



HAL
open science

Interactions hydrogène - matériaux dans les aciers TRIP de 3ème génération

Anitha Pushparasah

► **To cite this version:**

Anitha Pushparasah. Interactions hydrogène - matériaux dans les aciers TRIP de 3ème génération. Autre. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSEM022 . tel-02949610

HAL Id: tel-02949610

<https://theses.hal.science/tel-02949610>

Submitted on 25 Sep 2020

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.



N°d'ordre NNT : 2018LYSEM022

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'École des Mines de Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Sciences et Génie des Matériaux

Soutenue publiquement le 23/10/2018, par :
Anitha PUSHPARASAH

**Interactions hydrogène – matériaux
dans les aciers TRIP de 3^{ème} génération**

Devant le jury composé de :

HENAFF Gilbert	Professeur	Institut P' – ENSMA, Poitiers	Président du jury
FEAUGAS Xavier	Professeur	LaSIE – Université de La Rochelle	Rapporteur
PRIMA Frédéric	Professeur	ENSCP – Paristech – IRCP	Rapporteur
BRIOTTET Laurent	HDR	CEA Grenoble	Examinateur
WOLSKI Krzysztof	Professeur	EMSE	Directeur de thèse
MARTIN Frantz	Ingénieur	CEA Saclay	Enc adrant
AUZOUX Quentin	Ingénieur	CEA Saclay	Enc adrant
COBO Sebastián	Ingénieur	ArcelorMittal	Enc adrant
DIEUDONNÉ Thomas	Ingénieur	ArcelorMittal	Invité

Spécialités doctorales
 SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Responsables :
 K. Wolski Directeur de recherche
 S. Drapier, professeur
 F. Gruy , Maître de recherche
 B. Guy , Directeur de recherche
 D. Graillot, Directeur de recherche

Spécialités doctorales
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 SCIENCES DES IMAGES ET DES FORMES
 GENIE INDUSTRIEL
 MICRO ELECTRONIQUE

Responsables
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur
 J.C. Pinoli, Professeur
 N. Absi, Maître de recherche
 Ph. Lalevée, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

Nom	Responsable	Grade	Spécialité	Responsable
ABSI	Nabil	MR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	CR	Image, Vision, Signal	CIS
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BADEL	Pierre	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
CAMEIRAO	Ana	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
CHRISTIEN	Frédéric	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	MR	Sciences des Images et des Formes	SPIN
DEGEORGE	Jean-Michel	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DELAFOSSÉ	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DJENIZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
DOUCE	Sandrine	PR2	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FAUCHEU	Jenny	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	MA(MDC)	Génie des Procédés	CIS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Sciences de la Terre	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Sciences des Images et des Formes	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GONZALEZ FELIU	Jesus	MA(MDC)	Sciences économiques	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helm ut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
NORTIER	Patrice	PR1	Génie des Procédés	SPIN
O'CONNOR	Rodney Philip	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
OWENS	Rosin	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PERES	Véronique	MR	Génie des Procédés	SPIN
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Sciences des Images et des Formes	SPIN
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
SANAUR	Sébastien	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail, Pr. Gilbert HENAFF de l'Institut P' à Poitiers, président du jury et également examinateur, Pr. Xavier FEAUGAS de l'Université de La Rochelle et Pr. Frédéric PRIMA de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, les rapporteurs de mon manuscrit de thèse, et enfin D.R. Laurent BRIOTTET du CEA de Grenoble, examinateur.

Je remercie Pr. Krzysztof WOLSKI de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne pour avoir encadré ce travail et pour avoir été un Directeur de thèse bienveillant tout au long de ces trois années. Je te remercie pour nos longues discussions scientifiques qui ont permis de mener à bien ce projet. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Dr. Frantz MARTIN et Dr. Quentin AUZOUX, tous deux Ingénieur-Chercheur au CEA de Saclay et mes encadrants durant ces trois années, sans qui ce travail de thèse n'aurait pas abouti. Je vous remercie pour vos conseils, nos longues discussions, votre temps, votre sympathie et votre bonne humeur.

Je tiens à remercier ArcelorMittal Research and Development qui a proposé et financé ce sujet de thèse. Un grand merci à Sebastian COBO, Thomas DIEUDONNE et Laura MOLISANCHEZ qui ont apporté leur expertise et encadré cette thèse côté industriel.

Comment puis-je ne pas remercier les membres du LECA? Je vous remercie tous autant que vous êtes! Merci d'avoir été là pour moi dans les moments faciles mais également plus difficiles. Merci pour votre bonne humeur et votre joie de vivre. J'ai passé de très bons moments en salle café, à la machine café et dans le bureau « potins » que je ne citerai pas. Je tiens à remercier plus particulièrement « la jeunesse du LECA » avec qui j'ai partagé de très bons moments, et qui sont devenus au cours de ces années de bons amis. Je n'oublie pas le LECNA qui m'a accueilli au cours de mon stage de fin d'étude. Un grand merci au CEA de Saclay, plus particulièrement au SCCME, pour ces trois ans et demi!

Enfin, un grand merci à ma famille et mes amis et plus particulièrement à mes parents qui ont été à mes côtés tout au long de ces trois années. Je les remercie pour leur patience et leur bienveillance dans des moments parfois difficiles... MERCI BEAUCOUP!

Résumé

Face aux normes environnementales de plus en plus exigeantes, l'allègement des véhicules est devenu un enjeu majeur pour l'industrie de l'automobile, qui cherche à réduire l'émission de gaz à effet de serre par la réduction de la consommation. C'est dans cette optique qu'ont été développés les aciers de 3^{ème} génération à effet TRIP (TRansformation-Induced Plasticity). Ces aciers multiphasés contiennent une fraction importante d'austénite résiduelle (15-30 % mass.), qui peut se transformer en martensite au cours de la déformation. Cette caractéristique confère à ces aciers un très bon compromis résistance-ductilité. Au cours de leur procédé d'élaboration, ces aciers subissent un traitement thermique sous atmosphère réductrice et un électrozingage, deux étapes au cours desquelles de l'hydrogène peut être incorporé aux matériaux. L'hydrogène ainsi absorbé peut modifier les propriétés mécaniques des aciers et conduire à leur rupture prématurée.

Ce travail de thèse vise à caractériser les phénomènes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène incorporé au cours du procédé d'élaboration de deux aciers TRIP de 3^{ème} génération et d'évaluer son impact sur les propriétés mécaniques de ces aciers. Il s'agit d'un acier austénito-ferritique riche en manganèse et en aluminium (Mn-Al) et d'un acier austénito-martensitique riche en manganèse et en silicium, trempé et revenu (« Quenched and Partitioned » - Q&P). L'incorporation de l'hydrogène au cours du traitement thermique et de l'électrozingage a été simulée par des chargements à hautes températures et à plus basse température (par voie cathodique), respectivement.

Des essais de thermodésorption (TDS) couplés à des essais de perméation électrochimique ont permis une meilleure compréhension des phénomènes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans ces aciers multiphasés. Il a été montré que la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dépendent du mode de chargement de celui-ci, justifié par une cinétique de désorption à température ambiante plus lente et un piégeage plus profond identifiés dans le cas du chargement à hautes températures. La formation d'un nouveau type de piège a également été identifiée lorsque l'acier subit une transformation de phase en présence d'hydrogène. Les potentiels sites de piégeage identifiés sont : les sites interstitiels de l'austénite, les dislocations/interfaces et les défauts nouvellement créés au cours de la transformation de phase.

Enfin, des essais de traction uniaxiale réalisés sur des éprouvettes plates pré-chargées en hydrogène ont montré une sensibilité de ces aciers vis-à-vis de l'hydrogène incorporé par voie cathodique.

Mots clés : hydrogène, deutérium, diffusion, piégeage, défauts, microstructure, TRIP, transformation de phase, fragilisation par l'hydrogène, FPH, thermodésorption, perméation électrochimique, traction uniaxiale

Abstract

Lighter vehicles with lower fuel consumption and CO₂ emissions became a major stake for the automotive industry. In this context, 3rd generation TRIP steels have been developed. These multiphase steels contain an important fraction of residual austenite (15-30 wt.%) which can transform into martensite under deformation. This characteristic give the steels a better compromise strength-ductility. During their elaboration, these steels are subjected to a heat treatment under reducing atmosphere and an electro-galvanisation, two steps during which hydrogen can enter the material. The absorbed hydrogen can modify the mechanical properties of the steels and lead to their premature failure.

This work aims to characterize the diffusion and trapping of hydrogen incorporated during the elaboration process of two 3rd generation TRIP steels: an austenitic- ferritic Mn-Al steel and an austenitic- martensitic quenched and partitioned (Q&P) steel. The incorporation of hydrogen during the heat treatment and the electro-galvanisation has been simulated by high temperature and low temperature (cathodic) charging, respectively.

Thermal desorption mass spectroscopy (TDMS) analyses combined with electrochemical permeation tests have permitted a better comprehension of diffusion/trapping phenomena in these multiphase steels. It has been showed that diffusion and trapping of hydrogen depends on its introducing mode: high temperature charging induces a slower desorption kinetic at room temperature and a deeper trapping of hydrogen in the microstructure. Transformation-induced defects have been identified when a phase transformation occurs with hydrogen in the steel. The potential trapping sites identified are: the interstitial sites of austenite, the dislocations/interfaces and transformation- induced defects.

Finally, tensile tests realized on pre-charged samples have showed a sensitivity of these steels to cathodic hydrogen charging.

Keywords: hydrogen, deuterium, diffusion, trapping, defects, microstructure, TRIP, phase transformation, hydrogen embrittlement, TDMS, permeation, tensile test

Table des matières

1. Introduction	1
2. Etat de l'Art	6
2.1. Les aciers AHSS (Advanced High-Strength Steel).....	7
2.1.1. L'effet TRIP	7
2.1.1.1. Description de la transformation martensitique	8
2.1.1.2. Transformation martensitique induite par la déformation	9
2.1.2. Procédé d'élaboration des aciers TRIP de 3 ^{ème} génération.....	10
2.1.3. Traitement thermique appliqué	11
2.1.4. Effets des paramètres du traitement thermique sur la microstructure	14
2.1.4.1. Effet de la température d'austénitisation (« soaking temperature ») : ST ..	14
2.1.4.2. Effet de la température de trempe (« quenching temperature ») : QT.....	14
2.1.4.3. Effet de la durée de partitioning : Pt.....	15
2.1.4.4. Effet de la température de partitioning : PT	15
2.2. L'hydrogène dans les aciers : généralités.....	16
2.2.1. Absorption de l'hydrogène dans le matériau	16
2.2.1.1. Absorption de l'hydrogène issu d'un milieu gazeux	16
2.2.1.2. Absorption de l'hydrogène issu d'un milieu aqueux	17
2.2.2. Solubilité.....	19
2.2.3. Transport de l'hydrogène dans le matériau	20
2.2.3.1. Diffusion de l'hydrogène dans les matériaux métalliques.....	20
2.2.3.2. Piégeage.....	22
2.2.3.3. Modèles de diffusion – piégeage	24
2.3. Méthodes d'étude des interactions hydrogène – matériau dans les aciers.....	26
2.3.1. Analyse par Spectrométrie de Désorption Thermique (TDS ou TDA).....	26
2.3.2. Perméation électrochimique	28
2.4. Interactions hydrogène – matériau dans les aciers de 3 ^{ème} génération.....	30
2.4.1. Impact de la présence de pièges sur la diffusivité de l'hydrogène.....	30
2.4.2. Distribution de l'hydrogène dans la microstructure : les sites de piégeage	31
2.5. Fragilisation par l'hydrogène (FPH).....	34
2.5.1. Mécanismes de fragilisation par l'hydrogène (FPH)	35
2.5.1.1. Décohésion exacerbée par la présence d'hydrogène	35
(Hydrogen-enhanced decohesion – HEDE)	35

2.5.1.2.	Exacerbation de la plasticité locale induite par la présence d'hydrogène (Hydrogen-enhanced localized plasticity – HELP).....	35
2.5.1.3.	Fragilisation induite par l'émission de dislocations (Adsorption-induced dislocation emission – AIDE).....	36
2.5.1.4.	Fragilisation par création de lacunes (Hydrogen-enhanced strain-induced vacancies – HESIV).....	37
2.5.1.5.	Fragilisation associée à la transformation martensitique.....	38
2.5.2.	Impact de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers à effet TRIP ..	38
2.5.3.	Impact de l'hydrogène sur le faciès de rupture	40
2.6.	Conclusion.....	45
3.	Matériaux et méthodes.....	47
3.1.	Matériaux.....	48
3.1.1.	Acier manganèse-aluminium (Mn-Al).....	49
3.1.1.1.	Composition chimique et traitement thermique de l'acier Mn-Al.....	49
3.1.1.2.	Caractérisations microstructurales de l'acier Mn-Al.....	50
3.1.1.3.	Effet de la déformation sur la microstructure de l'acier Mn-Al.....	52
3.1.1.4.	Stabilité de la microstructure dans l'azote liquide.....	56
3.1.1.5.	Caractérisation de la couche d'oxyde formée au cours de l'élaboration.....	56
3.1.1.6.	Conclusions – caractérisation de l'acier Mn-Al.....	57
3.1.2.	Acier trempé et revenu – « Quenched and Partitioned » (Q&P)	57
3.1.2.1.	Composition chimique et traitement thermique	57
3.1.2.2.	Caractérisations microstructurales de l'acier Q&P.....	58
3.1.2.3.	Effet de la déformation sur la microstructure de l'acier Q&P.....	60
3.1.2.4.	Stabilité de la microstructure dans l'azote liquide.....	64
3.1.2.5.	Caractérisation de la couche d'oxyde formée au cours de l'élaboration.....	64
3.1.2.6.	Conclusions – caractérisation de l'acier Q&P.....	64
3.2.	Usinage et méthodes de préparation des échantillons pour essais.....	65
3.2.1.	Echantillons pour les chargements cathodiques.....	65
3.2.2.	Echantillons pour les essais de thermodésorption (TDS).....	65
3.2.3.	Echantillons pour les essais de perméation électrochimiques.....	66
3.2.4.	Eprouvettes de traction uniaxiale	66
3.3.	Méthodes.....	67
3.3.1.	Techniques de caractérisation microstructurales.....	67
3.3.1.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	67

3.3.1.2.	Diffusion des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	67
3.3.1.3.	Diffraction des rayons X (DRX).....	68
3.3.1.4.	Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL).....	68
3.3.2.	Chargements en hydrogène.....	68
3.3.2.1.	Chargements à hautes températures (HT).....	69
3.3.2.2.	Chargements à basse température (BT).....	69
3.3.3.	Techniques expérimentales.....	71
3.3.3.1.	Spectroscopie de désorption thermique (TDS).....	71
3.3.3.2.	Perméation électrochimique.....	75
3.3.3.3.	Traction.....	78
3.3.4.	Simulation numérique.....	78
4.	Résultats.....	80
4.1.	Acier Mn-Al.....	81
4.1.1.	Hydrogène incorporé à hautes températures (HT).....	81
4.1.1.1.	Essais de thermodésorption (TDS).....	81
4.1.1.2.	Essais mécaniques.....	90
4.1.2.	Chargement à basse température (BT).....	93
4.1.2.1.	Essais de thermodésorption.....	94
4.1.2.2.	Essais de perméation électrochimique.....	97
4.1.2.3.	Essais mécaniques.....	107
4.1.3.	Conclusion.....	109
4.2.	Acier Q&P.....	110
4.2.1.	Chargement à hautes températures (HT).....	110
4.2.1.1.	Essais de thermodésorption (TDS).....	110
4.2.1.2.	Essais mécaniques : effet de l'hydrogène incorporé à HT sur les propriétés mécaniques de l'acier Q&P.....	118
4.2.2.	Chargement à basse température (BT).....	119
4.2.2.1.	Essais de thermodésorption (TDS).....	119
4.2.2.2.	Essais de perméation électrochimique.....	123
4.2.2.3.	Essais mécaniques.....	127
4.2.3.	Conclusion.....	129
4.3.	Conclusions : acier Mn-Al versus acier Q&P.....	129
5.	Discussion.....	132
5.1.	Caractérisation du transport de l'hydrogène par perméation électrochimique.....	133

5.1.1.	Diffusion dans une microstructure monophasée versus diffusion dans une microstructure biphasée	133
5.1.2.	Détermination des quantités d'hydrogène dans la membrane	136
5.1.3.	Caractérisation du piégeage	137
5.1.3.1.	Détermination de W_B	139
5.1.3.2.	Détermination de $N_{pièges}$	139
5.1.3.3.	Bilan des données du piégeage	141
5.2.	Impact des conditions de chargement sur la distribution de l'hydrogène	141
5.2.1.	Hypothèses sur la distribution de l'hydrogène en volume	141
5.2.1.1.	Chargement à hautes températures	141
5.2.1.2.	Chargement à basse température (80 °C).....	142
5.2.1.3.	Innocuité des chargements en hydrogène sur la microstructure	142
5.2.2.	Rappel des principales caractéristiques des thermogrammes TDS	143
5.2.3.	Désorption de l'hydrogène en-dessous de 400 °C	144
5.2.4.	Désorption de l'hydrogène au-dessus de 400 °C	150
5.3.	Effet de la déformation sur la désorption de l'hydrogène	153
5.3.1.	Effets majoritaires	153
5.3.2.	Retour sur les pics de désorption haute température	155
5.4.	Ouverture sur la simulation numérique	159
5.5.	Conclusions	162
6.	Conclusions et perspectives.....	164
6.1.	Rappel du contexte et de la démarche suivie	165
6.2.	Conclusions	165
6.3.	Perspectives	167
Références	169

Liste des figures

Figure 1 : Diagramme représentant l'allongement à rupture en fonction de la résistance mécanique des différentes familles d'aciers.....	3
Figure 2 : Pièces pour l'automobile en aciers TRIP a) renforts de pied milieu en acier TRIP 780 électrozingué et b) traverse de pare chocs en acier TRIP 780 électrozingué (Source : ArcelorMittal).....	3
Figure 3 : Initiation d'une fissure intergranulaire liée à l'hydrogène (acier TRIP Q&P) – Source : ArcelorMittal.....	4
Figure 4 : Origine de la maille quadratique de la martensite selon Bain [2].....	8
Figure 5 : Schéma représentant la distorsion de Bain [6].....	9
Figure 6 : Schéma représentant le cisaillement à l'échelle microscopique dû à la transformation de phase austénite- martensite [6].....	9
Figure 7 : Image au microscope électronique à transmission (MET) de la germination de la martensite aux intersections des bandes E.....	10
Figure 8 : Procédé industriel d'élaboration des aciers TRIP de 3ème génération (Source : ArcelorMittal).....	10
Figure 9 : Diagramme de phases Fe-C.....	11
Figure 10 : Diagramme TTT d'un acier hypoeutectoïde – A : austénite, C : cémentite, F : ferrite – 25 %, 50 % et 75 % ($T < M_s$) sont les pourcentages de martensite formée [6].....	12
Figure 11 : Graphique représentant l'évolution de la microstructure et de la répartition du carbone en fonction du temps durant le traitement thermique Q&P [10].....	13
Figure 12: Microstructure observée au MEB après attaque au Nital 2% d'un acier Q&P (IF et EF : Ferrite ; TM : Tempered Martensite ; RA : Retained Austenite ; UM : Untempered Martensite) [14].....	14
Figure 13: Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la durée de partitioning d'un acier TRIP de composition chimique Fe-0,2C-1,5Si-1,9Mn (%mass.) à une température de partitioning de 400 °C – essai de traction réalisé à $0,001 \text{ s}^{-1}$ – UTS (Ultimate Tensile Strength) : résistance mécanique – YS (Yield Strength) : limite d'élasticité -TEl (Total Elongation) : allongement total – UEI (Uniform Elongation) : allongement réparti [9].....	15
Figure 14 : Absorption de l'hydrogène issu d'un milieu gazeux – schématisation de la dissociation de la molécule de dihydrogène, de l'adsorption en surface du métal de l'atome d'hydrogène et de son absorption et sa diffusion dans le métal.....	17

Figure 15 : Absorption de l'hydrogène issu d'un milieu aqueux – schématisation de l'adsorption en surface du métal de l'atome d'hydrogène et de son absorption et sa diffusion dans le métal	18
Figure 16 : Représentation schématique d'atomes d'hydrogène (rouge) dans différents sites : a) site interstitiel b) surface c) sub-surface d) interfaces (joint de grains, interphase) e) dislocation et f) lacune [34]	22
Figure 17 : Diagramme d'énergie schématique de la diffusion en sites interstitiels et du piégeage sur un défaut [19].....	23
Figure 18 : Exemple de spectre TDS (noir) obtenu lors d'une rampe de température et la décomposition en trois pics, correspondant aux différentes contributions (vert, bleu, rouge) calculées a posteriori [47]	27
Figure 19 : Décomposition des pics de TDS et détermination graphique des énergies d'activation du piégeage par la méthode de Choo et Lee [36].....	28
Figure 20 : Représentation schématique de la perméation électrochimique à travers une membrane métallique	29
Figure 21 : Mesure du courant de perméation sous déformation in-situ pour un acier TRIP et un acier ferritique [64]	31
Figure 22 : Thermogramme TDS obtenus sur un acier TRIP 700 de composition chimique Fe-0,17C-1,6Mn-0,4Si-0,5-2Al (% mass.), non déformé (0%) et déformé 5%, 10% et 15% [47].	33
Figure 23 : a) essais de DSC sur un acier TRIP 700 de composition chimique Fe-0,17C-1,6Mn-0,4Si-0,5-2Al (% mass.) et b) corrélation des températures des pics TDS avec les températures pour lesquelles a été détectée une transformation de phase [47].....	34
Figure 24 : Effet de l'hydrogène sur l'énergie de cohésion interatomique et schématisation du mécanisme HEDE [38]	35
Figure 25 : Schématisation du mécanisme HELP a) déformation sans hydrogène dans le matériau et b) déformation en présence d'hydrogène (avec une localisation des dislocations qui provoque la formation de cavités) [38]	36
Figure 26 : Observations MET : Influence de l'hydrogène sur les distances inter-dislocations : en noir 0 Torr en blanc 95 Torr – mise en évidence de la diminution de la distance inter-dislocations en présence d'hydrogène [82]	36
Figure 27 : Schématisation du mécanisme AIDE a) déformation sans hydrogène dans le matériau et b) déformation en présence d'hydrogène dans le matériau (les zones en vert représentent les zones de plasticité) [38]	37

Figure 28 : Schématisation du mécanisme HESIV a) déformation sans hydrogène dans le matériau et b) déformation en présence d'hydrogène dans le matériau (les zones en vert représentent les zones de plasticité) [38].....	37
Figure 29 : Courbes contrainte-déformation réalisées sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène – essais de traction à 10^{-5} s^{-1} – a) Low-Al acier TRIP ferrito-austénitique avec 26 % d'austénite et b) High-Al acier TRIP ferrito-austénitique avec 30 % d'austénite [41].....	38
Figure 30 : Courbes contrainte-déformation réalisées sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène – essais de traction à 10^{-5} s^{-1} [87].....	39
Figure 31 : Courbes contrainte-déformation d'un acier TRIP 780 non chargé et chargé en hydrogène pendant différentes durées [88].....	39
Figure 32: courbes contrainte-déformation et courbes représentant la désorption de l'hydrogène - enregistrées en simultané [70]	40
Figure 33 : Faciès de rupture d'un acier martensitique trempé revenu (QT) pour différentes quantités d'hydrogène absorbées (a) 0 ppm mass. de H (b) 0,27 ppm mass. de H (c) 0,99 ppm mass. de H [95].....	40
Figure 34 : Evolution de la contrainte à rupture en fonction de la quantité d'hydrogène diffusible dans le matériau pour des concentrations de contrainte Kt égales à 4,9 et 2,1 [40].....	41
Figure 35 : Rupture intergranulaire en présence d'hydrogène d'un acier austénitique riche en carbures [72].....	42
Figure 36 : Cliché MEB (SE) de la surface montrant un amorçage de fissure dans la martensite et propagation dans la ferrite d'un acier TRIP [39].....	43
Figure 37 : Faciès de rupture montrant une rupture par clivage d'un acier TRIP 800 [97]	43
Figure 38 : Procédé d'élaboration des aciers de 3 ^{ème} génération à l'échelle du laboratoire	49
Figure 39 : Traitement thermique appliqué sur l'acier Mn-Al.....	50
Figure 40 : Images EBSD de l'acier Mn-Al D ₂ en coupe transverse a) Cartographie des phases - en bleu la ferrite et en rouge l'austénite b) Cartographie de l'orientation cristallographique des grains de ferrite c) Indice de qualité.....	51
Figure 41 : Micrographie MEB après attaque au Nital 2 % d'une coupe transverse de l'acier Mn-Al D ₂	51
Figure 42 : Images MEB (SE) en coupe de l'acier Mn-Al après attaque au Nital 2% a) Mn-Al D ₂ - 0% (non laminé) b) Mn-Al D ₂ - 10% (laminé 10%) et c) Mn-Al D ₂ - 30% (laminé 30%).	Erreur ! Signet non défini.

Figure 43 : Evolution de la fraction d'austénite en fonction de la déformation équivalente de l'acier Mn-Al traité sous atmosphère D ₂ , H ₂ et N ₂	55
Figure 44 : Diffractogrammes de l'acier Mn-Al D ₂ à l'état initial (0%) et aux états déformés par laminage à froid jusqu'à 10% et 30% de déformation équivalente	55
Figure 45 : Profil SDL réalisé sur une tôle brute de Mn-Al D ₂	57
Figure 46 : Traitement thermique appliqué à l'acier Q&P (durée du revenu : 275 s)	58
Figure 47 : Images EBSD de l'acier Q&P D ₂ (600 s) en coupe transverse a) Cartographie des phases - en bleu la martensite et en rouge l'austénite b) Cartographie de l'orientation cristallographique des grains c) Indice de qualité	59
Figure 48 : Micrographie MEB d'une coupe transverse de l'acier Q&P N ₂ (275 s) après attaque au Nital 2%	59
Figure 49 : Images MEB de l'acier Q&P (275 s) en coupe après attaque au Nital 2% a) Q&P D ₂ - 0% (non laminé) b) Q&P D ₂ - 10% (laminé 10 %) et c) Q&P D ₂ - 30% (laminé 30 %).61	
Figure 50 : Evolution de la fraction d'austénite en fonction de la déformation équivalente de l'acier Q&P traité sous atmosphère D ₂ , H ₂ et N ₂	63
Figure 51 : Diffractogrammes de l'acier Q&P (275 s) à l'état initial (0%) et aux états déformés par laminage à froid jusqu'à 10% et 30% de déformation équivalente	63
Figure 52 : Profil SDL réalisé sur une tôle brute de Q&P D ₂ (600 s)	64
Figure 53 : Plan d'usinage des échantillons TDS pour un pré-charge ment cathodique	65
Figure 54 : Plan des éprouvettes de traction	67
Figure 55 : Schéma de charge ment cathodique.....	70
Figure 56 : Courbe intensité-potentiel de l'acier Mn-Al dans une solution NaOH 0,1M à 80°C	71
Figure 57 : Schéma du dispositif de TDS - d'après la Thèse de C. Hurley [7].....	73
Figure 58 : Mesures brutes du courant ionique mesuré (en A) pour chacune des quatre fuites calibrées (en mol D ₂ .s ⁻¹) - indiquées en noir sur le graphe	74
Figure 59 : Calibration de la TDS - mesure de l'intensité (en A) pour chacune des fuites calibrées (en mol D ₂ .s ⁻¹)	74
Figure 60 : Traitement de la ligne de base par un ajustement exponentiel sur les thermogrammes TDS.....	75

Figure 61 : Dispositif de perméation électrochimique (LECA – CEA Saclay).....	76
Figure 62 : Cellule de perméation électrochimique de type Devanathan et Stachursky – CE : contre-électrode (en Platine) ; ER : électrode de référence (Hg/HgO) ; ET : électrode de travail (membrane échantillon).....	76
Figure 63 : Dispersion des mesures des flux de désorption du deutérium dans l'acier Mn-Al D ₂ non vieilli.	82
Figure 64 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Mn-Al D ₂ sans couche d'oxyde d'élaboration pour différentes durées de vieillissement à température ambiante.....	83
Figure 65 : Evolution de la quantité de deutérium contenue dans l'acier Mn-Al D ₂ après les différentes durées de vieillissement à température ambiante (en ppm mass.).....	83
Figure 66 : Courbes Choo-Lee issues des essais de TDS réalisés sur des échantillons Mn-Al traités sous atmosphère deutérée puis vieillis 24 heures à température ambiante	84
Figure 67 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier MnAl D ₂ vieilli 3h non laminé, laminé 10 % et laminé 30 %	86
Figure 68 : Thermogrammes TDS de l'acier Mn-Al D ₂ traités sous atmosphère deutérée non laminé (en rouge), laminé 30 % (en noir) et laminés 30 % puis vieillis à température ambiante (en bleu et violet) – a) flux réels et b) flux normalisés par rapport au flux maximal.....	86
Figure 69 : Evolution au cours du vieillissement à température ambiante des quantités de deutérium présent dans l'acier Mn-Al D ₂ (traité sous atmosphère deutérée et sans oxyde) non laminé (0 %) et laminé 30 %. Quantités (a) absolues et (b) normalisés par rapport aux quantités initiales.....	87
Figure 70 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Mn-Al D ₂ avec son oxyde d'élaboration pour différentes durées de vieillissement à température ambiante.....	88
Figure 71 : Evolution au cours du vieillissement à température ambiante des quantités de deutérium présent dans l'acier Mn-Al D ₂ avec et sans son oxyde d'élaboration. Quantités (a) absolues et (b) normalisés par rapport aux quantités initiales.....	89
Figure 72 : Evolution au cours du vieillissement à température ambiante des quantités de deutérium présent dans l'acier Mn-Al D ₂ montrant (point vert) l'effet de l'oxyde d'élaboration sur la désorption du deutérium à température ambiante.....	89
Figure 73 : Courbes contrainte-déformation des éprouvettes Mn-Al H ₂ avant et après vieillissement à température ambiante – $E = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	91
Figure 74 : Mn-Al : faciès de rupture à cupules (plan NT) a-b-c) sans hydrogène et d-e-f) avec hydrogène HT sans vieillissement.....	91

Figure 75 : Courbes contrainte-déformation des éprouvettes Mn-Al H ₂ traitées sous atmosphère hydrogénée puis laminées jusqu'à 30 % de déformation équivalente – $E = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	92
Figure 76 : Mn-Al 30 % : faciès de rupture à cupules (plan NT) a-b-c) sans hydrogène et d-e-f) avec hydrogène HT sans vieillissement	93
Figure 77 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Mn-Al traité sous atmosphère N ₂ puis chargé en deutérium par voie cathodique (-10 mA/cm ² - 1 h à 80 °C) – obtenus après différentes durées de vieillissement à température ambiante.....	94
Figure 78 : a) Quantités de deutérium restant dans l'acier Mn-Al chargé à HT et à BT après les différentes durées de vieillissement et b) comparaison des cinétiques de désorption du deutérium incorporé à BT et de celui incorporé à HT (quantités normalisées à leur maximum par type de chargement).....	95
Figure 79 : Thermogrammes TDS obtenus des échantillons d'acier Mn-Al chargés cathodiquement en deutérium (référence en rouge) puis laminés 45% (en bleu) et enfin vieillis 48 h à température ambiante (en vert)	96
Figure 80 : Thermogrammes TDS obtenus sur les échantillons d'acier Mn-Al chargé à BT de référence (en rouge), et pré-déformés par laminage à 30% puis chargés cathodiquement en deutérium (en bleu), puis vieillis 48 h à température ambiante.....	97
Figure 81 : Mn-Al : Courbes de perméation en absorption réalisées à 25 °C pour des épaisseurs de L = 0,55 mm, L = 0,85 mm et L = 1,24 mm.....	98
Figure 82 : Mn-Al : Evolution du flux stationnaire pour les essais réalisés sur des échantillons de 0,55 mm, 0,85 mm et 1,24 mm à 25 °C.....	98
Figure 83 : Mn-Al : Evolution du potentiel en face d'entrée au cours du chargement.....	99
Figure 84 : Mn-Al : Courbes de perméation en absorption normalisées à 25 °C, 40 °C et 50 °C, courbes expérimentales (en rouge) et théoriques (en vert).....	100
Figure 85 : Mn-Al : Courbes de perméation en absorption normalisées à 25 °C pour L = 0,55 mm, L = 0,85 mm et L = 1,24 mm, courbes expérimentales (en rouge) et théoriques (en vert).....	100
Figure 86 : Mn-Al : Courbes de perméation en désorption normalisées à 25 °C, 40 °C et 50 °C, courbes expérimentales (en rouge) et théoriques (en vert).....	101
Figure 87 : Mn-Al : Courbes de perméation en absorption normalisées à 25 °C pour L = 0,55 mm, L = 0,85 mm et L = 1,24 mm, courbes expérimentales (en rouge) et théoriques (en vert).....	102
Figure 88 : Mn-Al : Evolution de ln D en fonction de (1/T) pour les différents coefficients de diffusion apparents calculés – hypothèse de surface : CC.	Erreur ! Signet non défini.

Figure 89 : Mn-Al – Courbes de perméation d'absorption expérimentale, théorique (D_{app}) et théorique (D_{Fe}) a) 25 °C b) 40 °C et c) 50 °C	105
Figure 90 : Mn-Al – Courbes de perméation de désorption expérimentale, ajustée et théorique (D_{Fe}) – a) 25 °C b) 40 °C et c) 50 °C	105
Figure 91 : Mn-Al – Courbes de perméation de désorption expérimentale, ajustée et théorique (D_{Fe}) réalisées à 25 °C – a) 0,55 mm, b) 0,85 mm et c) 1,24 mm.....	106
Figure 92 : Courbes contrainte-déformation des éprouvettes Mn-Al traitées sous atmosphère N_2 puis chargées en hydrogène par voie cathodique (NaOH 0,1M - 1h - 80°C) – $\epsilon = 10^{-4} s^{-1}$	108
Figure 93 : Mn-Al : Faciès de rupture à cupules (plan NT) a-b-c) sans hydrogène, d-e-f) avec H-BT_non vieilli et g-h-i) avec H-BT_non vieilli (rupture prématurée).....	109
Figure 94 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P D_2 : Flux de désorption du deutérium en fonction de la température après différentes durées de vieillissement à température ambiante après suppression de l'oxyde d'élaboration.....	111
Figure 95 : Evolution de la quantité de deutérium, en ppm mass., contenue dans l'acier Q&P D_2 après les différentes durées de vieillissement à température ambiante (sans couche d'oxyde).	112
Figure 96 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P D_2 en présence de son oxyde d'élaboration pour différentes durées de vieillissement à température ambiante.....	113
Figure 97 : Q&P D_2 : Effet de l'oxyde formé au cours du procédé d'élaboration sur la cinétique de désorption du deutérium à température ambiante – a) quantité de D (ppm mass.) en fonction du vieillissement et b) quantité de D normalisée par rapport aux quantités initiales	114
Figure 98 : Quantités de deutérium estimées dans l'acier Q&P D_2 : Effet de la présence d'une couche d'oxyde sur la désorption du deutérium depuis l'acier.....	114
Figure 99 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P D_2 ayant subi une durée de partitioning de 275 s (à gauche) et 600 s (à droite).....	115
Figure 100 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P D_2 : Effet de la déformation par laminage sur la distribution spectrale du deutérium.....	116
Figure 101 : Thermogrammes TDS d'échantillons Q&P traités sous atmosphère deutérée non laminé (en rouge), laminé 30% (en noir) et laminés 30% puis vieillis à température ambiante (en bleu).....	117
Figure 102 : Effet de la déformation sur la désorption du deutérium à température ambiante de l'acier Q&P a) cinétique de désorption du deutérium présent dans l'acier Q&P D_2 non laminé et laminé 30% et b) quantités de deutérium normalisées par rapport aux quantités initiales.	117

Figure 103 : Courbes contrainte-déformation à température ambiante des éprouvettes Q&P – chargées en hydrogène à hautes températures et non chargée.....	118
Figure 104 : Faciès de rupture des éprouvettes Q&P : a-b-c) sans hydrogène ; d-e-f) chargées à hautes températures ; g-h- i) chargées à hautes températures puis vieilles 1 semaine à température ambiante - observés au MEB dans le plan NT.....	119
Figure 105 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P traité sous atmosphère N ₂ et chargé en deutérium par voie cathodique (-10 mA/cm ² - 1h – 80°C) après différentes durées de vieillissement à température ambiante.....	120
Figure 106 : Q&P : comparaison des cinétiques de désorption du deutérium (incorporé à HT et à BT) à température ambiante - a) quantités de deutérium contenues dans le matériau après vieillissement et b) quantités normalisées par rapport aux quantités initiales de deutérium	121
Figure 107 : Effet du laminage sur des échantillons Q&P N ₂ chargés par voie cathodique – non laminé (en rouge), chargé puis laminé 30% (en bleu), chargé puis laminé 30% puis vieilli 24h à température ambiante (en vert).....	122
Figure 108 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P : Effet du chargement cathodique (1h – 80°C) sur l'acier Q&P laminé 30%.....	123
Figure 48 : Q&P : Evolution du potentiel de l'électrode de travail en face d'entrée (FE) au cours du chargement.....	124
Figure 110 : Q&P : Courbes de perméation d'absorption normalisées – essais réalisés à 25 °C pour des épaisseurs d'échantillon de 0,68 mm et 1,2 mm – courbes du fer pur et courbes expérimentales.....	125
Figure 111 : Q&P : Courbes de perméation de désorption normalisées – essais réalisés à 25 °C pour des épaisseurs d'échantillon de 0,68 mm et 1,2 mm – courbes du fer pur et courbes expérimentales.....	125
Figure 112 : Q&P – Courbes de perméation de désorption expérimentale, ajustée et théorique (D _{Fe}) réalisées à 25 °C – a) 0,68 mm et b) 1,2 mm.....	126
Figure 113 : Courbes contrainte-déformation des éprouvettes Q&P traitées sous atmosphère N ₂ puis chargées par voie cathodique (80°C, 1h) – $E = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	128
Figure 114 : Faciès de rupture des éprouvettes Q&P : a-b-c) sans hydrogène ; d-e-f) chargées en H par voie cathodiques (1h à 80°C) non vieilles ; g-h- i) chargées en H par voie cathodique puis vieilles 1 semaine à température ambiante - observés au MEB dans le plan NT.	128
Figure 115 : Evolution du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène en fonction de la fraction d'austénite pour un acier biphasée – comparaison avec les données expérimentales (Mn-Al – 1,24 mm et à 25 °C).....	134

Figure 116 : Courbes de perméation endésorption : diffusion pure dans la ferrite, diffusion dans une microstructure biphasée et diffusion dans une microstructure biphasée couplée à du piégeage réversible.....	135
Figure 117 : Mn-Al (essai : e = 0,85 mm et T = 25 °C) – Courbes de perméation en désorption de la ferrite pure, ajustée et expérimentale. La différence entre les courbes expérimentale et ajustée (hachures de droite) est représentée en noir	136
Figure 118 : Cinétiques de désorption normalisées du deutérium à température ambiante, issu des deux types de chargement HT et BT pour les aciers a) Mn-Al et b) Q&P (pics < 400 °C).	144
Figure 119 : Mn-Al D ₂ : Déconvolution en deux Gaussiennes (~180 °C et ~230 °C) de la contribution spectrale de l'échantillon non vieilli.	146
Figure 120 : Mn-Al D ₂ : Evolution en fonction du temps de la Gaussienne n°1 [180 – 250 °C].	146
Figure 121 : Mn-Al D ₂ : Evolution en fonction du temps de la Gaussienne n°2 [240 – 290 °C].	147
Figure 122 : Q&P D ₂ : Déconvolution en trois Gaussiennes (~110 °C, ~160°C et ~230 °C) de la contribution spectrale de l'échantillon non vieilli.....	147
Figure 123 : Q&P D ₂ : Evolution au cours du temps de la Gaussienne ~110 °C.....	148
Figure 124 : Q&P D ₂ : Evolution au cours du temps de la Gaussienne ~160 °C.....	148
Figure 125 : Q&P D ₂ : Evolution au cours du temps de la Gaussienne ~230 °C.....	149
Figure 126 : Schématisation des énergies de piégeage et de dépiégeage – avec ΔH_m : l'enthalpie de migration dans les sites interstitiels, E _p et E _{dép} les énergies de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène incorporé à BT et E _p ' et E _{dép} ' les énergies de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène incorporé à HT.....	150
Figure 127 : Schématisation de l'évolution des microstructures au cours des traitements thermiques sous atmosphères N ₂ et D ₂ et de la localisation de l'hydrogène (étoiles vertes) au cours du chargement à HT	152
Figure 128 : courbe TDS (m/z=3) obtenue en chargeant cathodiquement en deutérium un échantillon d'acier Q&P H ₂ (exposé H ₂ pendant le traitement thermique final). Le pic à 450 °C visible ici est inexistant pour le matériau Q&P N ₂ chargé cathodiquement (cf. Figure 105 du chapitre « Résultats »).....	152
Figure 129 : Effet du laminage sur le flux de désorption du deutérium pour les deux aciers Mn-Al HT et Q&P HT.....	155

Figure 130 : Cinétiques de désorption de l'hydrogène à température ambiante des aciers Mn-Al et Q&P chargés en deutérium à haute température non déformés (0 %) (contribution isolée à 250 °C) et déformés (30 %)	155
Figure 131 : Thermogrammes TDS de l'acier Q&P non laminé (0 %) et laminé (30 %) – non vieilli et vieilli 1 semaine et 3 semaines à température ambiante	156
Figure 132 : Zoom sur la gamme de température [300 – 600 °C] des thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Mn-Al D ₂ déformé 30 % puis vieilli à température ambiante.....	158
Figure 133 : Zoom sur la gamme de température [300 – 600 °C] des thermogrammes TDS obtenus sur les aciers a) Mn-Al chargé à 80 °C puis déformé à 45 % puis vieilli à température ambiante et b) Q&P chargé à 80 °C puis déformé à 30 % puis vieilli à température ambiante.	158
Figure 134 : Schématisation de la localisation de l'hydrogène dans une microstructure avec hydrogène (HT ou BT) – non laminé et une microstructure laminée en présence de d'hydrogène (HT ou BT)	159
Figure 135 : Mn-Al (1,24 mm – 25 °C) - Courbes de perméation expérimentale (en rouge) et simulée (en bleu) a) en absorption et b) en désorption.....	161
Figure 136 : Schématisation des différents niveaux d'énergie, avec ΔH_m l'enthalpie de migration en interstitiel, et E_p et $E_{dép}$ les énergies de piégeage et de dépiégeage.....	161
Figure 137 : Flux de désorption du deutérium simulés et expérimentaux des échantillons sans vieillissement et après vieillissement de 24 heures à température ambiante	162
Figure 138 : Schématisation des énergies de piégeage et de dépiégeage – avec ΔH_m : l'enthalpie de migration dans les sites interstitiels, E'_p et $E'_{dép}$ les énergies de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène incorporé à BT et E''_p et $E''_{dép}$ les énergies de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène incorporé à HT.....	166

Liste des tableaux

Tableau 1 : Coefficients de solubilité pour un acier ferritique et un acier austénitique (avec R en $J.mol^{-1}.K^{-1}$, T en K et f en atm) [39].....	20
Tableau 2 : Valeurs de diffusivité pour les aciers ferritique et austénitique	21
Tableau 3 : Différentes expressions pour la détermination du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène à partir de courbes de perméation en absorption.....	29
Tableau 4 : Coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène obtenus à partir de la méthode de perméation électrochimique.....	30
Tableau 5 : Energies de dépiégeage pour différents types de pièges	32
Tableau 6 : Récapitulatif des conditions expérimentales et des faciès de rupture résultants pour différents matériaux.....	44
Tableau 7 : Composition chimique (% mass.) de l'acier Mn-Al étudié.....	49
Tableau 8 : Taux d'austénite (% mass.) mesurés pour les tôles MnAl traitées sous atmosphère N_2 , D_2 et H_2	52
Tableau 9 : Tableau récapitulatif des différentes atmosphères des traitements thermiques et des états de déformation étudiés	52
Tableau 10 : Taux d'austénite (% mass.) en fonction de la déformation équivalente de l'acier Mn-Al traité sous atmosphère D_2 , H_2 ou N_2	54
Tableau 11 : Fractions d'austénite avant et après maintien dans l'azote liquide	56
Tableau 12 : Composition chimique (% mass.) de l'acier Q&P étudié.....	58
Tableau 13 : Taux d'austénite (% mass.) mesurés pour les tôles Q&P traitées sous atmosphère N_2 , D_2 et H_2	59
Tableau 14 : Tableau récapitulatif des différentes atmosphères des traitements thermiques et des états de déformation étudiés.....	60
Tableau 15 : Taux d'austénite (% mass.) en fonction du taux de déformation de l'acier Q&P (275 s) traité sous atmosphère D_2 , H_2 ou N_2	62
Tableau 16 : Fractions d'austénite (% mass.) avant et après maintien dans l'azote liquide	64
Tableau 17 : Conditions expérimentales en face d'entrée et en face de sortie des essais de perméation électrochimique	77

Tableau 18 : Quantités de deutérium dans l'acier Mn-Al D ₂ non vieilli	82
Tableau 19 : Quantités de deutérium détectées dans le matériau après chaque durée de vieillissement	84
Tableau 20 : Mn-Al : Energies d'activation estimées par la méthode de Kissinger	84
Tableau 21 : Quantités de deutérium détectées par TDS sur des matériaux sans oxyde et avec oxyde, pour différentes durées de vieillissement	89
Tableau 22 : Mesures de striction	91
Tableau 23 : Mesures de striction	93
Tableau 24 : Quantités de deutérium incorporées par voie cathodique (-10 mA/cm ² - 1 h à 80 °C) dans un matériau non laminé, laminé 30 % et laminé 30 % puis vieilli 48 h à température ambiante	96
Tableau 25 : Coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène déterminés par différentes méthodes à différentes températures d'essais – hypothèse de concentration constante (CC).	103
Tableau 26 : Mn-Al : Détermination de la constante pré-exponentielle apparente et de l'énergie de migration apparente (hypothèse de surface : CC).....	103
Tableau 27 : Mn-Al - Concentrations de surface apparentes et théoriques (α pur) de l'hydrogène à différentes températures d'essais.	106
Tableau 28 : Mn-Al : Concentrations de surface apparentes et théoriques (α pur) de l'hydrogène pour différentes épaisseurs (à 25 °C)	107
Tableau 29 : Mesures de striction.....	108
Tableau 30 : Mesures de striction.....	119
Tableau 31 : Détermination des coefficients de diffusion de l'hydrogène à 25 °C pour différentes épaisseurs d'échantillon – hypothèse de concentration constante (CC)	126
Tableau 32 : Q&P: Concentrations apparentes et théoriques (α) d'hydrogène en surface. ..	127
Tableau 33 : Mesures de striction.....	128
Tableau 34 : Récapitulatif des pics et de leurs cinétiques de désorption.....	130
Tableau 35 : Quantités de deutérium dans les aciers Mn-Al et Q&P suite aux chargements BT et HT	130

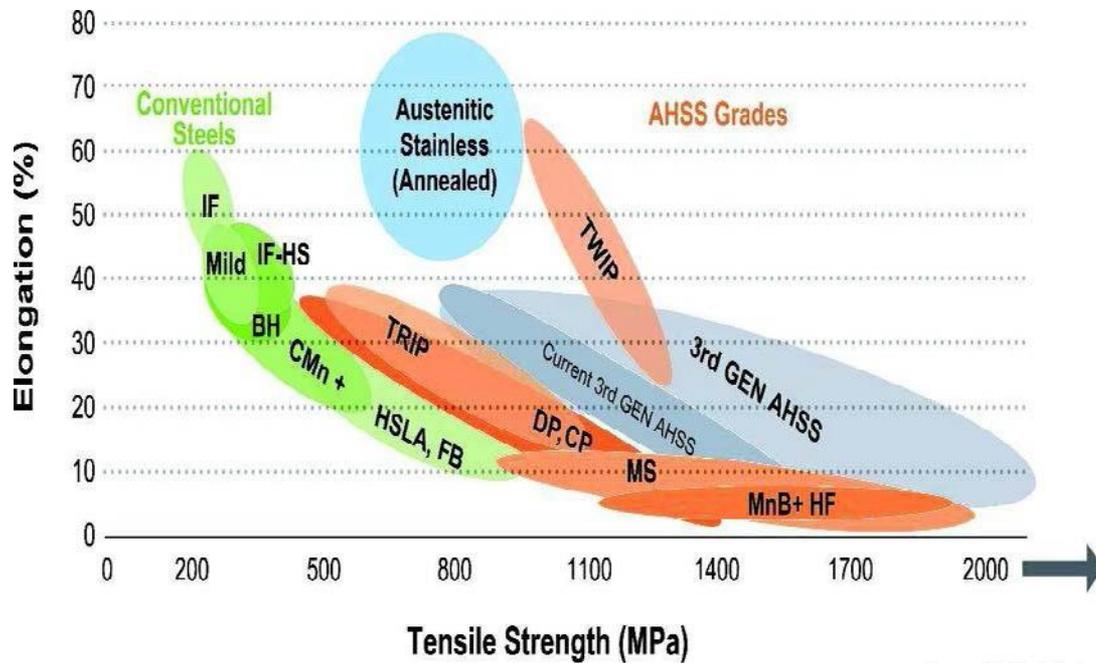
Tableau 36 : Coefficients de solubilité et de diffusion à température ambiante pour la ferrite et l'austénite.....	134
Tableau 37 : Mn-Al – Quantité d'hydrogène en interstitiel dans la ferrite, réversible totale, dans l'austénite et réversible autre que dans l'austénite calculées à partir des intégrales sous les courbes de perméation en désorption (essais à différentes températures)	137
Tableau 38 : Mn-Al – Quantité d'hydrogène en interstitiel dans la ferrite, réversible totale, dans l'austénite et réversible autre que dans l'austénite calculées à partir des intégrales sous les courbes de perméation en désorption (essais sur des échantillons de différentes épaisseurs).	137
Tableau 39 : Acier Mn-Al : quantité de deutérium avant et après laminage des matériaux chargés à BT et à HT	154
Tableau 40 : Acier Q&P : quantité de deutérium avant et après laminage des matériaux chargés à BT et à HT	154
Tableau 41 : Quantités de deutérium incorporé à BT (80 °C) avant et après laminage des deux matériaux étudiés Mn-Al et Q&P.....	154
Tableau 42 : Constante pré-exponentielle et énergie de migration de l'hydrogène dans les sites interstitiels.....	160
Tableau 43 : Constantes pré-exponentielles et énergies de piégeage et de dépiégeage, et densité de pièges pour deux types de pièges	160
Tableau 44 : Constante pré-exponentielle et énergie de migration de l'hydrogène dans les sites interstitiels.....	167
Tableau 45 : Constantes pré-exponentielles et énergies de piégeage et de dépiégeage, et densité de pièges pour deux types de pièges	167

1. Introduction

L'un des principaux objectifs de l'industrie automobile est de concevoir des véhicules qui garantissent la sécurité des passagers, tout en étant respectueux de l'environnement. Face aux normes environnementales de plus en plus exigeantes, l'allègement des véhicules est devenu un enjeu majeur pour l'industrie de l'automobile, qui cherche à réduire l'émission de gaz à effet de serre par la réduction de la consommation. L'allègement des structures peut être réalisé par le choix de matériaux alternatifs comme les polymères ou encore les composites dans les parties du véhicule non impliquées dans la protection physique des passagers. Dans les parties structurales en lien avec la sécurité des passagers, rien ne remplace aujourd'hui les matériaux métalliques (principalement les aciers et les alliages d'aluminium) du fait de leur bonne capacité à absorber, par déformation plastique, l'énergie libérée lors de chocs. L'acier est encore aujourd'hui le matériau le plus utilisé dans l'industrie de l'automobile (90 à 95 % du parc). Des propriétés mécaniques adaptées, un savoir-faire maîtrisé et un faible coût par rapport aux autres types d'alliages font plutôt pencher la balance vers l'utilisation des aciers. Cependant, le développement d'autres matériaux tels que les composites ou les polymères se faisant à grand pas, les sidérurgistes se doivent d'apporter des améliorations constantes à leurs produits. Dans ce cadre, la conception et le développement de pièces auto légères ayant de bonnes propriétés mécaniques et un coût convenable sont devenus un défi majeur. L'allègement de la structure passe par la réalisation de pièces souvent pré-déformées en forme de « U » ou de tubes (non pleines). Le passage d'une structure pleine à une structure creuse, garantissant les mêmes (voire de meilleures) propriétés mécaniques, a nécessité la conception et le développement des **aciers AHSS (Advanced High Strength Steel)**.

