre 2005.
- [51] Y.F. Cheng. Analysis of electrochemical hydrogen permeation through x-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 32 :pp 1269–1276, juin 2007.

- [52] J.F. Fayolle and R. Tournier. Evolution of hydrogen chloride from pickling baths. *Congrès intergalva Paris*, 1979.
- [53] R. Feser, A. Friedrich, and F. Scheide. The influence of long term use of inhibitors in hydrochloric acid pickling baths on hydrogen induced stress corrosion cracking. *Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion*, Vol 53 :pp 637–646, septembre 2002.
- [54] R.D. McDonald. Steel embrittlement problems associated with hot dip galvanizing - causes, mechanisms, controls and selected references. *Materials Performance*, Vol 14 :pp 31–37, janvier 1975.
- [55] J. Bénard, A. Michel, J. Philbert, and J. Talbot. *Métallurgie générale*. Éd. Masson, Paris, 1989.
- [56] U. Etzold, K.P. Mohr, and P. Hulser. The use of corrosion inhibitors in steel strip production and coating. *document industriel*.
- [57] R. Agrawal and T.K.G. Namboodhiri. Inhibition of corrosion and hydrogen embrittlement of a hsla steel in 0,5 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  by nitrile compounds. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol 27 :pp 1265–1274, novembre 1997.
- [58] R. Solmaz, G. Karda, M. Culha, B. Yazici, and M. Erbil. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochimica Acta*, Vol 53 :pp 5941–5952, août 2008.
- [59] R. Requiz, A. Delgado, A. Rivas, and A. Ruiz. The influence of hexamethylebetetramine on the corrosion and hydrogen permeation of type api 5l-x52. *JCSE The Journal of Corrosion Science and Engeneering*, Vol 6 :pp 1–18, juillet 2003.
- [60] O.M. Bockris, J. McBreen, and L. Nanis. The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into  $\alpha$ -iron. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 112 :pp 1025–1031, 1965.
- [61] L.S.R. Thomas, D.Li, R.P. Gangloff, and J.R. Scully. Trap-governed hydrogen diffusivity and uptake capacity in ultrahigh strength aermet 100 steel. *Metallurgical and materials transactions A*, Vol 33A :pp 1991–2004, juillet 2002.
- [62] J. Chêne and A-M. Brass. *Interactions Hydrogène-Métal dans Corrosion sous contraintes, phénoménologie et mécanismes. Bombannes 1990*. Ed. D. Desjardins et R. Oltra, les Éditions de Physique, 1992, pp 159-210.
- [63] C.A. Zappfe and C.E. Sims. *Metals and alloys*, page pp 145, 1940.
- [64] Petch. The lowering of fracture-stress due to surface adsorption. *Philosophical Magazine*, Vol 1 :pp 331–337, 1956.
- [65] Troiano. The role of stress in hydrogen induced delayed failure. *Transactions of the American institute of Mining and Metallurgical Engineers*, Vol 218 :pp 832–841, 1960.
- [66] R.A. Oriani and P.H. Josphic. Effects of hydrogen on the plastic properties of medium carbon steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 11A :pp 1809–1819, 1980.
- [67] P. Bastien and P. Azou. Influence de l'amplitude et de la vitesse de déformation plastique sur la ségrégation de l'hydrogène dans le fer et les aciers. *Académie Science Paris*, 232 :pp 62–71, 1951.
- [68] S. Asano and R. Otsuka. The lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel. *Scripta Metallurgica*, Vol 10 :pp 1015–1020, 1976.
- [69] C. Beachem. New model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement). *Metallurgical Transaction*, Vol 3A :pp 437–451, 1972.
- [70] S. P. Lynch. Environmentally assisted cracking : overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process. *Acta Metallurgica*, Vol 36 :pp 1639–2661, octobre 1988.

- [71] L.W. Tsay, S.C. Yu, and R.T. Huang. Effect of austenite instability on the hydrogen enhanced crack growth of austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, Vol 49 :pp 2973–2984, juillet 2007.
- [72] L.W. Tsay, M.Y. Chi, H.R. Chen, and C. Chen. Investigation of hydrogen sulfide stress corrosion cracking of ph 13-8 mo stainless steel. *Materials Science and Engineering*, Vol 416 :pp 155–160, janvier 2006.
- [73] Y.H. Nie, W.J. Hui, W.T. Fu, and Y.Q. Weng. Effect of boron on delayed fracture resistance of medium-carbon high strength spring steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, Vol 14 :pp 53–57,67, novembre 2007.
- [74] L.W. Tsay, M.Y. Chi, Y.F. Wu, J.K. Wu, and D.Y. Lin. Hydrogen embrittlement susceptibility and permeability of two ultra-high strength steels. *Corrosion Science*, Vol 48 :pp 1926–1938, août 2006.
- [75] E. Owczarek and T. Zakroczymski. Hydrogen transport in a duplex stainless steel. *Acta Materiala*, Vol 48 :pp 3059–3070, mai 2000.
- [76] S. Roychowdhury, Kain, and Vivekanand. Embrittlement of a duplex stainless steel in acidic environment under applied cathodic potentials. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol 17 :pp 702–707, octobre 2008.
- [77] W.C. Luu, P.W. Liu, and J.K. Wu. Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel. *Corrosion Science*, Vol 44 :pp 1783–1791, août 2002.
- [78] J.L. Gu, K.D. Chang, H.S. Fang, and B.Z. Bai. Delayed fracture properties of 1500 mpa bainite/martensite dual-phase high strength steel and its hydrogen traps. *ISIJ International*, mai 2002.
- [79] M. Elboujdaini, V.S. Sastri, and J.R. Perumareddi. Studies on inhibition of hydrogen-induced-cracking of linepipe steels. *Corrosion Science*, Vol 62 :pp 29–34, janvier 2006.
- [80] S.Di Liberto and G. Gabetta. Stress and corrosion cracking by anodic dissolution and hydrogen permeation in pipelines steels. *Material Science*, Vol 33 :pp 411–420, mars 1997.
- [81] P.C. Siquara, C.B. Eckstein, L.H. de Almeida, and D.S. Dos Santos. Effects of hydrogen on the mechanical properties of a 21/4cr - 1mo steel. *Journal of Material Science*, Vol 42 :pp 2261–2266, mars 2007.
- [82] M. Gojic, L. Kosec, and P. Matkovic. Embrittlement damage of low alloy mn-v steel. *Engineering Failure Analysis*, Vol 10 :pp 93–102, février 2003.
- [83] M. Caret, A.M. Brass, C. Haut, and F. Guttierrez-Solana. Hydrogen trapping on non metallic inclusions in cr-mo low alloys steels. *Corrosion Science*, Vol 40 :pp 1073–1086, juillet 1998.
- [84] G. M. Pressouyre. Classification of hydrogen traps in steel. *Metallurgical Transaction*, Vol 10A :pp 1571–1573, octobre 1979.
- [85] X.C. Ren, W. Chu, J. Li, Y.Su, and L. Qiao. The effects of inclusions and second phase particles on hydrogen-induced blistering in iron. *Materials Chemistry and Physics*, Vol 107 :pp 231–235, février 2008.
- [86] Garet and Brass. Hydrogen trapping on non metallic inclusions in cr-mo low alloy steel. *Corrosion Science*, Vol 40 :pp 1073–1086, juillet 1998.
- [87] S. Modiano, J.A.V. Carreno, C.S. Fugivara, R.M. Torresi, V. Vivier, A.V. Benedetti, and O.R. Mattos. Changes on iron electrode surface during hydrogen permeation in borate buffer solution. *Electrochimica Acta*, Vol 53 :pp 3670–3679, avril 2008.
- [88] S.M. Charca, O.N.C. Uwakweh, and V.S. Agarwala. Hydrogen transport conditions and effects in cathodically polarized af1410 steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 38 A :pp 2389–2397, octobre 2007.

- [89] C. Gesnouin, A. Hazarabedian, P. Bruzzoni, J. Ovejero-García, P. Bilmes, and C. Llorente. Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13crnimo steels. *Corrosion Science*, Vol 46 :pp 1633–1647, juillet 2004.
- [90] A.W. Thompson and I.M. Bernstein. The role of metallurgical variables in hydrogen-assisted environmental fracture. *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol 7 :pp 53–175, 1980.
- [91] J. Sojka. *Fragilisation par l'hydrogène d'aciers faiblement alliés, utilisés dans l'industrie nucléaire - Rôle de la microstructure et de l'état inclusionnaire*. Thèse de doctorat, École Centrale Paris, juillet 1997.
- [92] L. Coudreuse and J. Charles. The use of a permeation technique to predict critical concentration of  $\text{h}_2$  for cracking. *Corrosion Science*, Vol 27 :pp 1169–1181, 1987.
- [93] T. Zakroczyński. Electrochemical determination of hydrogen in metals. *Journal of Electroanalytical*, Vol 48 :pp 82–88, août 1999.
- [94] A. Turnbull, R.B. Hutchings, and D.H. Ferriss. Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals. *Materials Science and Engineering A*, Vol A238 :pp 317–328, novembre 1997.
- [95] G.M. Pressouyre and F.M. Faure. Hydrogen embrittlement : prevention and control. pages pp 353–371, 1988.
- [96] J.P. Hirth. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metallurgical and Materials Transaction*, Vol 11 A :pp 861–890, juin 1980.
- [97] W.Y Choo and J.Y. Lee. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. *Metallurgical Transactions A*, Vol 13 A :pp 135–140, 1982.
- [98] K. Takai, Y. Chiba, K. Noguchi, and A. Nozue. Visualization of the hydrogen desorption process from ferrite, pearlite and graphite by secondary ion mass spectrometry. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 33 A :pp 2659–2665, août 2002.
- [99] H.J. Maier, W. Popp, and H. Kaesche. A method to evaluate the critical hydrogen concentration for hydrogen induced crack propagation. *Acta Metallurgica*, Vol 35 :pp 875–880, avril 1987.
- [100] G.M. Pressouyre. Kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking. *Acta Metallurgica*, Vol 27 :pp 89–100, janvier 1979.
- [101] R.R. Vandervoort, A.W. Ruotola, and E.L. Raymond. Embrittlement of trip steel in high-pressure hydrogen gas. *Metallurgical Transaction*, Vol 4 :pp 1175–1178, avril 1973.