La première génération d'aciers AHSS (1G) pour emboutissage à froid était constituée des aciers HSLA (High Strength Low Alloyed) et HSS (High Strength Steel). Cette famille d'aciers a ensuite été complétée avec les aciers DP (Dual Phases), TRIP (TRansformation-Induced Plasticity), CP (Complex Phases) et martensitiques. La 2^{ème} génération d'aciers AHSS fait référence aux aciers TWIP (TWinning-Induced Plasticity). Enfin, une nouvelle gamme d'aciers à haute limite d'élasticité pour emboutissage à froid a récemment été lancée : les aciers de 3^{ème} génération. Comme les **aciers TRIP** [1], ces nuances de 3^{ème} génération sont des aciers multiphasés, mais contenant une fraction plus importante d'austénite résiduelle (15-30 % mass.). Ils subissent alors une transformation de phase austénite- martensite au cours de la déformation. Cette caractéristique confère à ces aciers un très bon compromis résistance-ductilité par rapport aux autres types d'aciers (Figure 1). Ils constituent alors d'excellents candidats pour les parties structurales des véhicules qui nécessitent une résistance mécanique élevée et une bonne formabilité, permettant d'obtenir par emboutissage des pièces de forme complexe (Figure 2). Actuellement, plusieurs pièces structurales des véhicules sont constituées d'aciers 1G (DP600, DP780) et ont permis l'allègement des véhicules tout en ayant un compromis résistance-ductilité convenable. Les **aciers 3G** en cours de développement allient d'excellentes propriétés de résistance et de formabilité, et pourraient permettre d'alléger les pièces automobiles de 10 à 20 % par rapport aux nuances DP existantes. Les sidérurgistes visent une limite d'élasticité supérieure à 1000 MPa et une résistance mécanique supérieure à 1300 MPa. Afin d'atteindre ces objectifs, il s'agit d'optimiser l'effet TRIP en contrôlant la stabilité de l'austénite à température ambiante. Le but est que la transformation de phase ne se déclenche ni trop rapidement ni trop tardivement lors de la déformation. On y parvient en

augmentant la quantité de carbone et/ou de manganèse (avec ajout de silicium et aluminium dans certains cas) avec des microstructures ultrafines (submicroniques) austénito-ferritiques, bainitiques et austénito-martensitiques. Une étude a démontré un effet TRIP optimal pour une taille de grain d'austénite entre 0,01 μm et 1 μm [2].



Source: WorldAutoSteel

Figure 1 : Diagramme représentant l'allongement à rupture en fonction de la résistance mécanique des différentes familles d'aciers.

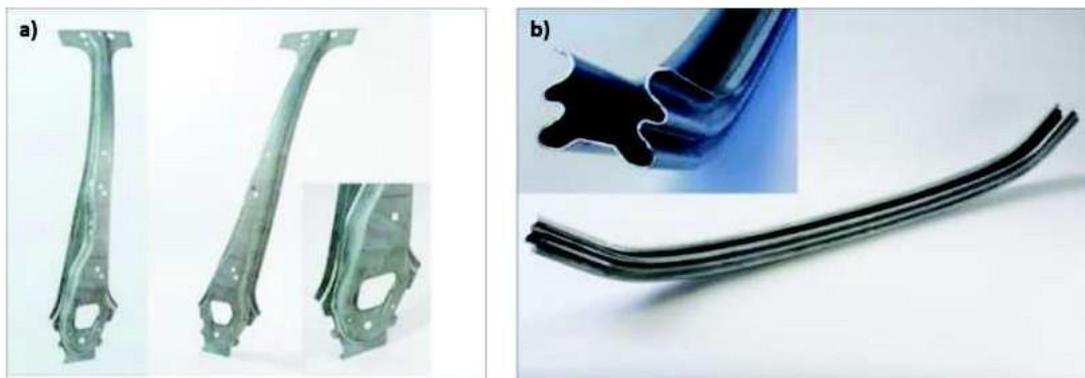


Figure 2 : Pièces pour l'automobile en aciers TRIP a) renforts de pied milieu en acier TRIP 780 électrozingué et b) traverse de pare chocs en acier TRIP 780 électrozingué (Source : ArcelorMittal).

Au cours de leur élaboration, ces aciers 3G subissent un traitement thermique final sous atmosphère réductrice qui permet d'obtenir la microstructure visée, puis, éventuellement, un électrozinguage. Au cours de ces deux étapes, de l'hydrogène peut être incorporé aux matériaux. De nombreux travaux ont mis en évidence le rôle de l'hydrogène dans la fragilisation de ces aciers à haute résistance mécanique [3]–[6]. En effet, l'hydrogène absorbé par le matériau peut diffuser en solution solide interstitielle et être piégé au niveau des défauts microstructuraux comme les dislocations, les interfaces, les lacunes, les cavités ou encore les joints de grains. Ce

piégeage peut conduire à une accumulation locale d'hydrogène et induire une rupture prématurée du matériau. Aussi, la mise en forme des tôles (par emboutissage, par exemple) entraîne une transformation de phase austénite-martensite et crée des contraintes résiduelles. La conjonction de la présence d'hydrogène, de martensite et de contraintes résiduelles induit pour ces matériaux un risque de rupture différée (Figure 3). Des études sont en cours afin d'évaluer ce risque. La présente thèse en fait partie.

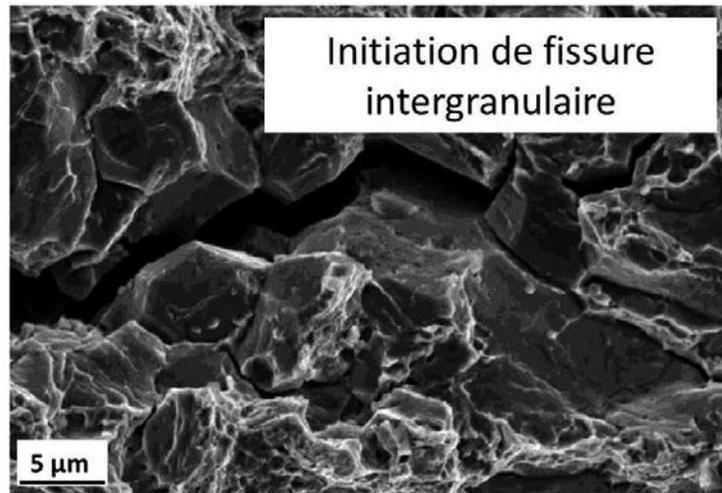


Figure 3 : Initiation d'une fissure intergranulaire liée à l'hydrogène (acier TRIP Q&P) – Source : ArcelorMittal.

Ce travail de thèse a pour objectif de caractériser la diffusion et le piégeage de l'hydrogène incorporé au cours du procédé d'élaboration industriel de deux aciers TRIP de 3^{ème} génération et d'évaluer l'impact de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de ces aciers. Il s'agit d'un acier austénite-ferritique riche en manganèse et en aluminium (Mn-Al) et d'un acier austénite-martensitique riche en manganèse et en silicium, trempé et revenu (« Quenched and Partitioned » - Q&P).

Pour répondre à ces objectifs, l'absorption de l'hydrogène dans les matériaux au cours du procédé d'élaboration industriel a été simulée à l'échelle du laboratoire :

- Le traitement thermique sous atmosphère réductrice a été simulé par des traitements thermiques sous atmosphère hydrogénée à hautes températures (≥ 740 °C)
- L'électrozinguage a été simulé par des chargements cathodiques en hydrogène à plus basse température (80 °C)

Suite à ces procédures de chargement, la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les aciers Mn-Al et Q&P ont été étudiés. Le piégeage de l'hydrogène incorporé à **hautes températures (HT)** et à **basse température (BT)** a tout d'abord été étudié par des essais de thermodésorption (TDS). Des vieillissements à température ambiante de différentes durées ont été réalisés avant ces essais de TDS dans le but d'évaluer la cinétique de désorption de l'hydrogène à température ambiante et de révéler les différentes contributions à la désorption de l'hydrogène depuis la microstructure. Des échantillons avec et sans leur oxyde d'élaboration ont été analysés afin de déterminer le rôle de l'oxyde dans la désorption de l'hydrogène incorporé à HT. Afin de révéler l'effet des modifications microstructurales induites par la déformation sur le piégeage de l'hydrogène, une partie des tôles chargées en hydrogène à HT et à BT a subi une pré-

déformation par laminage à froid avant les essais TDS. Des essais de perméation électrochimique ont été réalisés à 25, 40 et 50 °C sur les tôles traitées sous atmosphère neutre (N₂) afin de caractériser la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans ces microstructures complexes. Enfin, l'impact de l'hydrogène incorporé à HT et à BT sur les propriétés mécaniques à 20 °C de ces aciers a été étudié par des essais de traction à la vitesse de déformation de 10⁻⁴ s⁻¹.

L'originalité de cette thèse repose sur la réalisation de traitements thermiques sous atmosphère contrôlée dans un four dédié (à OCAS, Gand en Belgique) et des essais de thermodésorption réalisés sur des échantillons chargés en deutérium, traceur isotopique de l'hydrogène. Le chargement en deutérium plutôt qu'en hydrogène permet l'obtention de meilleurs résultats TDS en termes de précision, l'abondance de cet élément dans l'air étant nettement plus faible que celle de l'hydrogène (d'un facteur 1,2.10⁻⁴). Le deutérium dans les échantillons provient alors quasiment uniquement du chargement effectué. Ainsi, en utilisant le deutérium, on s'affranchit de l'effet parasite de tout type de pollution. Ce deutérium est soit incorporé à HT au cours du traitement thermique dans le four dédié, soit incorporé à BT par chargement cathodique. Tout au long de cette étude on fera l'hypothèse que le deutérium peut être assimilé à l'hydrogène en termes de diffusion et de piégeage [7] et donc que les conclusions issues de ces études avec le deutérium peuvent directement s'appliquer à l'étude des interactions hydrogène-matériau.

Ce sujet de thèse a été initié et financé par ArcelorMittal Research and Development (Maizières Product), en collaboration avec le Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (CEA de Saclay) et Mines Saint-Etienne (MSE).

Ce manuscrit est construit autour de cinq chapitres, en commençant par une étude bibliographique du sujet (Chapitre 2), suivi d'un chapitre décrivant les matériaux étudiés et les méthodes expérimentales utilisées au cours cette thèse (Chapitre 3). Les résultats obtenus pour les deux aciers étudiés sont regroupés dans le Chapitre 4, qui est suivi d'une discussion (Chapitre 5). Enfin, les conclusions et perspectives sont présentées dans le Chapitre 6.

2. Etat de l'Art

Le procédé d'élaboration des aciers de 3^{ème} génération inclut des étapes au cours desquelles de l'hydrogène peut être incorporé aux matériaux, comme le traitement thermique sous atmosphère hydrogénée (réductrice) ou encore l'électro-zingage. Suite à l'absorption d'hydrogène par l'acier, celui-ci peut diffuser via les sites interstitiels de l'acier et/ou être piégé au niveau de défauts microstructuraux, interfaces ou phases secondaires de celui-ci. Les propriétés mécaniques de l'acier peuvent être modifiées par la présence d'hydrogène, celle-ci pouvant conduire à une rupture prématurée ou différée du matériau.

Ce chapitre a pour objectif de présenter une revue des interactions hydrogène-matériaux, focalisée essentiellement sur les aciers de 3^{ème} génération à effet TRIP. Il est divisé en quatre sections : (i) les aciers avancés à haute tenue mécanique, et plus particulièrement les aciers à effet TRIP, (ii) les généralités sur l'absorption, le transport et le piégeage de l'hydrogène, (iii) une revue critique des méthodes expérimentales communément utilisées et des résultats obtenus sur des aciers TRIP, et enfin (iv) l'impact de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers. La conclusion du chapitre mettra en évidence les lacunes et principaux points nécessitant d'être approfondis pour permettre une meilleure compréhension de la distribution de l'hydrogène dans ces aciers TRIP et son impact sur leurs propriétés mécaniques.

2.1. Les aciers AHSS (Advanced High-Strength Steel)

Les aciers AHSS sont des aciers avancés à haute tenue mécanique. Cette famille d'aciers est constituée d'aciers biphasés, TRIP, TWIP et martensitiques. Notre étude sera focalisée sur les aciers à effet TRIP. Les aciers de 3^{ème} génération étant en cours d'élaboration par les sidérurgistes, on va se baser sur les aciers de 1^{ère} et 2^{ème} génération. Les aciers à effet TRIP étant des aciers multiphasés, ces derniers ne seront pas écartés de l'étude. Ces aciers sont constitués d'une microstructure multiphasée contenant une fraction importante d'austénite résiduelle métastable pouvant se transformer en martensite au cours de la déformation. Cette caractéristique leur permet d'avoir un bon compromis résistance-ductilité par rapport à d'autres familles d'aciers.

Cette section sera divisée en quatre sous-parties : (i) l'effet TRIP, (ii) le procédé d'élaboration des aciers TRIP, (iii) le traitement thermique appliqué et enfin (iv) l'effet des paramètres du traitement thermique sur la microstructure.

2.1.1. L'effet TRIP

L'effet TRIP est la plasticité induite par la transformation. Celui-ci a lieu dans des microstructures multiphasées contenant une fraction importante d'austénite résiduelle (15–30 % mass.) et fait intervenir une transformation de phase austénite-martensite au cours de la déformation. Dans un premier temps, une description rapide de la transformation martensitique sera présentée et dans un deuxième temps, la transformation de phase induite par la déformation sera évoquée.

2.1.1.1. Description de la transformation martensitique

La forme stable de l'acier à hautes températures ($> 900\text{ °C}$) est l'austénite. Au cours du refroidissement, la martensite est formée à partir d'une température de début de transformation, appelée M_s (martensite start). Cette température peut varier en fonction de la composition de l'acier et le taux de transformation martensitique dépend de la température finale, typiquement ambiante. Cette transformation martensitique peut être activée à une température T plus élevée que M_s , dans le cas d'une sollicitation mécanique.

La transformation martensitique est une transformation de phase à l'état solide [8]. Il s'agit d'une transformation displacive : les atomes migrent de manière ordonnée sur de petites distances. Le déplacement des atomes provoque une distorsion de la maille. Les atomes se réarrangent pour former une structure plus stable, mais la martensite garde la même composition chimique que l'austénite de base (phase mère). La martensite apparaît souvent sous forme de plaquettes, qui se forment à une vitesse voisine de celle du son dans le métal (1000 m.s^{-1}). La transformation est accompagnée d'une dilatation du réseau et d'un cisaillement à l'échelle macroscopique. Cette déformation est la conséquence du passage d'une structure cubique à faces centrées (CFC) à une structure quadratique centrée. Cette maille quadratique centrée se forme à partir d'éléments prélevés dans deux mailles cubiques à faces centrées accolées, comme schématisé sur la Figure 4.

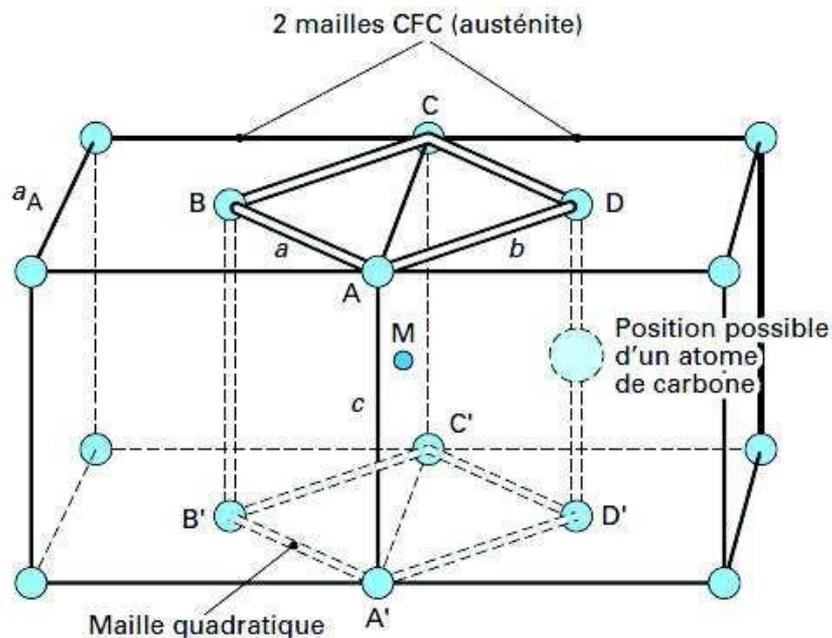


Figure 4 : Origine de la maille quadratique de la martensite selon Bain [9].

Deux étapes interviennent dans le processus de transformation :

- **Un déplacement ordonné à l'échelle atomique**, représenté sur la Figure 5 : les mailles cristallines des deux phases sont différentes, on passe de l'une à l'autre par une déformation de Bain [10].

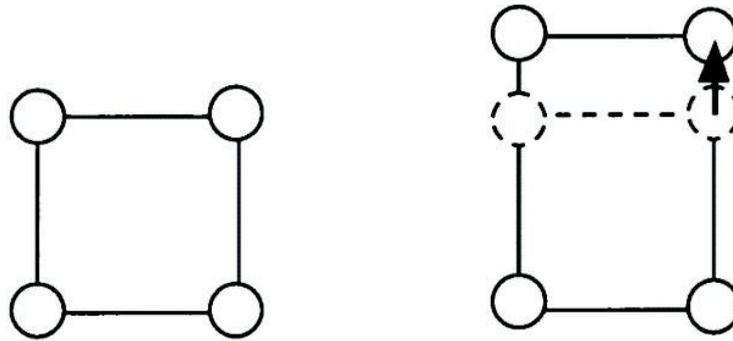


Figure 5 : Schéma représentant la distorsion de Bain [11].

- **Cisaillement à l'échelle microscopique**, représenté sur la Figure 6 : un cisaillement apparaît afin de minimiser l'énergie due à cette transformation de phase. Un plan commun existe entre les deux phases, qui n'est pas modifié par cette transformation de phase : le plan d'habitat.

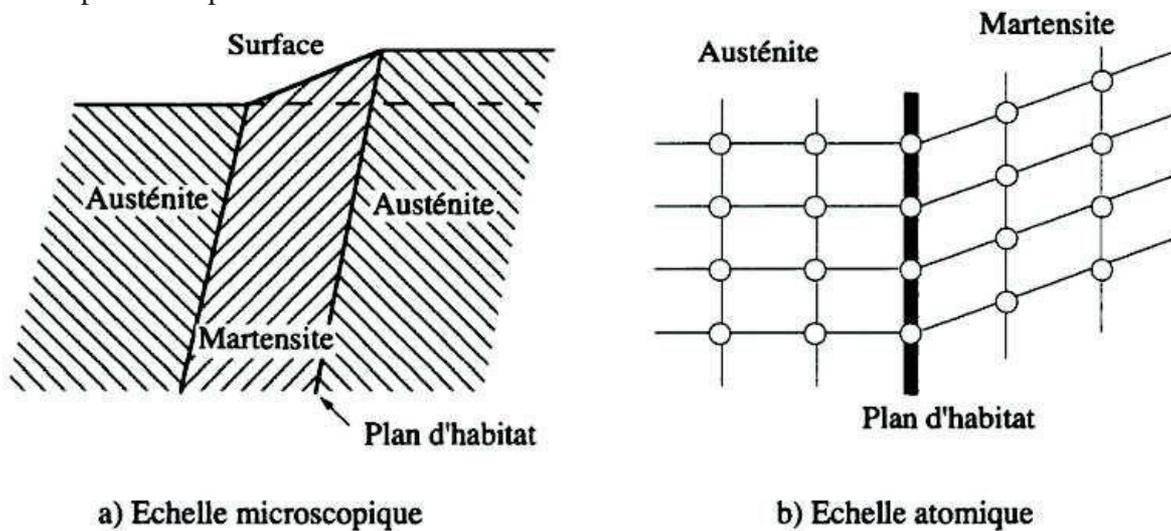


Figure 6 : Schéma représentant le cisaillement à l'échelle microscopique dû à la transformation de phase austénite-martensite [11].

2.1.1.2. Transformation martensitique induite par la déformation

Plusieurs études ont démontré qu'une déformation plastique extérieure peut engendrer la transformation martensitique [12]–[14]. Cette transformation de phase est liée à l'énergie de faute d'empilement (EFE).

- Lorsque cette énergie est élevée, la transformation de phase austénite (ψ) en martensite quadratique centrée (α') se produit en une seule étape. Les sites de germination de la martensite sont les macles et/ou les fautes d'empilement induites par la déformation.
- Lorsque cette énergie est faible, la transformation martensitique a lieu suivant le mécanisme $\psi \xrightarrow{E} E \xrightarrow{E} \alpha'$. Dans ce cas, les sites de germination de la martensite α' sont les intersections des bandes de martensite hexagonale compacte (E). La Figure 7 illustre ce phénomène.

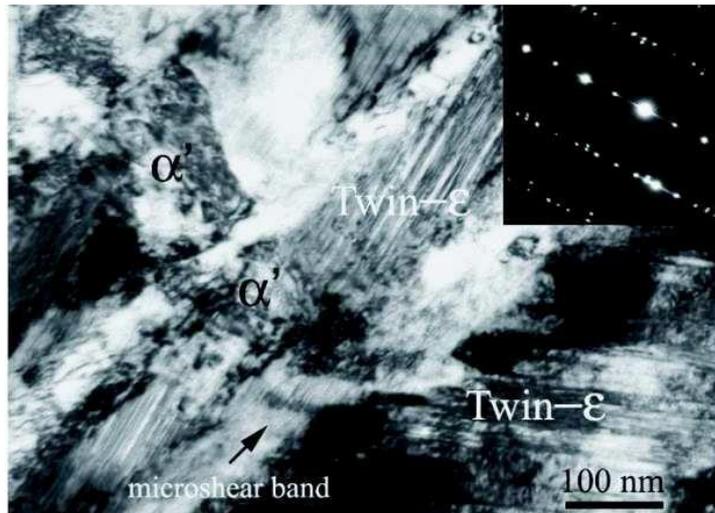


Figure 7 : Image au microscope électronique à transmission (MET) de la germination de la martensite aux intersections des bandes E [12].

2.1.2. Procédé d'élaboration des aciers TRIP de 3^{ème} génération

Un schéma du procédé d'élaboration des aciers TRIP à l'échelle industrielle est présenté en Figure 8. Ce procédé inclut les étapes classiques d'élaboration des aciers en commençant par le raffinage de l'acier et la coulée, en passant par des étapes successives de laminage à chaud et de dégraissage, suivi par un laminage à froid, un dégraissage, le traitement thermique final et enfin un électro-zingage. A la sortie du four de traitement thermique, les tôles sont recouvertes d'une couche d'oxyde. Avant l'étape d'électro-zingage proprement dite, un courant cathodique est imposé afin de réduire cet oxyde (nettoyage de la surface). L'étape finale consiste en un maintien en température (190 °C) pendant 3 à 5 heures, afin de faire désorber l'hydrogène qui a été incorporé dans le matériau durant l'électro-zingage. En effet, la couche d'électrozingage constitue à température ambiante une barrière à la désorption de l'hydrogène.

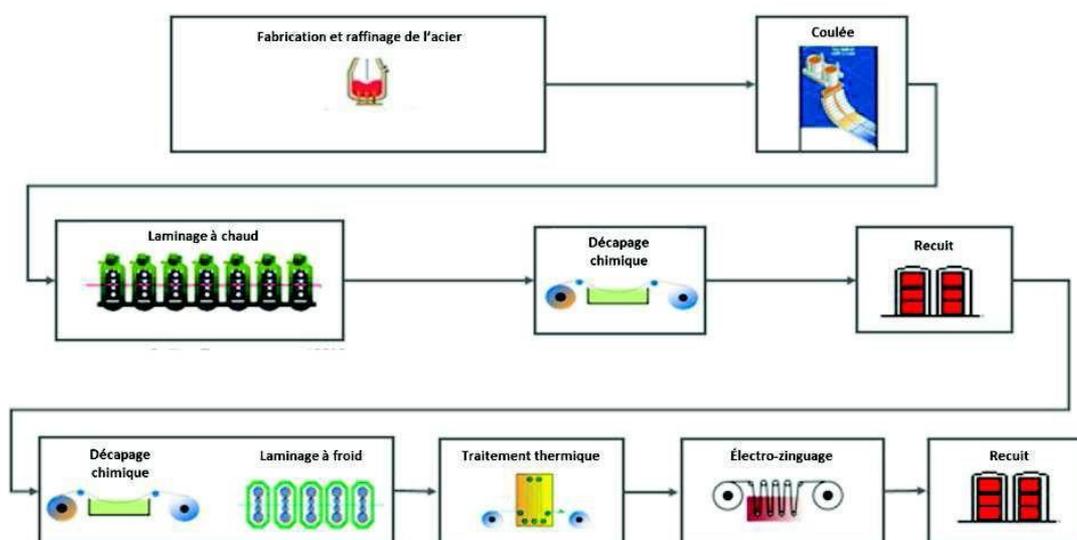


Figure 8 : Procédé industriel d'élaboration des aciers TRIP de 3^{ème} génération (Source : ArcelorMittal).

2.1.3. Traitement thermique appliqué

A l'issue des premières étapes de fabrication (coulée, laminages), l'acier est complètement ferritique. Afin de former de l'austénite, essence du concept 'TRIP' pour les aciers puisque nécessaire pour permettre une plasticité induite par transformation austénite \rightarrow martensite, la première étape du traitement thermique est l'austénitisation. Elle consiste en un maintien à une température élevée supérieure à A_{c1} (début de l'austénitisation), afin de transformer la totalité ou bien une partie de la phase ferritique en austénite. Ce faisant, on se place à une température telle que tout le carbone soit remis en solution. La Figure 9 représente un diagramme de phase Fe-C qui permet de visualiser la stabilité des différentes phases en fonction de la composition en carbone et de la température. La Figure 10 représente un diagramme TTT (Temps Température Transformation) d'un acier hypoeutectoïde. Un maintien à une température supérieure à A_{c3} permet une austénitisation complète de l'acier alors qu'un maintien entre A_{c1} (début de l'austénitisation) et A_{c3} (fin de l'austénitisation) conduit à une austénitisation partielle de celui-ci. Ces températures A_{c3} et A_{c1} varient en fonction de la composition chimique de l'acier. Entre les températures A_{c3} et M_s (martensite start), les transformations de phase dépendent du temps. En dessous de la température M_s , la transformation martensitique est uniquement gouvernée par la température.

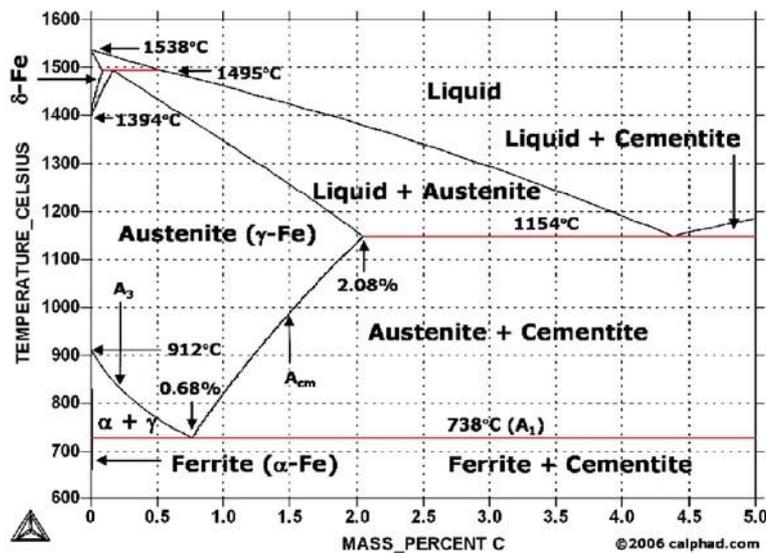


Figure 9 : Diagramme de phases Fe-C.

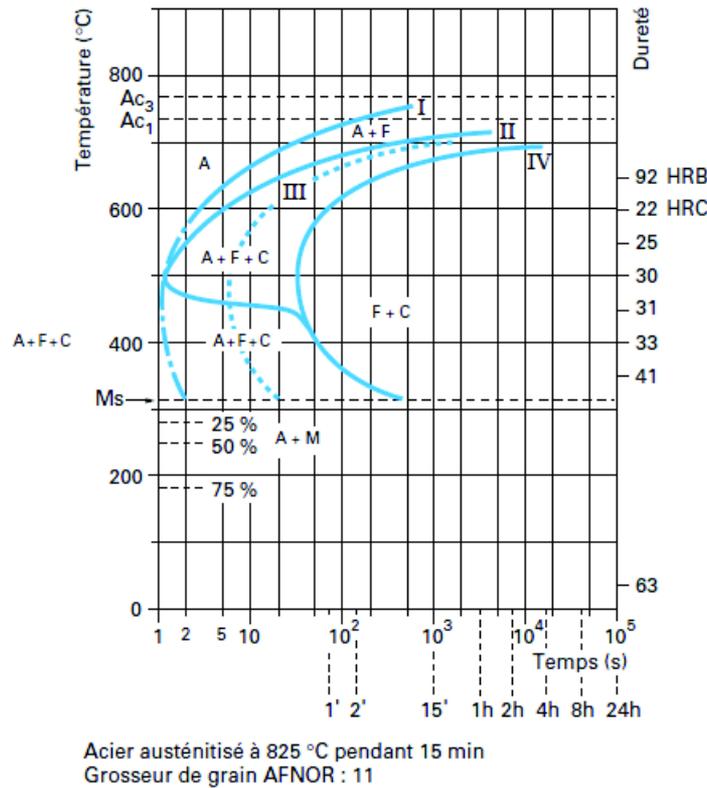


Figure 10 : Diagramme TTT d'un acier hypoeutectoïde – A : austénite, C : cémentite, F : ferrite – 25 %, 50 % et 75 % ($T < M_s$) sont les pourcentages de martensite formée [15].

La seconde étape du traitement thermique est la trempe à une température inférieure à M_s (martensite start) et supérieure à M_f (martensite finish), qui permet de former une certaine fraction de phase martensitique à partir de l'austénite. L'acier trempé (contenant de la martensite fraîche) est souvent fragile. Le carbone étant responsable de cette fragilité, une étape de revenu, durant laquelle une partie du carbone peut diffuser hors de la martensite est appliquée (la martensite fraîche devient alors de la martensite revenue), afin d'améliorer la ductilité et la ténacité de l'acier. Il est également possible de faire une trempe complète du matériau pourvu que la composition chimique de l'acier le permette. L'ajout d'aluminium et de manganèse, forts stabilisants de la ferrite et de l'austénite respectivement [16], permet de faire une trempe complète du matériau suite à l'austénitisation et d'avoir une microstructure finale biphasée ferrite – austénite.

Chacune des phases a un rôle bien défini en ce qui concerne les propriétés mécaniques finales de l'acier : la martensite engendre un durcissement supplémentaire par rapport à l'austénite, et l'austénite une ductilité supplémentaire par rapport à la martensite. Le but est alors d'obtenir une austénite ayant une stabilité telle que l'effet TRIP ne se déclenche ni trop rapidement ni trop tardivement lors de la déformation. Une étude sur la stabilité de l'austénite en fonction de la taille de grains dans des aciers TRIP [2] a montré que pour une taille de grain supérieure à $1 \mu\text{m}$, l'austénite se transforme en martensite pour de faibles contraintes et que pour une taille de grain inférieure à $0,01 \mu\text{m}$, la transformation martensitique induite par la déformation n'a pas lieu étant donné la grande stabilité de l'austénite. La stabilité de l'austénite augmente avec la teneur en carbone [17]. Or celui-ci diffuse de la martensite vers l'austénite et sa répartition

dans les grains d'austénite s'homogénéise progressivement. Plus le grain d'austénite est petit et plus rapidement aura lieu l'homogénéisation. La gamme de taille de grain optimale pour l'austénite, pour obtenir l'effet TRIP voulu, a donc été estimée entre $0,01 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$ [2].

Plusieurs voies de traitement thermique sont envisageables pour former de l'austénite résiduelle susceptible de se transformer, sous déformation, en martensite. La première consiste à élaborer, par austénitisation partielle ($A_{c1} < T < A_{c3}$) puis trempe complète, un matériau austénito-ferritique. La durée du traitement thermique et la composition chimique de l'acier sont prépondérantes pour assurer à la fois la quantité et la morphologie de l'austénite [18]–[21] (pour assurer au matériau ses propriétés mécaniques AHSS), ainsi que sa métastabilité à température ambiante (par métastabilité on entend sa capacité à se transformer, sous déformation, en martensite). La seconde voie est plus complexe et fait intervenir la formation de martensite par trempe partielle et un revenu d'homogénéisation. Un traitement thermique classique pour un acier TRIP 3G dit Q&P (pour « Quenching and Partitioning » traduit par « trempe et revenu de répartition») est présenté en Figure 11. Il consiste à chauffer l'acier à une température T supérieure à la température A_{c3} , afin d'avoir une austénitisation complète, puis à faire une trempe jusqu'à une température se situant entre M_s (martensite start) et M_f (martensite finish), afin de former une certaine quantité de martensite qui sera ensuite revenue à une température plus élevée. La solubilité du carbone dans l'austénite étant plus élevée que celle dans la martensite, durant le revenu de répartition le carbone diffuse de la martensite vers l'austénite, stabilisant l'austénite. Une dernière étape de trempe a lieu suite au revenu durant laquelle de la martensite fraîche est susceptible de se former, à partir des fractions d'austénite non suffisamment stabilisées par le revenu. La fraction d'austénite stabilisée, elle, ne se transformera pas en martensite fraîche durant cette dernière trempe.

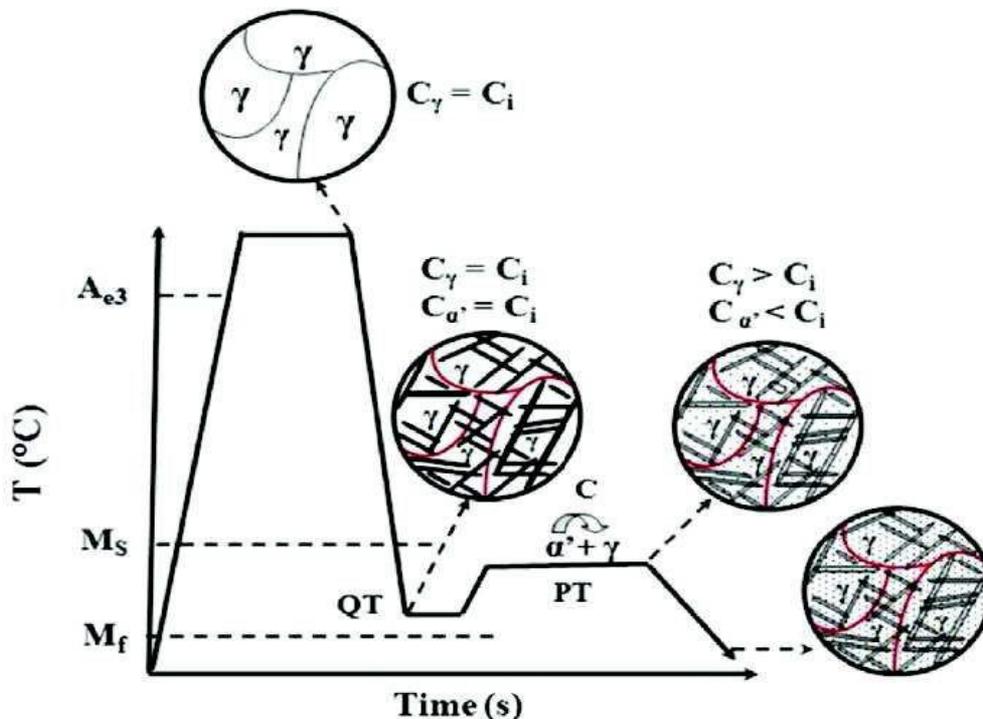


Figure 11 : Graphique représentant l'évolution de la microstructure et de la répartition du carbone en fonction du temps durant le traitement thermique Q&P [18].

2.1.4. Effets des paramètres du traitement thermique sur la microstructure

La microstructure des aciers de 3^{ème} génération et les propriétés mécaniques qui en découlent dépendent fortement des paramètres du traitement thermique. Les sidérurgistes visent une limite d'élasticité supérieure à 1000 MPa et une résistance mécanique supérieure à 1300 MPa. Les paragraphes suivants détaillent l'effet de ces paramètres sur la microstructure et par conséquent sur les propriétés mécaniques de ces aciers.

2.1.4.1. Effet de la température d'austénitisation (« soaking temperature ») : ST

A priori, au-dessus de la température A_{c3} , le choix de la température et de la durée d'austénitisation n'a d'impact que sur la taille des grains austénitiques. Pour une austénitisation partielle, l'effet dominant mis en évidence par Santofimia *et al.* [22] est la présence d'une matrice ferritique à l'issue du traitement thermique. Sur un acier Q&P, de composition chimique Fe-0,19C-1,61Mn-0,35Si-1,10Al-0,09P (%mass.), l'étape d'austénitisation partielle conduit en effet, contrairement au cas d'une austénitisation complète, à une microstructure finale constituée de martensite revenue, de martensite fraîche et d'îlots d'austénite dans une matrice ferritique (voir le cliché MEB présenté en Figure 12). La température (et la durée) de l'austénitisation fixent alors la quantité et la taille des grains d'austénite.

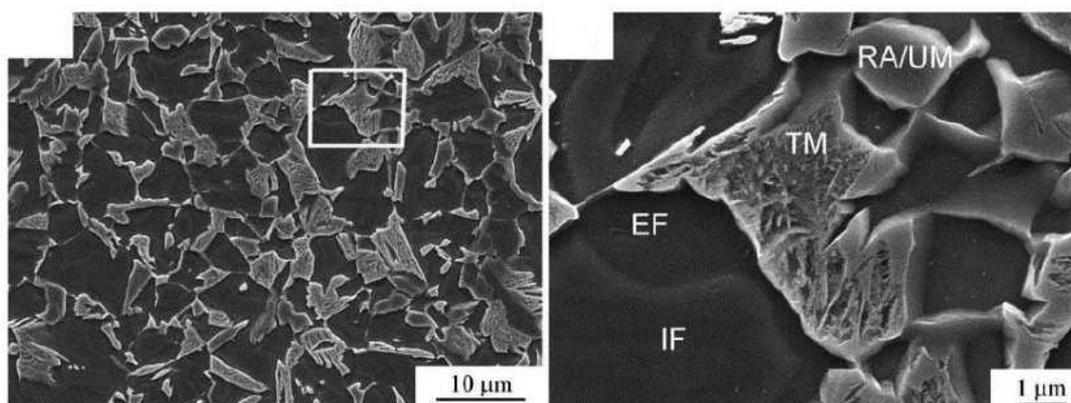


Figure 12: Microstructure observée au MEB après attaque au Nital 2% d'un acier Q&P (IF et EF : Ferrite ; TM : Tempered Martensite ; RA : Retained Austenite ; UM : Untempered Martensite) [22].

2.1.4.2. Effet de la température de trempe (« quenching temperature ») : QT

La température de trempe (QT) fixe les quantités de martensite et d'austénite résiduelle formées. Par exemple, Jing Sun *et al.* [23] ont étudié l'effet de la température de trempe sur la microstructure finale et les propriétés mécaniques d'un acier Q&P de composition chimique Fe-0,2C-1,5Si-1,9Mn (%mass.) et montrent qu'il existe une température optimale (~ 140 °C pour leur acier) permettant de maximiser la quantité d'austénite (~ 10 %). Cette étape est cruciale car la quantité d'austénite résiduelle en fin de traitement thermique dépend de la quantité d'austénite restante après cette trempe partielle. Globalement, la résistance mécanique diminue très légèrement avec l'augmentation de la température de trempe, mais la limite d'élasticité semble plus sensible et diminue de près de 40% entre 100 °C et 200 °C.

2.1.4.3. Effet de la durée de partitioning : Pt

La durée du partitioning doit être suffisamment grande pour que le carbone puisse diffuser de la martensite vers l'austénite, et ainsi stabiliser l'austénite, mais pas trop pour obtenir une austénite conservant sa capacité à se transformer en martensite sous l'effet d'une déformation et ainsi obtenir l'effet TRIP voulu. De plus, la résistance mécanique de l'acier diminue avec la durée de partitioning [17]. Un compromis doit donc être adopté. La Figure 13 représente l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la durée de partitioning d'un acier TRIP de composition chimique Fe-0,2C-1,5Si-1,9Mn (% mass.) à une température de partitioning de 400 °C. Une augmentation de la limite d'élasticité et une diminution de la résistance mécanique avec la durée de partitioning sont observées. Dans cette étude, il n'y a pas de formation de carbures car (i) la durée de partitioning est trop courte, (ii) le silicium est ajouté dans le but d'empêcher leur formation et (iii) au cours du partitioning les dislocations contenues initialement dans la martensite sont réduites et par conséquent les sites de germination des carbures également.

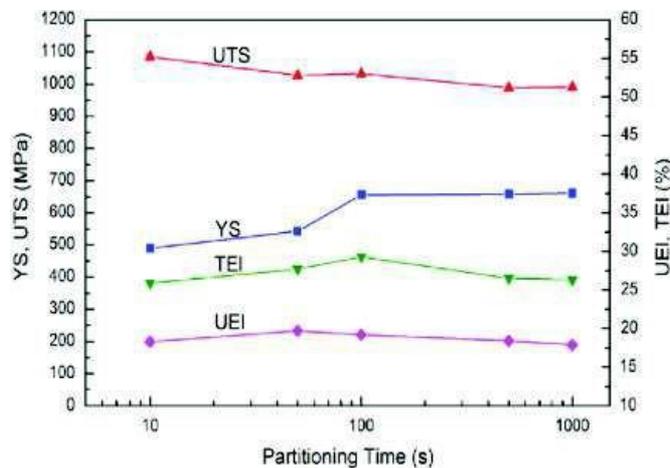


Figure 13: Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la durée de partitioning d'un acier TRIP de composition chimique Fe-0,2C-1,5Si-1,9Mn(%mass.) à une température de partitioning de 400 °C – essai de traction réalisé à 0,001 s⁻¹ – UTS (Ultimate Tensile Strength) : résistance mécanique – YS (Yield Strength) : limite d'élasticité -TEI (Total Elongation) : allongement total – UEI (Uniform Elongation) : allongement réparti [17].

2.1.4.4. Effet de la température de partitioning : PT

Zhou *et al.* [24] ont étudié l'effet de la température et de la durée de partitioning d'un acier Q&P de composition chimique Fe-0,25C-1,5Mn-1,2Si-1,5Ni-0,05Nb (% mass.) sur ses propriétés mécaniques. En augmentant la température de partitioning, la fraction volumique d'austénite augmente légèrement (maxima vers 440 °C) probablement par déstabilisation de la martensite, ainsi que sa teneur en carbone, dû à la diffusion plus rapide depuis la martensite (effets liés). Cet enrichissement en carbone de l'austénite doit être contrôlé afin de ne pas trop la stabiliser une fois revenu à température ambiante. Au cours de la trempe, la formation de carbures est favorisée par la présence d'éléments carburoformeurs, comme le niobium dans cette étude. C'est la durée du partitioning qui va déterminer la persistance ou non de ces

carbures à l'issue du traitement thermique. Zhou *et al.* constatent une augmentation de la limite d'élasticité dû à l'effet TRIP et une résistance mécanique élevée dû à un durcissement lié à une distribution homogène de carbures dans le matériau.

2.2.L'hydrogène dans les aciers : généralités

Le rayon atomique de l'hydrogène est du même ordre de grandeur que la taille des sites interstitiels du réseau métallique des aciers. De ce fait, l'hydrogène pénètre facilement dans les sites interstitiels des aciers [25], [26]. Les sites interstitiels privilégiés sont les sites tétraédriques pour une structure métallique cubique centrée (CC) et octaédriques pour une structure métallique cubique à faces centrées (CFC). Malgré un rayon de petite taille, l'hydrogène possède un volume molaire relativement élevé : par sa présence il induit une distorsion du réseau cristallin responsable, entre autres, de sa propension à se localiser de préférence dans les zones soumises à des contraintes hydrostatiques positives (en tension) [27]. Cette localisation peut induire une surconcentration locale en hydrogène qui peut conduire à la fragilisation par l'hydrogène (FPH) des aciers.

Les interactions hydrogène-matériaux dans les métaux se présentent en plusieurs étapes :

- l'adsorption de l'hydrogène à la surface du métal ;
- l'absorption dans le métal ;
- et enfin, la diffusion et le piégeage.

En effet, la solubilité de l'hydrogène dans les aciers de structure cubique centrée étant faible et sa mobilité élevée, celui-ci a tendance à ségréger dans les défauts cristallins qui constituent des sites énergétiquement plus favorables, appelés « pièges » [27]. Dans les paragraphes qui suivent sont détaillés l'adsorption, l'absorption, la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les aciers.

2.2.1. Absorption de l'hydrogène dans le matériau

L'hydrogène en premier lieu est adsorbé à la surface du matériau puis absorbé en volume (en subsurface, puis à cœur). Le mécanisme de cette étape dépend de l'alliage et de l'environnement. La source d'hydrogène peut être un environnement gazeux ou aqueux. Dans le cadre de notre étude, de l'hydrogène a été incorporé au matériau depuis ces deux milieux, et les mécanismes associés sont succinctement décrits ci-après.

2.2.1.1.Absorption de l'hydrogène issu d'un milieu gazeux

L'absorption, par un acier, de l'hydrogène issu d'un milieu gazeux fait intervenir trois étapes, détaillées ci-dessous :

- **la physisorption :**

La surface du métal exerce sur les molécules de dihydrogène une force attractive de type van der Waals. Ce phénomène de physisorption nécessite une faible énergie d'activation. Cependant, une énergie d'activation plus élevée est nécessaire lorsque le métal est recouvert d'une couche d'oxyde [25].

- **la chimisorption :**

L'étape de chimisorption consiste en une réaction chimique (échanges électroniques orbitales) entre la molécule de dihydrogène H_2 et les atomes de la surface du métal qui engendre la dissociation de cette molécule. Les orbitales 1s de la molécule de dihydrogène H_2 et les orbitales 3d du métal se recouvrent et créent des liaisons M-H en rompant les liaisons H-H par déstabilisation électronique. Ce phénomène peut être résumé par la réaction suivante :



Avec M_S un site de surface de l'alliage, libre, et MH_{ads} un atome d'hydrogène adsorbé sur ce site. Une fois que la réaction de dissociation a eu lieu, l'atome d'hydrogène peut être absorbé dans le volume du métal, suivant la réaction :



La réaction entre deux atomes adsorbés, proches en surface du métal (la diffusion en surface est très rapide), peut conduire à une recombinaison moléculaire et à la désorption de dihydrogène depuis la surface, selon la réaction :



Le transfert de l'hydrogène depuis un milieu gazeux vers un métal est schématisé sur la Figure 14.

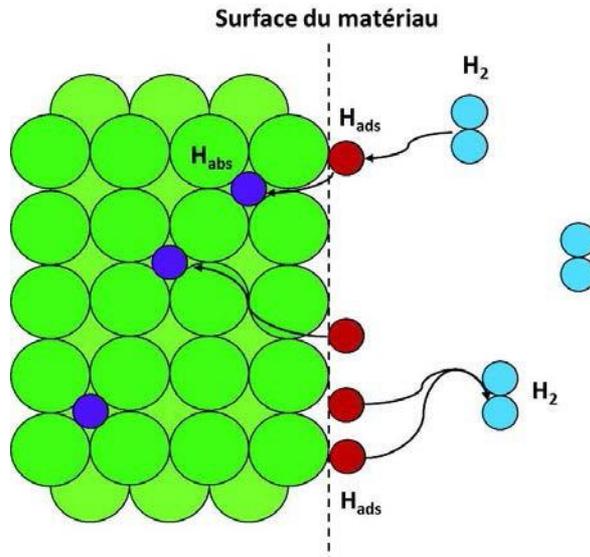


Figure 14 : Absorption de l'hydrogène issu d'un milieu gazeux – schématisation de la dissociation de la molécule de dihydrogène, de l'adsorption en surface du métal de l'atome d'hydrogène et de son absorption et sa diffusion dans le métal.