- [102] Y. Liang, D.C. Ahn, P. Sofronis, R.H. Dodds Jr, and D. Bammann. Effect of hydrogen trapping on void growth and coalescence in metals and alloys. *Mechanics of Materials*, Vol 40 :pp 115–132, mars 2008.
- [103] Q.J. Zhou, L.J. Qiao, H.B. Qi, J.X. Li, J.Y. He, and W.Y. Chu. Hydrogen blistering and hydrogen-induced cracking in amorphous nickel phosphorus coating. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 353 :pp 4011–4014, novembre 2007.
- [104] M.A.V. Devanathan and Z. Stachursky. The absorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Scripta Metallurgica*, Vol A270 :pp 90–102, 1962.
- [105] M. Jérôme. *Interactions Hydrogène-métal et perméation électrochimique*. Mémoire d'hdr, Université de Technologie de Compiègne, janvier 2003.
- [106] A.M. Brass and J.Chêne. Influence of tensile straining on the permeation of hydrogen in low alloy cr-mo steels. *Corrosion Science*, Vol 48 :pp 481–497, février 2006.
- [107] T. Casanova and J. Crousier. The influence of an oxide layer on permeation through steel. *Corrosion Science*, Vol 38 :pp 1535–1544, septembre 1996.

- [108] M. Panagiotis. *Étude critique de la méthode de perméation électrochimique de l'hydrogène dans les métaux*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, novembre 1989.
- [109] H. Addach, P. Berçot, M. Rezrazi, and M. Wery. Hydrogen permeation in iron at different temperature. *Materials Letters*, Vol 59 :pp 1347–1351, mai 2005.
- [110] P. Manolatos and M. Jérôme. Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron. *Electrochimica Acta*, Vol 41 :pp 359–365, août 1996.
- [111] L. Nanis and T.K. G. Namboodhiri. Mathematics of the electrochemical extraction of hydrogen from iron. *Journal of the Electrochemistry Society*, Vol 119 :pp 691–694, 1972.
- [112] C. Montella. Discussion on permeation transients in terms of insertion reaction mechanisms and kinetics. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol 465 :pp 37–50, avril 1999.
- [113] T. Zacroczymski. Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals. *Electrochimica Acta*, Vol 51 :pp 2261–2266, février 2006.
- [114] Turnbull. Effect of h<sub>2</sub>s concentration and ph on hydrogen permeation in aisi 410 stainless steel in 5 % nacl. *Corrosion Science*, Vol 29 :pp 89–104, 1989.
- [115] K. Fushimi, K.A. Lill, and H. Habazaki. Heterogeneous hydrogen evolution on corroding fe-3 at.% si surface observed by scanning electrochemical microscopy. *Electrochimica Acta*, Vol 52 :pp 4246–4253, mars 2007.
- [116] E. Wu. Mathematical treatment of the electrochemical method of hydrogen permeation and its application in hydrogen traps and embrittlement. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 134 :pp 2127–2133, juin 1987.
- [117] R.A. Oriani. The diffusion and trapping of hydrogen in steels. *Acta Metallurgica*, Vol 18 :pp 147–157, janvier 1970.
- [118] P. Manolatos and M. Jérôme. A thin palladium coating on iron for hydrogen permeation studies. *Electrochimica Acta*, Vol 41 :pp 359–365, février 1996.
- [119] Hojo, Tomohiko, Sugimoto, Koh-Ichi, Mukai, Yoh-Ichi, Akamizu, Hiroshi, Ikeda, and Shushi. Hydrogen embrittlement properties of ultra high-strength low alloy trip-aided steels with bainitic ferrite matrix. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, Vol 92 :pp 83–89, février 2006.
- [120] J. Barralis G. Maeder. *Précis de métallurgie*. Édition Nathan, Paris, 2005.
- [121] L. Rytirova. *Étude de la dégradation par l'hydrogène des aciers microalliés et duplex. Influence de la microstructure*. Thèse de doctorat, École Centrale Paris, décembre 2006.
- [122] A. McNabb and P.K. Foster. A new analysis of diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. *Transactions of the Metallurgical Society AIME*, Vol 227 :pp 618–627, 1963.
- [123] T. Zakroczymski and J. Flis. Impedance characterization of the activation of iron surface for hydrogen entry from alkaline solution. *Electrochimica Acta*, Vol 41 :pp 1245–1250, 1996.
- [124] L. Duprez, K. Verbeken, and M. Verhege. Effect of hydrogen on the mechanical properties multiphase high strength steels. *2008 International Hydrogen Conference - Effects of hydrogen on materials*, 7-10 septembre 2008.
- [125] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. 2nd édition, Clarendon Press, Oxford ,1975.





# Table des figures

1	Classement des aciers Haute et Très Haute Limite d'élasticité en fonction de leurs propriétés mécaniques, d'après [1]. . . . .	11
2	Répartition des aciers à Très Haute Limite d'Elasticité (THLE) dans la caisse assemblée [1] . . . . .	12
1.1	Les différents types d'aciers multiphasés obtenus par durcissement microstructural : microstructure et propriétés mécaniques [20] . . . . .	14
1.2	(a) Microstructure d'un acier DP recuit à 750 °C pendant 15 minutes puis trempé à l'eau [22] et (b) image AFM des phases ferritique et martensitique sur acier DP C-Mn-Si . Mode contact champs de vue 20 $\mu\text{m}$ [21] . . . . .	15
1.3	Évolution des propriétés mécaniques en fonction de la quantité de martensite dans un acier DP [25] : (a) résistance mécanique et limite d'élasticité et (b) allongement homogène . . . . .	16
1.4	Schéma du procédé intercritique pour des tôles d'aciers TRIP laminées à froid : les principales caractéristiques des cinq premières étapes sont indiquées [11] . . . . .	19
1.5	Microstructure d'un acier TRIP observé (a) après attaque colorante au microscope optique ; (b) après attaque Nital 2% au MEB [31] . . . . .	20
1.6	Caractéristiques mécaniques des phases constituant la microstructure des aciers [1]	21
1.7	Les différentes étapes du procédé de galvanisation . . . . .	26
1.8	Structure schématique d'une couche de calamine recouvrant les aciers ordinaires .	26
1.9	Schémas généraux permettant la distinction entre différents types de pièges d'après [84] . . . . .	39
1.10	Généralisation du problème de FPH selon la position sur un défaut quelconque de la quantité en hydrogène piégé $C_H$ et de la concentration critique $C_K$ d'après [84]	41
1.11	Vue schématique de sites de piégeage de l'hydrogène dans la microstructure du métal	42
1.12	Illustration schématique de (a) l'initiation, (b) la croissance et (c) la fissuration d'une cloque [85] . . . . .	44
1.13	Séquence schématique des événements (de gauche à droite) survenant lors de la SCC [90] . . . . .	45
1.14	(a) site tétraédrique dans une structure CCC et (b) site octaédrique dans une structure CFC . . . . .	46
1.15	Schéma de principe de la perméation électrochimique . . . . .	47
2.1	Schéma de prélèvement des échantillons sur tôles . . . . .	54
2.2	Éprouvette de traction . . . . .	55
2.3	Schéma et photo du montage de chargement cathodique sur éprouvettes de traction	57
2.4	Principe de la méthode des poudres . . . . .	58
2.5	Schéma d'un diffractomètre à compteur . . . . .	59
2.6	Schéma du protocole de tracé des courbes de polarisation en solutions industrielles	60
2.7	Schéma des différentes étapes du processus de perméation . . . . .	61
2.8	Cellule de perméation du laboratoire . . . . .	61

2.9	Schéma de principe de l'appareil de dosage d'hydrogène . . . . .	62
2.10	Appareillage de dosage d'hydrogène . . . . .	63
3.1	Micrographie optique HE 450 M après attaque Nital : (a) vue longitudinale (section parallèle à la surface) et (b) vue transversale (section perpendiculaire à la surface)	67
3.2	Micrographie MEB HE 450 M après attaque Nital : (a) vue générale longitudinale et (b) zoom sur un îlot de perlite . . . . .	68
3.3	(a) Microstructure typique d'un acier contenant 75% de ferrite et 25% de martensite [20] et (b) microstructure du DP 750 . . . . .	68
3.4	Micrographie MEB DP 750 : (a) vue générale de la structure et (b) ferrite et martensite . . . . .	69
3.5	Micrographie MEB DP 750 : (a) structure biphasée ferrite et martensite et (b) zoom sur la martensite . . . . .	69
3.6	Micrographie optique CP 800 : (a) Structure générale et (b) inclusion . . . . .	70
3.7	Micrographie MEB CP 800 : (a) Structure générale et (b) zoom sur un grain de ferrite entouré de phases dures et de carbures . . . . .	70
3.8	Inclusion de nitrure de titane dans CP 800 : (a) micrographie et (b) analyse spectrale	71
3.9	Micrographie MEB CP 800 vues transversales . . . . .	71
3.10	Bandes de ségrégation sur une coupe transversales du CP 800 . . . . .	72
3.11	Micrographies de l'acier TRIP 800 après attaque Nital : (a) MO et (b) MEB . . . . .	72
3.12	Micrographie optique d'un acier TRIP [23] après attaque colorante adaptée de la technique Le Pera avec F = ferrite (vert), B = bainite (marron), MA = martensite et austénite résiduelle (blanc) . . . . .	73
3.13	Micrographies optique de l'acier TRIP 800 après attaque Le Pera : matrice ferritique verte . . . . .	73
3.14	Microstructure d'un acier TRIP 800 : (a) MO et (b) MEB F = ferrite, B = Bainite, Ar = Austénite résiduelle d'après [13] . . . . .	74