2.2.1.2. Absorption de l'hydrogène issu d'un milieu aqueux

Dans un environnement source de protons, tel que le milieu aqueux, une réaction électrochimique peut conduire, par réduction de protons, à l'adsorption 'directe' (sans étape de

physiorption ni de dissociation moléculaire) d'hydrogène à la surface du métal [25], [28]. Les réactions élémentaires suivantes entrent alors en jeu, selon le pH de la solution aqueuse :



- Le transfert électronique au travers de la double couche et l'adsorption chimique (réaction de Tafel [29]) :



Deux réactions 'parasites' limitent la quantité d'hydrogène introduite dans le métal par rapport à celle produite en surface par la réaction de Tafel :

- La recombinaison d'une partie des atomes adsorbés en surface qui conduit au dégagement d'hydrogène gazeux (réaction de Volmer [30]) :



- La réaction électrochimique de Heyrovsky [31], qui conduit également à un dégagement gazeux :

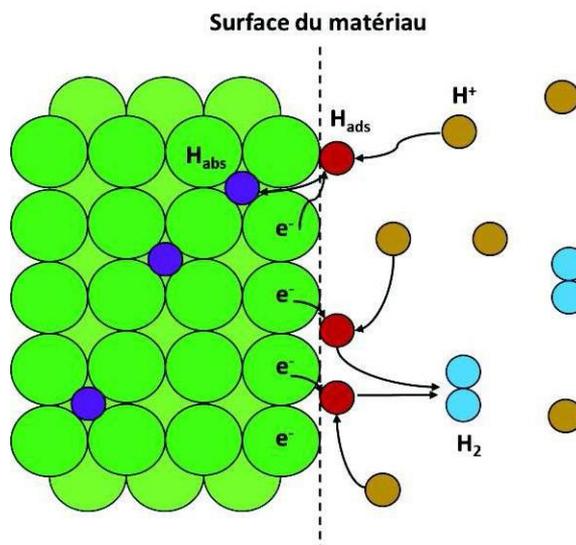
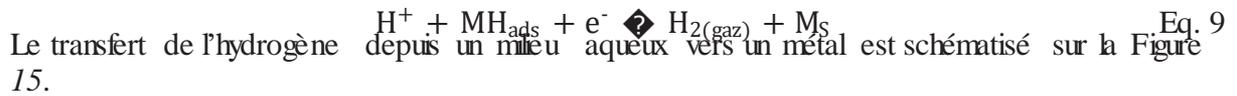


Figure 15 : Absorption de l'hydrogène issu d'un milieu aqueux – schématisation de l'adsorption en surface du métal de l'atome d'hydrogène et de son absorption et sa diffusion dans le métal

Une couche d'oxyde présente à la surface du métal peut jouer un rôle de barrière à l'entrée de l'hydrogène dans le volume du métal [32]. L'efficacité de cette barrière dépend de la nature et des propriétés électroniques de l'oxyde. En milieu aqueux, la conductivité du film d'oxyde peut jouer sur la cinétique de réaction de réduction et par conséquent sur l'adsorption de l'hydrogène. En milieu gazeux, la pénétration de l'hydrogène peut être gouvernée par la cinétique très lente de dissociation de la molécule de dihydrogène [25]. Il est donc important de prendre en compte cet effet lors de l'étude de l'absorption de l'hydrogène dans un métal. Plus généralement, l'état de la surface (rugosité, écrouissage) peut significativement modifier l'adsorption puis l'absorption de l'hydrogène dans le métal. Par ailleurs, en milieu aqueux certains composés soufrés (NH_4SCN , H_2S ou $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ par exemple) peuvent jouer un rôle de « poison » en bloquant le phénomène de recombinaison $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{gaz})}$ et ainsi favoriser l'entrée de l'hydrogène dans le métal. Ces 'poisons de recombinaison' ont pour effet d'augmenter très fortement les quantités d'hydrogène introduites dans les alliages, mais ont parfois pour conséquence d'induire la formation de défauts comme les cloques (ou 'blisters') et donc de modifier le matériau lui-même [33], [34].

2.2.2. Solubilité

La solubilité de l'hydrogène dans un métal est liée à son interaction électronique avec les atomes du réseau métallique, et donc à la structure électronique du métal considéré. Cette solubilité est globalement faible pour le fer et les aciers, mais diffère tout de même selon la phase métallurgique considérée. Il s'agit d'un paramètre clé à prendre en compte, notamment dans le cas des aciers multiphasés.

Dans l'hypothèse d'une solution diluée et d'un taux de recouvrement faible, l'activité de l'hydrogène dissous s'exprime, dans un domaine donné de pression et de température, par la loi de Sieverts [35] :

$$a_{\text{Habs}} = K \cdot p^{1/2} \quad \text{Eq. 10}$$

avec a_{Habs} l'activité de l'hydrogène dissous, p la pression d'hydrogène et K une grandeur fonction des constantes de vitesse des réactions de dissociation et de transfert à l'interface gaz/solide. Pour une solution diluée, la solubilité peut être exprimée en fonction de la pression et de la température par :

$$S = S_0 \cdot p^{1/2} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right)} \quad \text{Eq. 11}$$

avec f la fugacité (atm), R la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T la température (K) et $\Delta H_s =$ enthalpie de dissolution (J). Ces données sont cruciales pour notre étude, car nous travaillons avec des aciers multiphasés en présence de phases α et γ . Les solubilités de l'hydrogène dans ces deux phases sont très différentes et donc à considérer lors de nos expériences et de nos simulations sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. Les coefficients de solubilité, en fonction de la température et de la pression, pour les aciers ferritique et austénitique sont donnés dans le Tableau 1. Par exemple, à 20 °C la solubilité de l'hydrogène est égale à $2,6 \cdot 10^{-4}$ ppm massique dans le fer α [36] et 0,35 ppm massique pour un acier γ [37], soit trois ordres de grandeur d'écart.

Afin de pouvoir comparer les chargements gazeux aux chargements cathodiques, il est nécessaire d'introduire la pression équivalente associée à l'hydrogénation cathodique. Ce paramètre permet également de caractériser la sévérité du chargement. Pour un mécanisme de décharge cathodique donné, la concentration en hydrogène adsorbé en surface sera fonction de la fugacité associée aux conditions d'hydrogénation. Dans l'hypothèse d'un équilibre entre l'hydrogène adsorbé et l'hydrogène dissous, la fugacité s'exprime sous la forme [38]:

$$[H_2] = k \exp\left(\frac{a \cdot 1/F}{RT}\right) \quad \text{Eq. 12}$$

avec k et a des constantes, F la constante de Faraday. Cette loi permet de voir que la fugacité (en atm), pour un mécanisme de décharge donné, dépend de la température (en K) et de la surtension (en V).

Une loi empirique entre le coefficient de solubilité et le champ de contrainte a été établie comme suit :

$$\frac{S}{S_0} = e^{\left(\frac{\sigma}{RT}\right)} \quad \text{Eq. 13}$$

avec S_0 la solubilité sous un champ de contrainte, S la solubilité sous contrainte nulle, σ contrainte et V le volume molaire de l'hydrogène. Cette loi décrit une solubilité élevée dans les zones soumises à des contraintes hydrostatiques positives (dilatation du réseau) et faible dans les zones soumises à des contraintes hydrostatiques négatives (compression du réseau).

Tableau 1 : Coefficients de solubilité pour un acier ferritique et un acier austénitique (avec R en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, T en K et f en atm) [39].

	Coefficient de solubilité (ppm mass.)
Fer α	$S = 33 \cdot f^{1/2} \exp\left(\frac{\sigma}{RT}\right)$
Acier inoxydable ψ	$S = 33,1 \cdot f^{1/2} \exp\left(\frac{\sigma}{RT}\right)$

2.2.3. Transport de l'hydrogène dans le matériau

2.2.3.1. Diffusion de l'hydrogène dans les matériaux métalliques

La diffusion d'une espèce diluée dans un milieu peut être décrite par la première et la deuxième loi de Fick, en supposant que le gradient de concentration de l'espèce diffusante est la seule force qui agit sur la diffusion. Dans un cadre unidimensionnel, les lois s'écrivent de la manière suivante :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{Eq. 14}$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad \text{Eq. 15}$$

avec C la concentration de l'espèce diffusante (mol.cm^3), J le flux d'hydrogène ($\text{mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$), x la distance (cm), t le temps (s) et D le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$). La dépendance en température du coefficient de diffusion D suit une loi de type Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_m}{RT}\right)} \quad \text{Eq. 16}$$

avec D_0 (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) la constante pré-exponentielle, contenant les termes entropiques et la fréquence de saut, ΔH_m l'enthalpie de migration en interstitiel de l'hydrogène (en J.mol^{-1}), T la température (en K) et R la constante des gaz parfaits (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). ΔH_m correspond à l'énergie nécessaire à apporter à l'atome d'hydrogène pour passer d'un site interstitiel à un autre.

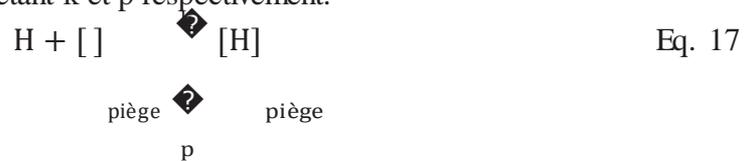
Les lois de Fick, s'appliquent au cas d'une diffusion pure dans un cristal parfait (sans défaut), pour un système dilué. Le Tableau 2 regroupe des valeurs de diffusivité, à savoir les constantes pré-exponentielles et enthalpies de migration interstitielle pour des aciers ferritiques et austénitiques, issues de différents groupes de recherche. En pratique, les aciers étudiés (sauf cas particulier) contiennent de nombreux défauts microstructuraux (joints de grains, joint d'interphases, précipités, dislocations, lacunes...) dont la présence modifie la diffusion des atomes d'hydrogène. Le coefficient de diffusion expérimentalement mesuré est alors un coefficient de diffusion apparent (ou effectif), D_{app} (ou D_{eff}). Certains auteurs se sont penchés sur l'étude de ce coefficient de diffusion apparent et ont tenté de donner une formulation de ce coefficient permettant de prendre en compte ces phénomènes de piégeage. Ces modèles de diffusion – piégeage sont présentés dans la section 2.2.3.3.

Tableau 2 : Valeurs de diffusivité pour les aciers ferritique et austénitique.

	Constante pré-exponentielle ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Enthalpie de migration interstitielle (kJ.mol^{-1})	Référence
Fer α	$5,12.10^{-4}$	4,15	[39]
Fer α	$7,23.10^{-4}$	5,69	[40]
Acier inoxydable ψ	$5,8.10^{-3}$	53,8	[39]
Acier inoxydable ψ 301	$1,30.10^{-3}$	49,2	[41]
Acier inoxydable ψ 304	$7,69.10^{-3}$	53,3	[41]
Acier inoxydable ψ 310	$7,16.10^{-3}$	53,0	[41]
Acier inoxydable ψ 302	$2,01.10^{-3}$	49,3	[41]

2.2.3.2. Piégeage

Les défauts cristallographiques comme les dislocations, les lacunes, ou microstructuraux comme les précipités, les joints de grains et les interfaces constituent des sites potentiellement attractifs pour l'hydrogène en termes de stabilité, dans lesquels il va éventuellement s'accumuler, et contribuer à l'augmentation de la concentration locale en hydrogène, comme illustré sur la Figure 16. Si au niveau d'un défaut (piège), l'hydrogène se trouve dans un état énergétique plus faible (donc plus stable) que dans le réseau (en interstitiel), il sera difficile de l'en faire sortir : cela se traduit par la définition d'une énergie de sortie de piège (retour en interstitiel), ou de dépiégeage, E_p , dont la composante est supérieure à l'enthalpie de migration en interstitiel, ainsi qu'une probabilité de saut associée (et une entropie de piégeage). On peut aussi définir le site de piégeage par « l'énergie de liaison » comme étant la différence d'énergie entre les deux états thermodynamiques stables en site interstitiel et dans le piège, E_b ($E_b = E_p - \Delta H_m$). La Figure 17 illustre, d'un point de vue énergétique, le phénomène de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène en présence de sites interstitiels et d'un type de piège. D'un point de vue thermodynamique, un piège correspond à un puits dans lequel l'atome d'hydrogène peut minimiser son potentiel chimique. A partir de la réaction chimique élémentaire (Eq.17) décrivant le piégeage – dépiégeage entre un atome d'hydrogène en interstitiel et un site de piégeage, les cinétiques de piégeage et de dépiégeage peuvent être définies, les constantes de vitesse de piégeage et de dépiégeage étant k et p respectivement.



avec $[]$ un piège, et k et p les constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage respectivement, dépendantes de la température selon une loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{E_k}{RT}\right)} \quad \text{Eq. 18}$$

$$p = p_0 \cdot e^{\left(\frac{E_p}{RT}\right)} \quad \text{Eq. 19}$$

avec k_0 et p_0 les constantes pré-exponentielles et E_k et E_p les énergies d'activation de piégeage et de dépiégeage respectivement.

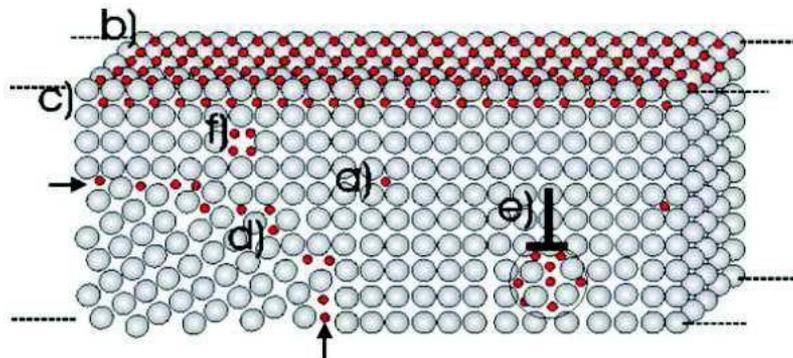


Figure 16 : Représentation schématique d'atomes d'hydrogène (rouge) dans différents sites :
a) site interstitiel b) surface c) sub-surface d) interfaces (joint de grains, interphase)
e) dislocation et f) lacune [42].

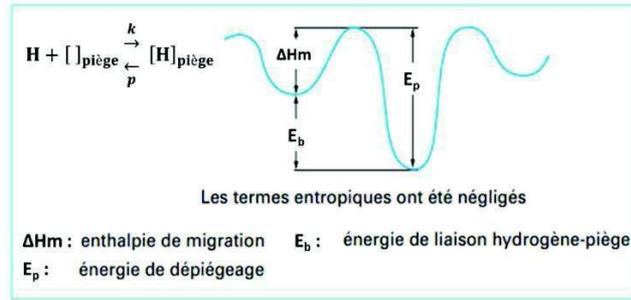


Figure 17 : Diagramme d'énergie schématisant la diffusion en sites interstitiels et du piégeage sur un défaut [27].

(i) Interactions hydrogène – dislocations

Les interactions hydrogène-dislocations ont largement été étudiées dans la littérature [41], [43]–[46]. Une distinction est faite entre le piégeage au cœur des dislocations et au sein du champ élastique de la dislocation. Le cœur d'une dislocation est connue pour être un piège de haute énergie d'activation $\sim 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [43], [44], contre des énergies d'activation plus faibles pour le piégeage au niveau du champ élastique $\sim 15 - 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [3], [6], [47], [48]. La présence de dislocations modifie localement l'environnement qui devient plus contraint. Cette zone, riche en sites de piégeage, devient alors plus sensible à l'hydrogène [6], [49] pouvant, par conséquent, provoquer une rupture prématurée du matériau.

(ii) Interactions hydrogène – interfaces

Un autre site de piégeage potentiel pour l'hydrogène est l'interface [50]–[52]. Dans la littérature, les interactions hydrogène-interfaces sont généralement caractérisées avec une haute énergie d'activation $\sim 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [51]. Les travaux de Di Stefano *et al.* [49], réalisés sur des carbures TiC dans une matrice ferritique, suggèrent des interactions hydrogène-interfaces qui diffèrent, en termes de force d'interaction et par conséquent d'énergie d'activation, selon le site de piégeage, la nature de l'interface (cohérent, semi-cohérent ou incohérent) et la taille et la morphologie du carbure. Les conclusions issues des calculs *ab-initio* (DFT : Density Functional Theory) sont présentées ci-dessous :

- les carbures semi-cohérents semblent être des pièges moyennement énergétiques, entourés de dislocations cœur ;
- les lacunes d'atomes de carbone situées à l'intérieur des particules TiC semblent être des pièges profonds avec des énergies de dépiégeage élevées. Ces pièges semblent être activés à hautes températures et semblent corrélés avec les pièges profonds détectés par Escobar *et al.* [53].

L'étude de ces interactions est extrêmement importante, notamment dans le cas d'aciers multiphasés contenant des phases dont les solubilités sont très différentes, comme dans l'austénite et la ferrite.

(iii) Interactions hydrogène – lacunes

L'hydrogène peut également interagir avec les lacunes présentes dans le matériau [54]–[57]. Fukai *et al.* [54] ont mis en évidence la formation de lacunes dans la phase austénitique, sous

haute pression d'hydrogène, par des analyses DRX *in situ*. Ils ont démontré le rôle des complexes hydrogène-lacunes sur la stabilité de la phase austénitique. La quantité de ces complexes est de l'ordre de 16 % atomique. Ces interactions sont généralement décrites par une haute énergie d'activation $\sim 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [58]. Nous verrons par la suite que ces interactions peuvent jouer un rôle non négligeable dans la FPH des aciers (section 2.5).

2.2.3.3. Modèles de diffusion – piégeage

Darken et Smith [59] ont été les premiers à observer un effet des défauts microstructuraux sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène. Des études ont également démontré l'impact d'une microstructure biphasée sur la diffusion de celui-ci. Plusieurs modèles ont depuis été proposés dans la littérature afin de décrire au mieux ces interactions hydrogène-matériaux. Ces modèles présentent différents niveaux de complexité et imposent de prendre en considération certaines hypothèses. Dans les sections ci-dessous, nous nous focaliserons sur (i) l'effet du piégeage sur la diffusion de l'hydrogène, (ii) l'effet d'une microstructure biphasée sur la diffusion de l'hydrogène, et enfin nous étudierons (iii) la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans une microstructure biphasée.

2.2.3.3.1. Effet du piégeage sur la diffusion de l'hydrogène

McNabb et Foster ont proposé une formulation mathématique permettant d'intégrer l'effet du piégeage au cours de la diffusion de l'hydrogène [60]. Ils ont utilisé une version modifiée de la seconde loi de Fick, en y ajoutant un terme de piégeage, qui lui-même prend en compte les cinétiques de piégeage et de dépiégeage. Ce modèle nécessite de considérer certaines conditions : (i) une distribution homogène des pièges dans le matériau, (ii) les pièges n'interagissent pas entre eux, et (iii) une probabilité de piégeage proportionnelle à la quantité d'hydrogène en interstitiel. Ces équations sont présentées ci-dessous :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} J = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 20}$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = k(1 - e)C - pN \quad \text{Eq. 21}$$

Où C représente la concentration en hydrogène interstitiel, t le temps, N la densité de pièges, e le taux d'occupation des pièges, x la position dans l'échantillon, D le coefficient de diffusion de l'hydrogène et pour finir k et p les constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage, respectivement.

Ce système d'équations n'a pas de solution analytique, mais pour un système simple avec un type de piège et pour des échantillons épais, le coefficient de diffusion apparent peut s'écrire :

$$D_{app} = \frac{D_L k}{(1 + \frac{p}{k})} \quad \text{Eq. 22}$$

avec, D_{app} le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène, D_L le coefficient de diffusion en interstitiel, et N , k et p les constantes liées au piégeage mentionnées plus haut.

McNabb et Foster ne disposaient pas de résultats expérimentaux lors de la rédaction de leur article, mais leurs travaux ont inspiré de nombreux groupes de chercheurs qui, par la suite, ont essayé de simplifier ces équations. C'est notamment le cas de Krom *et al.* [61]–[63], ou encore d'Oriani [50].

Le modèle proposé par Oriani [50] nécessite de poser certaines hypothèses : (i) un atome d'hydrogène par site de piégeage, (ii) un seul type de piège présent dans la microstructure, (iii) une faible concentration d'hydrogène, (iv) un faible taux d'occupation des pièges, (v) un équilibre local entre l'hydrogène interstitiel et l'hydrogène piégé et (vi) une existence des sites interstitiels et de pièges en un nombre fini. Oriani propose ainsi une expression pour un coefficient de diffusion apparent (D_{app}) :

$$D_{app} = D_L \frac{d_{int}}{d} = D_L \frac{c_{int}}{c_{int} + c_{piégé}} \quad \text{Eq. 23}$$

$$D_{app}^{tot} = \frac{D_L^{int} + D_L^{piégé}}{K + 1} \quad \text{Eq. 24}$$

(1+ la concentration en hydrogène interstitiel,

avec, D_L le coefficient de diffusion en interstitiel, c_{int} la concentration en hydrogène interstitiel, $c_{piégé}$ la concentration en hydrogène piégé, K la constante d'équilibre entre les sites de piégeage et interstitiels, N le nombre de sites de piégeage et N_{int} le nombre de sites interstitiels. Oriani a comparé ses calculs avec les données de la littérature et a trouvé de bonnes corrélations avec les résultats expérimentaux.

2.2.3.3.2. Diffusivité dans un système biphasé

Un système biphasé est constitué de deux phases avec des diffusivités et des solubilités différentes. La diffusion de l'hydrogène dans le volume peut alors être limitée par la diffusion dans la phase ayant la plus petite diffusivité. Gesnoux *et al.* [64] ont présenté un modèle qui permet de calculer un coefficient de diffusion apparent dans un système biphasé. Celui-ci permet de visualiser la microstructure biphasée dans une configuration en parallèle ou en série.

Ce modèle fait référence à la notion de perméabilité $\langle p = D \cdot S$, avec D et S la diffusivité et la solubilité. Olden *et al.* [65] ont déterminé le coefficient de diffusion apparent en considérant que la majorité de l'hydrogène en solution solide dans l'acier l'est dans la phase austénitique. Ainsi, le coefficient de diffusion apparent dans un système biphasé peut être calculé comme suit :

$$D_{app} = \frac{\langle p_{total} \rangle}{S_y} \quad \text{Eq. 25}$$

avec D_{app} le coefficient de diffusion apparent, $\langle p_{total} \rangle$ la perméabilité (en série ou en parallèle) et S_y la solubilité de l'hydrogène dans la phase austénitique. Ce modèle a été détaillé et utilisé dans le chapitre « Discussion » de ce manuscrit afin d'estimer un coefficient de diffusion de mélange des phases, plus représentatif d'une diffusion apparente dans une microstructure biphasée.

2.2.3.3.3. Modèles de diffusion – piégeage dans une structure biphasée

D'autres chercheurs ont essayé d'allier piégeage et microstructure biphasée. Turnbull et Hutchings [51] proposent une formulation qui prend en compte en plus du piégeage un facteur de tortuosité afin d'inclure l'effet de la phase austénitique sur la longueur de diffusion :

$$\frac{D_{app}}{D_{NW}}$$

$$D_{app} = \frac{D_{NW}}{1 + L^n \sum_{r=1}^p N_r k_r} \quad \text{Eq. 26}$$

avec, w le facteur de tortuosité et N_r , k_r et p respectivement les densités de pièges et les constantes de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène.

Synthèse :

- L'hydrogène, en contact avec le matériau, peut être adsorbé, absorbé puis diffuser dans le volume ;
- Les défauts cristallographiques et microstructuraux constituent des pièges potentiels pour l'hydrogène ;
- En présence de pièges, la diffusivité de l'hydrogène est fortement affectée : on parle de coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène ;
- Des modèles analytiques de diffusion – piégeage plus ou moins complexes existent (applicables sous certaines conditions), afin de prendre en compte ces différents paramètres : (i) la diffusion, (ii) le piégeage et (iii) la microstructure.

2.3. Méthodes d'étude des interactions hydrogène – matériau dans les aciers

2.3.1. Analyse par Spectrométrie de Désorption Thermique (TDS ou TDA)

Le principe de la TDS est de chauffer un échantillon par l'application d'une rampe de température ou d'un isotherme, afin d'activer la diffusion et les cinétiques de piégeage/dépiégeage des espèces diffusantes. Ainsi, l'hydrogène (ou le deutérium) préalablement absorbé par le matériau diffuse du volume vers la surface où il passe à l'état d'adsorbat. Cet atome d'hydrogène (ou deutérium) peut alors, via la diffusion de surface, se recombinaison avec un autre atome d'hydrogène (ou de deutérium) sous forme moléculaire H_2 (HD ou D_2). C'est sous l'état moléculaire que les espèces hydrogénées vont être dirigées par pompage (gradient de pression) vers le spectromètre de masse. Le spectromètre de masse ionise, sépare les espèces en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) et les détecte, donnant un signal de courant ionique (mesuré par le spectromètre de masse). Ainsi, la ou les espèce(s) désorbante(s) peuvent être identifiée(s), et leur flux de désorption mesuré en fonction du temps. Un spectre TDS, tel qu'observé sur la Figure 18, est alors obtenu (courbe noire). Le signal obtenu contient souvent plusieurs contributions spectrales qui peuvent être décomposées à l'aide de gaussiennes, comme montré sur la Figure 18 avec les trois pics de couleur.

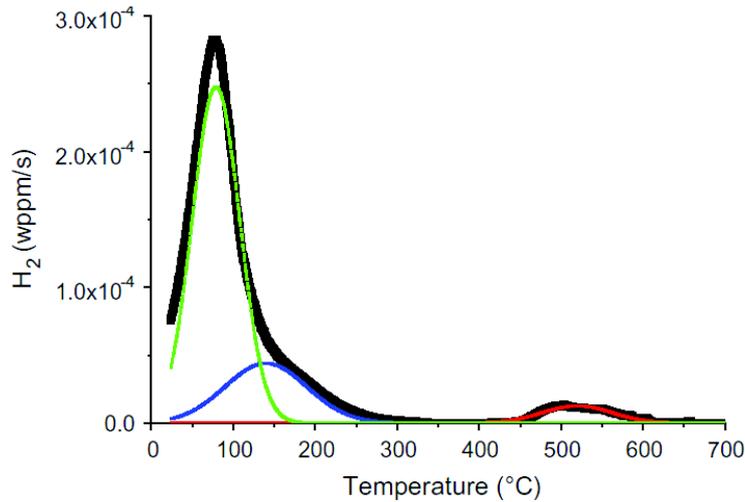


Figure 18 : Exemple de spectre TDS (noir) obtenu lors d'une rampe de température et la décomposition en trois pics, correspondant aux différentes contributions (vert, bleu, rouge) calculées a posteriori [53].

Cette technique permet à priori d'identifier les différentes contributions liées à une diffusion interstitielle et au piégeage de l'hydrogène, et dans le cas où celle-ci permet la quantification, l'accès à la quantité totale d'hydrogène désorbée ainsi que la quantité d'hydrogène désorbé par type de piège. Elle permet également d'accéder aux énergies de dépiégeage de l'hydrogène depuis les différents sites de piégeage, moyennant certaines hypothèses sur la diffusion (négligeable ou non), l'état de chargement (saturé ou non) et les réactions interfaciales comme la recombinaison de surface (négligeables ou non).

La méthode la plus communément utilisée pour calculer les énergies d'activation de dépiégeage est une dérivation de l'équation de Kissinger, proposée par Choo et Lee [66], dont l'équation s'écrit :

$$\frac{d \ln(\langle p/T^2 \rangle_{\max})}{dT_{\max}} = -\frac{E_a}{R} \quad \text{Eq. 27}$$

avec $\langle p \rangle$ la vitesse de la rampe de température, T_{\max} la température du pic, E_a l'énergie d'activation de dépiégeage et R la constante des gaz parfaits. Cette méthode repose sur une résolution graphique. Pour cela, des essais de TDS doivent être réalisés, en imposant différentes

rampes de température. Ainsi, en traçant la courbe $\ln(\langle p/T^2_{\max} \rangle)$ en fonction de T_{\max} , il est possible d'accéder à la pente égale à $-\frac{E_a}{R}$. Cette méthode, basée sur des équations de réaction

de surface (élémentaire d'ordre 1) n'est cependant applicable que dans certaines conditions spécifiques :

- le matériau est supposé être chargé de manière homogène dans tout le volume ;
- et la diffusion interstitielle est supposée très rapide et est négligée.

Le thermogramme TDS obtenu peut résulter de plusieurs contributions, qu'il est parfois possible de distinguer grâce aux épaulements, ou de décomposer mathématiquement en plusieurs gaussiennes (Figure 19). La méthode de Choo et Lee est alors appliquée à chaque contribution.

Notons que cette décomposition peut conduire à une interprétation erronée :

- certains pics ou épaulements ne sont pas dus au piégeage, mais, dans le cas d'un chargement non complet et uniforme, au signal de désorption par la face opposée, comme montré par Hurley *et al.* [67], donc ne sont pas attribuables à un piégeage ;
- la décomposition par gaussiennes ne prend pas en compte la désorption lente en interstitiels dans un réseau CFC ;
- la décomposition par gaussiennes doit être maîtrisée et faire appel au minimum de pics possible (mais cette consigne peut conduire à manquer une contribution).

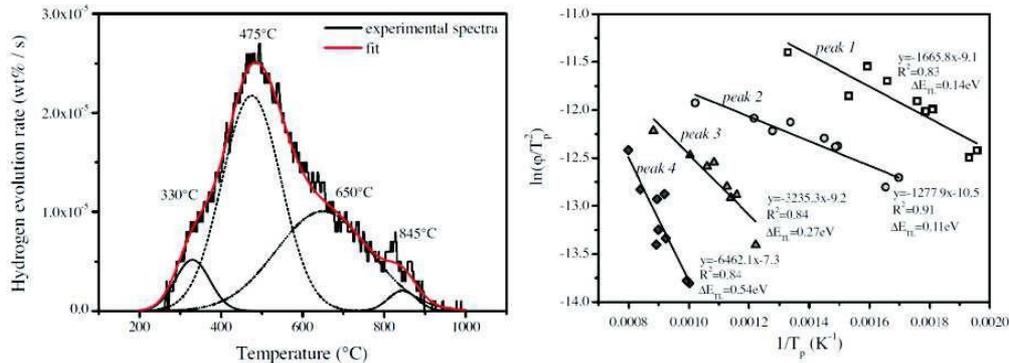


Figure 19 : Décomposition des pics de TDS et détermination graphique des énergies d'activation du piégeage par la méthode de Choo et Lee [44].

Cette méthode d'analyse des spectres TDS, très couramment utilisée, n'est pas toujours applicable. En effet, elle néglige la désorption par diffusion interstitielle, chacun des pics observés est attribué à un site de piégeage donné, et ne permet pas de prendre en compte l'historique de l'échantillon (état de chargement, vieillissement etc.). Plusieurs modèles, basés principalement sur la résolution des équations de McNabb et Foster, ont été développés pour palier ce biais. En ce sens, un modèle basé sur la résolution numérique des équations couplées de McNabb et Foster, prenant en compte à la fois le chargement en hydrogène, la diffusion et le piégeage, et toutes les étapes expérimentales (vieillissement, recuit etc.) a récemment été développé et éprouvé au laboratoire [67].

2.3.2. Perméation électrochimique

Le principe de la perméation électrochimique a été décrit en premier par Devanathan et Stachurski [68] en 1962. Cette méthode permet d'étudier les mécanismes de transport de l'hydrogène à travers une membrane métallique, et ainsi étudier l'influence de la microstructure sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène.

Cette méthode consiste à placer un échantillon entre deux demi-cellules électrochimiques : une demi-cellule cathodique et une demi-cellule anodique (Figure 20). Dans la demi-cellule cathodique, la réduction du proton ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^0$) a lieu et il s'adsorbe sur la surface de l'échantillon ; une partie de cet hydrogène est ensuite absorbée dans le volume (selon les mécanismes cités précédemment). Les atomes d'hydrogène diffusent dans le volume de l'échantillon, puis passent en surface de l'autre côté de la membrane, polarisée anodiquement, où ils sont oxydés dans la demi-cellule anodique. Le flux d'électrons mesuré côté anodique est

directement proportionnel au flux d'hydrogène à la sortie de la membrane métallique à condition de pouvoir négliger le courant anodique d'oxydation de la surface (une étape préliminaire de passivation de la surface côté anodique est primordiale). L'évolution de ce flux au cours du temps peut nous informer sur les cinétiques de transport en volume dans la membrane. En faisant varier la densité de courant imposée en entrée, ou en arrêtant la polarisation, il est possible d'accéder à des informations sur le piégeage, les conditions aux limites de décharge cathodique, etc.

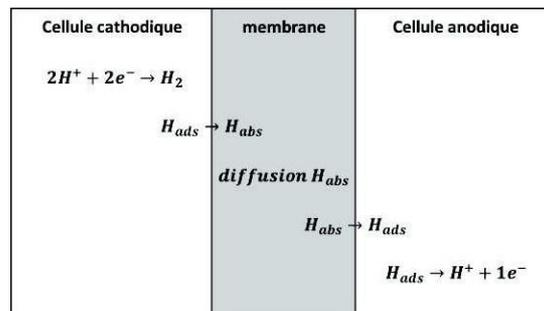


Figure 20 : Représentation schématique de la perméation électrochimique à travers une membrane métallique.

Dans la majorité des cas, la membrane comportant des défauts cristallins ou microstructuraux (dislocations, cavités ou nano-cavités, précipités, lacunes, joints de grains), le coefficient de diffusion déterminé n'est qu'apparent (ou effectif) car affecté par le piégeage, les différentes phases en présence, etc. Celui-ci peut être déterminé à partir de différentes portions des courbes de perméation en absorption. Ces expressions sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Différentes expressions pour la détermination du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène à partir de courbes de perméation en absorption.

Coefficient de diffusion	Concentration constante (CC) en surface	Flux constant (FC) en surface
D_{bt} time-to-breakthrough $D_{0,5}$ temps à 50% de J/J_{∞}	$D_1 = \frac{e^2}{6 \cdot t_{0,5}}$	$D_1 = \frac{e^2}{2 \cdot t_{0,5}}$
D_1 time-lag $D_{0,9}$ temps à 90% de J/J_{∞}	$D_{0,9} = \frac{e^2 \cdot t_l}{t_{0,9}}$	$D_{0,9} = \frac{e^2 \cdot t_l}{t_{0,9}}$
<ul style="list-style-type: none"> Le « time-to-breakthrough » correspond à un coefficient de diffusion apparent associé au début de la courbe de perméation d'absorption. Pour des conditions de concentration constante (CC) et de flux constant (FC) en surface, il est respectivement calculé à partir du temps à 3,6 % et 2,2% du flux à l'état stationnaire ($1/1_{\infty}$) [69] Le « time-lag » correspond à 62,9% et 61,7% du flux stationnaire, respectivement pour des conditions de CC et de FC en surface [69] 		

2.4. Interactions hydrogène – matériau dans les aciers de 3^{ème} génération

Dans les aciers de 3^{ème} génération, l'hydrogène incorporé dans le matériau au cours du procédé d'élaboration peut entrer en interaction avec les sites interstitiels de l'acier et les défauts cristallographiques ou microstructuraux (dislocations, joints de grains, interfaces, cavités, etc). Les deux principaux objectifs de l'étude des interactions hydrogène-matériaux consistent à :

- caractériser la diffusion de l'hydrogène dans une microstructure multiphasée contenant des pièges;
- identifier les différents sites de piégeage de l'hydrogène ainsi que les énergies de piégeage et de dépiégeage associées à ces différents sites.

2.4.1. Impact de la présence de pièges sur la diffusivité de l'hydrogène

De nombreux chercheurs ont mesuré un coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les aciers à effet TRIP plus faible que celui dans la ferrite pure et plus élevé que celui dans l'austénite. Ils ont observé une augmentation de celui-ci lorsque la fraction d'austénite diminue après déformation suite à la transformation de phase austénite- martensite, qu'ils associent à une diffusion plus rapide de l'hydrogène dans la martensite [70], [71]. Comme mentionné dans la section 2.2.3.2, le coefficient de diffusion de l'hydrogène que l'on obtient par la méthode de perméation électrochimique sur des aciers multiphasés comme les aciers à effet TRIP ou les aciers duplex est un coefficient de diffusion apparent, pouvant être affecté par la microstructure et/ou le piégeage. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène obtenus à partir de la méthode de perméation électrochimique.

Matériaux	Coefficient de diffusion apparent ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Références
Acier TRIP 800	$8.1.10^{-7}$	[71]
Acier TRIP 800	$1,0.10^{-7}$	[72]
Acier TRIP	$1,0.10^{-7}$	[70]
Acier duplex	$1,8.10^{-8}$	[73]

Une étude réalisée sur un acier à effet TRIP de composition chimique Fe-0,07C-5Mn-0,5Si-2Al (% mass.) à l'aide d'une cellule de perméation électrochimique équipée d'une cellule de force a montré l'influence d'une déformation plastique sur la désorption de l'hydrogène depuis le métal [70]. Pour comparaison, le même essai a été réalisé sur un acier ferritique. Le courant de perméation a été mesuré en appliquant une déformation plastique ponctuelle *in situ*. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 21. Pour l'acier à effet TRIP et l'acier ferritique, une diminution brutale du courant de perméation est observée lors de l'application de la déformation plastique, que les auteurs ont associée à un piégeage de l'hydrogène par les dislocations nouvellement créées, également observé par Frappart *et al.* [68]. Une fois les pièges nouvellement formés 'remplis', une augmentation du courant est observé. Celle-ci a été associée au mouvement de l'hydrogène avec les dislocations, également observé par d'autres

groupes de chercheurs [74], [75]. Le flux stationnaire à l'issue de la perméation est nettement supérieur au flux initial avant application de la déformation, dans le cas de l'acier TRIP. Ce phénomène n'est pas observé pour l'acier ferritique. Les auteurs associent cela à un changement dans le mécanisme de diffusion dans l'acier TRIP suite à la transformation de phase austénite-martensite (qu'on n'a pas dans l'acier ferritique) et donc à une diffusion plus importante dans l'acier après déformation.

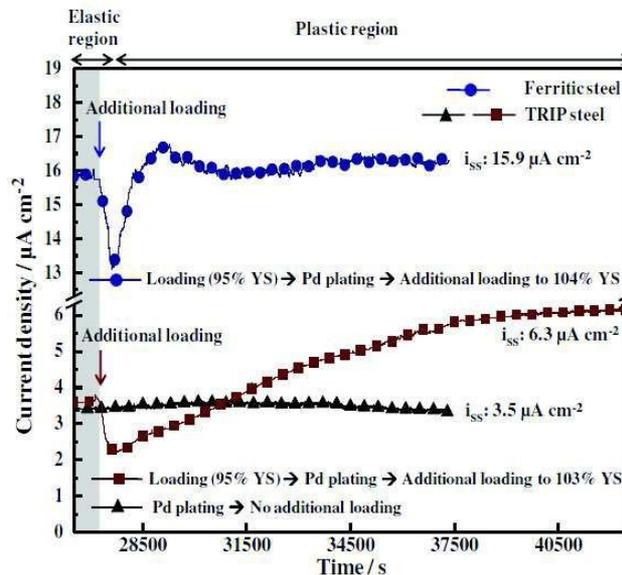


Figure 21 : Mesure du courant de perméation sous déformation *in-situ* pour un acier TRIP et un acier ferritique [70].

Les travaux de Chen *et al.* [76] et ceux de Mine *et al.* [77] ont mis en évidence l'effet de la stabilité de l'austénite sur la désorption de l'hydrogène sur des aciers inoxydables austénitiques 304 et 316L. Une désorption plus forte a été détectée pour l'acier 304, dont la structure austénitique est peu stable et se transforme facilement (pour de faibles contraintes) en martensite. L'hydrogène de l'austénite se libère alors dans la martensite et désorbe rapidement du matériau.

2.4.2. Distribution de l'hydrogène dans la microstructure : les sites de piégeage

Le Tableau 5 regroupe les énergies de dépiégeage issues de la littérature, pour un piège donné et un acier donné. Ces données, principalement issues des analyses de Kissinger, sont incomplètes car elles ne donnent pas accès aux énergies de piégeage et aux constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage, nécessaires pour une meilleure compréhension du phénomène. De plus, on observe une large dispersion des valeurs pour un même type de piège.

Tableau 5 : Energies de dépiégeage pour différents types de pièges.

Type de défaut/piège	Matériau	E _{dé p} (kJ/mol)	Référence	
Dislocations	Fer pur	27	[66]	
	Acier TRIP	27-33	[6]	
	Acier martensitique QT	28	[44]	
	Acier martensitique AISI 4135	15	[47]	
	Alliage 600 (base nickel)	76	[48]	
	Acier TRIP	39	[3]	
	Acier martensitique QT	58	[43]	
	Joints de grains	Fer pur	17	[66]
		Acier TRIP 700	28	[44]
Acier TRIP 700		28	[53]	
Micro-cavités	Fer pur	35	[66]	
Interfaces	Acier duplex Uranus B50	52	[51]	
	(interface cohérente TiC-a)	30	[49]	
	Acier ferritique (interface semi-cohérente TiC-a)	48	[49]	
Carbures	Acier austénitique riche en carbures	76-80	[78]	
	Alliage 600 (base nickel)	78-80	[48]	
	Acier austénitique	73-96	[79]	
	Acier martensitique	26	[44]	
	Acier ferritique (lacune de carbone à l'intérieur du carbure)	167	[49]	

Les valeurs d'énergie d'activation relatives à la présence d'austénite varient énormément dans la littérature : certains auteurs rapportent des énergies de dépiégeage depuis l'austénite assez élevées de l'ordre de 90 kJ.mol⁻¹ [53], et d'autres des valeurs plus faibles de l'ordre de 50 kJ.mol⁻¹ [3], [80]. Cette grande dispersion dans les valeurs est due au fait que certains considèrent l'austénite comme étant un piège « irréversible ». Ceci reste l'un des principaux points à éclaircir au cours de cette thèse.

Les énergies de dépiégeage sont fortement liées à la position du pic TDS dans le thermogramme. En effet, plus un piège est profond, plus son énergie de dépiégeage est élevée et plus la température, à laquelle sort le pic, est élevée. Certaines études TDS révèlent des pics à basses températures ($< 400\text{ °C}$) et à hautes températures ($> 400\text{ °C}$) [53], tandis que d'autres uniquement des pics à basses températures [3]. De nombreuses incertitudes existent quant à la nature des sites métallurgiques associés à ces pics. Généralement, les pics BT sont associés aux dislocations (champs élastiques) et aux joints de grains, tandis que les pics HT sont plutôt associés aux interfaces, aux carbures ou encore à l'austénite. L'hydrogène étant très soluble et peu diffusible dans la phase austénitique, celle-ci pourrait constituer un important réservoir à hydrogène. Une étude réalisée sur un acier TRIP 700 [53] ayant subi un chargement en hydrogène à hautes températures (au cours du procédé d'élaboration) et à basses températures (chargement cathodique) a montré une évolution du pic à hautes températures ($\sim 500\text{ °C}$) avec la déformation (Figure 22). La Figure 23 présente les résultats des essais de dilatométrie : une transformation de phase est observée aux alentours de 500 °C . Les températures des pics TDS corréleront donc avec les températures auxquelles ont lieu une transformation de phase dans l'acier lors des essais de DSC (Differential Scanning Calorimetry) réalisés à la même rampe de températures ($6,66\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$). L'auteur explique le décalage de pic vers les basses températures, après déformation, par la déstabilisation de l'austénite et attribue donc ces pics HT à la désorption de l'hydrogène depuis l'austénite. Ryu et *al.* [3], après avoir couplé approche expérimentale et calculs analytiques, ont conclu que la contribution liée à l'austénite était visible sur les thermogrammes à des températures plus basses ($\sim 110\text{ °C}$). Plusieurs interprétations sont donc données dans la littérature concernant le pouvoir piégeant de l'austénite.

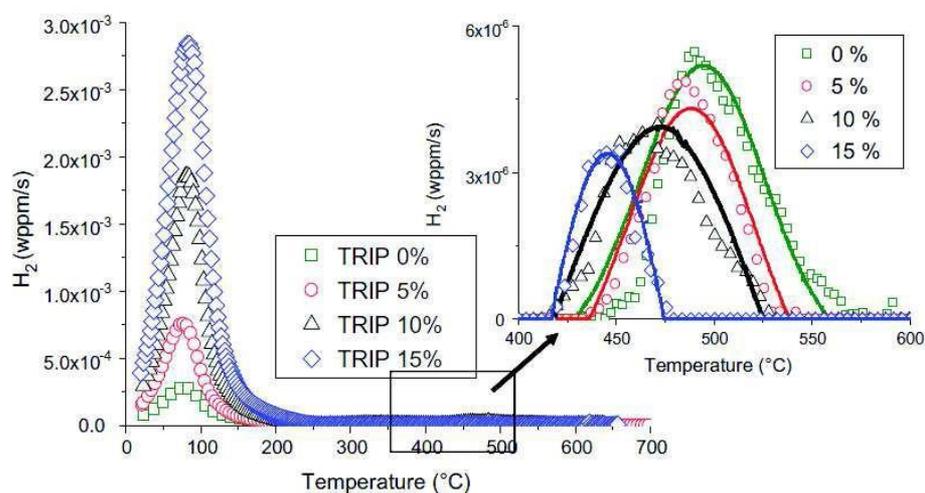


Figure 22 : Thermogramme TDS obtenu sur un acier TRIP 700 de composition chimique Fe-0,17C-1,6Mn-0,4Si-0,5-2Al(% mass.), non déformé (0%) et déformé 5%, 10% et 15% [53].

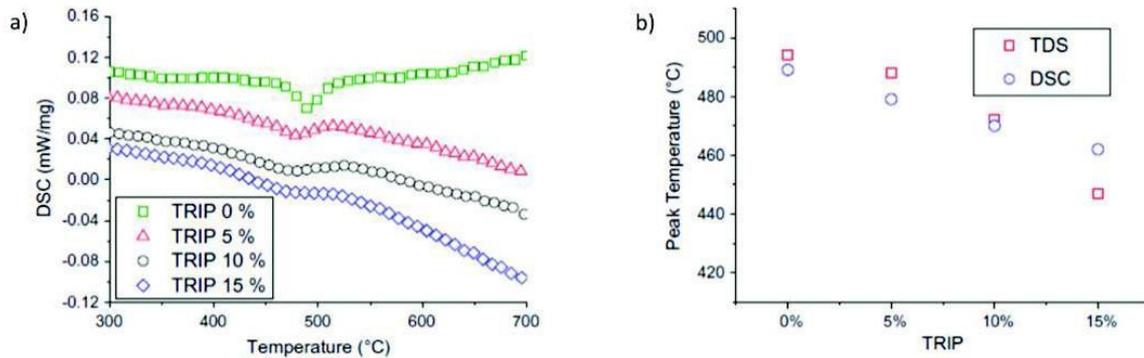


Figure 23 : a) essais de DSC sur un acier TRIP 700 de composition chimique Fe-0,17C-1,6Mn-0,4Si-0,5-2Al (% mass.) et b) corrélation des températures des pics TDS avec les températures pour lesquelles a été détectée une transformation de phase [53].

Comme mentionné dans la section 2.2.3.2, les interfaces jouent un rôle non négligeable dans le piégeage de l'hydrogène. Récemment, Nagashima *et al.* [81] ont montré, par SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy) et dépôt d'argent, la ségrégation d'hydrogène aux interfaces martensite – martensite, responsable d'une rupture prématurée du matériau.

Synthèse :

- La TDS et la perméation électrochimique s'avèrent être deux outils complémentaires pour étudier la diffusion et le piégeage/dépiégeage de l'hydrogène dans les aciers à effet TRIP.
- La diffusion de l'hydrogène dans les aciers à effet TRIP est une diffusion apparente, fortement affectée par la microstructure et les pièges.
- Les principaux sites de piégeage dans les aciers à effet TRIP sont a priori les dislocations, l'austénite et les défauts nouvellement créés par la transformation de phase tels que les interfaces et les cavités.
- Néanmoins, les sites d'interaction (sites interstitiels et pièges) et leurs énergies d'activation associées dépendent fortement de la nuance d'acier étudiée et du mode de chargement en hydrogène (le chargement HT ayant été très peu étudié). Une étude approfondie de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène HT et BT dans les aciers de 3^{ème} génération est alors nécessaire pour une meilleure compréhension des phénomènes. Les interprétations concernant le rôle de l'austénite sur le piégeage de l'hydrogène étant mitigées, celui-ci constitue un point important à éclaircir.

2.5.Fragilisation par l'hydrogène (FPH)

L'hydrogène peut modifier les propriétés mécaniques des aciers, notamment de ceux à haute résistance mécanique (AHSS), et conduire à leur rupture prématurée. Dick [82] est le premier auteur à avoir observé une diminution de la ductilité en présence d'hydrogène incorporé à basses températures. Plusieurs études qui ont suivi, présentées dans la section suivante, ont confirmé ces observations.

Cette section est divisée en deux sous-parties : (i) présentation générale des différents mécanismes de fragilisation par l'hydrogène (FPH) proposés dans la littérature, et (ii) les données de la littérature relatives à l'identification de phénomènes de FPH et à leurs mécanismes pour les aciers de 3^{ème} génération, et plus particulièrement à effet TRIP.

2.5.1. Mécanismes de fragilisation par l'hydrogène (FPH)

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour décrire et interpréter la FPH. Ces mécanismes peuvent être classés en trois grandes familles :

- La fragilisation par décohesion
- La fragilisation par des interactions hydrogène-défauts
- La fragilisation suite à une transformation de phase

Les mécanismes les plus communément cités dans la littérature sont détaillés dans les sous-parties qui suivent.

2.5.1.1. Décohesion exacerbée par la présence d'hydrogène (Hydrogen-enhanced decohesion – HEDE)

Ce mécanisme a été étudié par de nombreux chercheurs et est fréquemment cité dans la FPH des aciers à haute limite d'élasticité [83]–[86].

Celui-ci résulte d'une importante adsorption de l'hydrogène en surface couplée à l'application d'une contrainte externe. La Figure 24 représente l'évolution des énergies de cohésion interatomique avec et sans hydrogène, ainsi qu'une schématisation de ce mécanisme. L'énergie de cohésion interatomique en présence d'hydrogène est plus faible que l'énergie de cohésion sans hydrogène. L'énergie de surface étant plus faible, la contrainte nécessaire à la propagation d'une fissure est elle aussi plus faible. Ce mécanisme suppose d'avoir une surface favorable à une importante adsorption de l'hydrogène.

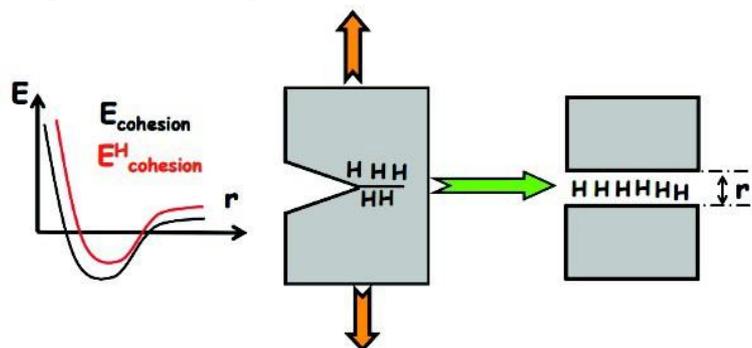


Figure 24 : Effet de l'hydrogène sur l'énergie de cohésion interatomique et schématisation du mécanisme HEDE [46].

2.5.1.2. Exacerbation de la plasticité locale induite par la présence d'hydrogène (Hydrogen-enhanced localized plasticity – HELP)

Ce mécanisme résulte de l'interaction entre l'hydrogène et les dislocations [87], [88]. L'hydrogène provoque une forte localisation de la plasticité, ce qui diminue la ductilité globale. Un schéma de ce mécanisme est représenté en Figure 25.

L'équipe de Ferreira [88] a étudié l'effet de l'hydrogène gazeux sur les interactions entre les dislocations. Un essai de traction a été réalisé dans un Microscope Electronique à Transmission (MET). Au fur et à mesure de l'essai, de l'hydrogène a été injecté par voie gazeuse. Ils ont observé qu'en présence d'hydrogène, les dislocations avaient tendance à se rapprocher les unes des autres (Figure 26). Les distances inter-dislocations étant plus faibles, il y a une augmentation locale de la plasticité dans le matériau. Ce qui implique, en bout d'empilement, une augmentation des contraintes qui va donner lieu à un endommagement prématuré du matériau et une possible formation de cavités.

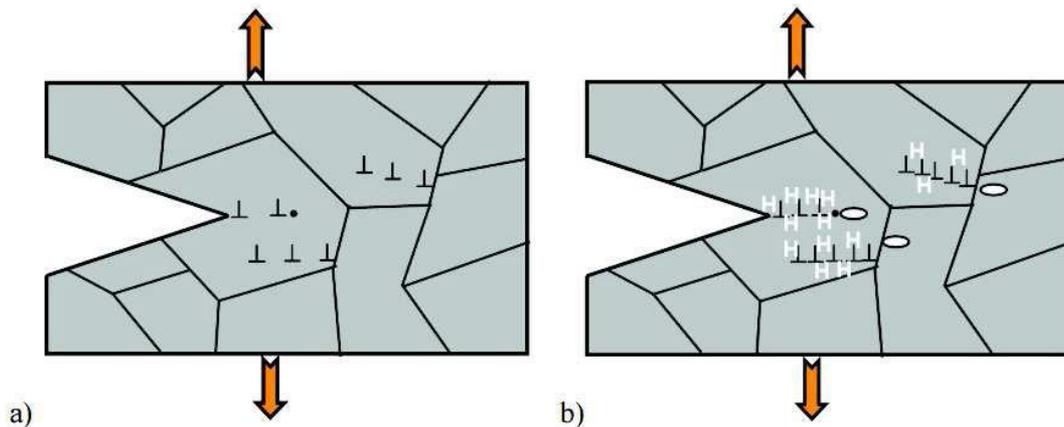


Figure 25 : Schématisation du mécanisme HELP a) déformation sans hydrogène dans le matériau et b) déformation en présence d'hydrogène (avec une localisation des dislocations qui provoque la formation de cavités) [46].

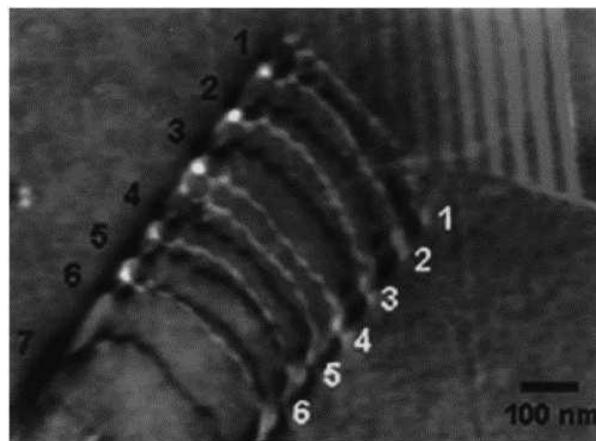


Figure 26 : Observations MET : Influence de l'hydrogène sur les distances inter-dislocations : en noir 0 Torr en blanc 95 Torr – mise en évidence de la diminution de la distance inter-dislocations en présence d'hydrogène [88].

2.5.1.3. Fragilisation induite par l'émission de dislocations (Adsorption-induced dislocation emission – AIDE)

Ce mécanisme proposé par Lynch [89], [90] reprend les principes fondamentaux des deux précédents, à savoir HELP et HEDE, mais en supposant en plus que ces phénomènes de décohésion du réseau et d'augmentation de la plasticité s'opèrent près de la surface. Une

schématisation de ce mécanisme est représentée en Figure 27. Il suppose qu'une importante adsorption de l'hydrogène en surface perturbe la surface et les premières couches atomiques, ce qui diminue localement l'énergie de cohésion en surface. Ainsi, l'hydrogène facilite l'émission de dislocations depuis la surface.

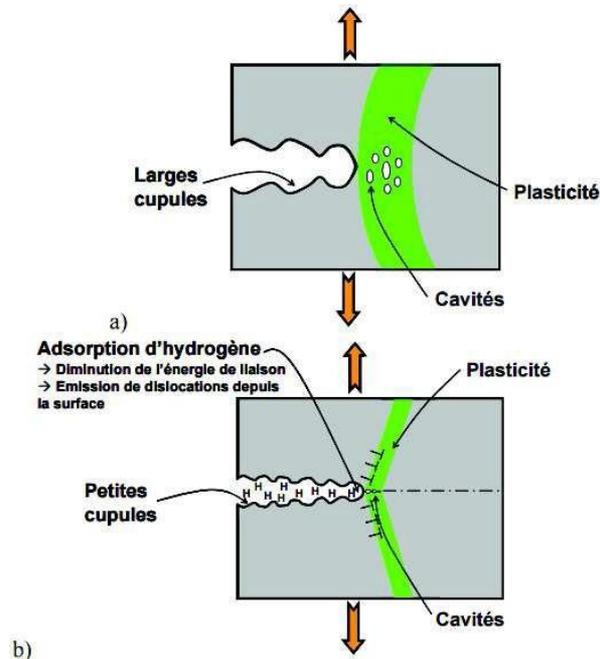


Figure 27 : Schématisation du mécanisme AIDE a) déformation sans hydrogène dans le matériau et b) déformation en présence d'hydrogène dans le matériau (les zones en vert représentent les zones de plasticité) [46].

2.5.1.4. Fragilisation par création de lacunes

(Hydrogen-enhanced strain-induced vacancies – HESIV)

Ce mécanisme est fondé sur le fait que l'hydrogène induit des lacunes lors de la déformation plastique [91]. Ainsi dans ce mécanisme, l'hydrogène n'est pas le responsable direct de la fissure mais contribue à la création de lacunes, qui seraient à l'origine de la fissuration prématurée de l'acier. Ce mécanisme est schématisé en Figure 28.

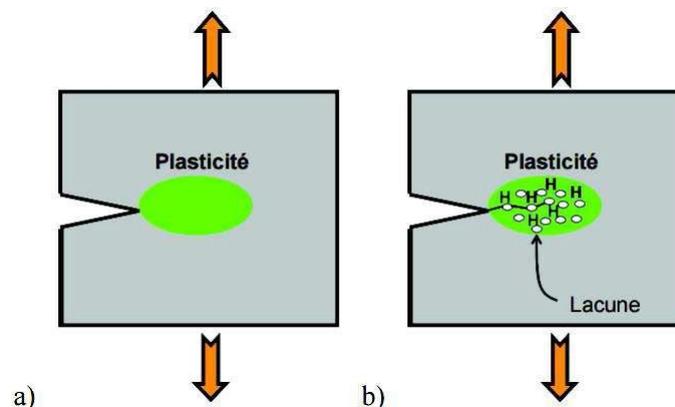


Figure 28 : Schématisation du mécanisme HESIV a) déformation sans hydrogène dans le matériau et b) déformation en présence d'hydrogène dans le matériau (les zones en vert représentent les zones de plasticité) [46].

2.5.1.5. Fragilisation associée à la transformation martensitique

La phase martensitique est connue pour être sensible à la fragilisation par hydrogène. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène est très élevé dans cette phase comparé à la phase austénitique dans laquelle la solubilité est cependant très grande. Ceci augmente le risque de FPH des aciers constitués d'une phase austénitique métastable, tels que les aciers TRIP, qui subissent une transformation de phase austénite-martensite durant la déformation [92]. Ainsi, l'hydrogène stocké dans l'austénite est libéré dans la martensite et peut diffuser rapidement favorisant la germination et la croissance des micro-cavités produites par la déformation.

2.5.2. Impact de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers à effet TRIP

Plusieurs études ont mis en évidence l'impact de l'hydrogène pré-chargé sur les propriétés mécaniques des aciers à effet TRIP, notamment sur leur ductilité. Plusieurs paramètres peuvent influencer sur l'ampleur de cet impact :

- le mode de chargement en hydrogène et la quantité incorporée ;
- la contrainte appliquée ;
- la composition chimique de l'acier ;
- et la microstructure.

Ryu *et al.* [3] ont étudié l'influence de l'hydrogène incorporé par voie cathodique sur les propriétés mécaniques de deux aciers TRIP avec différentes stabilités de l'austénite (la stabilité étant contrôlée par le pourcentage d'aluminium dans l'acier). Les courbes de traction pour différentes quantités d'hydrogène absorbé sont représentées sur la Figure 29. Une diminution de la ductilité en présence d'hydrogène a été observée pour les deux aciers étudiés. Cette baisse de la ductilité est d'autant plus importante que la quantité d'hydrogène est élevée. L'influence de la quantité d'hydrogène sur la baisse de la ductilité a également été observée par d'autres chercheurs sur des aciers austénitiques, TRIP ou encore TWIP [4], [93]–[96] (Figure 30 et Figure 31).

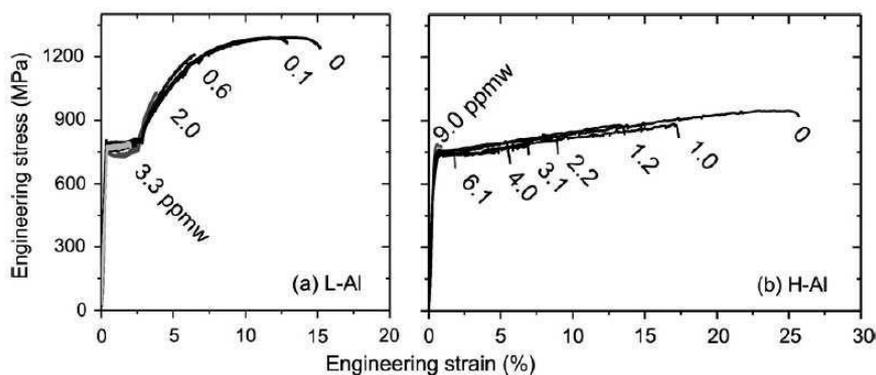


Figure 29 : Courbes contrainte-déformation réalisées sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène – essais de traction à 10^{-5} s^{-1} – a) Low-Al acier TRIP ferrito-austénitique avec 26 % d'austénite et b) High-Al acier TRIP ferrito-austénitique avec 30 % d'austénite [3].

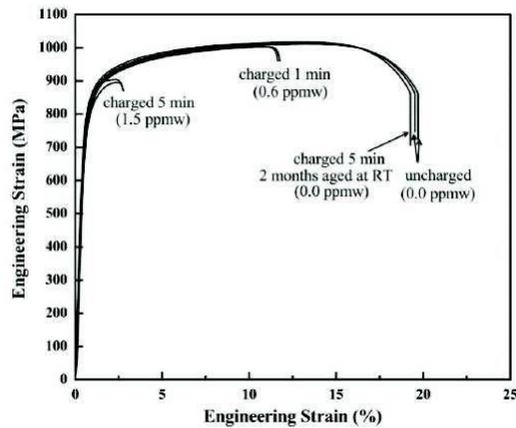


Figure 30 : Courbes contrainte-déformation réalisées sur des éprouvettes Q&P pré-chargées en hydrogène – essais de traction à 10^{-5} s^{-1} [4].

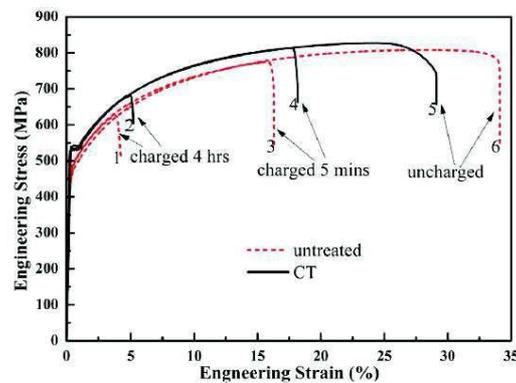


Figure 31 : Courbes contrainte-déformation d'un acier TRIP 780 (non traité et CT « cryogenic and tempered ») non chargé et chargé en hydrogène pendant différentes durées [93].

Chen *et al.* [76] ont mesuré la désorption de l'hydrogène au cours d'une déformation (sous un vide de 10^{-9} Pa) sur des aciers inoxydables 304 et 310S préalablement chargés en hydrogène (Figure 32). Comme mentionné dans la section 2.4.1, la stabilité de l'austénite joue un rôle important sur la désorption de l'hydrogène. Dans le cas présent, l'acier 304, contenant l'austénite la moins stable, casse sans subir de striction. Ce qui est cohérent avec une transformation rapide de l'austénite en martensite et par conséquent une rupture fragile de l'acier. Contrairement à l'acier 310 qui présente une rupture ductile.

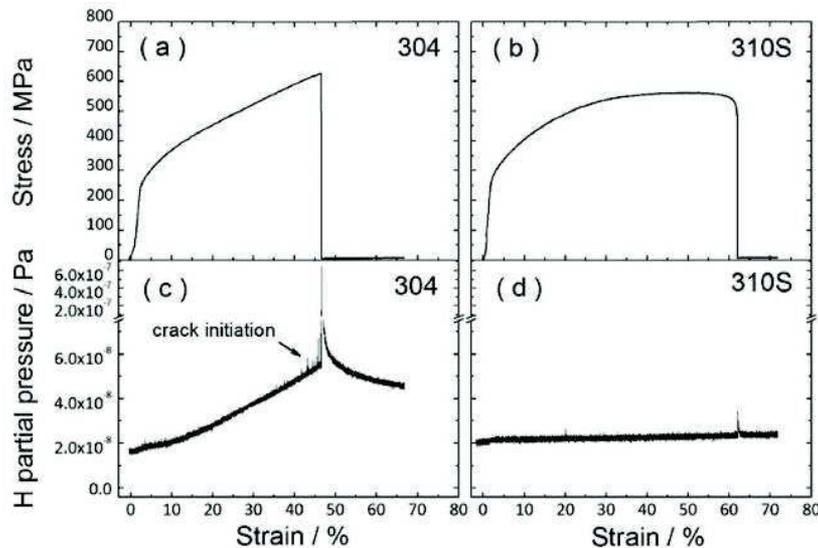


Figure 32: courbes contrainte-déformation et courbes représentant la désorption de l'hydrogène - enregistrées en simultané [76].

2.5.3. Impact de l'hydrogène sur le faciès de rupture

L'impact de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers est également visible sur leurs faciès de rupture. Cette observation est d'autant plus visible dans le cas d'aciers purement martensitiques [47], [97]–[101]. Plus la quantité d'hydrogène est élevée, et plus l'impact est important. Plusieurs groupes de chercheurs ont étudié les faciès de rupture d'aciers martensitiques après un essai de traction sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène par voie cathodique [47], [100]. La Figure 33 présente les faciès de rupture d'un acier martensitique QT AISI 4135 pour des quantités d'hydrogène de 0 (échantillon non chargé), 0,27 et 0,99 ppm massique [100]. Il semblerait que la rupture soit ductile pour les échantillons non chargés en hydrogène et intergranulaire sur les ex-joints de grains d'austénite pour les échantillons chargés en hydrogène. Wang *et al.* [47] ont montré que le caractère fragile de la rupture intergranulaire s'accroît lorsque la quantité d'hydrogène diffusible et la concentration de contrainte Kt augmentent (Figure 34).

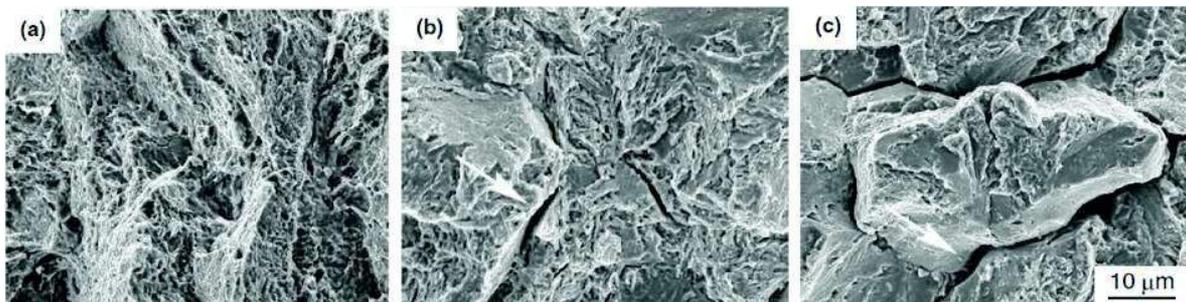


Figure 33 : Faciès de rupture d'un acier martensitique trempé revenu (QT) pour différentes quantités d'hydrogène absorbées (a) 0 ppm mass. de H (b) 0,27 ppm mass. de H (c) 0,99 ppm mass. de H [100].

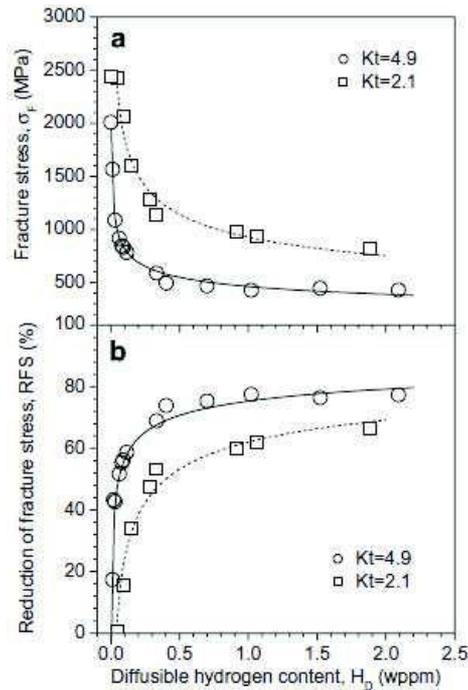


Figure 34 : Evolution de la contrainte à rupture en fonction de la quantité d'hydrogène diffusible dans le matériau pour des concentrations de contrainte Kt égales à 4,9 et 2,1 [47].

Cependant, l'hydrogène n'induit pas toujours un faciès de rupture fragile [75], [101]. Récemment, les travaux de thèse de D. Guedes Sales [101] ont permis de mettre en évidence l'impact de l'hydrogène (diffusible et piégé) sur les propriétés mécaniques d'aciers martensitiques. Il a été observé une diminution de la ductilité en présence d'hydrogène diffusible et piégé. Les faciès de rupture observés après essais de traction ont montré des faciès ductiles (avec et sans hydrogène) avec des cupules dont la taille augmente avec la concentration d'hydrogène piégé. L'auteur explique cela de la manière suivante : l'hydrogène piégé agirait sur la plasticité de façon à favoriser le processus de germination et de croissance de cupules. Ainsi, l'hydrogène diffusible et l'hydrogène piégé entraîneraient tous les deux une baisse des propriétés mécaniques de l'acier mais par des mécanismes différents : l'hydrogène diffusible diminuerait l'énergie de cohésion de l'acier alors que l'hydrogène piégé agit sur la plasticité de celui-ci.

Lors de l'étude des faciès de rupture, il est alors important de regarder la nature de la rupture (ductile ou fragile ? inter ou intragranulaire ?), la localisation des fissures (aux interfaces ? dans les phases mêmes ? sur un précipité ? sur des cavités ? etc.), leurs zones d'amorçage et leurs propagations, mais aussi l'évolution de la taille des cupules en fonction de la quantité d'hydrogène.

En ce qui concerne les aciers austénitiques, l'hydrogène peut induire des faciès de rupture intergranulaire [78] ou intragranulaire [76]. Koyama *et al.* [78] ont étudié l'impact de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques d'un acier austénitique riche en carbures, par des essais de traction avec un chargement en hydrogène *in situ* (chargement et sollicitation mécanique en simultanée). Il a été observé une rupture intergranulaire initiée sur des cavités, comme présenté sur la Figure 35.

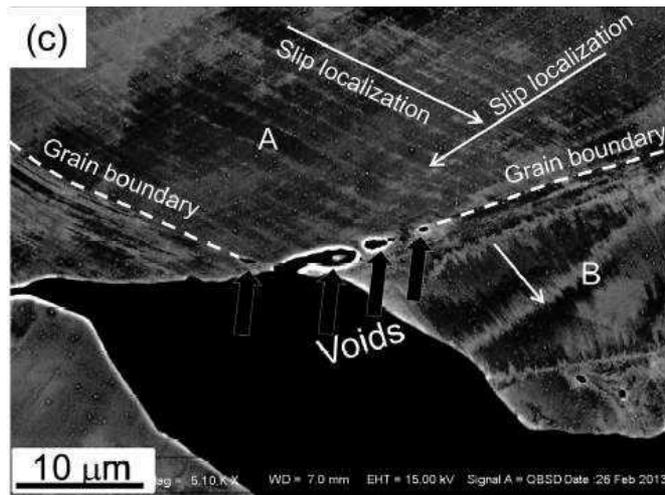


Figure 35 : Rupture intergranulaire en présence d'hydrogène d'un acier austénitique riche en carbures [78].

Les modes de rupture en présence d'hydrogène diffèrent également d'un acier à un autre pour les aciers TRIP. Le faciès de rupture peut être intergranulaire, intragranulaire, ou encore présenter du clivage. Zhu *et al.* [4] ont étudié l'impact de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques d'un acier TRIP Q&P (Quenched and Partitioned), par des essais de traction sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène par voie cathodique (composition chimique de l'acier et conditions d'essais présentées dans le Tableau 6). Ils ont observé des fissures intergranulaires aux interfaces austénite- martensite. Ronevich *et al.* [6] ont observé des fissures intragranulaires dans la martensite se propageant par la suite dans la matrice ferritique entourante, comme présenté sur la Figure 36. Sojka *et al.* [102] ont observé, sur un acier TRIP 800 en présence d'hydrogène, un faciès de rupture présentant des plans de clivage transgranulaire (Figure 37). Laureys *et al.* [103] ont observé des initiations de fissures aux interfaces martensite-martensite et ont proposé un mécanisme de FPH basé sur la décohésion d'interfaces (HEIDE : Hydrogen-Enhanced Interface DEcohesion).

Des travaux réalisés sur l'effet de la stabilité de l'austénite sur la FPH [104] ont montré que la présence dans la microstructure d'une austénite stable limitait la transformation martensitique et par conséquent la formation de fissures ou de cavités. Au contraire, une austénite instable favoriserait une rupture intergranulaire du matériau [105].

Un tableau récapitulatif des matériaux et des conditions d'essais de ces études sont présentés dans le Tableau 6. La majorité des études présente des ruptures intergranulaires ou intragranulaires dans le cas de chargements cathodiques (en présence ou non de poison) pour tous les types d'aciers (austénitiques, martensitiques, duplex, TRIP et TWIP). Au regard de ces observations, il est difficile de conclure sur les paramètres contrôlant le mode de rupture, qui semble spécifique au couple nuance / mode de chargement en hydrogène / sollicitation mécanique, même dans le périmètre restreint des aciers TRIP. Il est alors nécessaire d'étudier les matériaux cas par cas et ce pour un mode de chargement et une condition de sollicitation données.

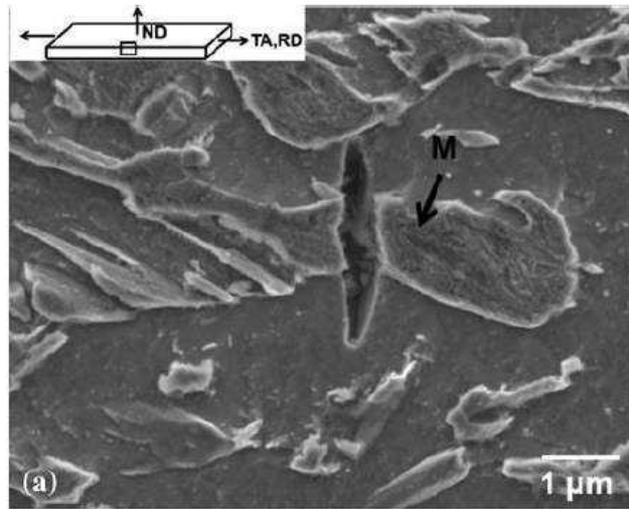


Figure 36 : Cliché MEB (SE) de la surface montrant un amorçage de fissure dans la martensite et propagation dans la ferrite d'un acier TRIP [6].

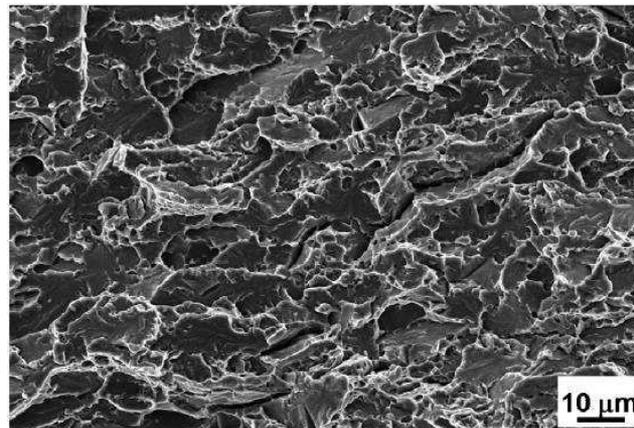


Figure 37 : Faciès de rupture montrant une rupture par clivage d'un acier TRIP 800 [102].

Tableau 6 : Récapitulatif des conditions expérimentales et des faciès de rupture résultants pour différents matériaux.

Matériaux	Eprouvettes	Conditions expérimentales	Faciès de rupture	Références
Acier martensitique 0,35C-1,16Cr- 0,79Mn- 0,19Si-0,17Cu- 0,16Mo (%mass.)	Eprouvettes cylindriques (avec et sans entaille)	3% NaCl + 0,3% NH ₄ SCN ou 0,1M NaOH 0,3-30 A/m ² 1-72h 0,005 mm/min	Rupture intergranulaire	Wang <i>et al.</i> [47]
Acier martensitique 0,57C- 1,96Si- 1,02Cr-0,16Mn (%mass.)	Eprouvette cylindrique entaillée	3% NaCl + 0,3% NH ₄ SCN 0,2-3 A/m ² 72h 0,5 mm/min	Rupture intergranulaire	Nie <i>et al.</i> [100]
Aciers austénitiques 304 310S	Eprouvette plate	Chargement gazeux (30MPa) – 200°C – 48h 0,5 mm/min – 22°C	Micro-fissures intragranulaires	Chen <i>et al.</i> [76]
Acier austénitique AISI 301	« U-bend »	Chargement cathodique - T _{amb}	Rupture intergranulaire	Zinbi <i>et al.</i> [105]
Acier austénitique enrichi en carbures Fe-25,7Mn- 10,6Al-1,16C (%mass.)	Eprouvette plate	Chargement avant et pendant essai : 3% NaCl + 3 g/L NH ₄ SCN 10 A/m ² 10 ⁻⁴ s ⁻¹ – T _{amb}	Rupture intergranulaire	Koyama <i>et al.</i> [78]
Acier duplex	Eprouvette plate	3% NaCl + 3 g/L NH ₄ SCN 30 A/m ² - 9h Vitesse de traction non renseignée	Rupture aux interfaces martensite- martensite	Nagashima <i>et al.</i> [81]
Acier TRIP	Eprouvette plate	1g/L thiourea + 0,5M H ₂ SO ₄ 30 mA/cm ²	Rupture intergranulaire et quasi-clivage –	Zhu <i>et al.</i> [4]

Fe-0,22C-1,40Si-1,80Mn (%mass.)		24h - T _{amb} 10 ⁻⁵ s ⁻¹ – 25°C	rupture aux interfaces austénite-martensite	
Acier TRIP Fe-7Mn-0,1C-0,5Si (%mass.)	Eprouvette plate	3% NaCl + 0,3% NH ₄ SCN 50 A/m ² 3h - T _{amb} 1.10 ⁻⁴ s ⁻¹ - T _{amb}	Rupture ductile avec initiation de cupules sur des grains	Han <i>et al.</i> [106]
Acier TRIP 0,2C-1,5Mn-1,5Si (%mass.)	Non renseigné	0,5M H ₂ SO ₄ 15-30 mA/cm ² 8h - T _{amb}	Clivage transgranulaire – initiation sur inclusions dans certains cas	Sojka <i>et al.</i> [102]
Acier TRIP 0,19C-1,59Mn-1,63Si (%mass.)	Eprouvette plate	1M H ₂ SO ₄ + 1 mg/L As ₂ O ₃ 5 mA/cm ² 3,3.10 ⁻⁴ s ⁻¹	Rupture intragranulaire (dans la martensite)	Ronevich <i>et al.</i> [6]
Acier TRIP	Eprouvette plate entaillée	1g/L thiourea + 0,5M H ₂ SO ₄ 0,8 mA/cm ² 2h - T _{amb} 0,05 mm/min – T _{amb}	Rupture aux interfaces martensite-martensite	Laureys <i>et al.</i> [103]
Acier TWIP Fe-18Mn-1,15C (%mass.)	Eprouvette plate	3% NaCl + 3 g/L NH ₄ SCN 9 A/m ² (chargement in-situ) 1,7.10 ⁻⁶ s ⁻¹ – 21°C	Rupture intergranulaire et transgranulaire	Koyama <i>et al.</i> [107]

2.6. Conclusion

Les aciers de 3^{ème} génération à effet TRIP sont en cours de développement dans l'objectif de garantir un meilleur compromis résistance – ductilité par rapport aux générations précédentes. Au cours de leur élaboration, de l'hydrogène est adsorbé puis absorbé dans le volume du matériau. Celui-ci interagit ensuite avec les sites interstitiels de l'acier et/ou les défauts cristallographiques et microstructuraux tels que les dislocations, les joints de grains, les

précipités, les cavités, les interfaces, etc. Une accumulation locale d'hydrogène peut induire une rupture prématurée ou différée du matériau, notamment en présence de contraintes internes localisées, par exemple suite à la transformation austénite-martensite.

Des méthodes expérimentales telles que la thermodésorption (TDS) et la perméation électrochimique s'avèrent être deux outils complémentaires pour étudier la diffusion et le piégeage/dépiégeage de l'hydrogène dans les aciers à effet TRIP. La diffusion de l'hydrogène dans les aciers à effet TRIP est une diffusion apparente, fortement affectée par la microstructure et les pièges. Les principaux sites de piégeage dans les aciers à effet TRIP sont à priori les dislocations, l'austénite ou encore les défauts nouvellement créés par la transformation de phase tels que les interfaces et les cavités. Les sites d'interaction (sites interstitiels et pièges) et leurs énergies d'activation associées dépendent fortement de la nuance de l'acier étudié et du mode de chargement en hydrogène (le chargement HT ayant été très peu étudié). Chaque acier nécessite alors une étude individuelle et approfondie de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène HT et BT, pour une meilleure compréhension des phénomènes. Les interprétations concernant le rôle de l'austénite sur le piégeage de l'hydrogène étant mitigées, celui-ci constitue un point important à éclaircir au cours de cette thèse.

La plupart des chercheurs utilisent l'hydrogène comme élément d'étude. Or, celui-ci étant abondant dans la nature, les sources de pollution sont également nombreuses (découpe, polissage, nettoyage, etc). Ainsi, au cours de cette thèse, l'utilisation d'un isotope de l'hydrogène tel que le deutérium nous permettra de limiter cette pollution.

L'objectif de cette étude est d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes de diffusion et de piégeage/dépiégeage de l'hydrogène HT et BT dans deux aciers de 3^{ème} génération à effet TRIP : un acier riche en manganèse et en aluminium, appelé Mn-Al et un acier trempé et revenu, appelé Q&P. Pour cela, des essais de thermodésorption (après chargements en deutérium), de perméation électrochimique et de traction uniaxiale ont été réalisés dans l'objectif d'éclaircir plusieurs points :

- Comparer le comportement en diffusion/piégeage de l'hydrogène incorporé à HT à celui incorporé à BT ;
- Étudier la distribution de l'hydrogène dans la microstructure en utilisant le deutérium comme traceur isotopique (les différents sites de piégeage), sur matériaux non déformés et déformés ;
- Étudier le rôle de l'austénite dans le piégeage de l'hydrogène (pièges profonds ?) ;
- Étudier l'impact de l'hydrogène HT et BT sur les propriétés mécaniques des deux aciers étudiés.

Cette étude expérimentale permettra l'obtention de données d'entrée à un code numérique permettant de simuler les phénomènes de diffusion/piégeage de l'hydrogène, prenant en compte tout l'historique de l'échantillon. Ceci nécessite un travail supplémentaire d'ajustement des paramètres mais une ouverture vers la simulation numérique est tout de même présentée à la fin du chapitre « Discussion » de ce manuscrit.

3. Matériaux et méthodes

Deux aciers de 3^{ème} génération à effet TRIP ont été étudiés : un acier austénito-ferritique riche en manganèse et en aluminium, Mn-Al, et un acier austénito-martensitique, Q&P.

Ce chapitre est divisé en quatre parties : (i) élaboration et caractérisation des matériaux, (ii) usinage et préparation des échantillons, (iii) description des méthodes expérimentales et (iv) méthode utilisée pour la simulation numérique.

La première partie est consacrée à l'élaboration des matériaux et à leurs caractérisations microstructurales, principalement par des observations microscopiques (MEB, EBSD) qui ont permis de déterminer la forme, la taille et la distribution des phases. Des analyses quantitatives (DRX) ont permis de déterminer la fraction de ces phases. Et enfin des analyses de surface (SDL) ont permis de caractériser la couche d'oxyde issue de l'élaboration.

Dans la deuxième partie, l'usinage et la préparation des échantillons pour chaque type d'essais y sont décrits précisément.

La troisième partie est consacrée aux techniques de chargement en hydrogène et aux techniques expérimentales principalement utilisées au cours de cette thèse : la spectroscopie de désorption thermique (TDS), la perméation électrochimique et la traction uniaxiale. Le principe de ces techniques et les conditions expérimentales utilisées y sont détaillés.

Et enfin, dans une dernière partie la méthode numérique utilisée pour simuler les interactions hydrogène-matériaux (incluant les équations de McNabb et Foster) est brièvement présentée.

3.1. Matériaux

Afin de reproduire au mieux les différentes étapes d'élaboration du matériau industriel, un procédé a été mis en place à l'échelle du laboratoire (Figure 38). La première étape consiste à faire fondre les différents éléments d'alliages. Cette étape est suivie par celle de la coulée de la matière dans des lingotières. Après solidification, la matière est chauffée à une température supérieure à 1000°C pendant une certaine durée afin d'effectuer un premier laminage à chaud. Celui-ci se fait à une température supérieure à la température de recristallisation du matériau. La taille de grains finale est inférieure à la taille de grains initiale et la forme des grains observée à l'issue de cette étape est équiaxe. Le matériau est ensuite découpé et homogénéisé à haute température (1250 °C) pendant 16 heures. Après refroidissement à température ambiante, le matériau est rectifié afin de supprimer la couche décarburée et d'obtenir un état de surface de qualité. Le matériau est ensuite réchauffé à une température supérieure à 1000°C pendant une courte durée puis laminé à chaud. Après refroidissement, le matériau subit un décapage chimique afin d'éliminer la couche d'oxyde, puis un laminage à froid pour obtenir l'épaisseur de tôle souhaitée. Le laminage à froid réduit l'épaisseur de la tôle tout en texturant la microstructure (texture morphologique). Toutes les étapes mentionnées jusqu'à présent ont été réalisées au centre de recherche d'ArcebrMittal à Maizières- lès-Metz. A l'issue de ces étapes les dimensions des tôles sont de 180 mm x 110 mm x 1 mm, correspondant respectivement aux directions longitudinale (L), transversale (T) et normale (N) ; L étant la direction de laminage. La dernière étape du procédé d'élaboration est le traitement thermique final réalisé dans un four à atmosphère contrôlée nommé RAPS (Reactive Annealing Process Simulator) et disponible à OCAS (Gand Belgique). Cette étape est détaillée dans la section 3.3.2.1.

Les tôles traitées sous atmosphère hydrogénée et deutérée sont conservées dans l'azote liquide afin de limiter toute désorption de l'hydrogène (ou du deutérium) à température ambiante. Celles traitées sous atmosphère N₂ sont conservées à l'air à température ambiante.

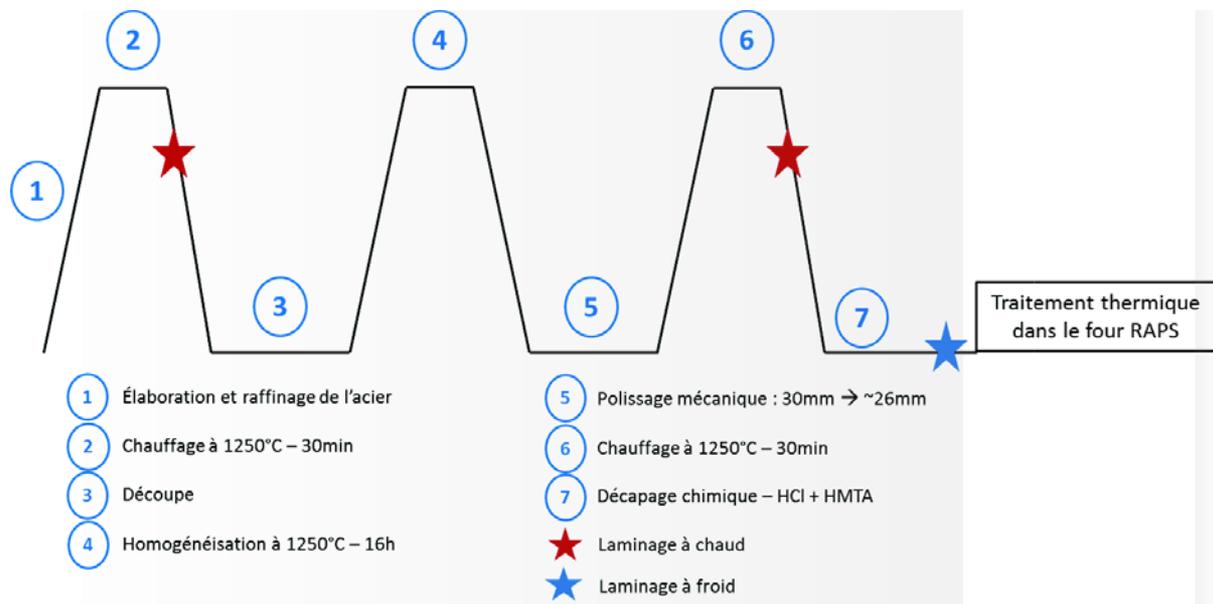


Figure 38 : Procédé d'élaboration des aciers de 3^{ème} génération à l'échelle du laboratoire.

3.1.1. Acier manganèse-aluminium (Mn-Al)

3.1.1.1. Composition chimique et traitement thermique de l'acier Mn-Al

Un acier de 3^{ème} génération à haute résistance mécanique (1200 MPa) riche en manganèse et en aluminium (Mn-Al) fourni par ArcebrMittal a été étudié. La composition chimique de cet acier est présentée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Composition chimique (% mass.) de l'acier Mn-Al étudié

	C	Mn	Al	Si	Nb	P	S	Fe
% mass.	0,12	5	1,8	0,5	0,03	0,012	<0,003	Bal

Le traitement thermique final réalisé au RAPS est présenté en Figure 39. L'acier Mn-Al subit un recuit à 740 °C pendant 120 s, température à laquelle est réalisée l'austénitisation partielle (entre A_{c1} et A_{c3}), suivi d'une trempe à température ambiante. Des rampes de températures intermédiaires, situées entre les rampes principales et visibles sur la Figure 39, permettent de reproduire aux mieux le traitement thermique réalisé dans le procédé industriel. Ce traitement thermique a été réalisé sous atmosphère contrôlée neutre (N₂), 100 % hydrogénée (H₂) ou 100% deutérée (D₂).

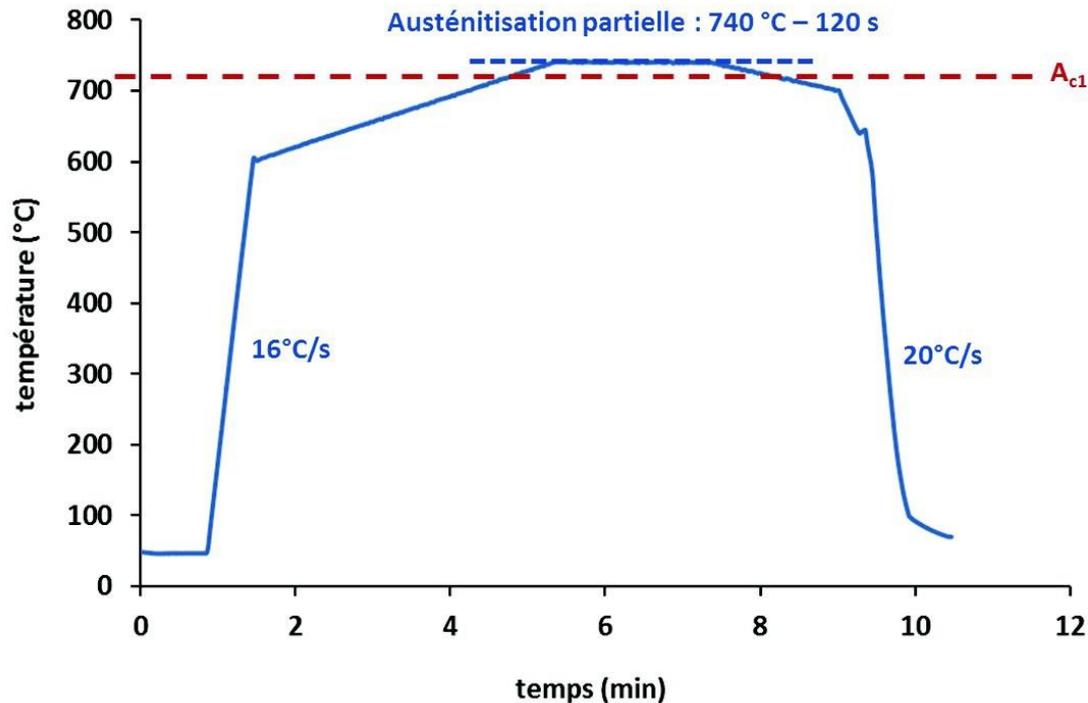


Figure 39 : Traitement thermique appliqué sur l'acier Mn-Al.

3.1.1.2. Caractérisations microstructurales de l'acier Mn-Al

Des analyses EBSD ont été réalisées sur une coupe transverse d'un acier Mn-Al D₂ et sont présentées sur la Figure 40. La cartographie des phases (Figure 40-a) indique une distribution homogène des grains micrométriques d'austénite dans le matériau. L'indexation des diffractogrammes DRX a permis de déterminer la fraction d'austénite résiduelle à 27 % massique. La quantité d'austénite détectée par EBSD est plus faible par rapport aux quantités estimées par analyses DRX, compte tenu de la petite taille et de la forme parfois lamellaire des grains d'austénite difficilement détectables par cette technique. Les grains de ferrite sont de l'ordre de 1 – 10 μm , présentent une distribution homogène dans le matériau et ne présentent pas d'orientation préférentielle (Figure 40-b). La Figure 40-c révèle une difficulté d'indexation qui peut être liée à la faible taille de grains et/ou aux contraintes et déformations locales.

Une coupe dans le plan NT de l'acier Mn-Al D₂ a été observée au MEB après une attaque chimique au Nital 2 % et est présentée sur la Figure 41. Les analyses EBSD couplées à ces analyses MEB permettent de conclure sur une microstructure fine composée de grains d'austénite de l'ordre de 0,5 – 1 μm dans une matrice ferritique.

Des analyses DRX réalisées sur l'acier Mn-Al ont révélé des taux d'austénite comparables (26 – 27 % mass.) quelle que soit l'atmosphère du traitement thermique N₂, D₂ ou H₂ (Tableau 8), indiquant ainsi que la prise d'hydrogène (ou de deutérium) ne modifie pas la microstructure.

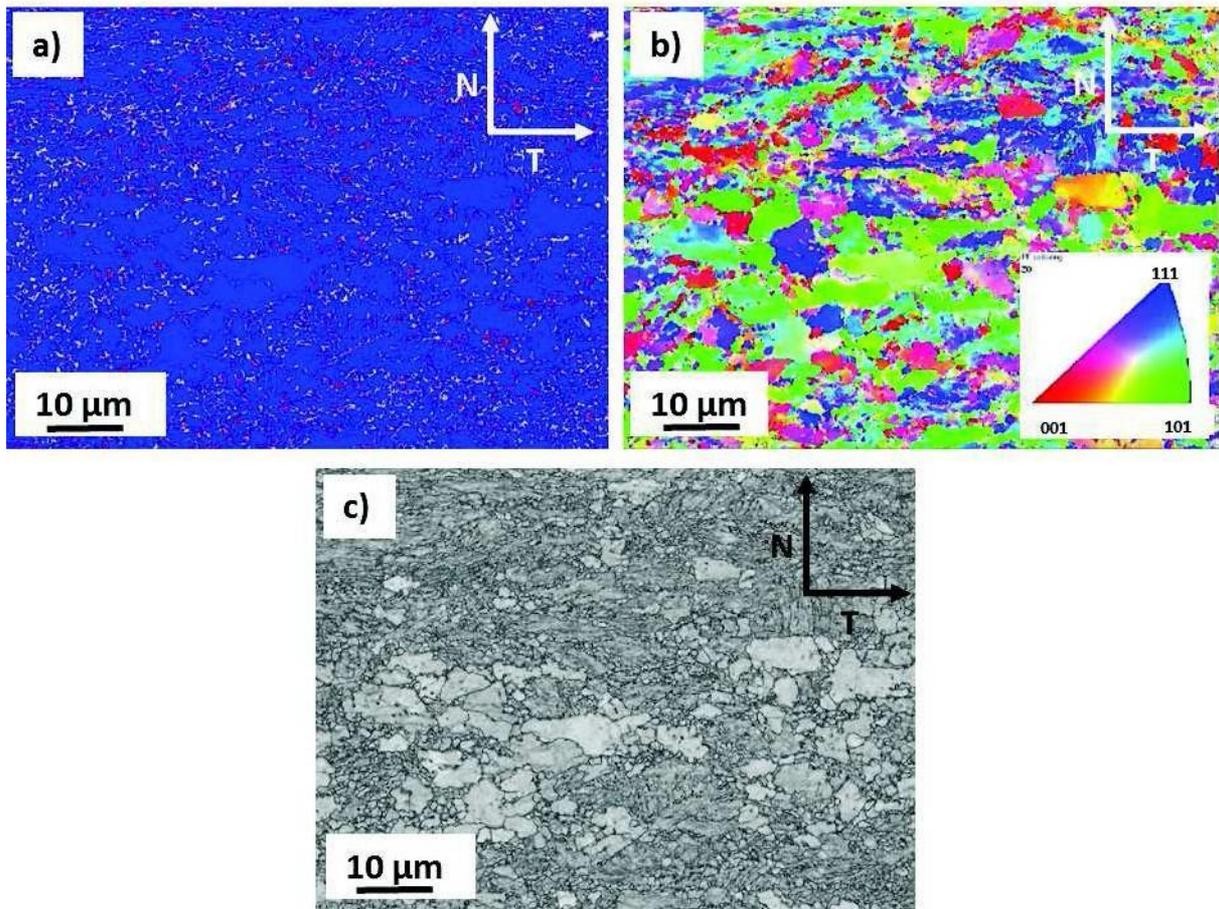


Figure 40 : Images EBSD de l'acier Mn-Al D₂ en coupe transverse a) Cartographie des phases - en bleu la ferrite et en rouge l'austénite b) Cartographie de l'orientation cristallographique des grains de ferrite c) Indice de qualité.

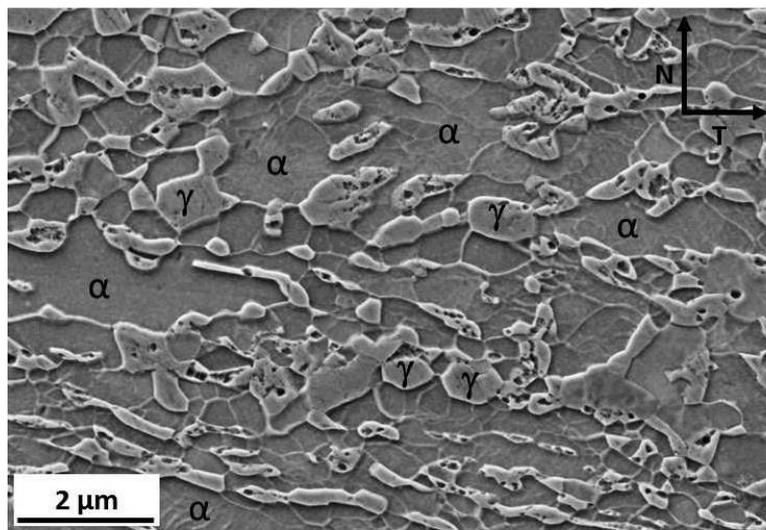


Figure 41 : Micrographie MEB après attaque au Nital 2 % d'une coupe transverse de l'acier Mn-Al D₂.