3.15	Identification des phases du TRIP 800 au MEB : F = ferrite, B = bainite, A = austénite résiduelle, M = martensite, C = carbures . . . . .	74
3.16	Vues transversales du TRIP 800 au MEB ; F = ferrite, B = bainite, M ou A = martensite ou austénite résiduelle et S de M = sulfure de manganèse . . . . .	75
3.17	Micrographie MEB et analyse d'une bande de ségrégation sur acier TRIP 800 vue transversale . . . . .	75
3.18	Microstructure de l'acier de type BAS 100 à différents états de revenu : (a) recuit d'adoucissement et (b) trempé à l'air et revenu d'après [15] . . . . .	76
3.19	Microstructure de la version hard de l'acier BAS 100 : (a) MO et (b) MEB . . . . .	76
3.20	Microstructure du BAS "hard" . . . . .	77
3.21	Microstructure de la nuance soft de l'acier BAS 100 : (a) MO et (b) MEB . . . . .	77
3.22	Micrographie MEB BAS soft : analyse et identification des carbures . . . . .	78
3.23	Courbe de traction typique avec caractéristiques mécaniques fournies par l'essai	80
3.24	Courbe de traction de l'acier HE 450 M ; $\frac{d\epsilon}{dt} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	81
3.25	Courbe de traction de l'acier DP 750 ; $\frac{d\epsilon}{dt} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	81
3.26	Courbe de traction de l'acier CP 800 ; $\frac{d\epsilon}{dt} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	82
3.27	Courbe de traction de l'acier TRIP 800 ; $\frac{d\epsilon}{dt} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	82
3.28	Courbe de traction de l'acier BAS 100 "hard" ; $\frac{d\epsilon}{dt} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	83
3.29	Résistance mécanique et allongement à la rupture d'aciers THLE comparés au BAS 100 (état +A = recuit et état QT = trempé et revenu à l'air) [15] . . . . .	84
3.30	Fractographies aciers (a) HE 450 M et (b) DP 750 . . . . .	84
3.31	Fractographies aciers (a) CP 800 et (b) TRIP 800 . . . . .	84
3.32	Fractographie acier BAS 100 . . . . .	85

3.33	Comparaison des courbes de polarisation des cinq aciers dans $H_2SO_4$ 0,1 N sous désaération assurée par un flux d'argon . . . . .	85
3.34	Courbes de polarisation du CP 800 : (a) dans une solution HCl $e_p=0,51$ mm et (b) dans une solution de HCl inhibé avec Surtec ( $25\text{ ml.l}^{-1}$ ) $e_p=0,52$ mm . . . . .	86
3.35	Courbes de polarisation du CP 800 : (a) dans une solution HCl inhibé avec Addis-trip ( $25\text{ ml.l}^{-1}$ ) $e_p=0,55$ mm et (b) dans une solution de HCl inhibé avec Block ( $1\text{ ml.l}^{-1}$ ) $e_p=0,52$ . . . . .	86
4.1	Exploitation d'un transitoire croissant de perméation . . . . .	90
4.2	Cycle de perméation pour l'acier HE 450 M : échantillon n° 1 $e_p = 1,72$ mm . . . . .	92
4.3	Zoom sur un transitoire décroissant puis un transitoire croissant de la figure 4.2 . . . . .	92
4.4	Cycle de perméation pour l'acier HE 450 M : échantillon n° 2 $e_p = 1,10$ mm . . . . .	93
4.5	Cycle de perméation pour l'acier DP 750 : échantillon n°1 $e_p = 0,58$ mm . . . . .	94
4.6	Cycle de perméation pour l'acier DP 750 : échantillon n°2 $e_p = 0,82$ mm . . . . .	94
4.7	Cycle de perméation pour l'acier CP 800 : échantillon n°3 épaisseur = 0,73 mm . . . . .	95
4.8	Cycle de perméation pour l'acier CP 800 : échantillon n°4 épaisseur = 0,95 mm . . . . .	96
4.9	Cycle de perméation pour l'acier TRIP 800 : échantillon n°1 épaisseur = 0,73 mm . . . . .	97
4.10	Cycle de perméation pour l'acier BAS 100 : échantillon n°1 épaisseur = 1,05 mm . . . . .	97
4.11	Cycle de perméation pour l'acier BAS 100 : échantillon n°2 épaisseur = 0,85 mm . . . . .	98
4.12	Exemple de courbe de désorption sur acier DP 750 après un cycle de perméation en présence d'arsenic . . . . .	103
4.13	Courbes de traction BAS 100 référence et chargé 2h sous un courant de $30\text{ mA.cm}^{-2}$ et de $60\text{ mA.cm}^{-2}$ . . . . .	105
4.14	Courbes de traction des différents aciers pour différents degrés d'hydrogénation . . . . .	107
4.15	Indice de fragilisation des aciers en fonction du courant de chargement . . . . .	108
4.16	Comparaison des courbes de traction du BAS 100 . . . . .	109
4.17	Évolution de l'allongement à la rupture A% en fonction du temps de désorption de l'hydrogène pour les quatre THLE . . . . .	109
4.18	Fractographies HE 450 M (a) non chargé (b) chargé $60\text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 2h . . . . .	110
4.19	Fractographies DP 750 (a) non chargé (b) chargé $60\text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 2h . . . . .	111
4.20	Fractographies CP 800 (a) non chargé (b) chargé $60\text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 2h . . . . .	111
4.21	Fractographies TRIP 800 (a) non chargé (b) chargé $60\text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 2h . . . . .	111
4.22	Fractographies BAS 100 (a) non chargé (b) chargé $60\text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 2h . . . . .	112
4.23	Fractographies TRIP (a) oeil de poisson (b) Zoom . . . . .	112
4.24	Analyse de l'inclusion au fond de l'oeil de poisson de la figure 4.23 . . . . .	113
4.25	Fractographies acier CP (a) vue générale (b) zoom les inclusions . . . . .	113
5.1	Cycle de perméation de l'acier DP 750 dans $H_2SO_4$ 0,1 N + $5\text{ mg.l}^{-1}$ $As_2O_3$ : $e_p=0,95$ mm . . . . .	116
5.2	Cycle de perméation de l'acier CP 800 dans $H_2SO_4$ 0,1 N + $5\text{ mg.l}^{-1}$ $As_2O_3$ : $e_p=1,02$ mm . . . . .	116
5.3	Cycle de perméation de l'acier BAS 100 dans $H_2SO_4$ 0,1 N + $5\text{ mg.l}^{-1}$ $As_2O_3$ : $e_p=1,65$ mm . . . . .	117
5.4	Évolution de la concentration subsurfacique $C_0$ théorique (a) et de la diffusivité D (b) au cours du transitoire croissant d'un acier CP 800 chargé à $-20\text{ mA.cm}^{-2}$ dans une solution de $H_2SO_4$ 0,1 N + $5\text{ mg.l}^{-1}$ de $As_2O_3$ . . . . .	118
5.5	Évolution du flux permanent $P_\infty$ théorique (a) et superposition de la courbe théorique avec la courbe expérimentale (b) pour le transitoire croissant d'un acier CP 800 chargé à $-20\text{ mA.cm}^{-2}$ dans une solution de $H_2SO_4$ 0,1 N + $5\text{ mg.l}^{-1}$ de $As_2O_3$ . . . . .	118

5.6	Modélisation des premiers transitoires de perméation croissants $i_c = -20 \text{ mA.cm}^{-2}$ d'acier DP 750 chargé dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N + $5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$ (a) $e_p = 0,98 \text{ mm}$ et (b) $e_p = 1,02 \text{ mm}$ . . . . .	119
5.7	Modélisation d'un second transitoire croissant de perméation de l'acier DP 750 chargé dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N + $5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$ $e_p = 0,95 \text{ mm}$ $i_c = -20 \text{ mA.cm}^{-2}$ après attaque anodique . . . . .	119
5.8	Modélisation du transitoire croissant de perméation à $i_c = -20 \text{ mA}$ d'acier CP 800 chargé dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N + $5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$ (a) $e_p = 0,98 \text{ mm}$ (b) $e_p = 0,78 \text{ mm}$ . . . . .	120
5.9	Modélisation du transitoire croissant de perméation à $i_c = -20 \text{ mA}$ d'acier CP 800 chargé dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ après attaque anodique $i_a = +35 \text{ mA}$ $e_p = 0,93 \text{ mm}$ . . . . .	120
5.10	Modélisation du premier transitoire croissant de perméation à $i_c = -20 \text{ mA}$ d'acier TRIP 800 chargé dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N + $5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$ ; (a) $e_p = 1,16 \text{ mm}$ et (b) $e_p = 1,34 \text{ mm}$ . . . . .	121
5.11	Évolution de D (a) et $C_0$ (b) pour le transitoire croissant de l'acier TRIP 800 de la figure 5.10 (a) $e_p = 1,16 \text{ mm}$ . . . . .	121
5.12	Modélisation du transitoire croissant de perméation à $i_c = -20 \text{ mA}$ d'acier BAS 100 chargé dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N + $5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$ ; $e_p = 1,62 \text{ mm}$ . . . . .	121
5.13	Influence de la présence d'arsenic sur le flux d'hydrogène sur acier CP 800 à $i_c = -20 \text{ mA}$ : premier transitoire sans attaque anodique . . . . .	123
5.14	Influence de la présence d'arsenic sur le flux d'hydrogène sur acier DP 750 à $i_c = -20 \text{ mA}$ : premier transitoire sans attaque anodique . . . . .	124
5.15	Influence de la présence d'arsenic sur le flux d'hydrogène sur acier DP 750 à $i_c = -20 \text{ mA}$ après attaque anodique à $i_a = +35 \text{ mA}$ . . . . .	124
5.16	Relief de la surface d'entrée d'un acier DP 750 après perméation en milieu arsénié, vue au microtopographe . . . . .	125
5.17	Relief de la surface d'entrée d'un acier CP 800 après perméation en milieu arsénié, vue au microtopographe . . . . .	125
5.18	MO : coupe transversale d'une pastille d'acier HE 450 M après perméation après attaque au Nital (a) cloque sur la face d'entrée et (b) fissuration près de la face d'entrée . . . . .	126
5.19	MO : coupe transversale d'une pastille d'acier HE 450 M après perméation après attaque au Nital : fissure au cœur de la pastille . . . . .	126
5.20	MEB : coupe transversale d'une pastille d'acier HE 450 M après perméation après attaque au Nital : fissure au cœur de la pastille . . . . .	127
5.21	MO : coupe transversale d'une pastille d'acier TRIP 800 après perméation après attaque au Nital : cloque émergeant sur la face d'entrée . . . . .	127