Tableau 8 : Taux d'austénite (% mass.) mesurés par DRX pour les tôles Mn-Al traitées sous atmosphère N₂, D₂ et H₂

Atmosphère	Taux d'austénite (% mass.)
N ₂	26
D ₂	27
H ₂	26

3.1.1.3. Effet de la déformation sur la microstructure de l'acier Mn-Al

Dans l'objectif de simuler la mise en forme des tôles à l'issue des traitements thermiques (réalisée par le client), l'effet d'une pré-déformation sur la désorption de l'hydrogène a été étudié. La déformation a été réalisée par laminage à froid jusqu'à 10 %, 30 % et 45 % de déformation équivalente, dont la formule est présentée ci-dessous avec e_0 l'épaisseur avant laminage et e l'épaisseur après laminage :

$$E_{eq} = \frac{2n}{J3} \ln \left(\frac{e_0}{e} \right)$$

Un tableau récapitulatif des différentes conditions étudiées (atmosphères durant le traitement thermique et états de déformation) est présenté ci-dessous (Tableau 9 et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des différentes atmosphères des traitements thermiques et des états de déformation étudiés.

Mn-Al N ₂ – 0%	Traité sous atmosphère N ₂
Mn-Al N ₂ – 30%	Traité sous atmosphère N ₂ puis laminé 30%
Mn-Al N ₂ – 45%	Traité sous atmosphère N ₂ puis laminé 45%
Mn-Al H ₂ – 0%	Traité sous atmosphère H ₂
Mn-Al H ₂ – 30%	Traité sous atmosphère H ₂ puis laminé 30%
Mn-Al D ₂ – 0%	Traité sous atmosphère D ₂
Mn-Al D ₂ – 10%	Traité sous atmosphère D ₂ puis laminé 10%
Mn-Al D ₂ – 30%	Traité sous atmosphère D ₂ puis laminé 30%

Les observations MEB en coupe de l'acier Mn-Al traité sous atmosphère deutérée à l'état initial (Mn-Al D₂ – 0%) et aux états déformés (Mn-Al D₂ – 10% et Mn-Al D₂ – 30%) sont présentées sur la Figure 42. Pour les matériaux déformés, les lattes de martensite à l'intérieur des anciens grains d'austénite sont révélées (marquées par les flèches noires sur l'image c-), mettant en évidence la transformation de phase austénite-martensite.

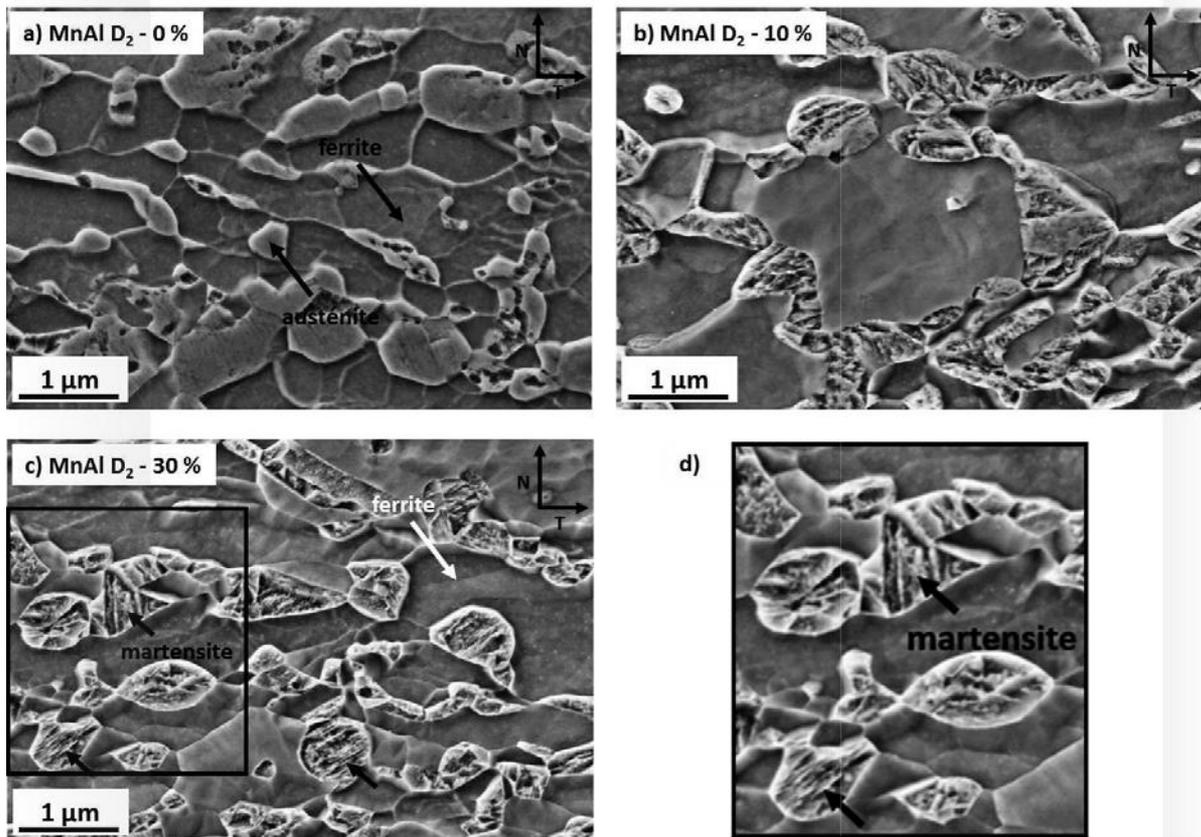


Figure 42 : Images MEB (SE) en coupe de l'acier Mn-Al après attaque au Nital 2% a) Mn-Al D₂ - 0% (non laminé) b) Mn-Al D₂ - 10% (laminé 10%) c) Mn-Al D₂ - 30% (laminé 30%) et d) zoom sur la zone encadrée de l'image c.

Des analyses DRX ont permis de quantifier ces phases. Le Tableau 10 présente les fractions d'austénite en fonction du taux de déformation de l'acier Mn-Al traité sous atmosphère D₂, H₂ ou N₂. La Figure 43 représente l'évolution de la fraction d'austénite en fonction du taux de déformation pour les trois atmosphères. Les diffractogrammes respectifs, présentés en Figure 44, montrent bien la forte diminution des contributions spectrales liées à l'austénite lorsque la déformation augmente.

Tableau 10 : Taux d'austénite (% mass.) en fonction de la déformation équivalente de l'acier Mn-Al traité sous atmosphère D₂, H₂ ou N₂.

Matière – déformation équivalente	Taux d'austénite (% mass.)
Tôles traitées sous atm. D₂ (TDS)	
0 %	27
10 %	9
30 %	3
Tôles traitées sous atm. H₂ (Traction)	
0 %	26
10 %	11
30 %	4
Tôles traitées sous atm. N₂ (TDS)	
0 %	26
10 %	11
30 %	4
Tôles traitées sous atm. N₂ (Traction)	
0 %	26
10 %	11
30 %	4

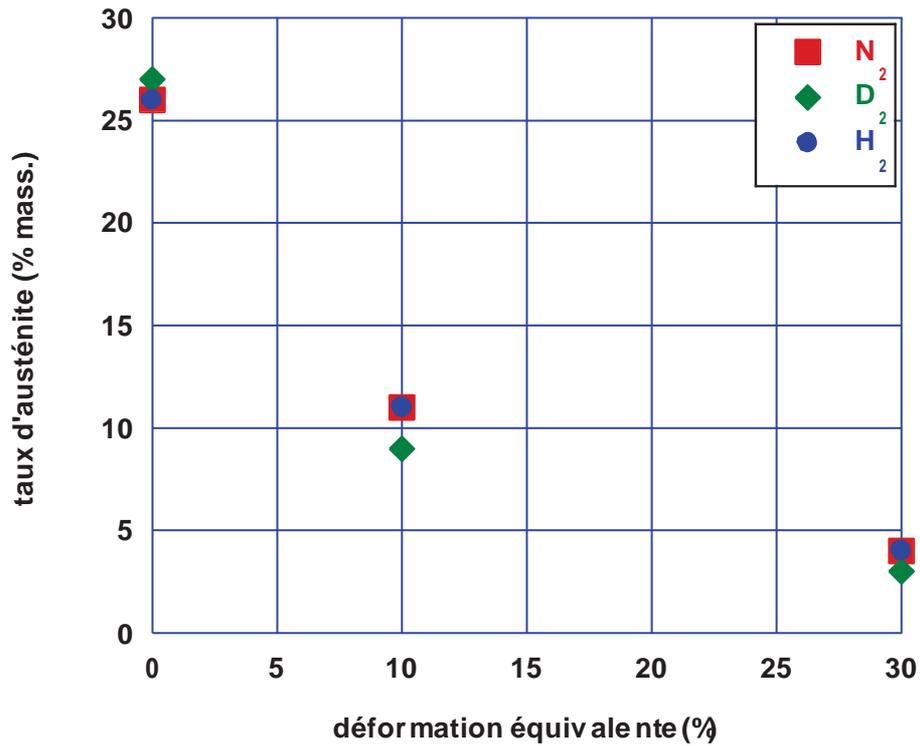


Figure 43 : Evolution de la fraction d'austénite en fonction de la déformation équivalente de l'acier Mn-Al traité sous atmosphère D₂, H₂ et N₂.

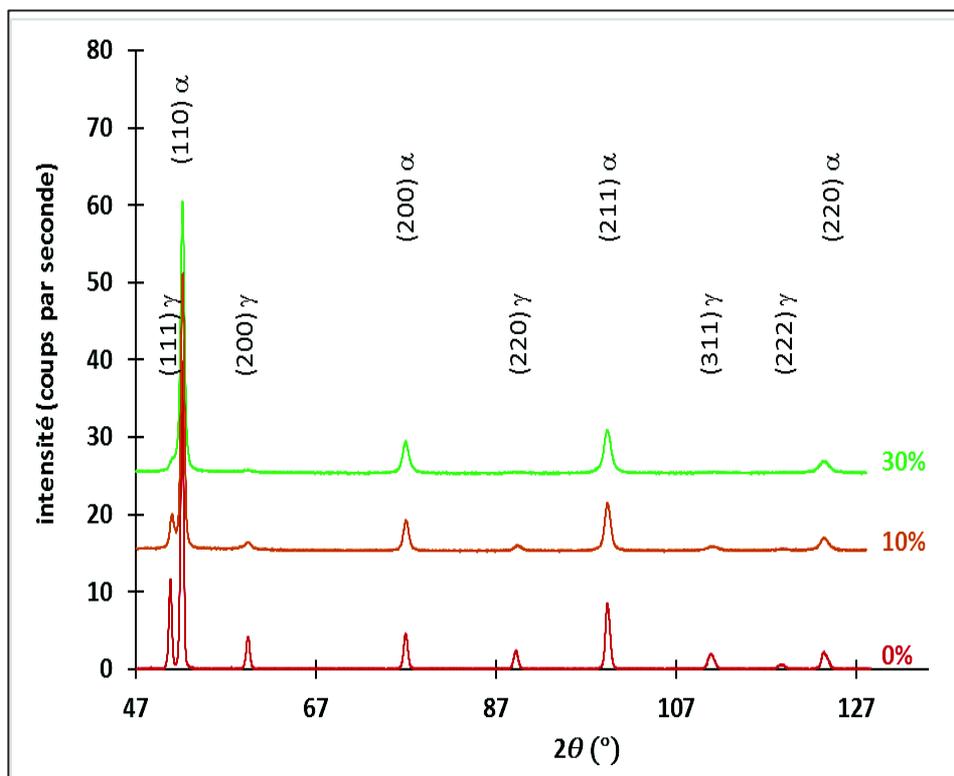


Figure 44 : Diffractogrammes de l'acier Mn-Al D₂ à l'état initial (0%) et aux états déformés par laminage à froid jusqu'à 10% et 30% de déformation équivalente.

3.1.1.4. Stabilité de la microstructure dans l'azote liquide

Les tôles traitées sous atmosphères hydrogénée et deutérée sont conservées dans l'azote liquide (77 K) après le traitement thermique, afin de limiter la désorption de l'hydrogène (ou du deutérium). Il est alors nécessaire de s'assurer que la trempe dans l'azote liquide ne provoque pas de transformation de phase austénite- martensite. Des analyses DRX ont été réalisées sur des tôles traitées sous atmosphère neutre (N₂) et sur des tôles traitées sous atmosphère deutérée (D₂) puis trempées dans l'azote liquide. Les analyses révèlent des fractions d'austénite comparables avant et après maintien dans l'azote liquide (Tableau 11). Sachant que les différentes atmosphères n'agissent pas sur la fraction d'austénite (3.1.1.2), ces résultats indiquent que le maintien des tôles dans l'azote liquide suite aux traitements thermiques ne provoque pas de transformation de phase dans l'acier Mn-Al

Tableau 11 : Fractions d'austénite avant et après maintien dans l'azote liquide

	Mn-Al N ₂ (sans maintien dans l'azote liquide)	Mn-Al D ₂ (après maintien dans l'azote liquide)
Taux d'austénite (% mass.)	26	27

3.1.1.5. Caractérisation de la couche d'oxyde formée au cours de l'élaboration

Une couche d'oxyde est systématiquement observée à la surface des tôles issues du traitement thermique. Dans le procédé industriel cette couche d'oxyde est supprimée par un décapage chimique avant l'étape de galvanisation, mais elle est présente en phase de stockage, d'où l'intérêt d'étudier son effet sur la désorption de l'hydrogène.

Des profils SDL (spectroscopie à décharge lumineuse) ont été réalisés afin de déterminer la nature de cette couche. La Figure 45 représente les profils de concentration des principaux éléments d'alliage de l'acier Mn-Al en fonction de la profondeur, depuis la surface de l'échantillon. En surface une accumulation de manganèse et d'oxygène est observée sur environ 200 nm de profondeur. Une absence de fer est également observée. On suppose alors la présence d'un oxyde de type MnO_x. Une légère accumulation d'aluminium est observée vers 200 nm de profondeur et ce sur 200 nm en lien avec un épaulement sur les profils de concentration du fer et de l'oxygène. On suppose alors une sous-couche enrichie en aluminium avec un oxyde de fer.

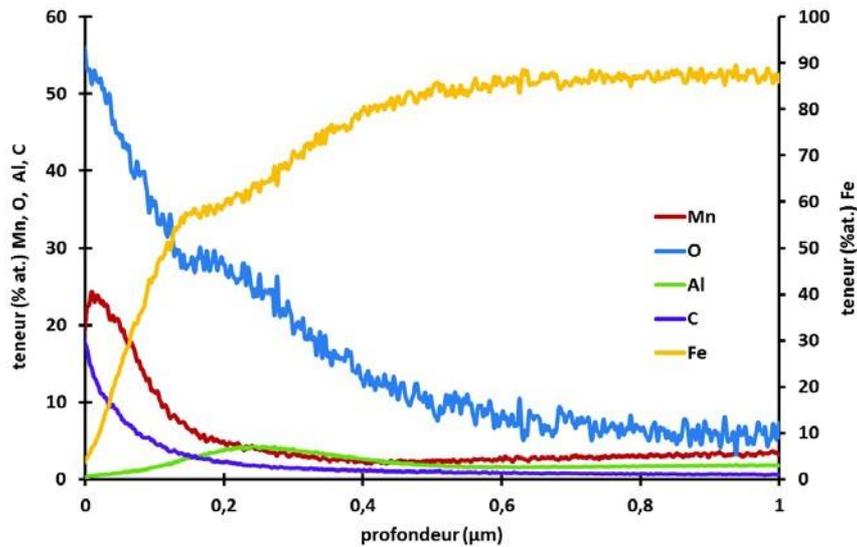


Figure 45 : Profil SDL réalisé sur une tôle brute de Mn-Al D₂.

3.1.1.6. Conclusions – caractérisation de l'acier Mn-Al

- L'acier Mn-Al possède une microstructure fine composée de ferrite et de 28% d'austénite résiduelle. Les grains d'austénite, d'une taille comprise entre 0,5 μm et 1 μm, sont dispersés de manière homogène dans le matériau. Les grains de ferrite ont une taille qui varie entre 1 μm et 10 μm.
- Le laminage à froid induit une forte déstabilisation de l'austénite dans l'acier Mn-Al : seulement 10% de la quantité initiale d'austénite est présente après 30% de déformation équivalente.
- Le métal issu du traitement thermique est recouvert d'une couche d'oxyde de manganèse de type MnO_x de ~ 200 nm d'épaisseur. Il apparaît également une sous couche enrichie en aluminium à l'interface oxyde/métal.

3.1.2. Acier trempé et revenu – « Quenched and Partitioned » (Q&P)

3.1.2.1. Composition chimique et traitement thermique

Un acier de 3^{ème} génération dont la composition chimique est présentée dans le Tableau 12 a été étudié. Le traitement thermique appliqué au RAPS est présenté en Figure 46. L'acier subit une austénitisation complète à 880 °C, température supérieure à A_{c3}. Cette étape est suivie d'une trempe partielle à 230 °C ($M_f < T < M_s$) afin de transformer une partie de l'austénite en martensite. Il s'ensuit une étape de revenu à 400°C. Le revenu (ou « partitioning ») permet au carbone de diffuser de la martensite vers l'austénite afin de stabiliser cette dernière [24]. L'acier ainsi obtenu est qualifié de « Q&P » (Quenched and Partitioned). Deux durées de revenu ont été étudiées : 275 s et 600 s. La dernière étape du traitement thermique est une trempe finale, au cours de laquelle de la martensite fraîche est formée. Une forte stabilisation de l'austénite au cours du revenu limite la formation de martensite fraîche. Cependant, une trop forte stabilisation de l'austénite pourrait également limiter l'effet TRIP recherché dans ce type d'aciers. La durée du revenu est donc un paramètre clé à prendre en compte. Ce traitement thermique a été réalisé sous atmosphère contrôlée neutre (N₂), hydrogénée (H₂) ou deutérée (D₂).

Tableau 12 : Composition chimique (% mass.) de l'acier Q&P étudié

	C	Mn	Si	P	S	Fe
% mass.	0,3	2,5	2,4	0,012	<0,003	Bal

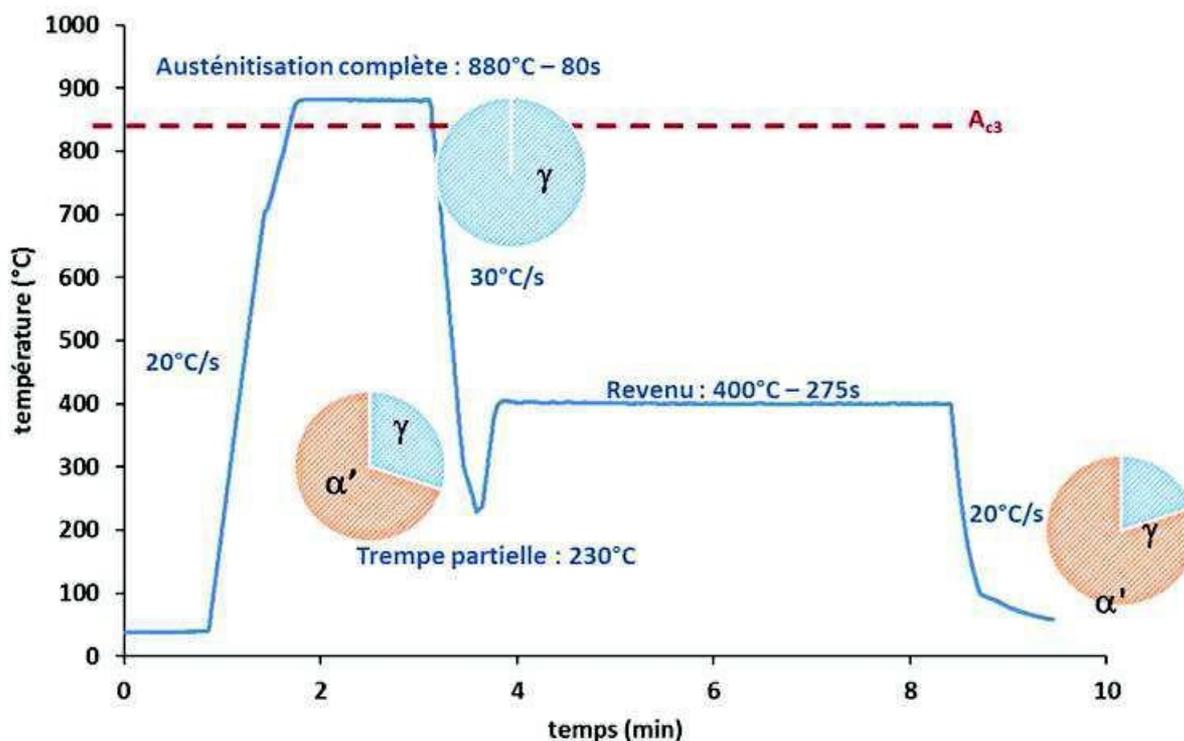


Figure 46 : Traitement thermique appliqué à l'acier Q&P (durée du revenu : 275 s).

3.1.2.2. Caractérisations microstructurales de l'acier Q&P

Des analyses EBSD ont été réalisées sur une coupe transverse d'un acier Q&P D₂ (600 s) et sont présentées sur la Figure 48. La cartographie des phases indique la présence d'une phase austénitique fine, une partie sous forme de grains de l'ordre de 1 μm et l'autre partie sous forme lamellaire, distribuée de manière homogène dans le matériau. Comme mentionné pour l'acier Mn-Al, une absence de texturation est observée dans le plan NT et une difficulté d'indexation a également été observée compte tenu de la forme des grains d'austénite dans cette microstructure lamellaire (sous forme de lattes).

Les analyses MEB sur une coupe transversale de l'acier Q&P N₂ (275 s) après attaque au Nital 2 %, présentée sur la Figure 48, couplées aux analyses EBSD, montrent la présence d'une microstructure martensitique fine et complexe sous forme de lattes de martensite. L'attaque chimique réalisée ne permet cependant pas de distinguer les différentes phases présentes. La diffraction des rayons X a permis la quantification des phases présentes : la microstructure est constituée de martensite et de 18% massique d'austénite résiduelle.

Comme pour l'acier Mn-Al, les analyses DRX réalisées sur l'acier Q&P ont montré des taux d'austénite comparables quelle que soit l'atmosphère du traitement thermique N₂, D₂ ou H₂ (Tableau 13).

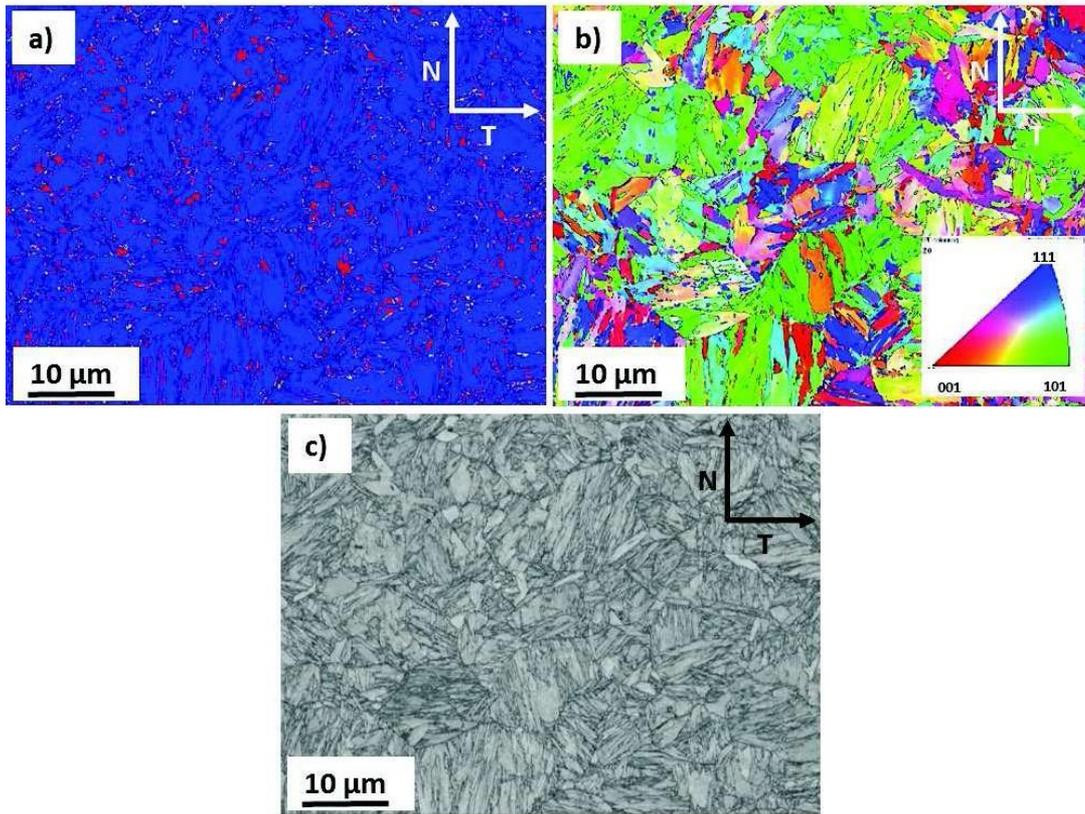


Figure 47 : Images EBSD de l'acier Q&P D2 (600 s) en coupe transverse a) Cartographie des phases - en bleu la martensite et en rouge l'austénite b) Cartographie de l'orientation cristallographique des grains c) Indice de qualité.

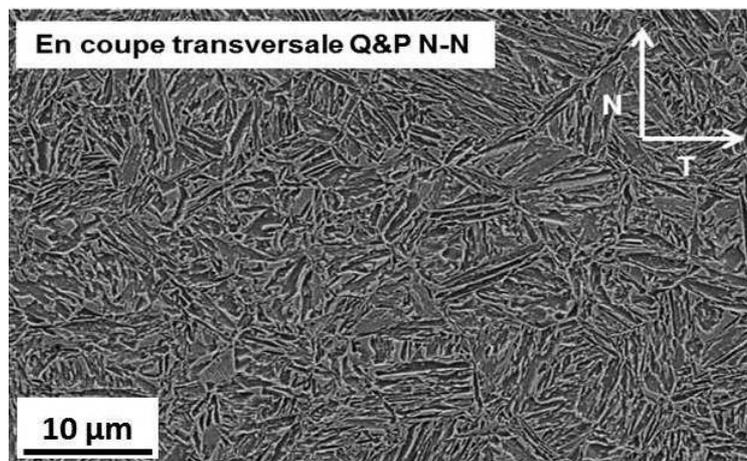


Figure 48 : Micrographie MEB d'une coupe transverse de l'acier Q&P N₂ (275 s) après attaque au Nital 2%.

Tableau 13 : Taux d'austénite (% mass.) mesurés pour les tôles Q&P traitées sous atmosphère N₂, D₂ et H₂.

Atmosphère	Taux d'austénite (% mass.)
N ₂	18
D ₂	18
H ₂	17

3.1.2.3. Effet de la déformation sur la microstructure de l'acier Q&P

Comme pour le Mn-Al, l'effet de la déformation sur la microstructure de l'acier Q&P (275 s) a été étudié. La déformation a été réalisée par laminage à froid, jusqu'à 10% et 30% de déformation équivalente (voir Tableau 14).

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des différentes atmosphères des traitements thermiques et des états de déformation étudiés.

Q&P N ₂ – 0%	Traité sous atmosphère N ₂
Q&P N ₂ – 30%	Traité sous atmosphère N ₂ puis laminé 30%
Q&P H ₂ – 0%	Traité sous atmosphère H ₂
Q&P H ₂ – 30%	Traité sous atmosphère H ₂ puis laminé 30%
Q&P D ₂ – 0%	Traité sous atmosphère D ₂
Q&P D ₂ – 10%	Traité sous atmosphère D ₂ puis laminé 10%
Q&P D ₂ – 30%	Traité sous atmosphère D ₂ puis laminé 30%

Les micrographies MEB en coupe de l'acier Q&P (275 s) traité sous atmosphère deutérée à l'état initial (Q&P D₂ – 0%) et aux états déformés (Q&P D₂ – 10% et Q&P D₂ – 30%) sont présentées sur la Figure 49. Contrairement aux images MEB de l'acier Mn-Al, les images MEB de l'acier Q&P ne permettent pas de visualiser la transformation de phase austénite- martensite qui a lieu au cours de la déformation de cet acier. En effet, la microstructure observée semble identique quel que soit l'état de déformation du matériau (on ne visualise pas l'augmentation du taux des lattes de martensite après déformation).

Les analyses DRX réalisées sur l'acier Q & P (275 s) ont permis de quantifier les fractions d'austénite dans ces matériaux. Les valeurs sont présentées dans le Tableau 15 et les évolutions de taux d'austénite en Figure 50. Comme pour l'acier Mn- Al, les diffractogrammes associés, présentés en Figure 51, montrent une diminution progressive des contributions spectrales liées à l'austénite lorsque la déformation augmente (la différence entre les paramètres de maille des phases α et α' étant très faible, les contributions spectrales de la phase α' sont ici assimilées à celles de la phase α).

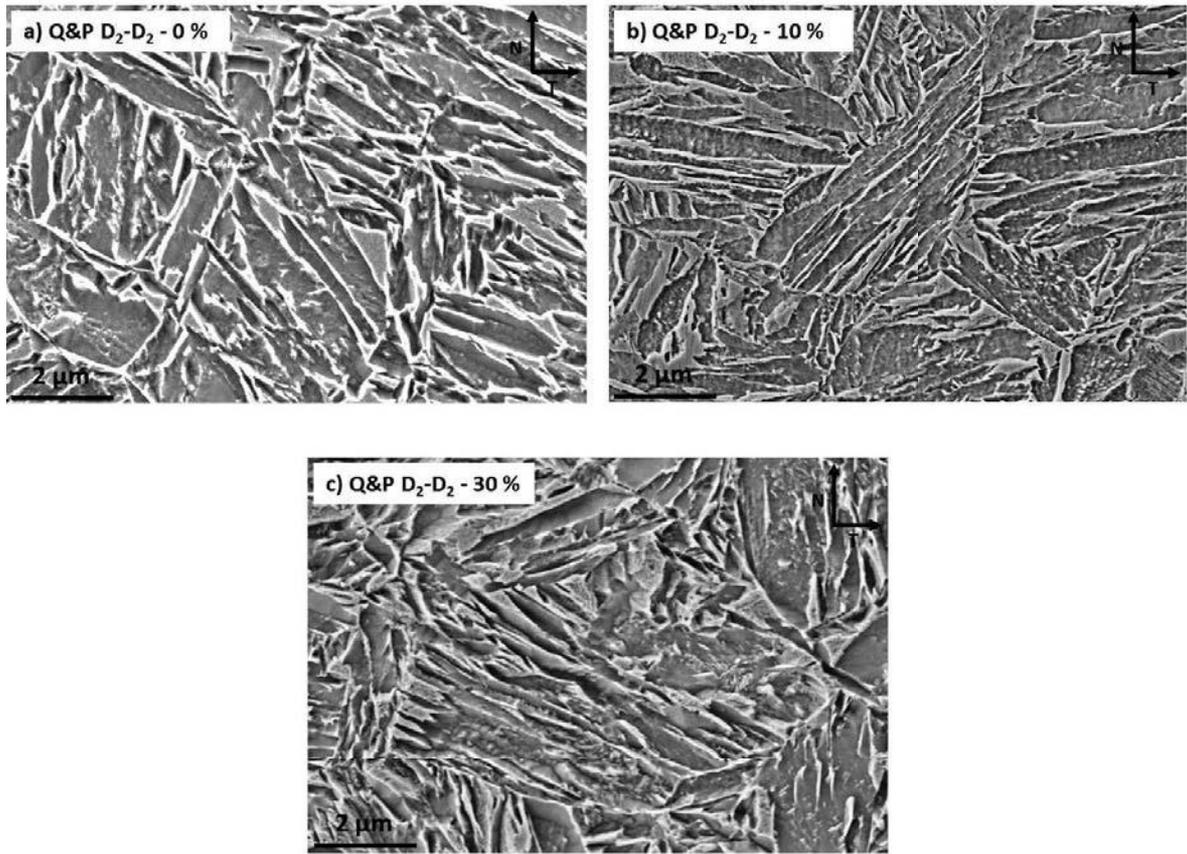


Figure 49 : Images MEB de l'acier Q&P (275 s) en coupe après attaque au Nital 2% a) Q&P D₂ - 0% (non laminé) b) Q&P D₂ - 10% (laminé 10 %) et c) Q&P D₂ - 30% (laminé 30 %).

Tableau 15 : Taux d'austénite (% mass.) en fonction du taux de déformation de l'acier Q&P (275 s) traité sous atmosphère D₂, H₂ ou N₂.

Matière – déformation équivalente	Taux d'austénite (% mass.)
Tôles traitées sous atm. D₂ (TDS)	
0 %	18
10 %	8
30 %	7
Tôles traitées sous atm. H₂ (Traction)	
0 %	17
10 %	10
30 %	7
Tôles traitées sous atm. N₂ (TDS)	
0 %	18
10 %	9
30 %	6
Tôles traitées sous atm. N₂ (Traction)	
0 %	18
10 %	9
30 %	6

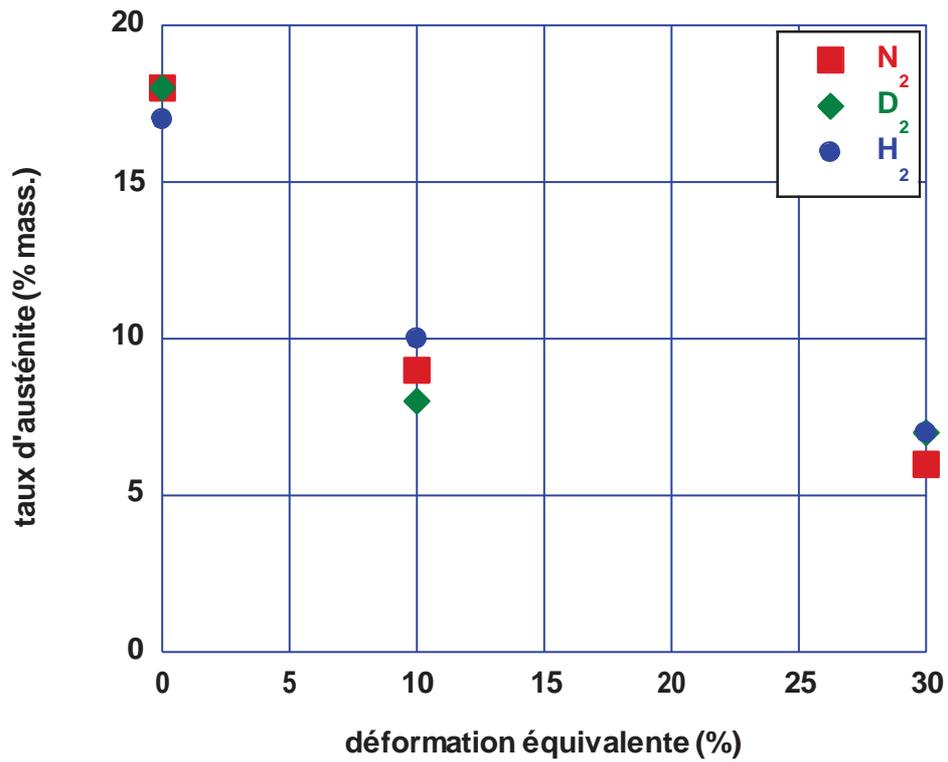


Figure 50 : Evolution de la fraction d'austénite en fonction de la déformation équivalente de l'acier Q&P traité sous atmosphère D₂, H₂ et N₂.

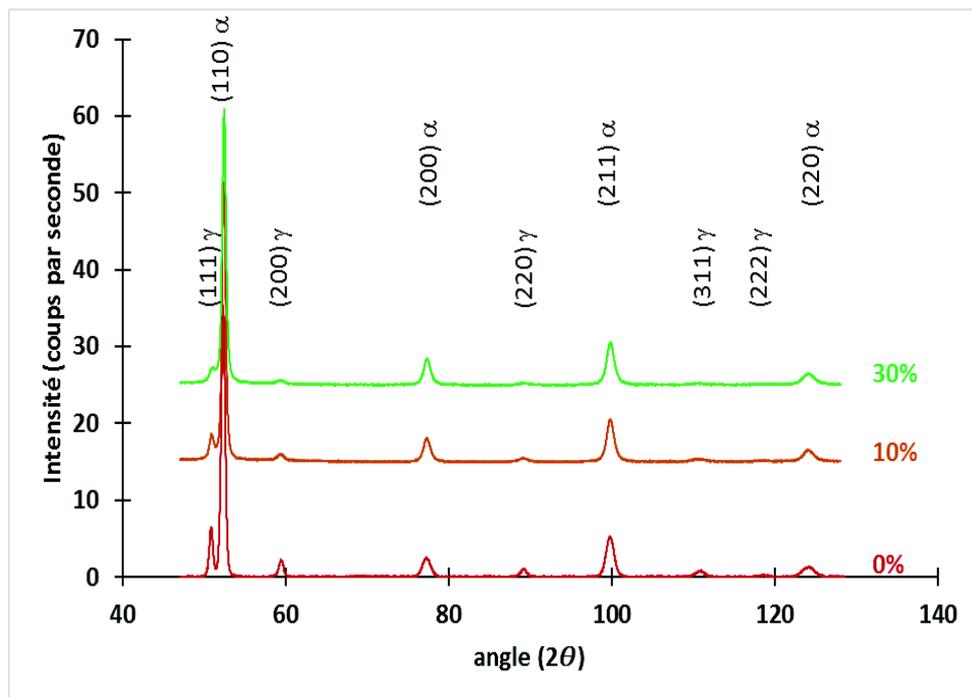


Figure 51 : Diffractogrammes de l'acier Q&P (275 s) à l'état initial (0%) et aux états déformés par laminage à froid jusqu'à 10% et 30% de déformation équivalente.

3.1.2.4. Stabilité de la microstructure dans l'azote liquide

Comme pour l'acier Mn-Al, la stabilité de la microstructure de l'acier Q&P (275 s) dans l'azote liquide a été étudiée. Les analyses DRX réalisées sur ces aciers avant et après leur maintien dans l'azote liquide montrent des taux d'austénite identiques (Tableau 16). On suppose alors que cette étape de conservation des tôles dans l'azote liquide n'induit pas de transformation de phase dans l'acier Q&P.

Tableau 16 : Fractions d'austénite (% mass.) avant et après maintien dans l'azote liquide.

	Q&P N ₂ (sans maintien dans l'azote liquide)	Q&P D ₂ (après maintien dans l'azote liquide)
Taux d'austénite (% mass.)	18	18

3.1.2.5. Caractérisation de la couche d'oxyde formée au cours de l'élaboration

Comme pour l'acier Mn-Al, la couche d'oxyde présente sur les tôles Q&P (600 s) à l'issue des traitements thermiques a été caractérisée par SDL. La Figure 52 présente les profils de concentration des principaux éléments d'alliage de l'acier Q&P en fonction de la profondeur, depuis la surface de l'échantillon. Une accumulation de manganèse, d'oxygène et de silicium est observée en extrême surface du matériau (~ 100 nm de profondeur). Un oxyde de type MnSi_xO₃ est alors suggéré.

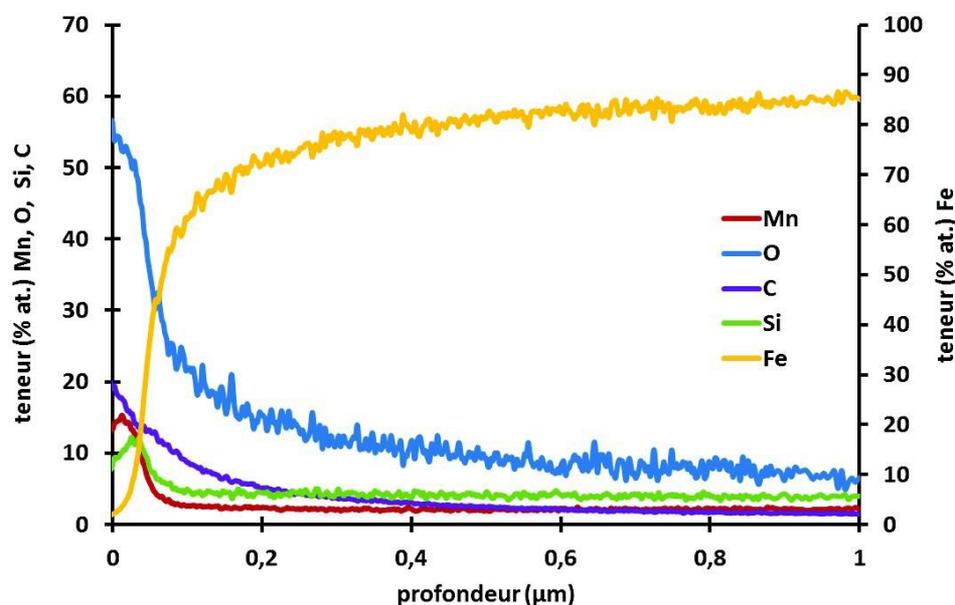


Figure 52 : Profil SDL réalisé sur une tôle brute de Q&P D₂ (600 s).

3.1.2.6. Conclusions – caractérisation de l'acier Q&P

- L'acier Q&P, de composition chimique proche de l'acier Mn-Al mais plus riche en carbone, sans l'aluminium et avec plus de silicium, est constitué de martensite et de 19% massique d'austénite résiduelle (sous forme lamellaire et globulaire).

- Le laminage à froid induit une déstabilisation de l'austénite dans l'acier Q&P. Cette déstabilisation est moins prononcée que dans l'acier Mn-Al : 32% de la quantité initiale d'austénite est présente après 30% de déformation équivalente.
- Le métal est recouvert d'une couche de type $MnSi_xO_3$ de ~ 100 nm d'épaisseur.

3.2. Usinage et méthodes de préparation des échantillons pour essais

Les tôles issues des traitements thermiques sont, dans un premier temps, découpées et usinées en fonction de l'essai à réaliser. Dans un second temps, la surface des échantillons est préparée (par polissage) de manière à réaliser les essais dans des conditions optimales. Dans cette partie, les plans d'usinage des échantillons (forme et dimensions des échantillons) et la procédure de préparation des échantillons sont détaillés pour chaque type d'essai réalisé.

3.2.1. Échantillons pour les chargements cathodiques

Pour l'étude de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène incorporé à basse température, les tôles traitées sous atmosphère N_2 ont été usinées en échantillons de dimensions 10 mm x 10 mm x 1 mm avec une languette de dimensions 3 mm x 4 mm x 500 μm (Figure 53). Ces échantillons sont ensuite polis jusqu'à 1 μm à la pâte diamantée puis chargés en deutérium par voie cathodique selon la procédure décrite dans la section suivante.

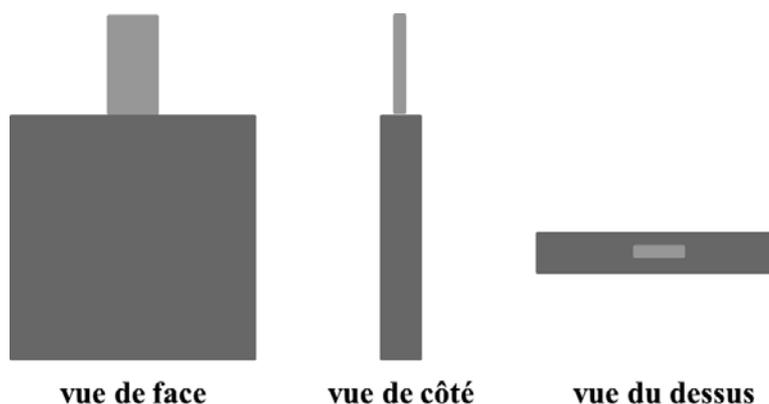


Figure 53 : Plan d'usinage des échantillons TDS pour un pré-charge cathodique.

3.2.2. Échantillons pour les essais de thermodésorption (TDS)

Essais TDS sur échantillons chargés par voie cathodique

À la fin du chargement cathodique, la languette est retirée de l'échantillon à l'aide d'une pince coupante. L'échantillon de dimensions 10 mm x 10 mm x 1 mm est ensuite transféré du banc de chargement cathodique vers le banc TDS (temps de transfert ~ 5 min).

Essais TDS sur échantillons chargés à hautes températures

Les tôles traitées sous atmosphère deutérée (D_2) et conservées dans l'azote liquide sont découpées en échantillons de dimensions 10 mm x 10 mm (épaisseur des échantillons ~ 1 mm) puis analysés par TDS :

- soit en présence de leur couche d'oxyde issue de l'élaboration, dans ce cas aucun polissage n'est réalisé ;
- soit après un polissage au papier SiC 1200, pour l'analyse de l'échantillon dépourvu de son oxyde d'élaboration.

3.2.3. Echantillons pour les essais de perméation électrochimiques

Les essais de perméation ont été réalisés sur les tôles traitées sous atmosphère N₂. Des échantillons de dimensions 20 mm x 20 mm ont été usinés (épaisseur des tôles d'1 mm inchangée par l'usineur). Ceux-ci ont ensuite été polis jusqu'à 1 µm à la pâte diamantée de manière à avoir un état de surface de qualité. Plusieurs épaisseurs d'échantillons ont été testées. Pour cela, certains de ces échantillons ont subi une réduction d'épaisseur par polissage (papier SiC) avant la finition à la pâte diamantée.

3.2.4. Eprouvettes de traction uniaxiale

Les éprouvettes de traction ont été usinées selon le plan présenté sur la Figure 54. Il s'agit d'éprouvettes plates d'environ 1 mm d'épaisseur. La zone utile mesure 8 mm de longueur et 2 mm de largeur. L'éprouvette est volontairement plus longue d'un côté que de l'autre, de manière à pouvoir prélever un talon avant essai et doser la quantité d'hydrogène présente. Cependant les valeurs estimées par dosage n'ont pas été concluantes, en effet les valeurs sont beaucoup plus élevées que celles estimées par TDS (deux ordres de grandeur de différence). Les quantités mesurées par TDS sont privilégiées car celle-ci est calibrée pour et aussi il existe une bonne cohérence entre ces quantités et les vieillissements à température ambiante. Le doseur utilisé (HORIBA EMGA à détecteur catharométrique) semble ne pas être adapté aux mesures de faibles quantités d'hydrogène, par conséquent les valeurs estimées par dosage sont inexploitable et ne sont pas mentionnées dans ce manuscrit. La petite taille des éprouvettes permet d'économiser la matière mais cela induit tout de même une certaine dispersion liée à l'hétérogénéité du matériau.

Les tôles traitées sous atmosphère hydrogénée (puis conservées dans l'azote liquide afin de limiter la désorption de l'hydrogène à température ambiante) sont exposées un certain temps à l'air durant l'usinage. Cette durée nous a été précisément communiquée par l'usineur et toutes les éprouvettes ont été exposées à l'air pendant cette même durée, afin d'avoir par la suite des essais comparables (~1h30). Des essais de traction ont également été réalisés sur des éprouvettes chargées en hydrogène à hautes températures puis laminées – cette déformation a également nécessité une certaine durée d'exposition à l'air et encore une fois toutes les éprouvettes ont subi cette même durée d'exposition à l'air (~3h).

Les éprouvettes traitées sous atmosphère H₂ (chargements hautes températures) sont polies au papier SiC 1200 avant essai. Celles traitées sous atmosphère N₂ ont été polies jusqu'à la pâte diamantée – 1 µm avant d'être pré-chargées en hydrogène par voie cathodique (avant sollicitation).

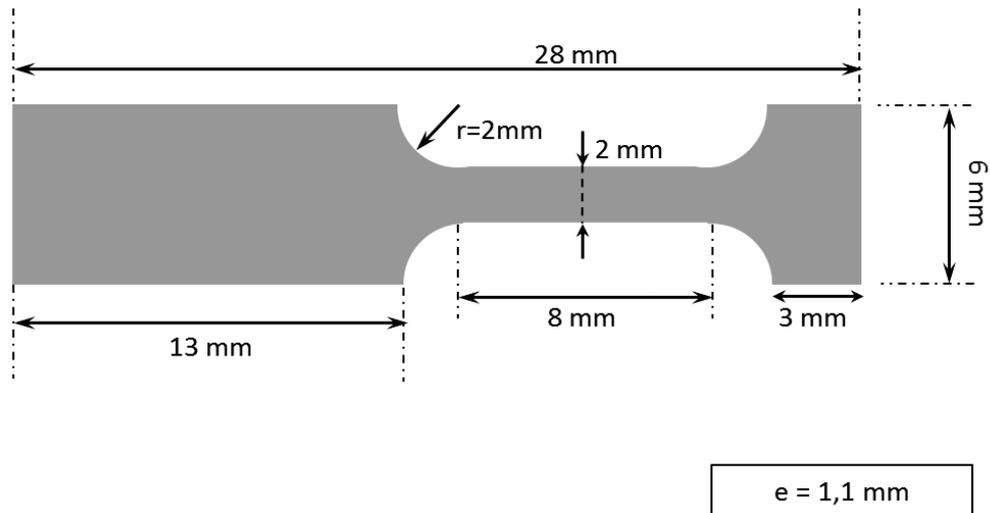


Figure 54 : Plan des éprouvettes de traction.

3.3.Méthodes

3.3.1. Techniques de caractérisation microstructurales

Les matériaux ont été caractérisés par différentes méthodes permettant d'obtenir différentes informations complémentaires :

- la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour avoir une vue globale de la microstructure – une attaque chimique au Nital 2 % a permis de révéler les phases présentes ;
- la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a permis de caractériser la taille, la forme et la distribution des différentes phases présentes ;
- la diffraction des rayons X (DRX) a permis de quantifier les phases présentes ;
- et enfin, la spectrométrie de masse à décharge lumineuse (SDL) a été utilisée pour l'analyse de la couche d'oxyde issue du procédé d'élaboration.

3.3.1.1.Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations MEB ont été réalisées sur des échantillons polis miroir (pate diamantée 1 μm) puis attaqués au Nital 2% (2%vol. HNO_3 + 98%vol. éthanol). Le microscope électronique à balayage utilisé est un MEB-FEG (Field Emission Gun) ZEISS ULTRA 55, localisé au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) au CEA de Saclay. La majorité des clichés présentés ont été obtenus en électrons secondaires.

3.3.1.2.Diffusion des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Les analyses EBSD ont été réalisées sur des coupes transverses polis miroir (pate diamantée 1 μm) puis finition à l'OP-U dilué à l'eau (50% OP-U – 50% H_2O) pendant 10 à 15 minutes à pression minimale. Après une préparation fine, les échantillons sont analysés au centre de recherche Maizières Products d'ArcelorMittal sur un MEB-FEG JEOL JSM 7001-F.

3.3.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses DRX ont été réalisées sur des échantillons ayant subi un polissage électrolytique. Elles ont été réalisées au centre de recherche Maizières Products d'ArcebrMittal sur un diffractomètre Bruker Discover D8, en utilisant une source de cobalt (Co) avec une tension de 35 kV et une intensité de 40 mA. La gamme angulaire acquise se situe entre 55 et 129°. Le porte échantillon subit des rotations suivant deux axes afin de s'affranchir de la texture. Les phases ont été quantifiées par un affinement de Rietveld [108] sur les pics (111) γ et (110) α . Celui-ci consiste à ajuster au profil expérimental un profil calculé à partir de paramètres instrumentaux et structuraux (largeur à mi-hauteur,...), en cherchant à minimiser au sens des moindres carrés les écarts entre ces profils.

3.3.1.4. Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

Une décharge est créée entre l'anode en cuivre et l'échantillon qui joue le rôle de cathode. Les atomes arrachés à la surface de l'échantillon par la décharge appliquée sont ensuite excités par un plasma d'Argon. Lorsqu'ils retournent à leur état fondamental, ils émettent des photons dont la longueur d'onde est caractéristique des atomes d'origine. La SDL permet alors d'acquérir des profils de concentration des éléments présents dans le matériau en fonction de la profondeur de l'échantillon.

Les analyses SDL ont été réalisées sur des échantillons bruts (sans polissage) issus du traitement thermique. Elles ont été réalisées par M. Tabarant du Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (LANIE) du CEA de Saclay. Un appareil GD-profiler-2 de chez Horiba Jobin Yvon a été utilisé. Cet appareil est constitué d'un polychromateur capable d'analyser 23 éléments de longueur d'onde fixe et d'un monochromateur permettant de choisir une longueur d'onde autre que celle du polychromateur. La lampe à décharge travaille avec une pression partielle d'argon estimée à 800 Pa. Le diamètre de l'anode en cuivre est de 4 mm et la puissance imposée est de 40 W.

3.3.2. Chargements en hydrogène

Le traitement thermique sous atmosphère hydrogénée (H₂) et deutérée (D₂) constitue le chargement à hautes températures respectivement en hydrogène et en deutérium. Les plaques traitées sous atmosphère N₂, non chargées en hydrogène ou en deutérium à hautes températures, ont été utilisées pour les chargements cathodiques en hydrogène ou en deutérium, en vue des analyses et essais ultérieurs.

Le choix du deutérium est justifié par une abondance de cet élément dans l'air nettement plus faible que l'hydrogène (d'un facteur $1,2 \cdot 10^{-4}$) et donc une précision de mesure nettement plus élevée. Ainsi en utilisant le deutérium, on s'affranchit de l'effet parasite de tout type de pollution pouvant provenir de l'hydrogène de l'air, du polissage, du rinçage à l'eau, etc... Aussi, le chargement en deutérium permet, dans certaines expériences, de différencier l'hydrogène incorporé par voie cathodique de celui incorporé au cours du traitement thermique. Tout au long de cette étude on fera l'hypothèse que le deutérium peut être assimilé à l'hydrogène en termes de diffusion et de piégeage [7].

3.3.2.1. Chargements à hautes températures (HT)

Les chargements à hautes températures ont été effectués au cours des traitements thermiques dans le four RAPS (Reactive Annealing Process Simulator), à OCAS (Gand, Belgique). Le dispositif RAPS est constitué d'un tube en quartz permettant une atmosphère contrôlée, d'un four infrarouge et d'une zone de trempe (N₂ gaz) permettant par translations rapides des plaques d'effectuer les différentes étapes de chauffe et de trempe, toujours sous atmosphère contrôlée D₂, H₂ ou N₂. Ce four permet de réaliser des traitements thermiques se rapprochant au plus près du procédé industriel. Le suivi de la température des plaques est assuré par trois thermocouples soudés sur les parties supérieure et inférieure et au centre des plaques, afin de vérifier l'homogénéité du traitement thermique sur l'ensemble de la plaque traitée.

3.3.2.2. Chargements à basse température (BT)

3.3.2.2.1. Principe des chargements cathodiques

Les chargements à basse température ont été réalisés par voie cathodique selon le montage schématisé en Figure 55 :

- la solution utilisée est une solution de NaOH 0,1M pour les chargements en hydrogène et NaOD 0,1M pour les chargements en deutérium (pastilles de soude dissoutes dans du D₂O) ;
- le montage est sous reflux ;
- le réacteur est à double paroi thermostatée ;
- la solution est désaérée par bullage à l'argon durant 30 minutes avant le chargement et pendant toute la durée du chargement afin d'évacuer l'oxygène dissous initialement et produit par la réaction anodique sur la contre-électrode, afin d'assurer que la réaction cathodique soit celle de la réduction de l'eau ;
- une contre-électrode de platine en forme de grille est utilisée ;
- et l'échantillon joue le rôle de l'électrode de travail.

L'échantillon, soudé par point au fil de cuivre, est verni au niveau de la soudure pour n'exposer que la partie utile à la solution de chargement.

Les chargements sont effectués en conditions galvanostatiques. Le courant est délivré par un galvanostat entre la contre-électrode et l'électrode de travail, et mesuré en continu par un multimètre. Pour certaines expériences (voir section 3.3.2.2.2), une électrode de référence est ajoutée au montage pour permettre des mesures de potentiel et définir les gammes de travail.

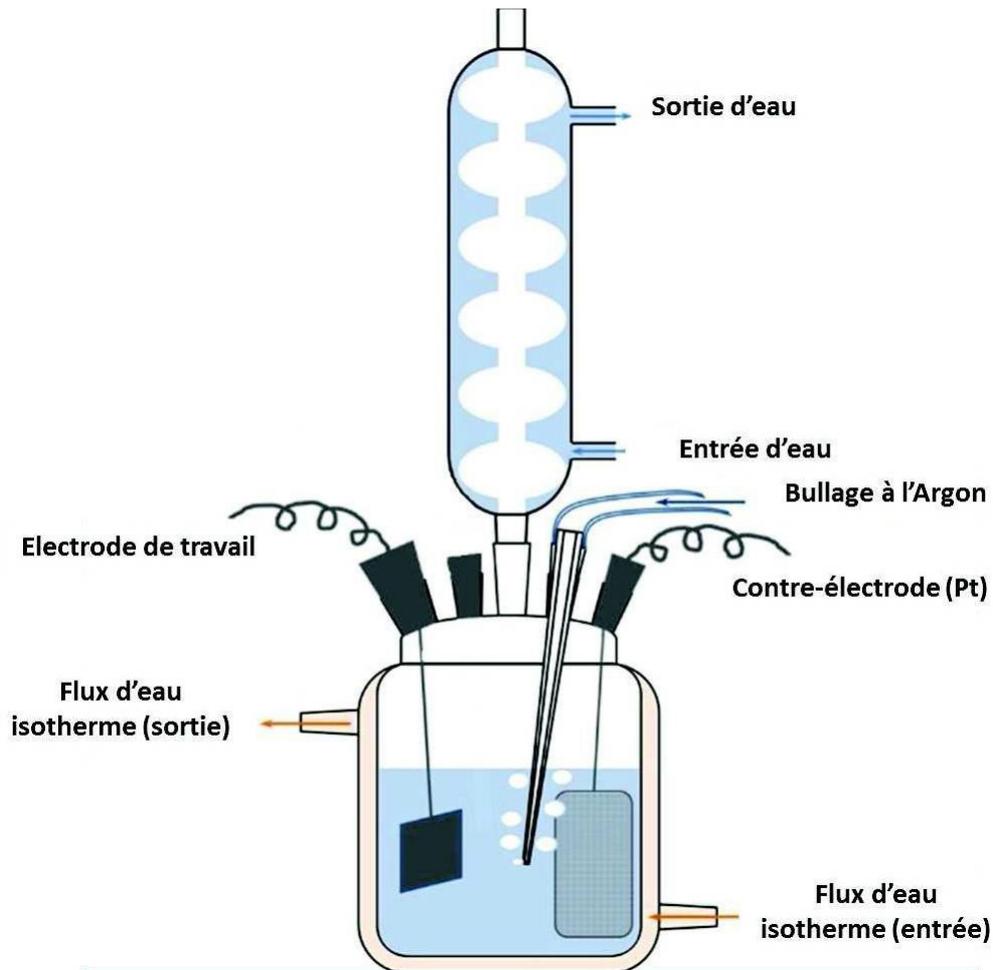


Figure 55 : Schéma de chargement cathodique.

3.3.2.2.2. Détermination des conditions optimales de chargement cathodique

Le montage utilisé pour la détermination des conditions optimales de chargement cathodique est constitué des éléments cités précédemment pour le chargement cathodique, avec une électrode de référence au calomel saturé (ECS) en supplément. Un balayage en potentiel depuis les potentiels cathodiques (borne min) vers les potentiels anodiques (borne max = E_{corr}) est réalisé, à une vitesse de balayage de 0,1 mV/s.

L'objectif est de se placer dans des conditions électrochimiques dans lesquelles la décharge de l'hydrogène en surface est maximale, tout en évitant de se trouver dans le domaine de Heyrovsky [31] dans lequel l'électron sert à fabriquer de l'hydrogène gazeux et non de l'hydrogène absorbé, tout en consommant l'hydrogène adsorbé issu de la réaction de Tafel [29]. L'idéal est donc de se placer dans le domaine de Tafel, à la limite du domaine de Heyrovsky. Aussi, en se plaçant dans le domaine de Tafel, on a accès à un domaine linéaire sur la courbe $j = f(E)$, dans lequel une légère variation du courant imposé (j) n'induirait qu'une très faible variation du potentiel en surface (E). Le mécanisme de décharge en surface sera alors identique et une bonne reproductibilité des chargements d'un échantillon à l'autre pourra être assurée.

La Figure 56 représente la branche cathodique des courbes intensité-potential de l'acier Mn-Al, dans une solution NaOH 0,1 M à 80 °C. Les essais à 80 °C permettent d'accélérer la diffusion

en volume de l'hydrogène absorbé. En prenant en considération les remarques précédentes, les conditions optimales de chargement cathodique sont de **-10 mA/cm²** à une température constante de **80 °C**.

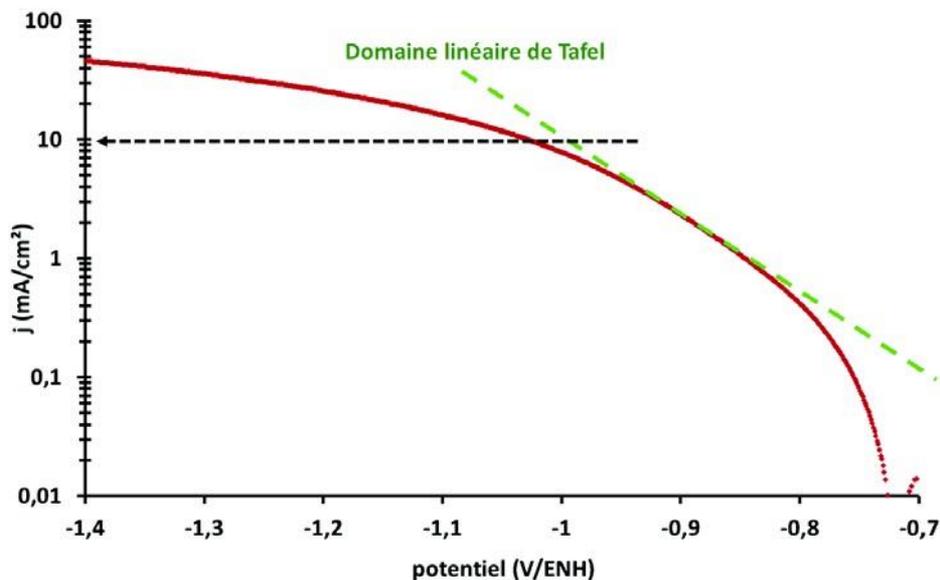


Figure 56 : Courbe intensité-potentielle de l'acier Mn-Al dans une solution NaOH 0,1M à 80°C.

Ces paramètres fixés, il reste à déterminer la durée de chargement nécessaire pour que l'hydrogène pénètre à cœur du matériau. Celle-ci a été estimée par un calcul simple $x = 2\sqrt{(Dt)}$, en prenant en considération une épaisseur de 10 mm pour la ferrite et le coefficient de diffusion de l'hydrogène associé à la phase ferritique [109], [110]. Il a été estimé qu'une heure était nécessaire pour charger à cœur 10 mm de ferrite par les deux faces. Cette durée permet de charger à cœur 5 μ m d'austénite, tailles compatibles avec la microstructure et la taille des échantillons.

Les conditions optimales de chargement cathodique sont mentionnées ci-dessous :

- densité de courant : -10 mA/cm²
- température constante : 80°C
- durée : 1 heure

3.3.3. Techniques expérimentales

Les principales techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse sont la spectroscopie de désorption thermique (TDS), la perméation électrochimique et la traction uniaxiale. Dans les paragraphes qui suivent sont présentés le principe et les conditions expérimentales utilisés lors de la réalisation de ces différents essais.

3.3.3.1. Spectroscopie de désorption thermique (TDS)

3.3.3.1.1. Principe de la technique et conditions expérimentales

Les analyses TDS ont été réalisées sur le dispositif développé au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) du CEA de Saclay. **L'une des originalités de ce dispositif est sa capacité à analyser le deutérium de manière qualitative et quantitative.** En effet, ce dispositif permet d'enregistrer et analyser les flux de désorption depuis un matériau chauffé des espèces hydrogénées (l'hydrogène et ses isotopes (deutérium) ainsi que de ses composés associées (eau, eau lourde)) en fonction du temps et de la température. Une quantification du signal lié au deutérium est également possible à l'aide de fuites de deutérium gazeux calibrées incorporées au dispositif (voir section 3.3.3.1.2).

Le dispositif, dont le schéma est présenté Figure 57, est constitué d'un tube en quartz sous vide dynamique (entre 10^{-7} et 10^{-6} mbar en fonctionnement), inséré dans un four tubulaire radiatif. L'échantillon est placé sur un porte-échantillon en quartz, lui-même inséré dans ce tube au niveau de la zone isotherme du four, puis une rampe de température ou un isotherme est appliqué à l'échantillon. Un thermocouple de type K est placé dans le tube de quartz par l'intermédiaire d'un doigt de gant, et situé au plus près de l'échantillon à analyser (entre 5 et 10 mm). Les espèces désorbant du matériau (et du montage au niveau du four) au cours du cycle thermique choisi sont conduites grâce au système de pompage dynamique (pompe primaire et turbomoléculaire couplées) vers un spectromètre de masse (Inficon Transpector H100M). Ce dernier va ioniser, séparer, et compter les ions (molécules ou fragments ionisés) selon leur rapport masse (m) sur charge (z) (m/z) en générant un signal de courant ionique délivré en Ampères, lequel peut être étalonné via les fuites calibrées, pour $m/z = 4$ a minima (voir étalonnage plus loin).

Caractéristiques générales des expériences de TDS réalisées dans ce travail :

- (i) Durée incompressible nécessaire au pompage pour atteindre le niveau de vide suffisant pour basculer le flux de pompage sur le spectromètre de masse : 20-30 min ;
- (ii) Rampe de température utilisée : 10 °C/min ;
- (iii) Enregistrement simultané des signaux du spectromètre de masse (courants ioniques) avec intégration sur 120ms, et de la température du thermocouple ($T_{\text{réelle-échantillon}}$);
- (iv) Température maximale atteinte : 1000 °C ;
- (v) Maintien à la température maximale de 20 min.

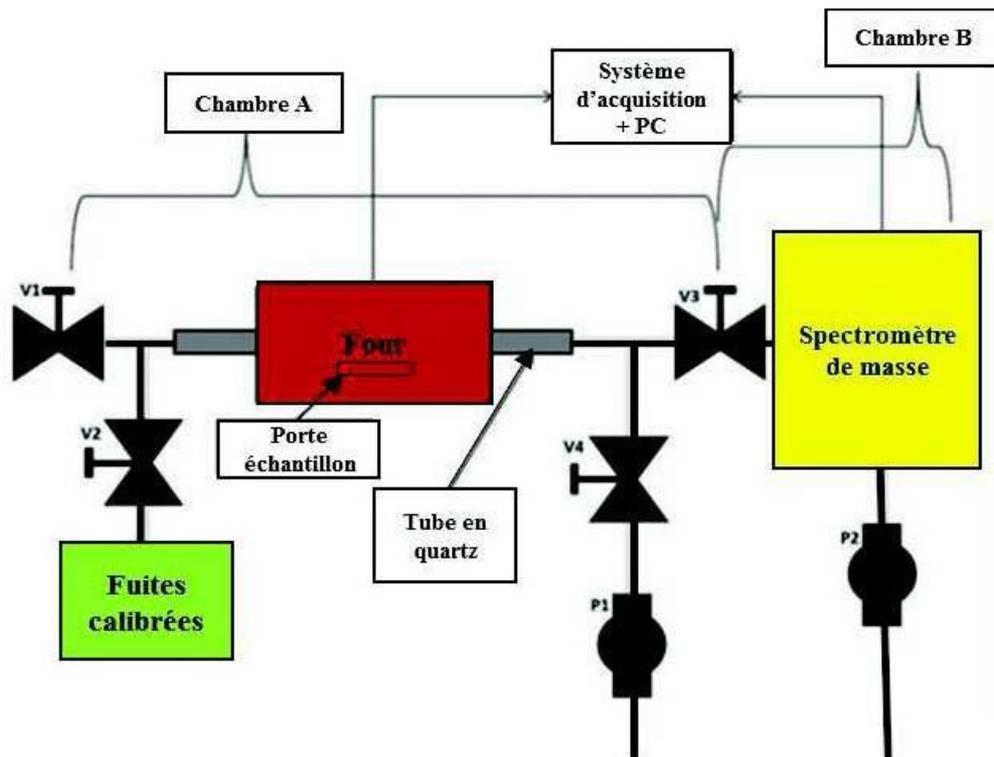


Figure 57 : Schéma du dispositif de TDS – d’après la Thèse de C. Hurley [48].

3.3.3.1.2. Calibration de la TDS

Afin de pouvoir quantifier le signal relatif au deutérium des analyses TDS, quatre fuites calibrées de deutérium gaz ($D_{2(gaz)}$) débitant à $3,98 \cdot 10^{-13}$, $5,08 \cdot 10^{-12}$, $5,02 \cdot 10^{-11}$ et $5,14 \cdot 10^{-10}$ mol $D_2 \cdot s^{-1}$ ont été utilisées afin de calibrer la TDS. Cette calibration consiste à relever pour chaque débit molaire de D_2 (en mol $D_2 \cdot s^{-1}$) l’intensité du courant ionique (en A) mesurée par le spectromètre de masse (Figure 58) au rapport $m/z = 4$. Ainsi, en faisant une régression linéaire à partir de la courbe représentant « débit des fuites calibrées [mol D_2/s] = f (intensité mesurée [A]) » (Figure 59), un facteur de proportionnalité est obtenu.

$$\text{Flux de } D_2 \text{ (mol } D_2 \cdot s^{-1}) = 4,9 \cdot i(A)$$

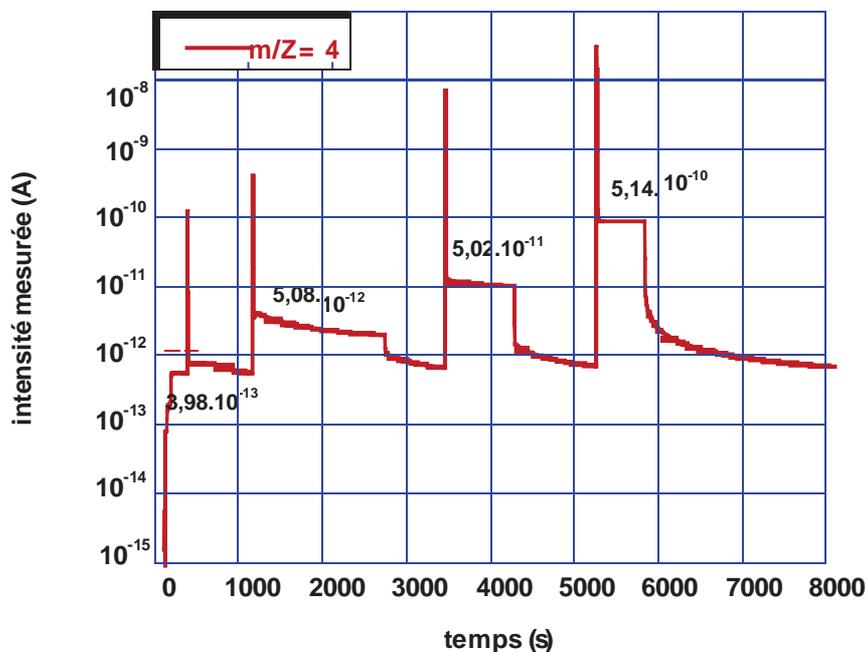


Figure 58 : Mesures brutes du courant ionique mesuré (en A) pour chacune des quatre fuites calibrées (en mol $D_2.s^{-1}$) - indiquées en noir sur le graphe.

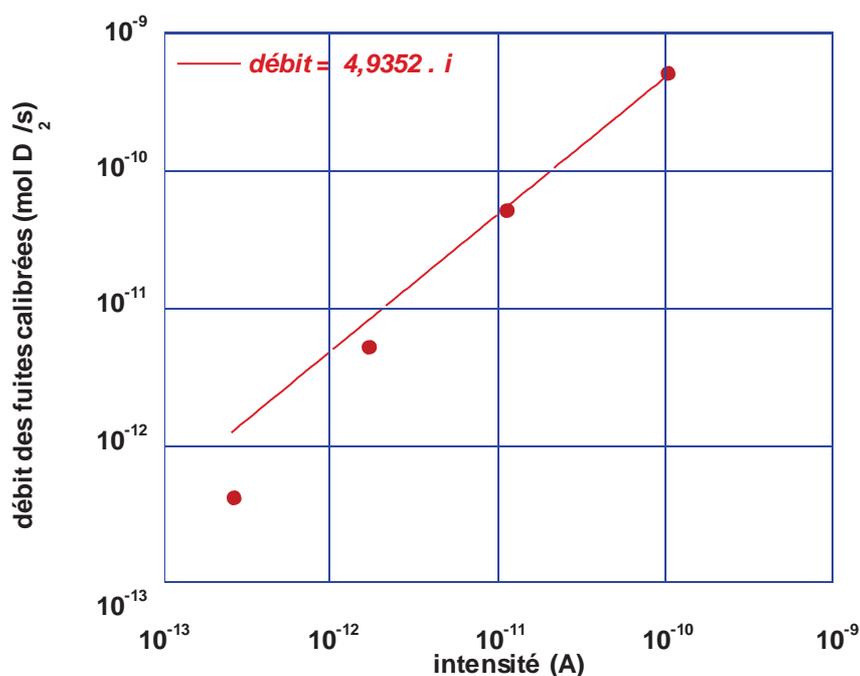


Figure 59 : Calibration de la TDS – mesure de l'intensité (en A) pour chacune des fuites calibrées (en mol $D_2.s^{-1}$).

3.3.3.1.3. Traitement du signal obtenu

La TDS fournit une intensité de courant ionique pour les différents rapports m/z en fonction de la température ou du temps. Ce courant ionique est converti en flux de deutérium moléculaire (mol $D_2.s^{-1}$) à l'aide de la calibration. Pour connaître le flux atomique de deutérium, cette valeur doit ensuite être doublée. Connaissant la masse et la composition de l'échantillon analysé, le

flux de désorption de deutérium peut être converti en ppm at./s et être tracé en fonction du temps, puis en fonction de la température (°C), cette dernière étant enregistrée tout au long de l'expérience. Ce signal brut est représenté en bleu sur la Figure 60. Le bruit de fond de ce signal a tendance à augmenter vers les hautes températures, dû à une augmentation de la désorption d'eau et d'hydrogène depuis les parois du tube de quartz à proximité du four (non impacté par le rayonnement du four à basse température, mais significatif au-dessus de 500 °C). Un traitement du signal est alors nécessaire afin d'éliminer le bruit de fond ou du moins sa ligne de base. Comme montré sur la Figure 60 une fonction exponentielle ajustée sur les points expérimentaux à hautes températures est alors soustraite du flux initial afin d'obtenir un signal modifié ayant une ligne de base horizontale. Chacun des spectres TDS de cette étude a donc été corrigé avec une ligne de base exponentielle.

L'intégration temporelle des flux sur les masses $m/z = 3$ (signal HD) et $m/z = 4$ (signal D₂) permet d'accéder aux quantités de deutérium contenues dans le matériau. Les masses 3 et 4 représentent respectivement environ 1/3 et 2/3 de la quantité totale de deutérium estimée. Cette quantité de deutérium, en ppm atomique, peut être convertie en ppm massique de deutérium équivalent hydrogène ($[D] \text{ (ppm at.)} / M_{\text{acier}} \text{ (g/mol)} = [D] \text{ (ppm mass.)}$).

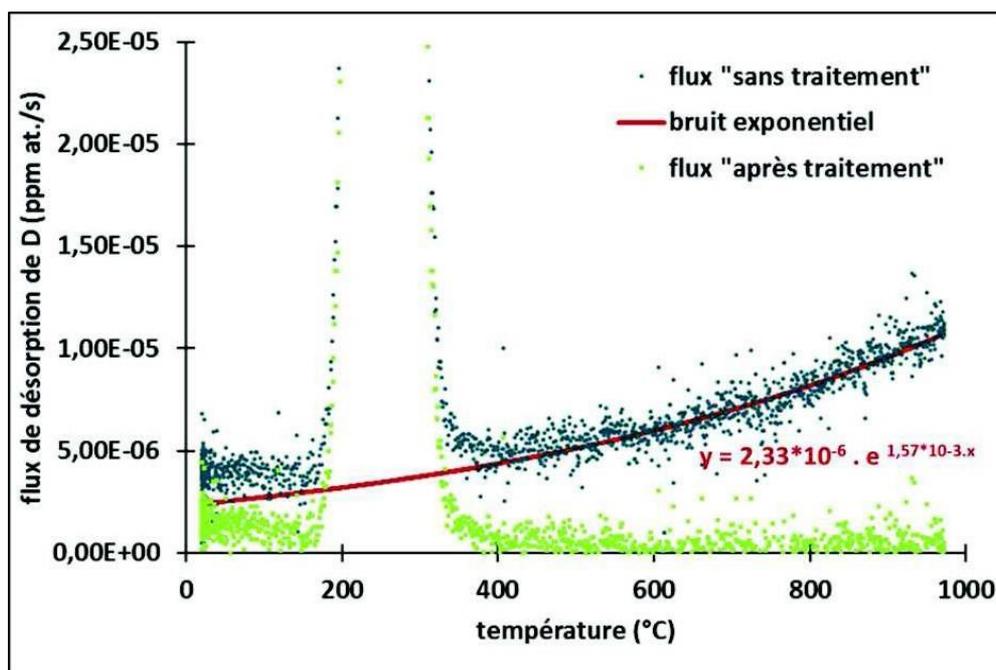


Figure 60 : Traitement de la ligne de base par un ajustement exponentiel sur les thermogrammes TDS.

3.3.3.2. Perméation électrochimique

3.3.3.2.1. Principe de la méthode

Les essais de perméation électrochimique ont été réalisés à l'aide du dispositif situé au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) au CEA de Saclay (Figure 61). Il s'agit d'un montage composé de deux demi-cellules électrochimiques de type Devanathan et Stachursky [68]. Dans le schéma du montage (Figure 62), la membrane métallique constitue l'électrode de travail et est reliée électriquement aux deux demi-cellules par un bi-potentiostat.

Dans la demi-cellule de gauche a lieu la décharge cathodique en surface de la membrane métallique (face d'entrée), générant de l'hydrogène en surface, dont une partie s'absorbe et diffuse dans la membrane vers la demi-cellule de droite, dans laquelle sont maintenues des conditions anodiques permettant l'oxydation de l'hydrogène en protons en surface de la membrane (face de sortie) – relâchés dans la solution – et en électrons (dont le flux, un courant anodique, est mesuré par le bipotentiostat). En faisant l'hypothèse que le courant anodique mesuré est peu impacté par des réactions d'oxydation autres que celle de l'hydrogène, il est directement proportionnel au flux d'hydrogène traversant la membrane.

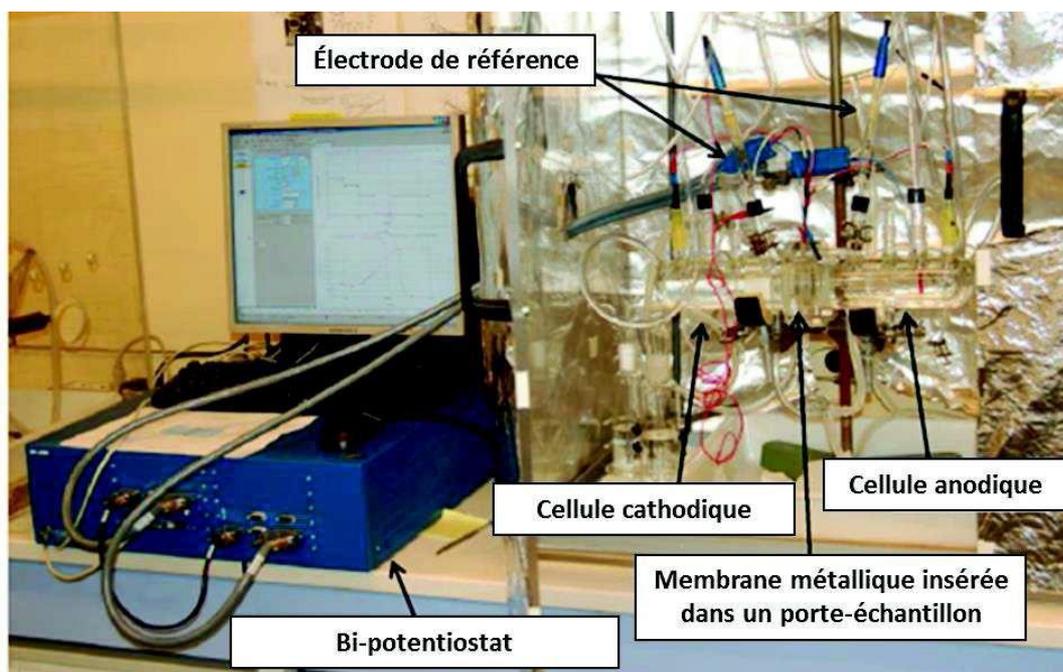


Figure 61 : Dispositif de perméation électrochimique (LECA – CEA Saclay).

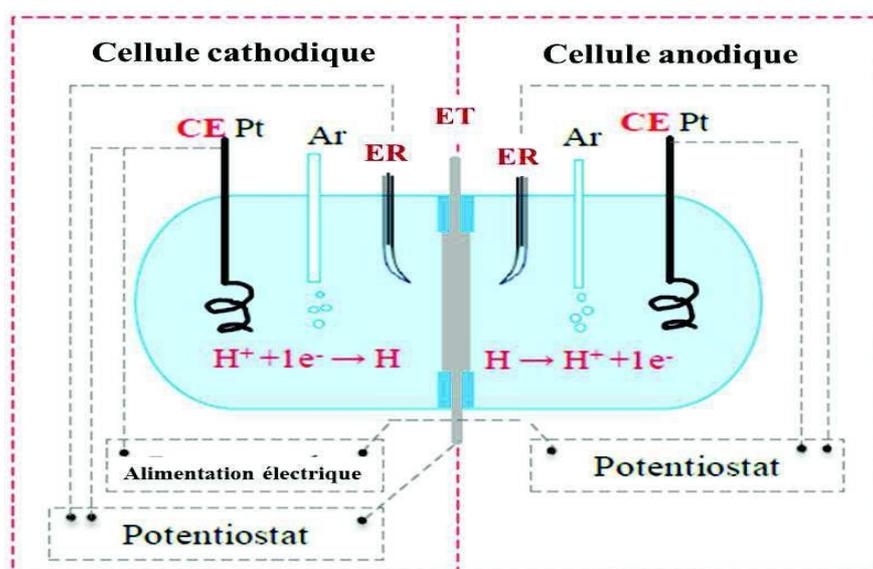


Figure 62 : Cellule de perméation électrochimique de type Devanathan et Stachursky – CE : contre-électrode (en Platine) ; ER : électrode de référence (Hg/HgO) ; ET : électrode de travail (membrane échantillon).

3.3.3.2.2.

Conditions expérimentales

Les deux demi-cellules sont désaérées sous argon avant (30 minutes) et pendant toute la durée de l'essai de perméation. Les électrodes de références sont de type Hg/HgO et les contre-électrodes sont des fils de platine. Dans les deux demi cellules, lors de l'essai de perméation à proprement parler, une solution de NaOH 0,1 M est utilisée.

La surface de la membrane en contact avec la solution est de 0,44 cm² en face d'entrée et de sortie. Les essais ont été réalisés à différentes températures : 25 °C, 40°C et 50°C, régulées par de l'eau thermostatée circulant dans la double-paroi des cellules de perméation. Le Tableau 17 récapitule les conditions expérimentales des essais de perméation réalisés au cours de cette étude.

Afin de limiter le courant anodique d'oxydation de l'échantillon du côté détection (face de sortie), la surface de la membrane dans la demi-cellule anodique est prépassivée en deux étapes : dans un premier temps, une passivation au potentiel libre de corrosion est effectuée (cette étape peut s'avérer longue) jusqu'à stabilisation du potentiel, puis dans un second temps, la membrane est légèrement polarisée anodiquement par rapport à ce potentiel de corrosion libre, de + 30 mV, afin de la situer dans un domaine anodique dans son intégralité mais de maintenir le courant de passivation très faible. La passivation est estimée complète lorsque la densité de courant associée et mesurée au cours de cette polarisation est inférieure à 5 nA/cm². A ce moment, l'essai de perméation peut commencer. Les conditions de polarisation de la surface côté anodique sont maintenues pour l'ensemble de l'essai.

Tableau 17 : Conditions expérimentales en face d'entrée et en face de sortie des essais de perméation électrochimique

	Face d'entrée	Face de sortie
Passivation chimique	Bullage à l'Argon	Introduction : NaOH 0,1M + bullage à l'Argon On mesure : E_{CO}
Passivation électrochimique	Bullage à l'Argon	On impose : $E_{CO} + 0,03 \text{ V}$ On mesure : i_{sortie}
Absorption	Introduction : NaOH 0,1M + bullage à l'Argon On impose : -5 mA/cm ² On mesure : $E_{\text{entrée}}$ et $(E_{CE})_{\text{entrée}}$	On impose : $E_{CO} + 0,03 \text{ V}$ On mesure : i_{sortie} et $(E_{CE})_{\text{sortie}}$
Désorption	...	On impose : $E_{CO} + 0,03 \text{ V}$ On mesure : i_{sortie} et $(E_{CE})_{\text{sortie}}$

Les différentes étapes de l'essai de perméation en lui-même sont :

- (i) Phase d'absorption (dite de « chargement ») - Une solution de NaOH 0,1M préalablement désaérée est introduite dans la demi-cellule cathodique et l'essai de perméation est immédiatement lancé. Une densité de courant de $i_{\text{entrée}} = -5 \text{ mA/cm}^2$ est alors imposée en face d'entrée. La face de sortie reste polarisée avec un potentiel $E_{\text{sortie}} = (E_{\text{sortie}})_{\text{passiv}} = E_{\text{CO}} + 0,03 \text{ V}$. Les potentiels et les intensités de courant en face de sortie et d'entrée sont mesurés tout au long de l'essai.
- (ii) Phase de désorption (dite de « désorption ») - Une fois le régime stationnaire atteint, la polarisation en face d'entrée est stoppée. L'hydrogène de la membrane désorbe alors par les deux faces (face d'entrée, difficilement mesurable, et face de sortie). L'intensité du courant de perméation décroît alors et l'essai est arrêté lorsque la dérivée du signal par rapport au temps est estimée nulle (cette étape de désorption peut être longue).

3.3.3.3. Traction

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction électromécanique à traverse mobile, Instron de type 5500, équipée d'une cellule de force de 10 kN. Les essais de traction dans le cadre de la thèse ont été effectués à température ambiante (20 °C) sur des éprouvettes plates (dont le plan est présenté à la section 3.2.4) : de référence sans hydrogène (Mn-Al N₂ et Q&P N₂), pré-chargées en hydrogène à hautes températures (Mn-Al H₂ et Q&P H₂) ou pré-chargées en hydrogène à 80 °C (Mn-Al N₂ + H cathodique et Q&P N₂ + H cathodique), à une vitesse de déformation de 10^{-4} s^{-1} . Cette vitesse de déformation a été choisie de telle sorte à visualiser l'impact du couplage hydrogène-contrainte-transformation de phase (une vitesse trop faible induirait une désorption importante de l'hydrogène avant d'atteindre le domaine plastique). A partir du déplacement de la traverse, on calcule la déformation conventionnelle : $E = \frac{L-L_0}{L_0}$, avec L_0 la longueur utile de l'éprouvette avant traction et $(L-L_0)$ l'allongement de l'éprouvette.

3.3.4. Simulation numérique

Un modèle numérique permettant de simuler la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les aciers a été développé au CEA de Saclay [48], [67]. Ce modèle prend en compte chaque étape de la procédure expérimentale : (i) le chargement en hydrogène, (ii) le transfert de l'étape de chargement vers la TDS, et pour finir (iii) l'analyse TDS à une rampe de température donnée. Ce modèle permet également la prise en compte des durées de transfert entre chaque étape ainsi que les durées de vieillissement.

Afin de simuler la diffusion interstitielle de l'hydrogène, la seconde loi de Fick est utilisée :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 28}$$

Où C représente la concentration en hydrogène interstitielle, t le temps, x la position dans l'échantillon et D le coefficient de diffusion de l'hydrogène.

Afin de simuler la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans la microstructure, une version modifiée de la seconde loi de Fick est utilisée, utilisant les équations de McNabb et Foster [60]. Un terme de piégeage est ajouté à la seconde loi de Fick, qui lui prend en compte les cinétiques de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C_p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 29}$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = kC(1 - \frac{C_p}{N}) - pC_p \quad \text{Eq. 30}$$

Où C représente la concentration en hydrogène interstitiel, t le temps, N la densité de pièges, e la fraction de sites de piégeage occupée, x la position dans l'échantillon, D le coefficient de diffusion de l'hydrogène et pour finir k et p les constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage, respectivement.

4. Résultats

Ce chapitre regroupe les résultats de l'étude concernant les interactions hydrogène-matériau dans les deux aciers TRIP de 3^{ème} génération : l'acier **Mn-Al** et l'acier **Q&P**. Comme mentionné précédemment, les étapes d'absorption de l'hydrogène dans le matériau durant le procédé d'élaboration ont été simulées. L'absorption de l'hydrogène durant le traitement thermique sous atmosphère réductrice a été simulée par des traitements sous atmosphère hydrogénée à hautes températures (HT) et l'absorption de l'hydrogène durant l'électrozingage a été simulée par des chargements en hydrogène par voie cathodique à plus basse température (BT). La diffusion et le piégeage de l'hydrogène ont été étudiés par des essais de thermodésorption et de perméation électrochimique. L'impact de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques a été étudié par des essais de traction à faible vitesse de déformation (SSRT). Les résultats obtenus sur l'acier Mn-Al sont présentés dans une première partie, ceux obtenus sur l'acier Q&P dans une deuxième partie.

4.1.Acier Mn-Al

4.1.1. Hydrogène incorporé à hautes températures (HT)

Les tôles traitées sous atmosphère deutérée (Mn-Al D₂) ont été utilisées pour les essais de thermodésorption (TDS), en faisant l'hypothèse que le deutérium se comporte comme l'hydrogène en termes de solubilité, diffusivité et piégeage dans le matériau.

Les tôles traitées sous atmosphère hydrogénée (Mn-Al H₂) ont quant à elles été utilisées afin d'étudier l'impact de l'hydrogène HT sur les propriétés mécaniques de l'acier Mn-Al.

4.1.1.1.Essais de thermodésorption (TDS)

Les essais de TDS ont été réalisés dans les conditions mentionnées dans la section (2.3.1.). Une rampe de température de 10 °C.min⁻¹ a été appliquée jusqu'à une température maximale de 1000 °C. Les effets du vieillissement des échantillons à température ambiante, d'une pré-déformation et de la présence d'oxyde en surface sur la désorption de l'hydrogène depuis le matériau ont ainsi pu être étudiés.

4.1.1.1.1. Essais de reproductibilité et dispersion des mesures TDS

Pour commencer, une analyse de la dispersion de la quantité de deutérium initialement présente dans le matériau a été réalisée, afin de distinguer les variations de quantités liées à la dispersion initiale sur la quantité de deutérium détectée. Les thermogrammes de deux échantillons Mn-Al D₂ polis au papier SiC 1200 et non vieillis sont présentés sur la Figure 63 : les pics se situent à une même température (~ 230 °C) mais une légère variation de largeurs de pics est observée. Cette variation se traduit par une légère dispersion d'au moins ± 0,010 ppm mass., liée à l'inhomogénéité de la tôle (Tableau 18). Cette dispersion étant inhérente à la matière, il faudra la prendre en compte pour toutes les mesures.

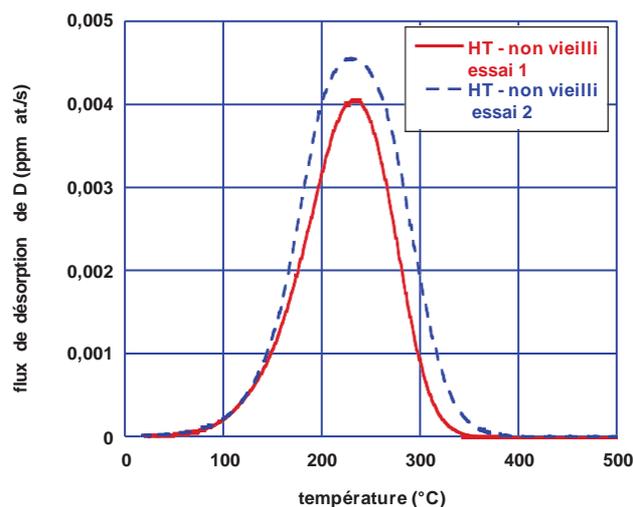


Figure 63 : Dispersion des mesures des flux de désorption du deutérium dans l'acier Mn-Al D₂ non vieilli.

Tableau 18 : Quantités de deutérium dans l'acier Mn-Al D₂ non vieilli.

Echantillon	Quantité de D (ppm mass.)
non vieilli essai 1	0,060
non vieilli essai 2	0,080

4.1.1.1.2. Effet du vieillissement sur la désorption du deutérium

Des échantillons de dimension 10 mm x 10 mm x 1,2 mm (avant polissage) ont été polis au papier SiC 1200, afin d'enlever la couche d'oxyde formée durant le procédé d'élaboration, puis analysés en TDS. Après polissage, certains échantillons ont été vieillis pendant différentes durées à température ambiante (sur paillasse entre 20 et 25 °C suivant la période de l'année) avant les analyses de TDS afin d'étudier la cinétique de désorption à température ambiante et l'effet de ce vieillissement sur la distribution du deutérium résiduel en terme de piégeage. Les dimensions et les masses ont été mesurées pour chaque échantillon préparé avant l'essai de TDS.

La Figure 64 représente l'évolution du flux de désorption du deutérium (en ppm at./s) en fonction de la température lors des essais TDS réalisés sur des échantillons Mn-Al D₂ non-vieillis et vieillis différentes durées à température ambiante avant les essais de TDS. Le thermogramme TDS de l'échantillon non vieilli (en rouge) est composé d'un large pic centré sur 220 °C. Le vieillissement à température ambiante a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs contributions spectrales. Un épaulement est visible sur le thermogramme de l'échantillon vieilli 24 heures à température ambiante, avec une première contribution « basse température » (~ 210 °C) et une seconde « haute température » (~ 260 °C). La contribution « basse température » diminue avec le temps et disparaît après deux semaines de vieillissement. Seule la contribution « haute température » est détectée sur les thermogrammes TDS obtenus sur l'échantillon vieilli deux semaines à température ambiante. Après quatre semaines de vieillissement à température ambiante, plus aucun signal n'est détecté par TDS, indiquant que

la totalité du deutérium initialement présent dans l'échantillon a désorbé au cours du vieillissement (idem pour 10 semaines).

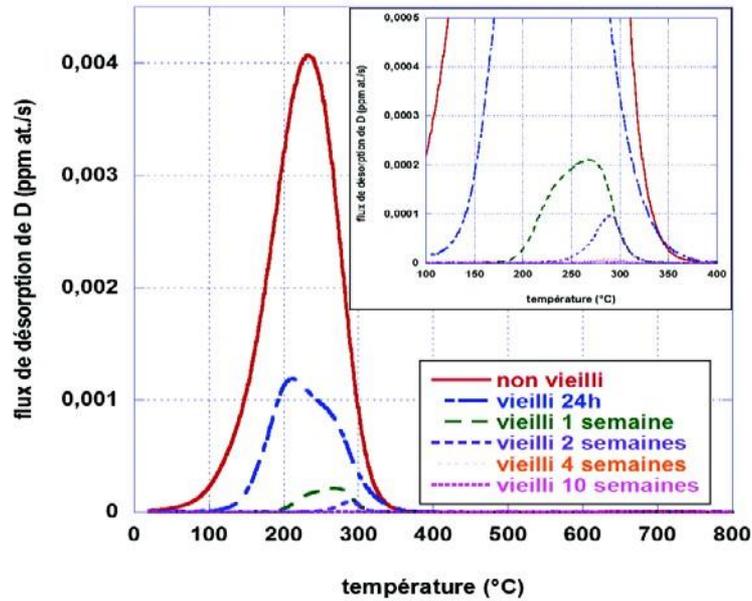


Figure 64 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Mn-Al D₂ sans couche d'oxyde d'élaboration pour différentes durées de vieillissement à température ambiante.

La Figure 65 représente la quantité résiduelle de deutérium dans le matériau (en ppm mass.) détectée par TDS en fonction de la durée de vieillissement. Cette quantité est déterminée par intégration par rapport au temps des flux de désorption associés aux rapports $m/z = 3$ (molécule HD) et $m/z = 4$ (molécule D₂). Hypothèse a été faite que l'étalonnage de $m/z = 4$ était aussi valable pour $m/z = 3$. Le nombre de moles de D désorbé correspond à 2 fois le nombre de moles issu du signal $m/z = 4$ et 1 fois celui issu de $m/z=3$. On constate que près de 98 % de la quantité initiale du deutérium incorporée à hautes températures a désorbé à température ambiante en deux semaines, avec une désorption totale observée au bout de quatre semaines (Tableau 19). Cette désorption à température ambiante indique un piégeage réversible du deutérium dans la microstructure.

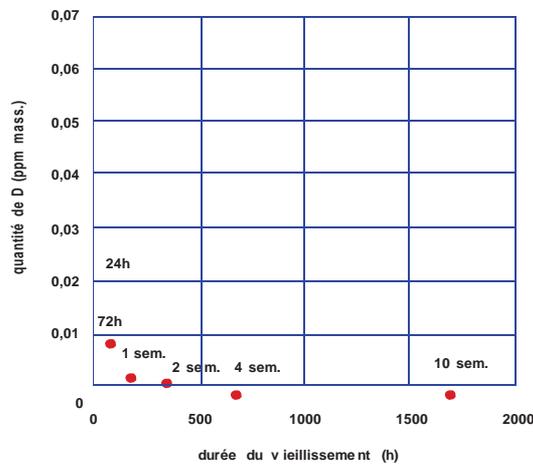


Figure 65 : Evolution de la quantité de deutérium contenue dans l'acier Mn-Al D₂ après les différentes durées de vieillissement à température ambiante (en ppm mass.).

Tableau 19 : Quantités de deutérium détectées dans le matériau après chaque durée de vieillissement

Durée du vieillissement	Quantité de D (+/- 0,001 ppm mass.)
0 h	0,060
24 h	0,020
72 h	0,008
1 semaine	0,003
2 semaines	0,002
4 semaines	0,001
10 semaines	0,001

4.1.1.1.3. Détermination des énergies d'activation par la méthode de Kissinger

Des échantillons Mn-Al traités sous atmosphère deutérée puis vieillis 24 heures à température ambiante ont été analysés en TDS sous différentes rampes de températures de 10, 15 et 20 °C.min⁻¹. L'objectif était d'estimer des valeurs d'énergie d'activation en analysant l'évolution des températures maximales des deux pics observés pour ce temps de vieillissement (Figure 64). La Figure 66 présente les courbes de Choo-Lee [66] issues de ces essais. A partir de ces courbes, les énergies d'activation, qui correspondent à des énergies de dépiégeage, ont été calculées et regroupées dans le Tableau 20. Ces valeurs sont faibles et pourraient correspondre à un piégeage de l'hydrogène dans des pièges de faibles énergies d'activation.

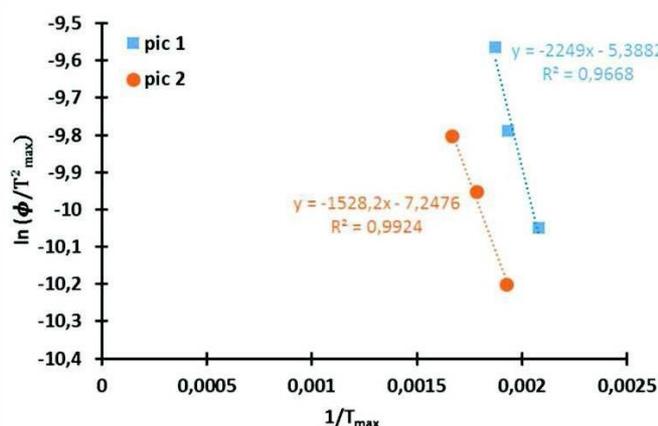


Figure 66 : Courbes Choo-Lee issues des essais de TDS réalisés sur des échantillons Mn-Al traités sous atmosphère deutérée puis vieillis 24 heures à température ambiante.

Tableau 20 : Mn-Al : Energies d'activation estimées par la méthode de Kissinger.

	E_a (kJ.mol ⁻¹)
Pic 1	19
Pic 2	13

4.1.1.1.4.

Effet d'une pré-déformation sur la désorption du deutérium

Les tôles issues du traitement thermique étant destinées à être mises en forme, l'effet d'une pré-déformation rapide sur la désorption du deutérium a été étudié. Cette étape de laminage nécessite une sortie des tôles de l'azote liquide. Le laminage a été réalisé en série et les tôles (non laminées et laminées) sont restées à température ambiante pendant une même durée égale à ~ 3 heures. Les tôles ont ensuite été découpées en échantillons de dimension 10 mm × 10 mm (~ 0,7 mm d'épaisseur après 30 % de laminage et avant polissage), polis au papier SiC 1200 et enfin analysées en TDS. La Figure 67 représente les thermogrammes (en deutérium) des échantillons vieillis 3 heures- non déformés (en rouge) et vieillis 3 heures-déformés 10% et 30% (en pointillés verts). Les pics TDS sont tous centrés sur 225 °C, quel que soit l'état de déformation du matériau. On observe que la déformation induit une augmentation de l'intensité du flux et un affinement du pic avec une diminution de largeur à mi-hauteur. La disparition du pied de courbe aux basses températures (< 150 °C) pourrait être liée à la disparition d'une contribution spectrale après déformation.