5.22	MO : coupe transversale d'une pastille d'acier TRIP 800 après perméation après attaque au Nital : (a) fissure près de la face d'entrée (b) fissure à cœur . . . . .	128
5.23	MEB : coupe transversale d'une pastille d'acier TRIP 800 après perméation au MEB après attaque au Nital : (a) fissure près de la face d'entrée (b) fissure à cœur . . . . .	128
5.24	MO : coupe transversale d'une pastille d'acier BAS 100 après attaque Nital : fissuration intergranulaire . . . . .	129
5.25	MEB : coupe transversale d'une pastille d'acier BAS 100 après perméation après attaque au Nital : (a) vue générale de la fissure (b) zoom sur la fissure . . . . .	129
5.26	Évolution de la teneur en hydrogène d'une éprouvette de traction TRIP 800 chargé 4h dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 N + $\text{As}_2\text{O}_3$ $5 \text{ mg.l}^{-1}$ à $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ . . . . .	131
5.27	Évolution de la teneur en hydrogène d'une éprouvette de traction BAS 100 chargé 4h dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 N + $\text{As}_2\text{O}_3$ $5 \text{ mg.l}^{-1}$ à $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ . . . . .	132
5.28	Courbes de traction de l'acier HE 450 M après chargement de 4 h sous $i_c = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$ dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $5 \text{ mg.l}^{-1}$ de $\text{As}_2\text{O}_3$ . . . . .	132

5.29	Courbes de traction de l'acier TRIP 800 après chargement de 4 h sous $i_c=30$ mA.cm <sup>-2</sup> dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 mg.l <sup>-1</sup> de As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	133
5.30	Courbes de traction de l'acier BAS 100 après chargement de 4 h sous $i_c=30$ mA.cm <sup>-2</sup> dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 mg.l <sup>-1</sup> de As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	133
5.31	Fractographies de l'acier HE 450 M après chargement en présence d'arsenic . . .	134
5.32	Mesures de rugosité sur une fractographie de HE 450 M non chargé . . . . .	134
5.33	Mesures de rugosité sur une fractographie de HE 450 M chargé . . . . .	135
5.34	Fractographies de l'acier TRIP 800 essai 1 de la figure 5.29 (a) et essai 2 de la figure 5.29 (b) après chargement en présence d'arsenic . . . . .	135
5.35	Fractographies de l'acier TRIP 800 essai 3 de la figure 5.29 après chargement . .	136
5.36	Fractographies de l'acier TRIP 800 essai 4 de la figure 5.29 après chargement . .	136
5.37	Fractographies de l'acier BAS 100 : (a) essai 2 de la figure 5.30 et (b) essai 4 de la figure 5.30 après chargement en présence d'arsenic . . . . .	137
6.1	Chronologie d'un essai de perméation en milieu de décapage HCl . . . . .	140
6.2	Cycle de perméation : exemple de l'acier DP 750 dans les différentes solutions de HCl . . . . .	140
6.3	Coefficients d'inhibition du flux de perméation . . . . .	143
6.4	Schéma d'un essai couplé perméation/polarisation . . . . .	144
6.5	Acier HE 450 M - Flux en fonction du potentiel d'entrée : (a) sans inhibiteurs (ep=1,32 mm) et (b) en présence de Addistrip 25 ml.l <sup>-1</sup> (ep=1,12 mm) . . . . .	144
6.6	Acier HE 450 M - Flux en fonction du potentiel d'entrée : en présence de surtec (a) 25 ml.l <sup>-1</sup> (ep=0,9 mm) et (b) 1 ml.l <sup>-1</sup> (ep=1,21 mm) . . . . .	145
6.7	Acier HE 450 M - Flux en fonction du potentiel d'entrée en présence de Block : (a) 1 ml.l <sup>-1</sup> (ep=1,12 mm) et (b) 25 ml.l <sup>-1</sup> (ep=1,32 mm) . . . . .	145
6.8	acier BAS 100 : flux en fonction du potentiel en entrée . . . . .	146
6.9	Coefficient d'inhibition du courant cathodique sur HE 450 M . . . . .	147
6.10	Coefficient d'inhibition du courant cathodique sur DP 750 . . . . .	147
6.11	Coefficient d'inhibition du courant cathodique sur CP 800 . . . . .	147
6.12	Coefficient d'inhibition du courant cathodique sur BAS 100 . . . . .	148
6.13	Teneur en hydrogène après les différentes étapes de la galvanisation . . . . .	149
6.14	Influence de l'état de surface sur les flux de perméation en milieu HCl : (a) DP 750 et (b) TRIP 800 . . . . .	150
A.1	Micrographies optique après attaque Le Pera : matrice ferritique marron . . . . .	157
B.1	Évolution de C <sub>0</sub> . . . . .	164
C.1	Relation entre QH <sub>2</sub> et P <sub>WRG1</sub> . . . . .	166
C.2	Relation entre QH <sub>2</sub> et P <sub>Baratron</sub> . . . . .	166
D.1	Courbes de polarisation du HE 450 M (a) dans une solution HCl ep=1,32 mm et (b) dans une solution de HCl inhibée avec Surtec (25 ml.l <sup>-1</sup> ) ep=1,21 mm . . . . .	167