Les quantités estimées de deutérium dans les différents échantillons sont de 0,080 ppm mass., 0,100 ppm mass. et 0,080 ppm mass., respectivement pour le matériau non laminé, laminé 10% et laminé 30%. Cette dispersion est équivalente à celle mesurée entre les deux échantillons de référence. De plus, il est possible, la déformation induisant la création de nombreux défauts/pièges, que la cinétique de désorption des échantillons laminés soit légèrement inférieure à celle du matériau non laminé, induisant une plus forte concentration en deutérium après laminage après 3 heures de vieillissement à température ambiante.

Des vieillissements à température ambiante ont été réalisés sur des échantillons laminés 30 % puis polis. La Figure 68-a montre les thermogrammes obtenus pour les échantillons déformés 30 % non vieilli et vieillis à température ambiante (le thermogramme TDS de l'échantillon non laminé et non vieilli – en rouge – est rappelé pour référence). Pour le matériau déformé 30 %, la désorption du deutérium à température ambiante est faible sur les durées de vieillissement étudiées et un pic d'intensité quasi identique est observé avant et après vieillissement de deux semaines. Aussi, comme le montre la Figure 68-b, les flux normalisés mettent en évidence un léger décalage du pic vers les hautes températures avec le vieillissement.

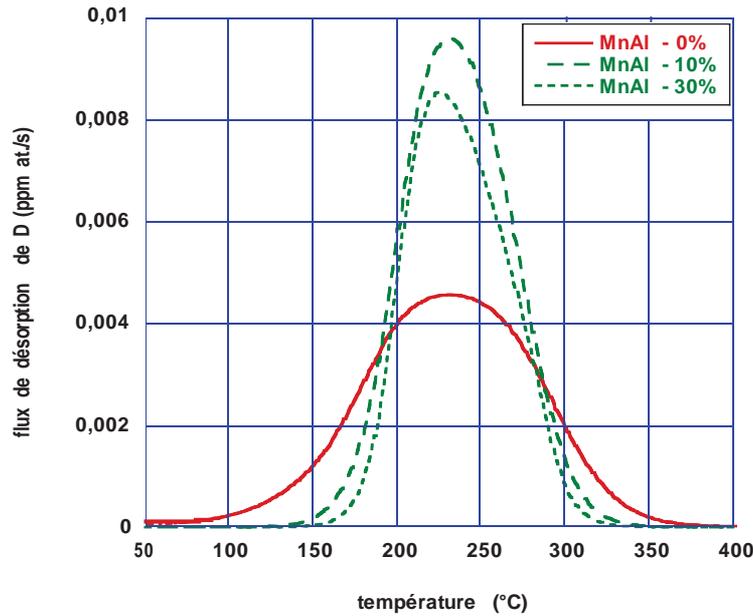


Figure 67 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier MnAl D₂ vieilli 3h non laminé, laminé 10 % et laminé 30 %.

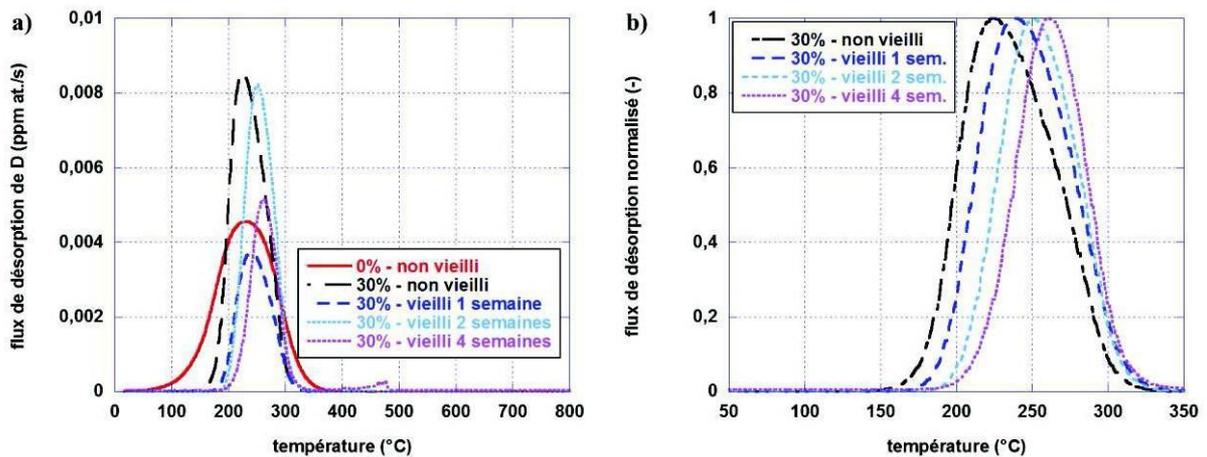


Figure 68 : Thermogrammes TDS de l'acier Mn-Al D₂ traités sous atmosphère deutérée non laminé (en rouge), laminé 30 % (en noir) et laminés 30 % puis vieillis à température ambiante (en bleu et violet) – a) flux réels et b) flux normalisés par rapport au flux maximal.

L'évolution de la quantité de deutérium restant dans les échantillons au cours du vieillissement nous a permis de tracer une cinétique de désorption à température ambiante du deutérium issu des échantillons laminés, comparée à celle des échantillons non déformés (Figure 69). Une rétention du deutérium dans le matériau déformé est clairement observée : la majorité du deutérium incorporé à hautes températures persiste après un vieillissement de deux semaines si l'échantillon est laminé à froid. La différence observée entre les quantités initiales provient sans doute de l'hétérogénéité de microstructure des plaques.

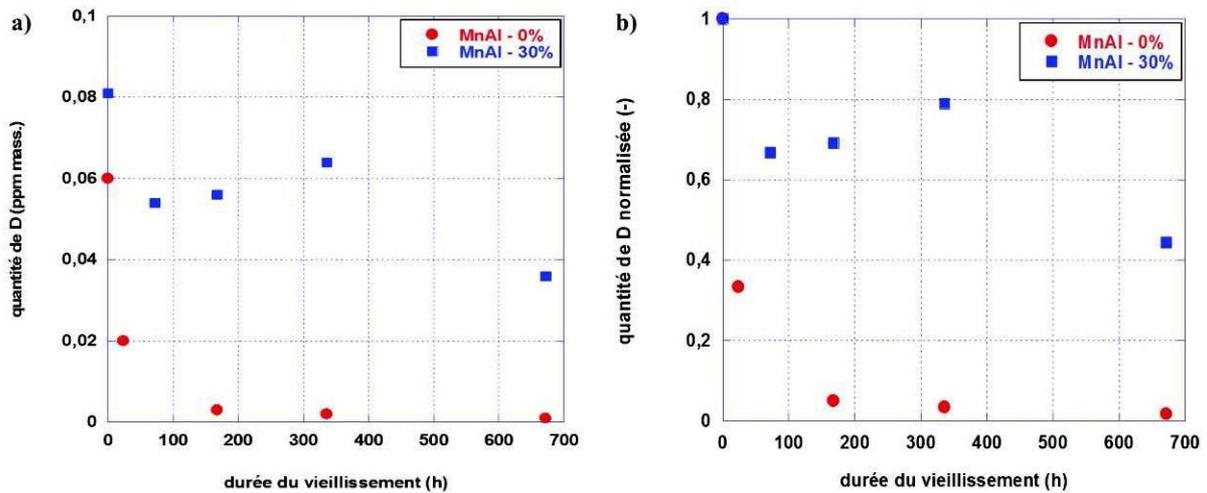


Figure 69 : Evolution au cours du vieillissement à température ambiante des quantités de deutérium présent dans l'acier Mn-Al D₂ (traité sous atmosphère deutérée et sans oxyde) non laminé (0 %) et laminé 30 %. Quantités (a) absolues et (b) normalisés par rapport aux quantités initiales.

4.1.1.1.5. Effet de la couche d'oxyde formée durant le procédé d'élaboration sur la désorption du deutérium

Comme décrit dans la partie « Matériaux », une couche d'oxyde d'environ 0,2 μm d'épaisseur s'est formée à la surface de l'acier durant le procédé d'élaboration. Certaines tôles traitées sous atmosphère deutérée ont été découpées en échantillons de dimension 10 mm \times 10 mm et analysées directement sans polissage (après rinçage à l'eau, à l'éthanol puis séchage à l'air comprimé) en TDS. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur les échantillons polis avant TDS et vieillissement afin d'évaluer l'impact de la présence de cette couche d'oxyde sur la désorption du deutérium à température ambiante et au cours des essais de TDS.

La Figure 70 montre les thermogrammes de désorption du deutérium après différentes durées de vieillissement à température ambiante des échantillons recouverts de leur oxyde d'élaboration. Comme pour les échantillons analysés après polissage, deux contributions ont été observées : la contribution basse température (~ 210 °C) et la contribution « haute température » (~ 260 °C). Les températures maximales des pics sont quasi identiques à celles des échantillons dépourvus d'oxyde (Figure 64), indiquant pas ou peu d'effet lié à la présence de cet oxyde sur les thermogrammes TDS. Lorsque la durée du vieillissement augmente, une diminution de l'intensité du flux ainsi qu'un affinement du pic sont observés. Après dix semaines de vieillissement, un flux de désorption non nul de très faible intensité est encore détecté (quantité estimée : 0,002 ppm mass.). Rappelons que pour le matériau dont l'oxyde avait été supprimé avant vieillissement, plus aucune désorption n'était détectée à cette même durée de vieillissement.

Les cinétiques de désorption du deutérium à température ambiante en présence et en l'absence d'oxyde à la surface des échantillons (Figure 71-a) ont été déterminées. À l'état initial, la quantité de deutérium détectée en présence d'oxyde est plus élevée qu'après polissage, ce qui implique qu'une certaine quantité de deutérium est présente dans l'oxyde. L'écart entre les

quantités de deutérium contenues dans le matériau avec et sans oxyde diminue progressivement avec la durée de vieillissement, ce qui indique une diffusion plus lente de l'hydrogène dans l'oxyde et/ou un piégeage réversible de l'hydrogène dans l'oxyde. Si on considère un oxyde de manganèse MnO_2 d'épaisseur 200 nm ($m_{oxyde} = 2.10^{-4}$ g, $S_{oxyde} = 2$ cm², $\rho_{oxyde} = 5,03$ g/cm³), la quantité de deutérium dans l'oxyde à l'état initial correspond à une concentration d'environ 250 ppm massique. Les cinétiques normalisées (Figure 71.b) montrent, en s'affranchissant de la différence initiale de teneur en deutérium, une cinétique de désorption globalement plus lente pour les échantillons revêtus de leur couche d'oxyde d'élaboration.

Un essai supplémentaire a été réalisé afin de préciser le rôle de l'oxyde dans la désorption du deutérium à température ambiante. Pour cela, un échantillon a été vieilli 72 heures avec son oxyde d'élaboration puis celui-ci a été supprimé par polissage au papier SiC 1200 juste avant l'analyse TDS (Figure 72). La quantité de deutérium contenu dans l'échantillon vieilli avec son oxyde d'élaboration puis poli n'est que légèrement inférieure à celle de l'échantillon poli non vieilli (dans les dispersions expérimentales définies plus haut) tandis qu'elle apparaît bien supérieure à celles des échantillons polis puis vieillis.

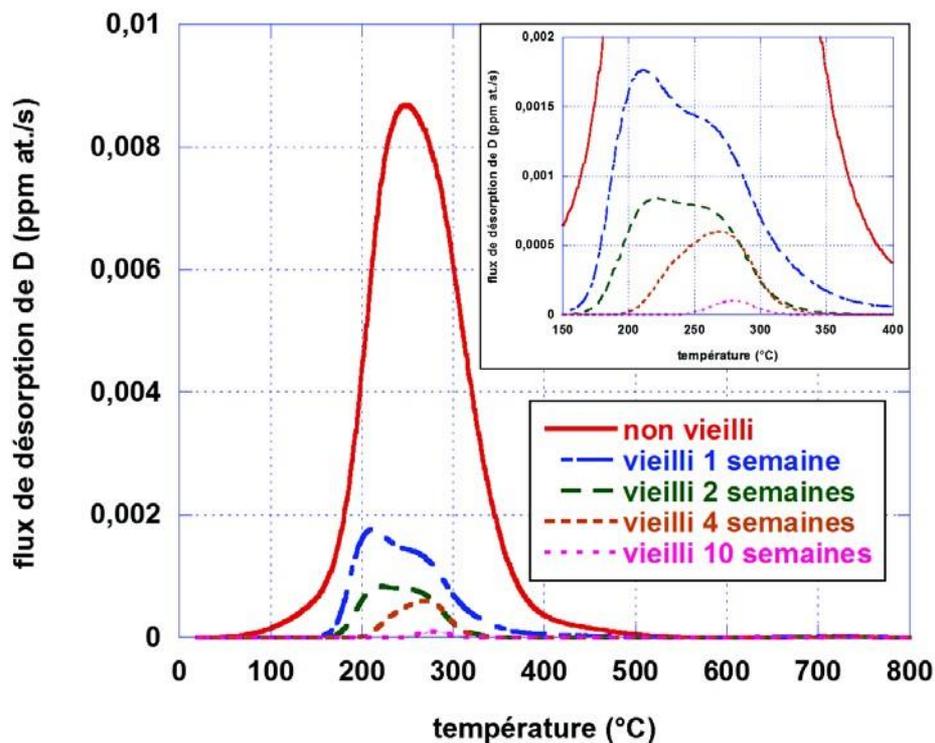


Figure 70 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Mn-Al D₂ avec son oxyde d'élaboration pour différentes durées de vieillissement à température ambiante.

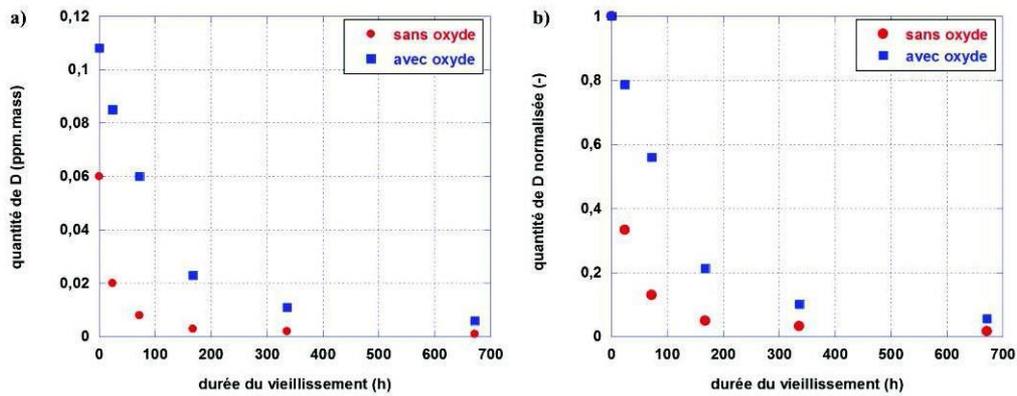


Figure 71 : Evolution au cours du vieillissement à température ambiante des quantités de deutérium présent dans l'acier Mn-Al D₂ avec et sans son oxyde d'élaboration. Quantités (a) absolues et (b) normalisés par rapport aux quantités initiales.

Tableau 21 : Quantités de deutérium détectées par TDS sur des matériaux sans oxyde et avec oxyde, pour différentes durées de vieillissement.

Durée du vieillissement	Quantité de D – sans oxyde (ppm mass.)	Quantité de D – avec oxyde (ppm mass.)
0 h	0,060	0,108
24 h	0,020	0,085
72 h	0,008	0,060
1 semaine	0,003	0,023
2 semaines	0,002	0,011
4 semaines	0,001	0,006
10 semaines	0,001	0,002

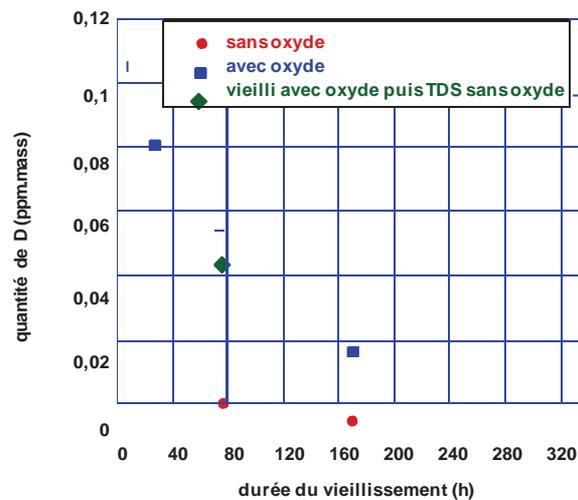


Figure 72 : Evolution au cours du vieillissement à température ambiante des quantités de deutérium présent dans l'acier Mn-Al D₂ montrant (point vert) l'effet de l'oxyde d'élaboration sur la désorption du deutérium à température ambiante.

4.1.1.2. Essais mécaniques

Les essais de traction à température ambiante ont été réalisés sur une machine INSTRON de type 5500 à une vitesse de déformation : $\dot{\epsilon} = \frac{\text{vitesse de la traverse}}{\text{longueur de la zone utile}} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Les éprouvettes de traction ont été usinées à partir des tôles traitées sous atmosphère hydrogénée (durée d'usinage et maintien à température ambiante : 3 heures). Après un polissage au papier SiC 1200, celles-ci ont été testées afin d'évaluer l'effet de l'hydrogène incorporé à hautes températures sur les propriétés mécaniques de l'acier Mn-Al. L'influence d'une pré-déformation sur l'évolution des propriétés mécaniques du matériau contenant de l'hydrogène incorporé à chaud a également été étudiée. Pour cela, les plaques MnAl H₂ ont été laminées à froid jusqu'à atteindre 30 % de déformation équivalente, dans lesquelles les éprouvettes de traction ont ensuite été usinées puis testées en traction dans les mêmes conditions que les précédentes.

4.1.1.2.1. Effet de l'hydrogène incorporé à HT sur les propriétés mécaniques de l'acier Mn-Al

Les courbes contrainte-déformation issues de ces essais sont présentées sur la Figure 73. Ces courbes présentent un léger pic de contrainte au moment de l'entrée en plasticité suivi d'un plateau, puis d'un écrouissage significatif jusqu'à la résistance mécanique maximale (R_m) correspondant à l'allongement réparti, et enfin une diminution de la contrainte conventionnelle jusqu'à rupture. La limite d'élasticité à 0,2 % de déformation plastique est comprise entre 700 et 800 MPa. Cette dispersion de la limite d'élasticité est sans doute liée à une certaine hétérogénéité de la microstructure dans la plaque, malgré les précautions prises lors du traitement thermique et du prélèvement des éprouvettes. L'allongement réparti est d'environ 20 %.

En comparant le comportement de l'éprouvette « sans hydrogène » (tôle traitée sous atmosphère N₂) avec celle des éprouvettes « avec hydrogène » (tôle traitée sous atmosphère H₂), il apparaît que l'hydrogène incorporé à hautes températures n'entraîne pas de diminution de la ductilité. Pour les quantités d'hydrogène dissous, les valeurs de dosage étant inexploitable, on se base ici sur les teneurs obtenues en TDS (Tableau 19) : les éprouvettes chargées non vieilles, vieilles 1 semaine et 10 semaines contiennent respectivement 0,060, 0,003 et 0,001 (+/- 0,001) ppm massique d'hydrogène avant l'essai de traction.

Les faciès de rupture des éprouvettes non vieilles ont été observés au MEB et sont présentés sur la Figure 74. Comme usuellement dans les ruptures ductiles de type cup-cone, il apparaît deux zones sur les vues d'ensemble des faciès (images a- et d-) : une zone inclinée en périphérie et une zone perpendiculaire à la direction de traction au centre des faciès. Les images b- et e- ont été prises respectivement dans la zone inclinée et dans la zone centrale des faciès et les images c- et f- dans la zone centrale des faciès. Quel que soit l'état d'hydrogénation des éprouvettes, les faciès présentent des cupules de l'ordre du micromètre et une striction importante (déterminée par mesure de la réduction d'aire au niveau de la zone de rupture, Tableau 22), signature d'une rupture ductile. Les faciès de rupture des éprouvettes hydrogénées puis vieilles (non présentés ici) sont également purement ductiles à cupules.

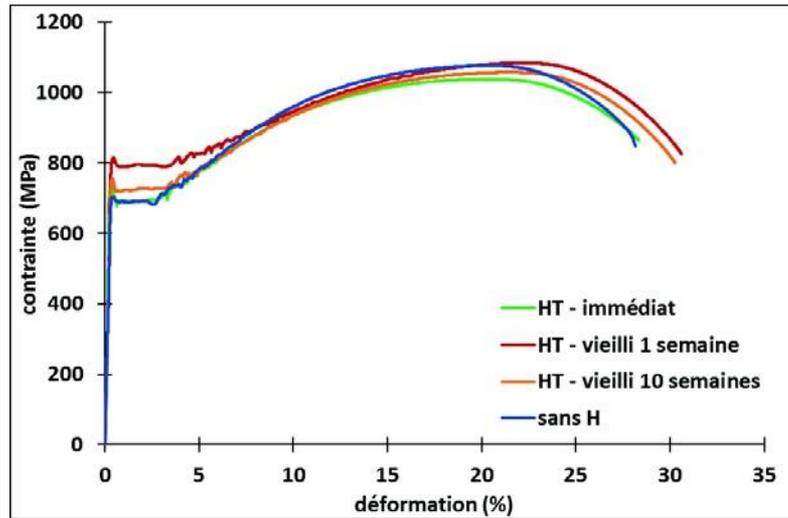


Figure 73 : Courbes contrainte-déformation des éprouvettes Mn-Al H₂ avant et après vieillissement à température ambiante – $E = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Tableau 22 : Mesures de striction.

Etat d'hydrogénation	Sans H	H – non vieilli	H – vieilli 1 semaine	H – vieilli 10 semaines
Réduction d'aire (%)	56	49	non mesurée	62

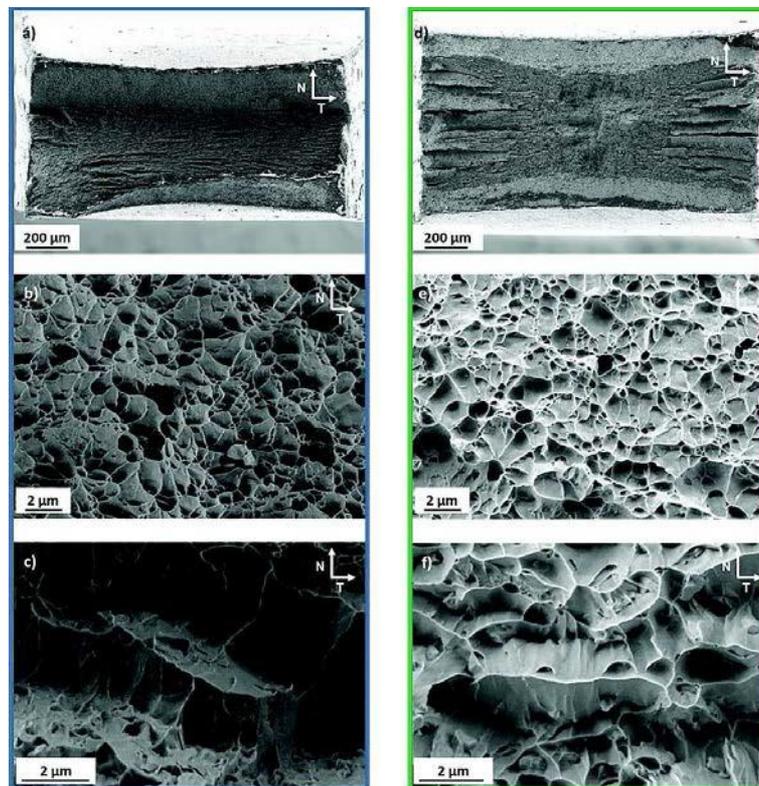


Figure 74 : Mn-Al : faciès de rupture à cupules (plan NT) a-b-c) sans hydrogène et d-e-f) avec hydrogène HT sans vieillissement.

4.1.1.2.2. Influence d'une pré-déformation sur les propriétés mécaniques – en présence d'hydrogène

Les courbes contrainte-déformation issues des essais réalisés sur éprouvettes prélevées dans les tôles pré laminées 30 % sont présentées sur la Figure 75. La limite d'élasticité à 0,2 % de déformation plastique vaut environ 1000 MPa et l'allongement réparti environ 2 %. Comme attendu, ces valeurs sont respectivement supérieures et inférieures à celles obtenues sur les éprouvettes non pré-déformées. Aussi, le pic de traction et le plateau des courbes des éprouvettes non déformées, n'apparaît pas dans ce cas. En effet, ce pic de traction est dû au décrochement des dislocations de l'atmosphère de Cottrell qui se forme au cours du refroidissement de l'acier. Or, pour les aciers déformés, les dislocations sont déjà décrochées au cours du laminage et peuvent donc bouger librement au cours de l'essai de traction (sans contrainte supplémentaire).

L'hydrogène incorporé à hautes températures ne semble pas avoir d'impact sur les propriétés mécaniques de l'acier Mn-Al chargé en hydrogène à haute température puis pré-déformé 30 %. Les réductions d'aire mesurées (Tableau 23) révèlent toutefois des strictions légèrement moins importantes dans le cas des éprouvettes chargées en hydrogène. Contrairement aux éprouvettes non pré-laminées, pour lesquelles l'hydrogène désorbe avant essai de traction (au cours de l'usinage des éprouvettes – 1h30), avec une pré-déformation (voir cinétique de la Figure 69), l'hydrogène ne désorbe pas avant la traction. Cela apparaît clairement sur ces réductions d'aire qui n'évoluent pas au cours du vieillissement. Les éprouvettes non vieilles, vieilles 1 semaine et 2 semaines contiennent respectivement 0,081, 0,056 et 0,064 ppm massique d'hydrogène avant les essais de traction (mesures TDS).

Les faciès de rupture ont été observés au MEB en direction transverse (NT) et sont présentés sur la Figure 76. Les images b- et e- ont été prises au centre des faciès et les images c- et f- au bord des faciès. Quel que soit l'état d'hydrogénation des éprouvettes déformées, les faciès présentent des cupules de l'ordre du micromètre, signature d'une rupture ductile. Les faciès de rupture des éprouvettes hydrogénées, laminées, puis vieilles sont également ductiles.

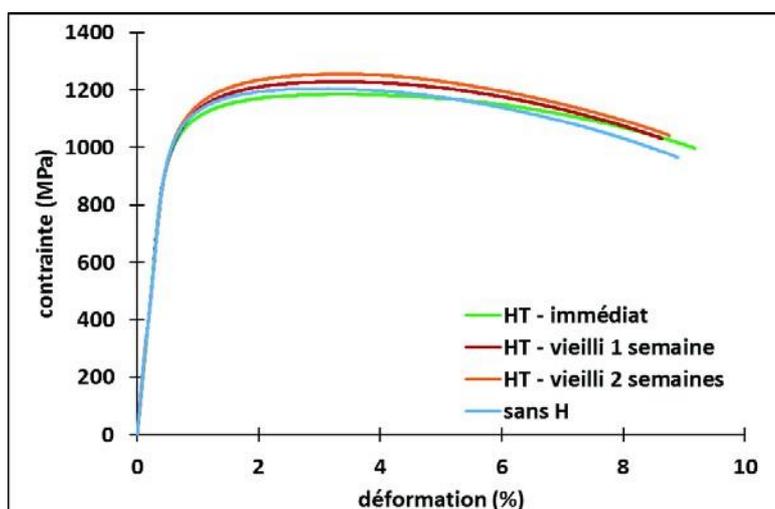


Figure 75 : Courbes contrainte-déformation des éprouvettes Mn-Al H₂ traitées sous

atmosphère hydrogénée puis laminées jusqu'à 30 % de déformation équivalente – $\dot{E} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Tableau 23 : Mesures de striction.

Etat d'hydrogénation	Sans H	H – non vieilli	H – vieilli 1 semaine	H – vieilli 2 semaines
Réduction d'aire (%)	51	42	41	40

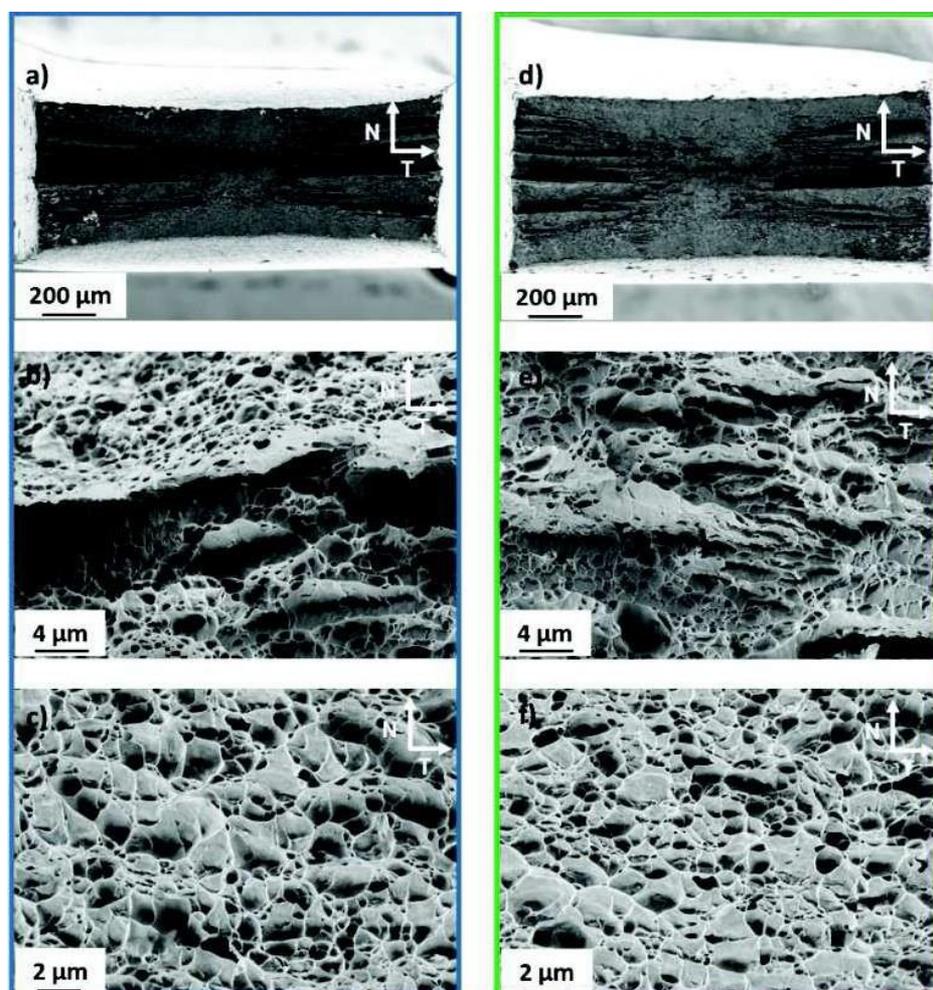


Figure 76 : Mn-Al 30 % : faciès de rupture à cupules (plan NT) a-b-c) sans hydrogène et d-e-f) avec hydrogène HT sans vieillissement.

4.1.2. Chargement à basse température (BT)

Afin d'étudier le comportement de l'hydrogène incorporé à basse température (BT) et son éventuel effet sur le comportement mécanique de l'acier MnAl, des éprouvettes issues des tôles traitées sous atmosphère N_2 ont été chargées par voie cathodique (1 h, à 80 °C) selon la procédure décrite dans la section (3.3.2.2) : en deutérium (NaOD 0,1 M) pour les essais de thermodésorption et en hydrogène (NaOH 0,1 M) pour les essais mécaniques.

4.1.2.1. Essais de thermodésorption

4.1.2.1.1. Effet du vieillissement sur la désorption du deutérium depuis l'échantillon

Des échantillons de dimension 10 mm × 10 mm × 1 mm ont été chargés par voie cathodique puis analysés en TDS directement après chargement (sans vieillissement) et après différentes durées de vieillissement à température ambiante (Figure 77). Le thermogramme TDS de l'échantillon non vieilli est constitué d'un large pic, dont la position du maximum est identique à celle du pic de l'échantillon chargé à hautes températures (~ 220 °C). Le vieillissement à température ambiante induit une diminution rapide de l'intensité des flux. Après 48 heures de vieillissement, plus aucune contribution spectrale n'est observée sur les thermogrammes TDS des échantillons chargés à 80°C.

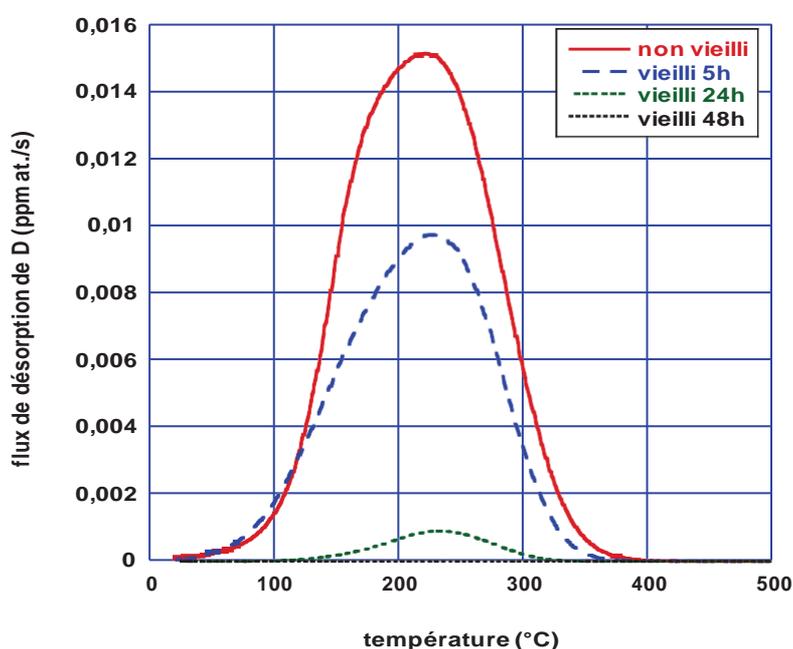


Figure 77 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Mn-Al traité sous atmosphère N₂ puis chargé en deutérium par voie cathodique (-10 mA/cm² - 1 h à 80 °C) – obtenus après différentes durées de vieillissement à température ambiante.

La Figure 78-a présente la quantité de deutérium dans les échantillons (en ppm massique), calculée à partir de l'intégration des flux mesurés par TDS associés aux rapports $m/z = 3$ (HD) et $m/z = 4$ (D₂), en fonction de la durée de vieillissement pour les chargements basse température et hautes températures. La quantité de deutérium absorbée au cours du chargement cathodique est presque quatre fois supérieure à celle absorbée à hautes températures. La comparaison des cinétiques de désorption, en quantités normalisées, (Figure 78-b) met en évidence la rapide désorption du deutérium incorporé à basse température (80 °C) par rapport au deutérium incorporé à hautes températures.

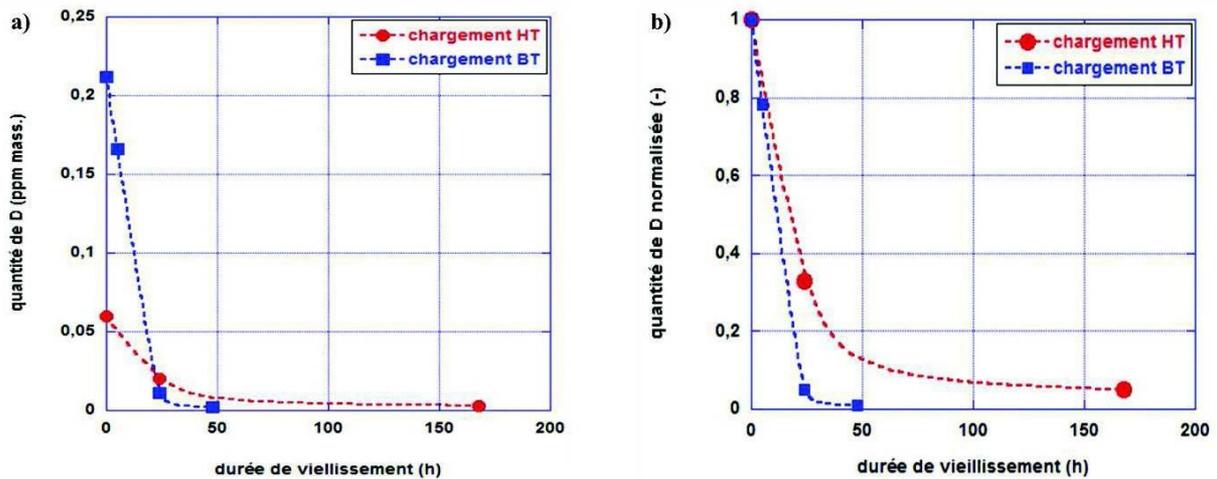


Figure 78 : a) Quantités de deutérium restant dans l'acier Mn-Al chargé à HT et à BT après les différentes durées de vieillissement et b) comparaison des cinétiques de désorption du deutérium incorporé à BT et de celui incorporé à HT (quantités normalisées à leur maximum par type de chargement).

4.1.2.1.2. Effet de la déformation sur la désorption du deutérium

Déformation du matériau chargé par voie cathodique (1 h à 80 °C)

Des échantillons, issus de tôles traitées sous atmosphère N₂, ont été chargés par voie cathodique puis laminés à froid jusqu'à 45% de déformation équivalente. La Figure 79 présente les thermogrammes TDS des échantillons chargés par voie cathodique non laminé, laminé 45% et laminés 45% puis vieilli 48 heures à température ambiante. Comparé à l'échantillon non laminé (en rouge), la désorption depuis les échantillons laminés présente un flux d'intensité plus élevée, un affinement des pics ainsi qu'un décalage de la température des pics vers les basses températures (~180 °C). Après vieillissement, des épaulements apparaissent sur les pics vers 250 – 300°C. On remarque également un flux d'intensité non négligeable après 48 heures de vieillissement à température ambiante, alors que sans déformation préalable (Figure 77) plus aucun flux n'était détecté après 48 heures. Les quantités de deutérium dans les échantillons au moment de la TDS ont été évaluées : le matériau déformé non vieilli contient 0,28 ppm massique de deutérium. La quantité résiduelle après 48 heures de vieillissement à température ambiante est de 0,19 ppm massique, soit 68% de la quantité initiale. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle détectée dans le matériau de référence non déformé et non vieilli (0,22 ppm massique).

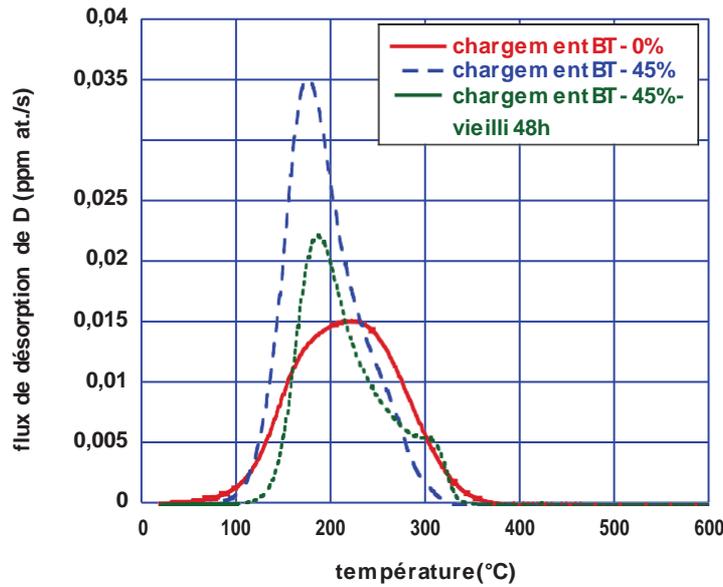


Figure 79 : Thermogrammes TDS obtenus des échantillons d'acier Mn-Al chargés cathodiquement en deutérium (référence en rouge) puis laminés 45% (en bleu) et enfin vieillis 48 h à température ambiante (en vert).

Chargement par voie cathodique du matériau pré-déformé 30 %

Cette fois, des échantillons, issus de tôles traitées sous atmosphère N₂, ont été laminés à froid jusqu'à 30 % de déformation équivalente dans un premier temps puis en second lieu chargés par voie cathodique (en deutérium) selon la procédure usuelle. La Figure 80 présente les thermogrammes TDS des échantillons : non laminé puis chargé, laminé 30 % puis chargé et laminé 30 %, chargé puis vieilli 48 heures à température ambiante. Le thermogramme TDS de l'échantillon pré-déformé puis chargé non vieilli présente un large pic centré sur 160 °C. Après vieillissement, un affinement du pic ainsi qu'un décalage du pic vers les basses températures (~ 100 °C) sont observés. Les échantillons laminés incorporent beaucoup plus de deutérium que les échantillons non laminés : en effet, on estime à 6,3 ppm massique de deutérium dans l'échantillon laminé non vieilli, soit 30 fois plus que dans le matériau non laminé (Tableau 24). Ceci pourrait être dû à une très forte densité de sites de piégeage créés au cours du laminage. Après 48 heures de vieillissement à température ambiante il reste 2,4 ppm massique de deutérium dans le matériau laminé 30 %, soit 38 % de la quantité initiale.

Tableau 24 : Quantités de deutérium incorporées par voie cathodique (-10 mA/cm² - 1 h à 80 °C) dans un matériau non laminé, laminé 30 % et laminé 30 % puis vieilli 48 h à température ambiante.

	0 % - D-BT	30 % - D-BT	30 % - D-BT – vieilli 48 h
Quantité de D (ppm mass.)	0,22	6,3	2,4

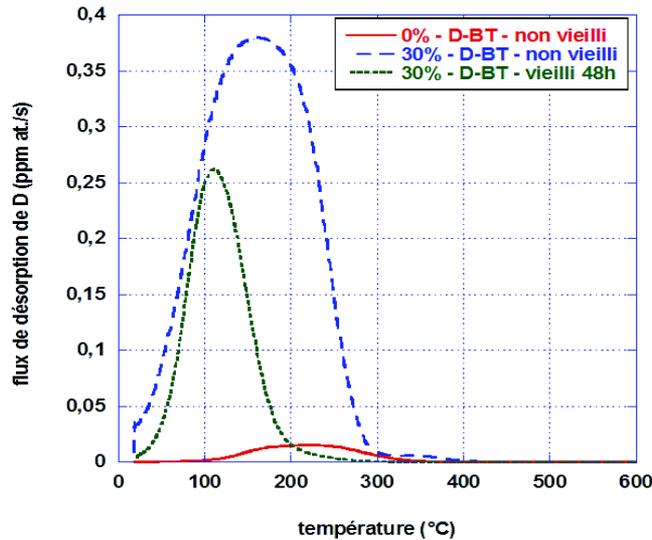


Figure 80 : Thermogrammes TDS obtenus sur les échantillons d'acier Mn-Al chargé à BT de référence (en rouge), et pré-déformés par laminage à 30% puis chargés cathodiquement en deutérium (en bleu), puis vieillis 48 h à température ambiante.

4.1.2.2. Essais de perméation électrochimique

Les essais de perméation ont été réalisés sur plusieurs épaisseurs d'échantillon (0,55 mm, 0,85 mm et 1,24 mm) à 25 °C et à deux températures plus élevées (40 °C et 50 °C). Ces essais en absorption et en désorption ont été analysés afin de :

- déterminer les concentrations de surface apparentes en hydrogène ;
- déterminer les coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène aux différentes températures, et à partir de là, tracer les droites d'Arrhenius pour en déduire une constante pré-exponentielle et une énergie de migration apparentes de l'hydrogène ;
- déterminer une valeur plus représentative du coefficient de diffusion apparent sans prendre en compte le piégeage « profond », et à partir de ce coefficient, retracer les courbes en désorption ajustées au début de la désorption expérimentale, afin de voir, s'il existe, un phénomène de piégeage dans la microstructure.

4.1.2.2.1. Détermination des conditions de surface

Les conditions électrochimiques en face d'entrée peuvent impliquer une concentration constante (CC) ou alors un flux constant (FC) d'hydrogène en surface. En considérant un contrôle de la perméation par une diffusion volumique, dans le cas d'une concentration constante, le flux stationnaire devrait être inversement proportionnel à l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas d'un flux constant, le flux stationnaire devrait être indépendant de l'épaisseur de l'échantillon [69]. La Figure 81 présente les courbes de perméation en absorption réalisées à 25 °C pour différentes épaisseurs d'échantillons 0,55 mm, 0,85 mm et 1,24 mm. Les courbes présentent toutes des épaulements mais la forme des courbes, l'intensité du flux stationnaire ainsi que la vitesse à laquelle est atteint le flux stationnaire sont différentes : le flux stationnaire est atteint plus rapidement pour l'échantillon de 1,24 mm. La Figure 82, qui présente l'évolution du flux stationnaire en fonction de l'inverse de l'épaisseur des échantillons, ne présente aucune proportionnalité entre ces deux paramètres. D'après les termes mentionnés

plus haut, cette observation indiquerait des conditions de flux constant en surface. Cependant, cette détermination n'est possible que sur des échantillons d'épaisseurs bien supérieures à 1 mm [111]. En effet, en dessous de cette épaisseur l'oxyde de surface présente un effet barrière dominant sur la diffusion de l'hydrogène. Dans notre étude, les épaisseurs étant de l'ordre de 1 mm (ou moins), il est difficile de déterminer les conditions électrochimiques en surface. Nous avons alors étudié l'évolution du potentiel en face d'entrée au cours du chargement en hydrogène (Figure 83). On observe une diminution du potentiel qui passe de $\sim -2,27$ V à $\sim -2,34$ V puis une réaugmentation jusqu'à stagnation à $\sim -2,30$ V. Ce potentiel n'étant pas stable au cours du chargement (variation de $\Delta V \sim 60$ mV non négligeable), une concentration constante peut alors difficilement être supposée.

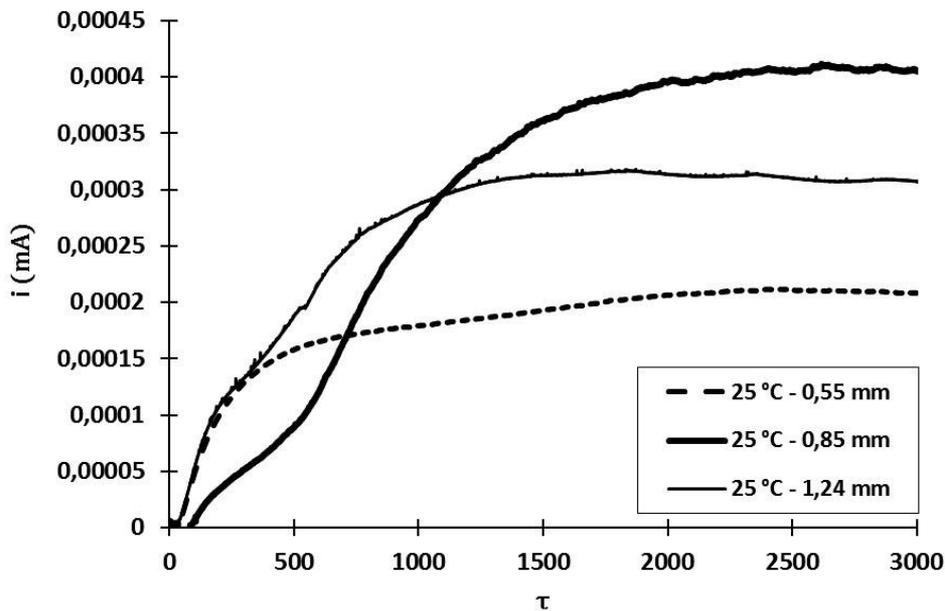


Figure 81 : Mn-Al : Courbes de perméation en absorption réalisées à 25 °C pour des épaisseurs de $L = 0,55$ mm, $L = 0,85$ mm et $L = 1,24$ mm

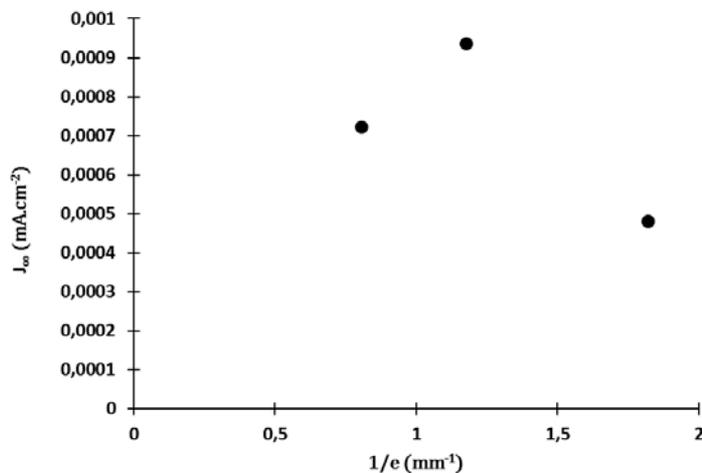


Figure 82 : Mn-Al : Evolution du flux stationnaire pour les essais réalisés sur des échantillons de 0,55 mm, 0,85 mm et 1,24 mm à 25 °C.

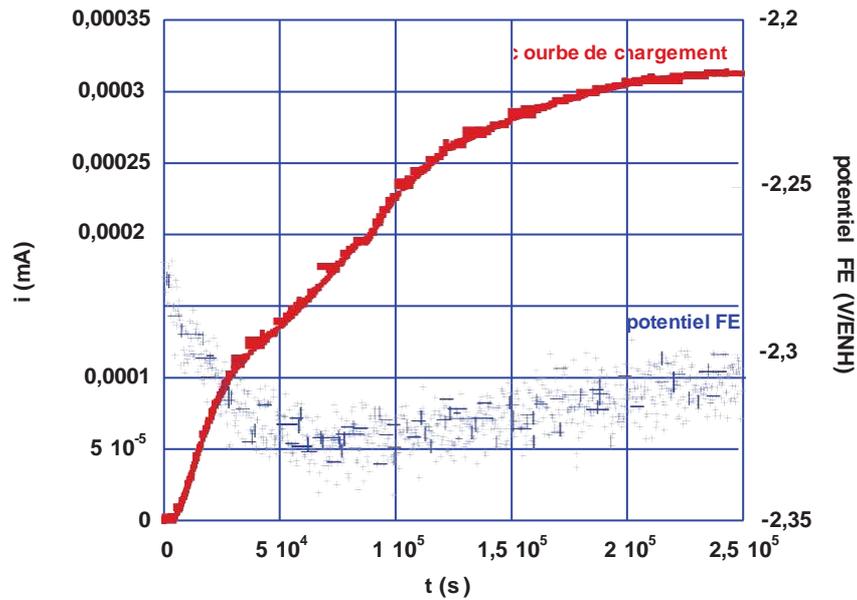


Figure 83 : Mn-Al : Evolution du potentiel en face d'entrée au cours du chargement.