D.2	Courbes de polarisation du HE 450 M (a) dans une solution de HCl inhibée avec Block (1 ml.l <sup>-1</sup> ) ep=1,05 mm (b) et dans une solution HCl inhibée avec Addistrip (25 ml.l <sup>-1</sup> ) ep=1,12 mm . . . . .	167
D.3	Courbes de polarisation du DP 750 (a) dans une solution HCl ep=0,45 mm et (b) dans une solution de HCl inhibée avec Surtec (25 ml.l <sup>-1</sup> ) ep=0,78 mm . . . . .	168
D.4	Courbes de polarisation du DP 750 (a) dans une solution de HCl inhibée avec Block (1 ml.l <sup>-1</sup> ) ep=0,71 mm et (b) dans une solution HCl inhibée avec Addistrip (25 ml.l <sup>-1</sup> ) ep=0,94 mm . . . . .	168

D.5	Courbes de polarisation du TRIP 800 (a) dans une solution HCl $e_p=0,53$ mm et (b) dans une solution de HCl inhibée avec Surtec ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ ) $e_p=0,98$ mm . . .	168
D.6	Courbes de polarisation du BAS 100 (a) dans une solution HCl $e_p=0,52$ mm et (b) dans une solution de HCl inhibée avec Surtec ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ ) $e_p=1,02$ mm . . .	169
D.7	Courbes de polarisation du BAS 100 (a) dans une solution HCl inhibée avec Block ( $1 \text{ ml.l}^{-1}$ ) $e_p=0,52$ mm et (b) dans une solution de HCl inhibée avec Addistrip ( $25 \text{ ml.l}^{-1}$ ) $e_p=1,12$ mm . . . . .	169
E.1	Flux en fonction du potentiel d'entrée (a) sans inhibiteur $e_p=0,45$ mm et (b) en présence de surtec $e_p=0,78$ mm . . . . .	171
E.2	Flux en fonction du potentiel d'entrée en présence de Block $e_p=0,71$ mm (a) et Addistrip $e_p=0,94$ mm (b) . . . . .	171
E.3	Flux en fonction du potentiel d'entrée (a) sans inhibiteur $e_p=0,51$ mm et (b) en présence de Surtec $e_p=0,52$ mm . . . . .	172
E.4	Flux en fonction du potentiel d'entrée (a) en présence de Block $e_p=0,55$ mm et (b) Addistrip $e_p=0,52$ mm . . . . .	172
E.5	Flux en fonction du potentiel d'entrée sans inhibiteur $e_p=0,3$ mm . . . . .	172
E.6	Flux en fonction du potentiel d'entrée (a) sans inhibiteur $e_p=0,52$ mm et (b) en présence de Surtec $e_p=1,02$ mm . . . . .	173
E.7	Flux en fonction du potentiel d'entrée en présence de (a) Block $e_p=0,52$ mm et (b) Addistrip $e_p=1,12$ mm . . . . .	173

# Liste des tableaux

1.1	Groupes fonctionnels usuels des inhibiteurs de corrosion organiques [56] . . . . .	28
1.2	Quelques exemples d'étuvage appliqué industriellement [46] . . . . .	29
1.3	Quelques grandeurs caractéristiques relatives à l'hydrogène [62] . . . . .	30
1.4	Exemples de piège et énergie d'activation associée . . . . .	40
2.1	Composition chimique des aciers (teneur massique en %) déterminée par ICP (Inductively Coupled Plasma), NM = Non Mesuré . . . . .	53
2.2	Épaisseurs des tôles d'acier . . . . .	54
3.1	Résultats des analyses élémentaires locales de la figure 3.10 ; NM= Non Mesuré . . . . .	72
3.2	Tableau des résultats des analyses élémentaires des spectres de la figure 3.17 . . . . .	75
3.3	Tableau des résultats des analyses élémentaires des spectres de la figure 3.22 . . . . .	78
3.4	Valeurs de teneur en austénite résiduelle ; ND=Non Détecté . . . . .	79
3.5	Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques des aciers $R_e$ =Limite d'Élasticité ; $R_m$ = Résistance mécanique ; dureté = dureté Vickers . . . . .	83
3.6	Potentiel d'abandon des cinq aciers $E_{corr}$ en mV/Ess dans différentes solutions industrielles . . . . .	86
4.1	Tableau récapitulatif des valeurs de $D_{apparent}$ ( $m^2.s^{-1}$ ). $10^{10}$ calculé à partir des courbes de perméation pour les cinq aciers . . . . .	99
4.2	Tableau des valeurs de $C_0$ . . . . .	100
4.3	Teneurs moyennes en hydrogène irréversible . . . . .	103
4.4	Teneurs en hydrogène immédiatement après chargement . . . . .	104
4.5	Caractéristiques mécaniques pour l'acier BAS 100 sous différentes conditions d'hydrogénation . . . . .	105
4.6	Évolution des propriétés mécaniques des différents aciers pour différents degrés d'hydrogénation . . . . .	106
5.1	Comparaison des diffusivités $H_2SO_4$ 0,1 N avec et sans arsenic . . . . .	122
5.2	Comparaison des concentrations subsurfaciques dans $H_2SO_4$ 0,1 N pour un $i_{charge}$ = 20 mA avec et sans arsenic . . . . .	122
5.3	Teneurs moyennes en hydrogène résiduel après perméation en milieu $H_2SO_4 + 5 mg.l^{-1} As_2O_3$ . . . . .	130
6.1	Comparaison des diffusivités $H_2SO_4/HCl$ - D en $m^2.s^{-1}.10^{10}$ . . . . .	141
6.2	Comparaison des concentrations subsurfaciques $H_2SO_4/HCl$ . . . . .	141
6.3	Teneur moyenne en hydrogène diffusible après hydrogénation HCl en ppm . . . . .	148
A.1	Composition des solutions [23] . . . . .	157