4.1.2.2.2. Courbes de perméation en absorption

Les courbes de perméation expérimentales en absorption ont été comparées aux courbes théoriques ne prenant en compte que la diffusion pure dans une matrice Fe- α (diffusion dans une microstructure monophasée et sans effet de piégeage). Ce flux théorique est calculé à partir de l'équation suivante [73] :

$$\frac{j_p - j_p^0}{j_p^0} = \frac{2L}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{L^2}{D t}\right) \quad (2)$$

avec j_p la densité de courant de perméation mesurée au temps t , j_p^0 la densité de courant de perméation au temps $t = 0$, j_p la densité de courant de perméation à l'état stationnaire, L l'épaisseur de l'échantillon, t le temps et D le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la ferrite ($9,59 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [25]). Les flux de désorption normalisés sont tracés en fonction du temps adimensionnel r :

$$r = \frac{Dt}{L^2}$$

La comparaison des courbes expérimentales et théoriques (D_{Fe}) permet de visualiser l'ampleur de l'effet du piégeage dans la microstructure. La comparaison des courbes expérimentales et théoriques est présentée sur les Figure 84 et Figure 85, respectivement pour les différentes températures d'essais et les différentes épaisseurs d'échantillon testées. Il apparaît une différence notable entre les courbes expérimentales (en rouge) et théoriques (en vert) : la désorption de l'hydrogène est nettement retardée dans les essais réalisés par rapport au calcul théorique considérant une diffusion pure dans la ferrite, certainement lié à la microstructure multiphasée et à un phénomène de piégeage réversible. Si l'on regarde de plus près la Figure 84, il existe une différence notable entre la courbe à 25°C et celles à 40 et 50 °C : la courbe à 25 °C présente un retard supplémentaire et également un épaulement, non visible sur les

courbes à 40 et 50 °C. Ce retard dans la désorption peut être lié à un fort effet de piégeage à 25 °C, plus faible à 40 et 50 °C. L'épaule visible peut nous indiquer la présence de plusieurs types de pièges depuis lesquels l'hydrogène désorbe à des vitesses différentes. Concernant la Figure 85, les trois courbes expérimentales (essais réalisés à 25 °C) présentent des épaulements à des moments différents de la perméation, indiquant comme mentionné ci-dessus la présence de différents pièges (avec des énergies de dépiégeage différentes).

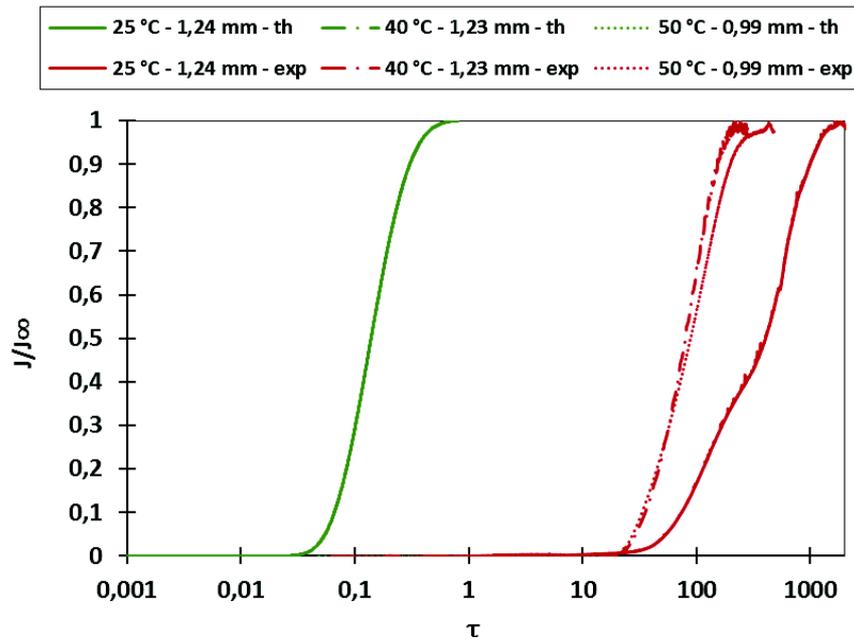


Figure 84 : Mn-Al : Courbes de perméation en absorption normalisées à 25 °C, 40 °C et 50 °C, courbes expérimentales (en rouge) et théoriques (en vert).

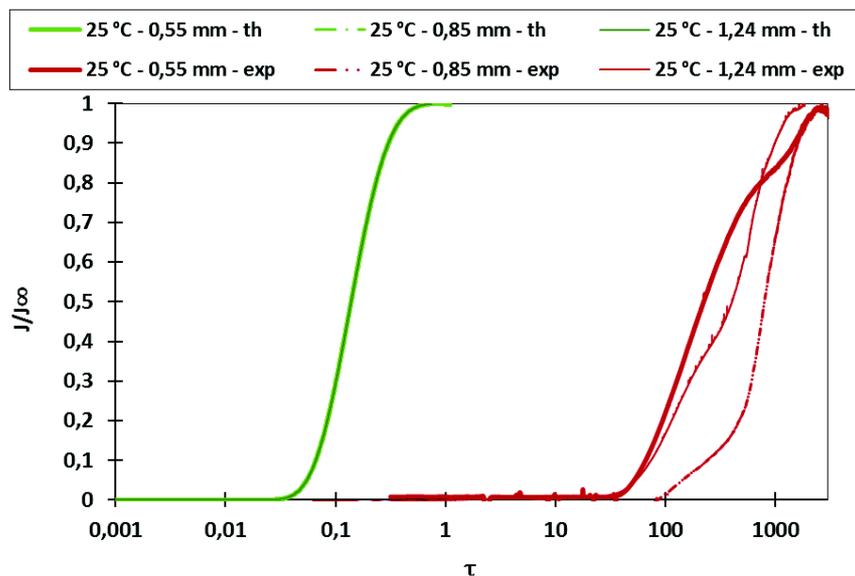


Figure 85 : Mn-Al : Courbes de perméation en absorption normalisées à 25 °C pour $L = 0,55$ mm, $L = 0,85$ mm et $L = 1,24$ mm, courbes expérimentales (en rouge) et théoriques (en vert).

4.1.2.2.3. Courbes de perméation en désorption

Les courbes de perméation en désorption expérimentales ont été comparées aux courbes théoriques de diffusion pure (sans aucun effet de piégeage) déterminées pour la ferrite. Ce flux est calculé à partir de l'équation suivante [73] (les variables et les paramètres sont les mêmes que ceux détaillés pour l'absorption) :

$$\frac{j_p - j_p^{oo}}{j_p - j_p^{oo}} = 1 - \frac{2L}{\sqrt{4Dt}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right)$$

Les flux de désorption normalisés sont tracés en fonction de la constante adimensionnelle τ . La comparaison des courbes expérimentales et théoriques (courbes normalisées) est présentée sur les Figure 86 et Figure 87, respectivement pour les différentes températures et les différentes épaisseurs d'échantillon testées. Le phénomène de piégeage ainsi que l'effet d'une microstructure multiphasée mentionnés dans la section précédente sont également observés dans ces courbes en désorption. En regardant de plus près la Figure 86, on s'aperçoit que l'essai à 25°C engendre un retard à la désorption supplémentaire par rapport aux essais réalisés à 40 et 50 °C. Comme mentionné ci-dessus, la température pourrait expliquer ces écarts. Sur la Figure 87, on observe un retard à la désorption pour la courbe expérimentale correspondant à l'échantillon d'épaisseur 0,55 mm. Ceci pourrait s'expliquer par un effet barrière de l'oxyde sur la désorption de l'hydrogène. Cet effet est d'autant plus prononcé que l'épaisseur de l'échantillon est petite [111].

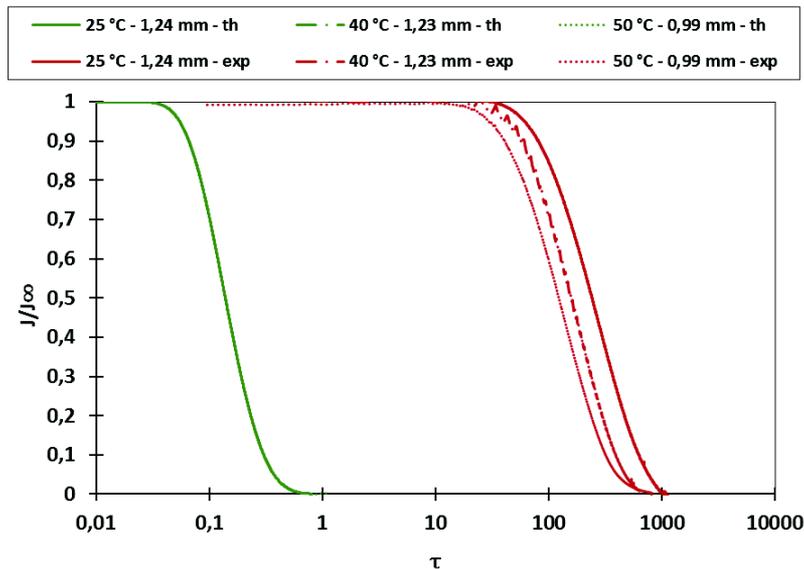


Figure 86 : Mn-Al : Courbes de perméation en désorption normalisées à 25 °C, 40 °C et 50 °C, courbes expérimentales (en rouge) et théoriques (en vert).

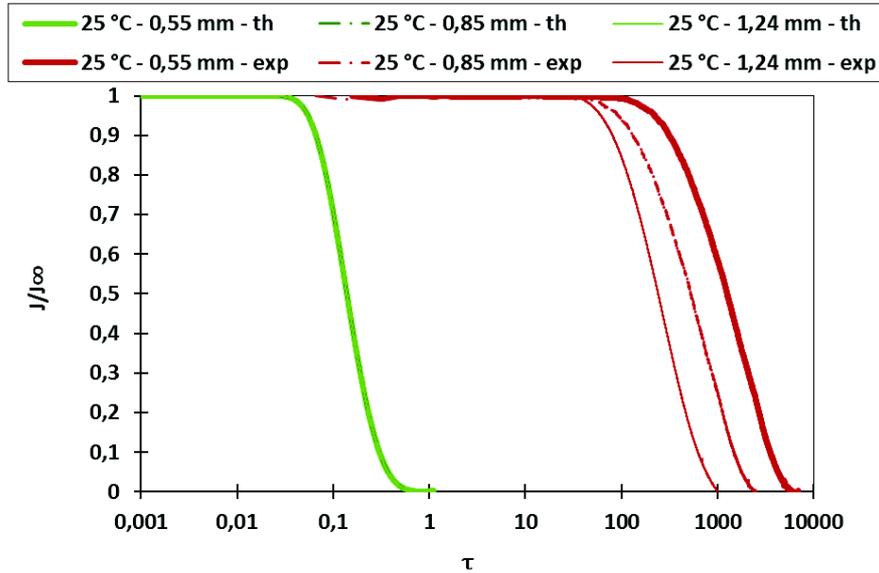


Figure 87 : Mn-Al : Courbes de perméation en absorption normalisées à 25 °C pour L = 0,55 mm, L = 0,85 mm et L = 1,24 mm, courbes expérimentales (en rouge) et théoriques (en vert).

4.1.2.2.4. Détermination expérimentale des constantes du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène

En faisant l'hypothèse que le coefficient de diffusion apparent suit une loi d'Arrhenius, $D^{app} = D_0^{app} \cdot e^{\frac{-E_a^{app}}{RT}}$, il est possible de déterminer expérimentalement les constantes D_0 et E_a à partir d'essais à différentes températures. Les coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène peuvent être déterminés en analysant les différentes phases de la perméation (cf. section 2.3.2). Ces coefficients de diffusion apparents D^{app} ont été déterminés et regroupés dans le Tableau 25, pour les différentes températures d'essais : 25 °C, 40 °C et 50 °C. Ces coefficients se situent entre $3 \cdot 10^{-8}$ et $6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et sont cohérents avec ceux reportés dans la littérature pour des aciers TRIP de microstructures comparables [53], [71], [72], ainsi que pour des aciers duplex austénite-ferritiques [51], [73].

La constante pré-exponentielle et l'énergie de migration apparente peuvent être déterminées à partir de l'expression de l'évolution de D^{app} en fonction de l'inverse de la température. La pente de la régression linéaire donne $\frac{-E_a^{app}}{R}$ et l'ordonnée à l'origine donne D_0^{app} .

La Figure 88 présente le diagramme d'Arrhenius obtenu pour les différents coefficients de diffusion apparents calculés. Le Tableau 26 regroupe les valeurs des constantes pré-exponentielles et des énergies de migration apparentes, déterminées à partir des différentes méthodes et hypothèses sous-mentionnées.

Tableau 25 : Coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène déterminés par différentes méthodes à différentes températures d'essais – hypothèse de concentration constante (CC).

	Absorption				Désorption
	D_{bt} (cm ² .s ⁻¹)	$D_{0,5}$ (cm ² .s ⁻¹)	D_{tl} (cm ² .s ⁻¹)	$D_{0,9}$ (cm ² .s ⁻¹)	$D_{dés}$ (cm ² .s ⁻¹)
T = 25 °C e = 1,24 mm	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$
T = 40 °C e = 1,23 mm	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
T = 50 °C e = 1,00 mm	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$

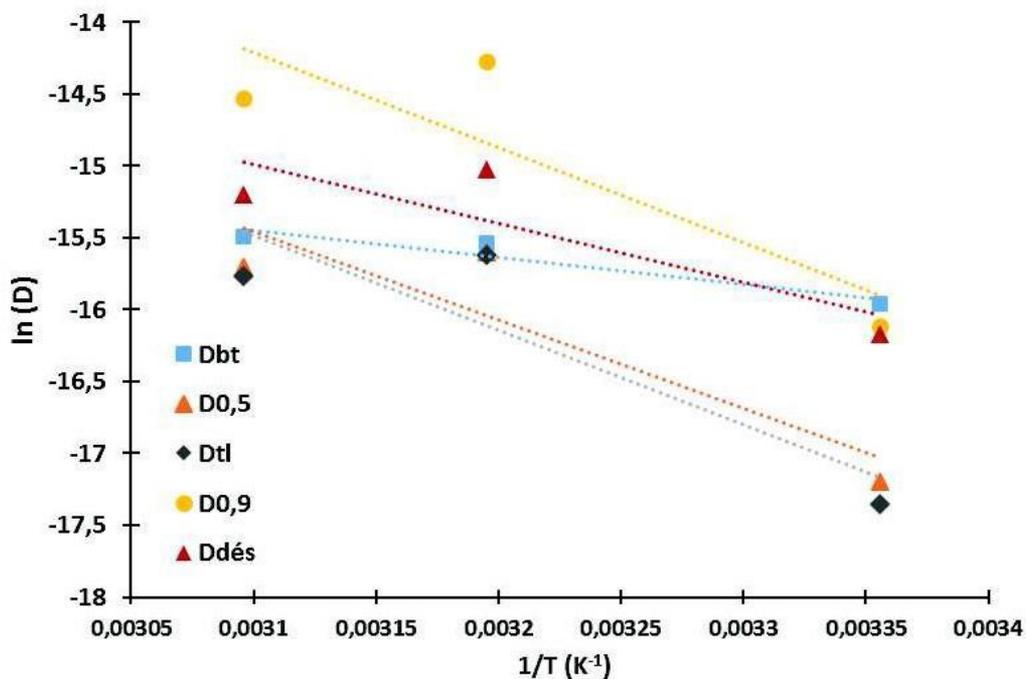


Figure 88 : Mn-Al : Evolution de ln D en fonction de (1/T) pour les différents coefficients de diffusion apparents calculés – hypothèse de surface : CC.

Tableau 26 : Mn-Al : Détermination de la constante pré-exponentielle apparente et de l'énergie de migration apparente (hypothèse de surface : CC).

	Time-to-breakthrough	50% J/J ₀₀	Time-lag	90% J/J ₀₀	Désorption
0	16	51	54	55	34
0	$6,7 \cdot 10^{-5}$	35	126	550	$9,5 \cdot 10^{-2}$

Les valeurs de D_0^{app} et E_0^{app} sont très élevées (en particulier D_0^{app}) et témoignent d'un fort effet de piégeage au cours de l'essai de perméation. Les valeurs obtenues au « time-to-breakthrough » (« t_{bt} ») en absorption et en désorption sont plus cohérentes avec celles de la littérature (cf section 2.2.3.1). Elles témoignent néanmoins d'un effet de piégeage, ces valeurs

étant plus élevées que celles du fer alpha pur ($E_a = 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_0 = 5.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [39]). Les coefficients de diffusion apparents déterminés par la méthode du « time-to-breakthrough » en absorption ou désorption sont généralement admis comme étant les moins affectés par le piégeage. Dans le cas du Mn-Al, compte tenu de la microstructure biphasée, il est possible que le coefficient apparent « t_{bt} » soit représentatif de la diffusion dans la ferrite et d'un retard associé à la présence d'îlots d'austénite.

Les courbes expérimentales en absorption ont été retracées en regard des courbes de perméation calculées basées sur le coefficient de diffusion apparent « t_{bt} » et sur le coefficient de diffusion théoriques de la ferrite pure (Figure 89). Dans tous les cas, la courbe théorique de la ferrite pure est très éloignée des données expérimentales. En revanche, si un écart important est observé entre les courbes expérimentales et calculées à partir de ($D_{t_{bt}}$) pour l'essai à 25 °C, les deux courbes se superposent plutôt bien pour les essais réalisés à 40 °C et 50 °C. A 25 °C il existerait alors, en plus d'une diffusion « apparente », un piégeage réversible. A plus hautes températures, ce piégeage deviendrait négligeable. Ceci fera l'objet d'une discussion plus approfondie.

La même démarche a été appliquée pour les courbes en désorption, Figure 90 et Figure 91 respectivement pour les différentes températures et les différentes épaisseurs d'échantillons. Le coefficient de diffusion apparent a été « ajusté » afin de faire correspondre le début de la désorption entre les courbes « ajustée » (en bleu) et expérimentale (en rouge). Un écart important est constaté entre données expérimentales et courbes de perméation en désorption calculées à partir du coefficient dans la ferrite pure (écart sur le début de la désorption), qui pourrait être lié à la présence d'une microstructure biphasée (îlots d'austénite dans une matrice ferritique). L'écart observé entre les courbes expérimentales et calculées avec le coefficient de diffusion ajusté (bon accord sur le début de désorption mais écart plus ou moins important sur la vitesse de désorption) serait lié à un phénomène de piégeage : désorption depuis des pièges peu voire moyennement profonds, dit « réversibles », autres que les îlots d'austénite.

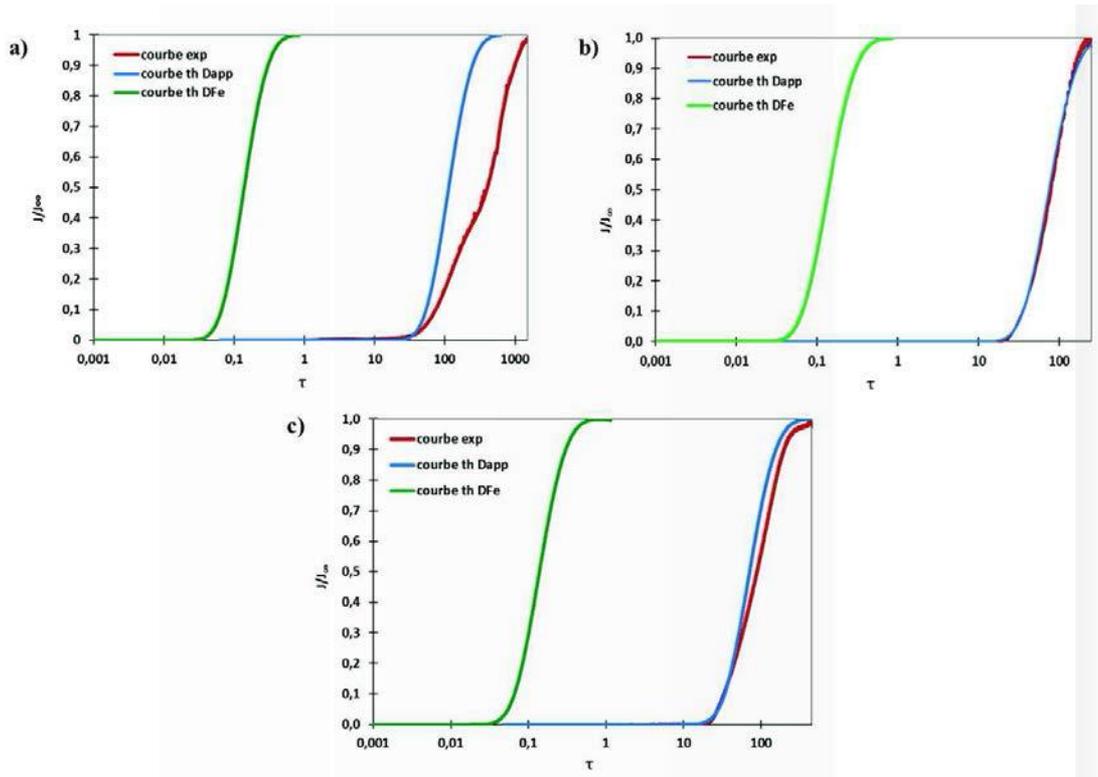


Figure 89 : Mn-Al – Courbes de perméation d'absorption expérimentale, théorique (D_{app}) et théorique (D_{Fe}) a) 25 °C b) 40 °C et c) 50 °C.

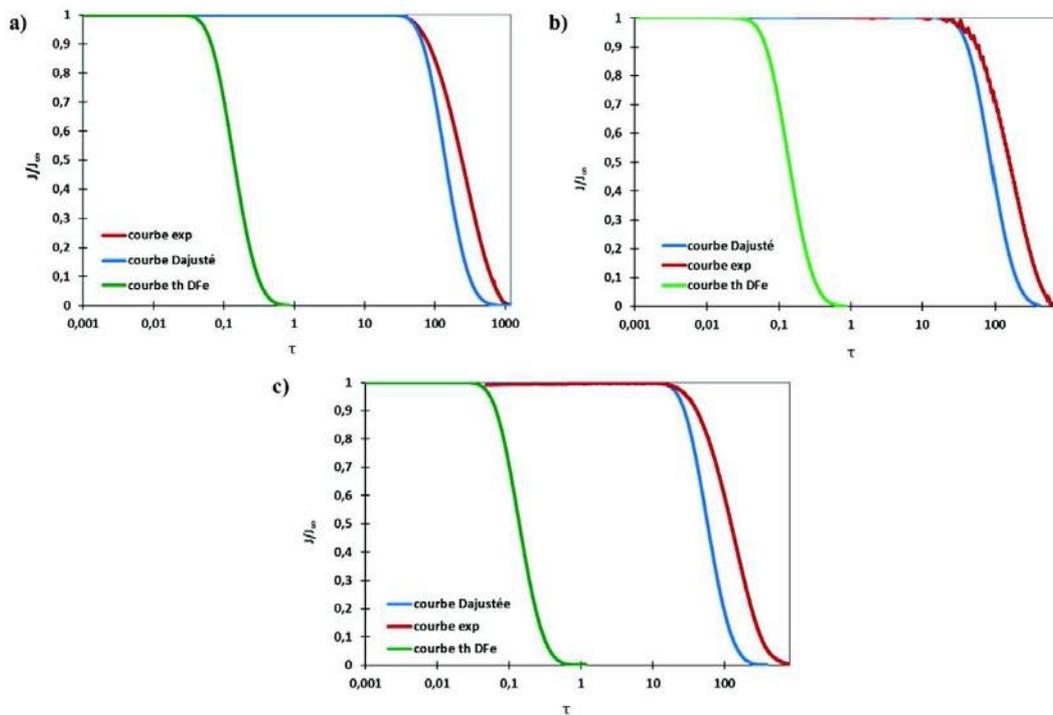


Figure 90 : Mn-Al – Courbes de perméation de désorption expérimentale, ajustée et théorique (D_{Fe}) – a) 25 °C b) 40 °C et c) 50 °C.

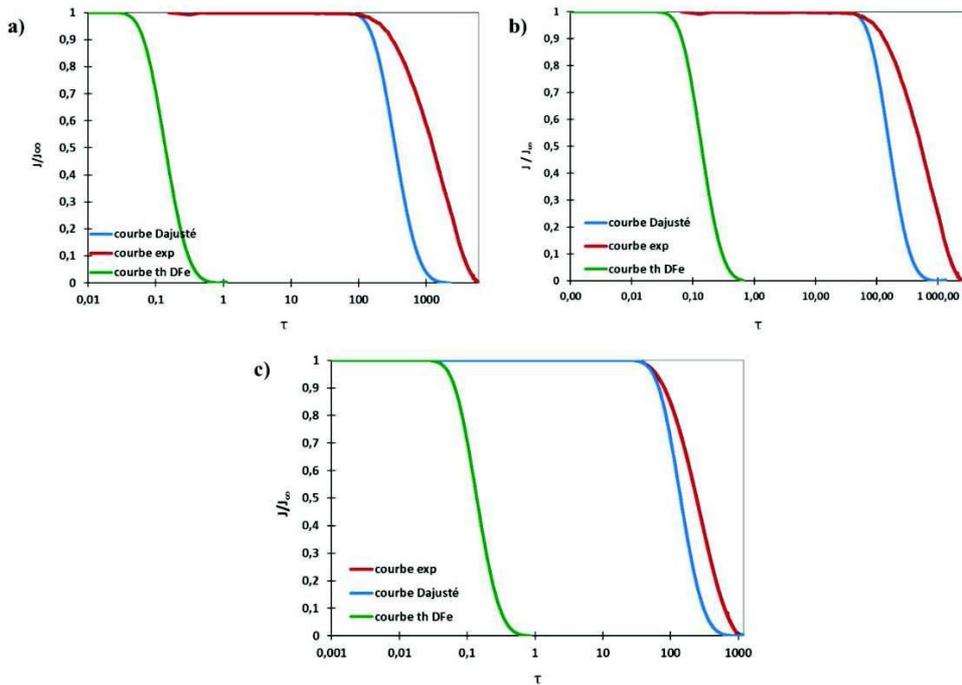


Figure 91 : Mn-Al – Courbes de perméation de désorption expérimentale, ajustée et théorique (D_{Fe}) réalisées à 25 °C – a) 0,55 mm, b) 0,85 mm et c) 1,24 mm

4.1.2.2.5. Détermination de la concentration d'hydrogène en surface

Les concentrations de surface de l'hydrogène peuvent être calculées par la formule $C_{0,0} = \frac{Lj_{0,0}}{D_{app}}$. De la même manière, des concentrations de surface apparentes de l'hydrogène peuvent être estimées en prenant en compte dans la formule le coefficient de diffusion apparent de

l'hydrogène : $C^{app} = \frac{Lj_{0,0}}{D_{app}}$. Ces concentrations de surface ont été calculées et regroupées dans les Tableau 27 et Tableau 28 respectivement pour les essais de perméation réalisés à différentes températures et sur différentes épaisseurs d'échantillon. Ces valeurs se situent entre 10^{-6} et 10^{-5} mol H.cm⁻³. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que les valeurs calculées pour un acier pur (3 ordres de grandeur de différence). Sachant que la solubilité de l'hydrogène dans l'austénite est très grande, ces résultats montrent bien l'effet d'une microstructure multiphasée sur la concentration d'hydrogène en surface.

Tableau 27 : Mn-Al - Concentrations de surface apparentes et théoriques (a pur : $D_{Fe} = 9,59 \cdot 10^{-5}$ cm²/s [25]) de l'hydrogène à différentes températures d'essais.

Conditions d'essais	C_{bt} (mol H.cm ⁻³)	$C_{0,5}$ (mol H.cm ⁻³)	$C_{0,1}$ (mol H.cm ⁻³)	$C_{0,9}$ (mol H.cm ⁻³)	C_a (mol H.cm ⁻³)
25 °C 1,24 mm	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-9}$
40 °C 1,23 mm	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
50 °C 1,00 mm	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$

Tableau 28 : Mn-Al : Concentrations de surface apparentes et théoriques (a pur) de l'hydrogène pour différentes épaisseurs (à 25 °C).

Conditions d'essais	C_{bt} (mol H.cm ⁻³)	$C_{0,5}$ (mol H.cm ⁻³)	C_{ti} (mol H.cm ⁻³)	$C_{0,9}$ (mol H.cm ⁻³)	C_a (mol H.cm ⁻³)
0,55 mm	$2,6.10^{-6}$	$4,5.10^{-6}$	$5,5.10^{-6}$	$4,0.10^{-6}$	$2,8.10^{-9}$
0,85 mm	$2,1.10^{-5}$	$4,9.10^{-5}$	$4,9.10^{-5}$	$1,4.10^{-5}$	$8,6.10^{-9}$
1,24 mm	$8,0.10^{-6}$	$2,7.10^{-5}$	$3,2.10^{-5}$	$9,3.10^{-6}$	$9,7.10^{-9}$

4.1.2.3. Essais mécaniques

Les éprouvettes de traction ont été usinées dans les tôles traitées sous atmosphère neutre (N₂) puis chargées de manière cathodiques (1h à 80°C) avant de subir des essais de traction, dans le but d'évaluer l'effet de l'hydrogène incorporé à basse température sur les propriétés mécaniques de l'acier Mn-Al.

Les courbes contrainte/déformation des essais de traction réalisés à une vitesse de déformation de 10⁻⁴ s⁻¹ sont présentés dans la Figure 92. La limite d'élasticité à 0,2 % de déformation plastique est comprise entre 650 et 750 MPa. Une légère différence d'environ 100 MPa est observée entre les résistances mécaniques (R_m) des éprouvettes non chargée et chargée en hydrogène. Seule une parmi trois éprouvettes pré-chargées en hydrogène et sollicitées immédiatement (sans vieillissement) a cassé prématurément. La réduction d'aire mesurée pour cette éprouvette hydrogénée est nettement moins importante que pour les autres éprouvettes (Tableau 29). En se basant sur les teneurs obtenues par TDS, les éprouvettes chargées non vieilles, vieilles 5 heures et 48 heures contiennent respectivement 0,212, 0,166 et 0,002 ppm massique d'hydrogène avant les essais de traction.

Le faciès de rupture de l'échantillon chargé par voie cathodique puis sollicité à 10⁻⁴ s⁻¹ (l'échantillon n'ayant pas rompu prématurément) a été observé au MEB en direction transversale (Figure 93-d,e,f). Ici encore, deux zones ont été observées : une zone inclinée en périphérie et une zone perpendiculaire à la direction de traction au centre du faciès. Les images c-, f et i ont été prises au centre des faciès. Ces analyses révèlent des faciès ductiles à cupules pouvant aller de quelques dizaines nanomètres à une dizaine de micromètres de diamètre, pour les éprouvettes non chargée et chargées en hydrogène. L'éprouvette qui a rompu prématurément présente, en plus des zones ductiles, des zones de clivage (Figure 93-i), et l'absence de striction mesurée est également visible sur la Figure 93-g. Ces observations sont la signature d'une rupture fragile. Les faciès de rupture des éprouvettes chargées en hydrogène puis vieilles (non présentés ici) sont également ductiles.

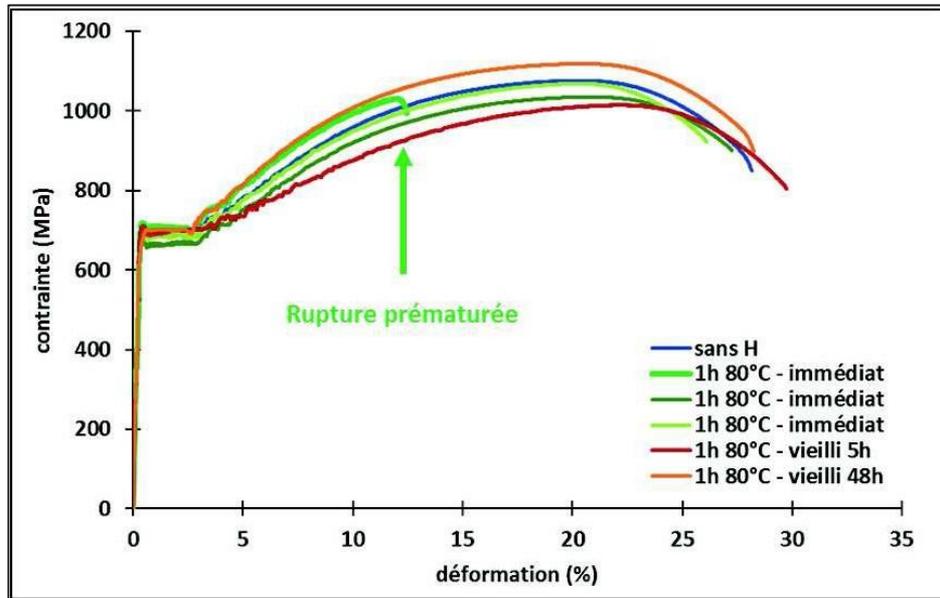


Figure 92 : Courbes contrainte-déformation des éprouvettes Mn-Al traitées sous atmosphère N₂ puis chargées en hydrogène par voie cathodique (NaOH 0,1M - 1h - 80°C) – $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Tableau 29 : Mesures de striction.

Etat d'hydrogénation	Réduction d'aire (%)
Sans H	56
H – non vieilli (rupture prématurée)	16
H – non vieilli	47
H – non vieilli	48
H – vieilli 5h	54
H – vieilli 48h	48

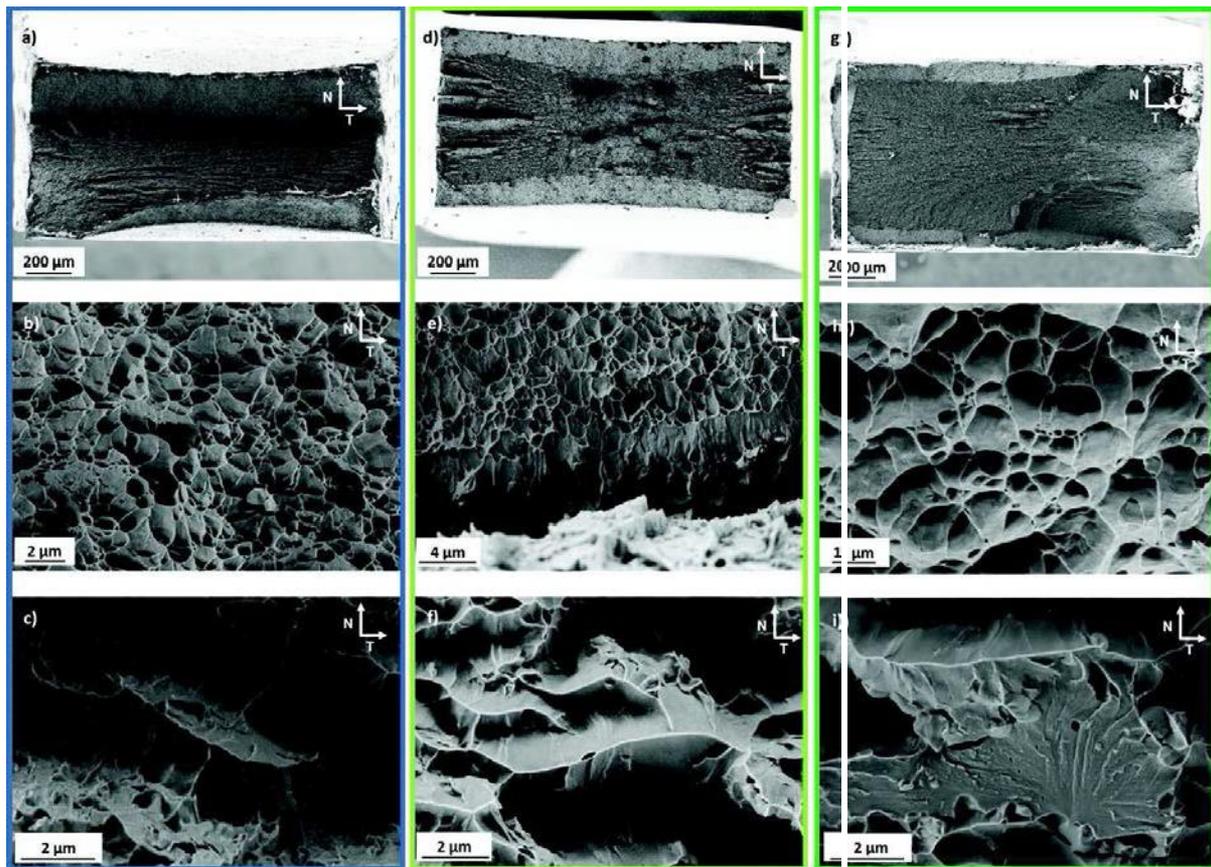


Figure 93 : Mn-Al : Faciès de rupture à cupules (plan NT) a-b-c) sans hydrogène, d-e-f) avec H-BT_non vieilli et g-h-i) avec H-BT_non vieilli (rupture prématurée).

4.1.3. Conclusion

- Une désorption du deutérium à température ambiante a été mise en évidence, avec des cinétiques de désorption différentes pour les chargements BT et HT : le deutérium incorporé à BT a totalement désorbé du matériau au bout de 48 heures de vieillissement, contrairement au deutérium HT qui lui désorbe totalement en 4 semaines seulement.
- L'oxyde formé durant le procédé d'élaboration induit un piégeage réversible de l'hydrogène et retarde la désorption de l'hydrogène depuis le métal en jouant un rôle de barrière.
- Le laminage induit une rétention du deutérium dans le matériau pré-chargé à HT ou à BT.
- Le chargement BT après le laminage de 30 % permet d'incorporer 30 fois plus de deutérium que sur l'acier non écroui, à savoir 6,3 ppm. La désorption de ce deutérium est rapide avec un pic caractéristique situé à 110 °C au bout de 48 heures de désorption, température significativement plus basse que toutes celles mesurées sur les échantillons non-déformés.
- Les essais de perméation en absorption et en désorption ont montré un retard dans la perméation de l'hydrogène lié à un phénomène de piégeage de celui-ci dans la microstructure (conclusion issue d'une comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques). Les coefficients de diffusion apparents calculés se situent entre $3 \cdot 10^{-8}$ et

$6.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Les valeurs de constantes pré-exponentielles et d'énergies de migration calculées à partir des courbes en absorption au « time-to-breakthrough » et en désorption sont proches des valeurs de la littérature et semblent témoigner d'une diffusion pure dans une microstructure multiphasée en présence d'îlots d'austénite.

- Dans les conditions de chargement en hydrogène testées et dans les conditions de sollicitation mécanique choisies (10^{-4} s^{-1}):
 - l'hydrogène incorporé à HT n'a pas d'impact sur les propriétés mécaniques de l'acier Mn-Al. Des ruptures en « cup-cone » sont observées avec des faciès de rupture ductiles à cupules ;
 - une éprouvette pré-chargée en hydrogène par voie cathodique (sur 3 testées) a rompu de manière prématurée, présentant un faciès de rupture mixte ductile/fragile.

4.2.Acier Q&P

L'acier Q&P est un acier austénito-martensitique à haute limite d'élasticité et une résistance mécanique supérieure à 1200 MPa. Comme décrit dans la section 3.1.2.1, sa microstructure évolue fortement pendant le traitement thermique. L'évolution de cette microstructure n'est certainement pas sans impact sur l'incorporation de l'hydrogène (ou du deutérium) dans les tôles traitées sous atmosphère hydrogénée (ou deutérée). En effet, le matériau passe d'une austénitisation complète à 880 °C à une trempe partielle puis un revenu à 400 °C au bout duquel la microstructure est constituée de martensite et de 20 % d'austénite. Ce traitement thermique induit une évolution de la microstructure qui entraîne une modification significative de la solubilité de l'hydrogène qui est nettement supérieure à haute température et dans la phase austénitique. Pour le chargement à BT (80 °C), la microstructure est constituée de martensite et de 19 % d'austénite (mesurée par DRX).

4.2.1. Chargement à hautes températures (HT)

4.2.1.1.Essais de thermodésorption (TDS)

Les essais de thermodésorption ont été réalisés dans les conditions mentionnées dans la section 3.3.3.1.1. Les effets sur la désorption du deutérium, du vieillissement des échantillons à température ambiante, de la présence d'oxyde en surface, de la durée de partitioning et d'une pré-déformation ont été étudiés.

4.2.1.1.1. Cinétique de désorption à température ambiante

Les tôles d'aciers Q&P (**durée de partitioning : 600 s**) traitées sous atmosphère deutérée ont été découpées en échantillons de 10 mm × 10 mm x 1,2 mm et polis grossièrement (au papier SiC 1200) afin de s'affranchir des effets de la couche d'oxyde formée durant le procédé d'élaboration. La désorption du deutérium a abrs été étudiée par des essais de thermodésorption sur des échantillons : non vieilli et vieillis 24h, 1 semaine, 4 semaines et 10 semaines à température ambiante (Figure 94). Les vieillissements ont été réalisés sur pailasse entre 20 et

25 °C suivant la période de l'année. Les dimensions et les masses ont été mesurées pour chaque échantillon préparé avant l'essai de TDS.

Contrairement au cas de l'acier Mn-Al, deux groupes de pics sont observés pour l'acier Q&P :

- **Des pics à des températures inférieures à 400°C** – deux contributions sont observées : une première aux alentours de 160 °C qui disparaît après 1 semaine de vieillissement et une deuxième aux alentours de 210 °C qui persiste après 4 semaines de vieillissement. Une désorption totale du deutérium associée à ce premier groupe de pics est observée entre 4 et 10 semaines de vieillissement à température ambiante.
- **Des pics à des températures supérieures à 400°C** – deux groupes de pics aux alentours de 500 °C et 700 °C ont été observés. L'intensité et la position de ces pics n'évoluent quasiment pas avec le temps. Les différences observées semblent plutôt liées à la dispersion entre les échantillons (dues aux variations microstructurales locales).

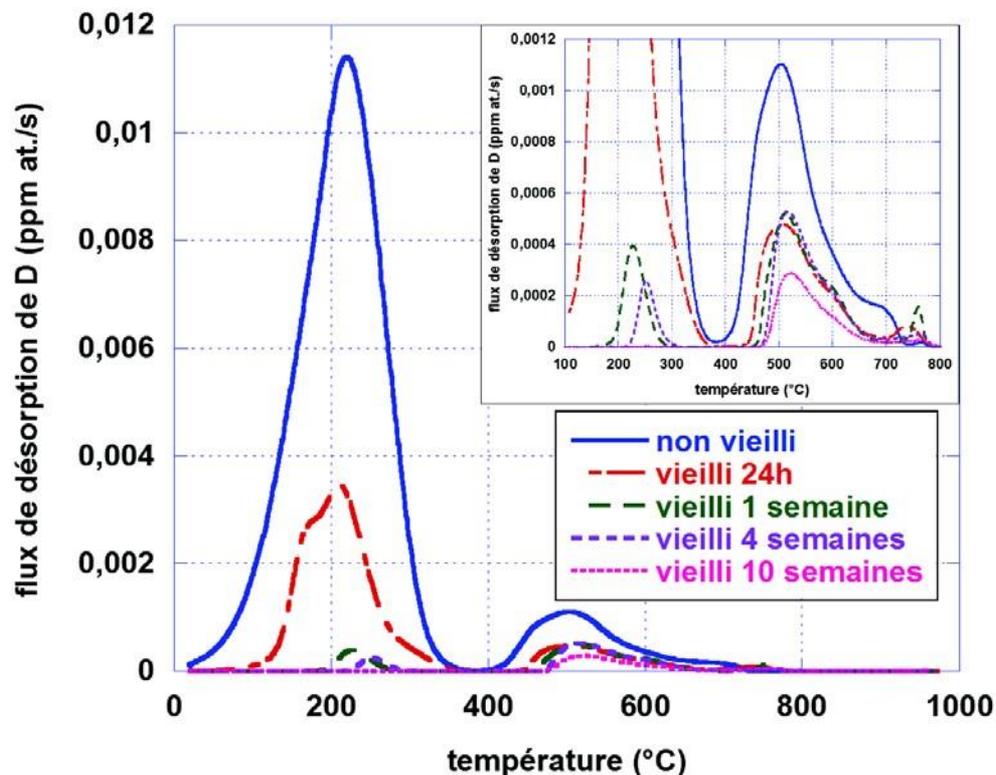


Figure 94 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P D₂ : Flux de désorption du deutérium en fonction de la température après différentes durées de vieillissement à température ambiante après suppression de l'oxyde d'élaboration.

L'évolution de cette quantité en fonction de la durée de vieillissement a permis de tracer la cinétique de désorption du deutérium à température ambiante (Figure 95). Une désorption rapide du deutérium est observée pour les premières durées de vieillissement à température ambiante suivi d'un ralentissement de cette cinétique, avec tout de même 10% de la quantité initiale du deutérium incorporée à hautes températures qui reste dans le matériau après 10 semaines de vieillissement à température ambiante. Cette quantité est associée aux contributions spectrales « hautes températures » qui persistent après vieillissement sur les

thermogrammes TDS de la Figure 94. Il s'agit donc d'un piégeage « irréversible » (à température ambiante) du deutérium dans la microstructure.

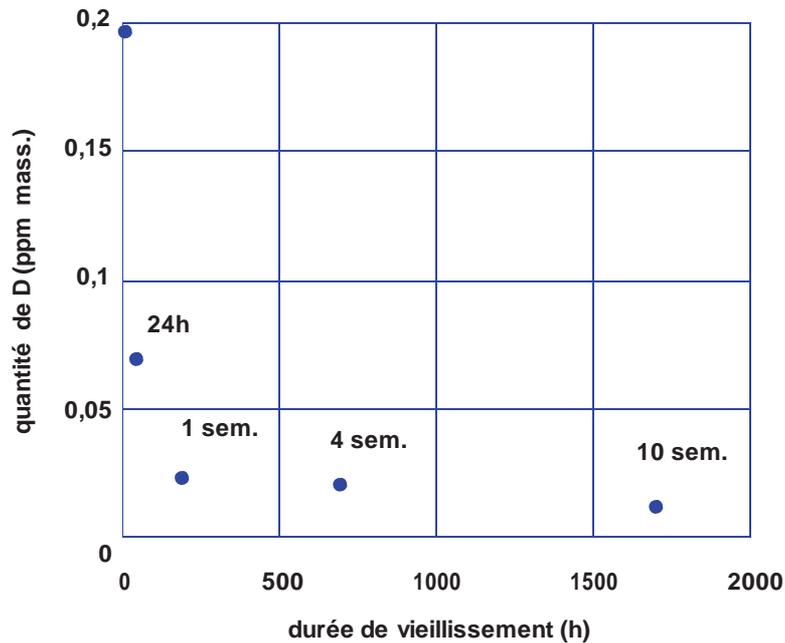


Figure 95 : Evolution de la quantité de deutérium, en ppm mass., contenue dans l'acier Q&P D₂ après les différentes durées de vieillissement à température ambiante (sans couche d'oxyde).

4.2.1.1.2. Effet de la couche d'oxyde formée durant le procédé d'élaboration sur la désorption du deutérium

Au cours du traitement thermique final (cf. section 3.1.2.5), une couche d'oxyde d'environ 0,1 μm d'épaisseur s'est formée à la surface de l'acier. Cette couche d'oxyde, formée en surface des tôles et donc des rouleaux de tôle industrielle, peut jouer un rôle sur la désorption de l'hydrogène au cours du stockage ; son effet a donc été étudié ici. Selon la procédure décrite pour l'acier MnAl, des échantillons d'acier Q&P traités sous atmosphère D₂ (**durée de partitioning : 600 s**) ont été prélevés et analysés directement sans polissage (après rinçage à l'eau puis à l'éthanol) en TDS, après différentes durées de vieillissement à l'ambiante. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur les échantillons polis (donc dépourvus d'oxyde de surface).

La Figure 96 représente les thermogrammes obtenus après différentes durées de vieillissement à température ambiante des échantillons recouverts de leur oxyde d'élaboration. Comme pour les échantillons dépourvus d'oxyde, des contributions « basses températures » (< 400 °C) et « hautes températures » (> 400 °C) sont observées, à des températures très semblables à celles observées pour les échantillons sans oxyde. Une différence est néanmoins observée et réside dans le fait qu'en présence d'oxyde, un flux non nul est observé aux alentours de 400 °C. Cette contribution disparaît après un vieillissement d'une semaine à température ambiante. Après 10 semaines de vieillissement, un flux de faible intensité est encore détecté pour la contribution « basse température », contrairement au cas sans oxyde pour lequel aucun flux n'a été détecté dans cette gamme de température après 10 semaines de vieillissement. Le flux de la contribution

« haute température » est resté quasi constant au cours du vieillissement, comme pour les échantillons sans oxyde. Les cinétiques de désorption du deutérium à température ambiante en présence et en l'absence d'oxyde d'élaboration à la surface des échantillons ont été tracées sur la Figure 97-a. En présence d'oxyde les quantités de deutérium détectées sont toujours légèrement plus importantes. La normalisation par rapport aux quantités initiales, présentée en Figure 97-b, montre que les cinétiques de désorption sont quasiment identiques pour le matériau avec et sans son oxyde d'élaboration. Contrairement au cas de l'acier Mn-Al, le rôle de barrière à la désorption du deutérium depuis le métal que joue l'oxyde est donc très faible. Le deutérium contenu dans la couche d'oxyde, identifié sur les thermogrammes autour de 400 °C (cf. points à $t=0$ sur la Figure 98) désorbe rapidement à température ambiante : en effet, pour un échantillon vieilli une semaine avec son oxyde, la quantité de deutérium résiduelle ne dépend pas de la présence d'oxyde au moment de la TDS. La différence de teneur en deutérium entre les échantillons avec et sans oxyde à l'état non vieilli permet, en considérant une couche de MnO_2 de 100 nm uniforme sur l'échantillon ($m_{oxyde} = 1.10^{-4}$ g, $S_{oxyde} = 2$ cm², $\rho_{oxyde} = 5,03$ g.cm⁻³), d'estimer à 350 ppm massique la teneur en deutérium dans la couche d'oxyde (soit près de 1000 fois plus que dans l'acier).

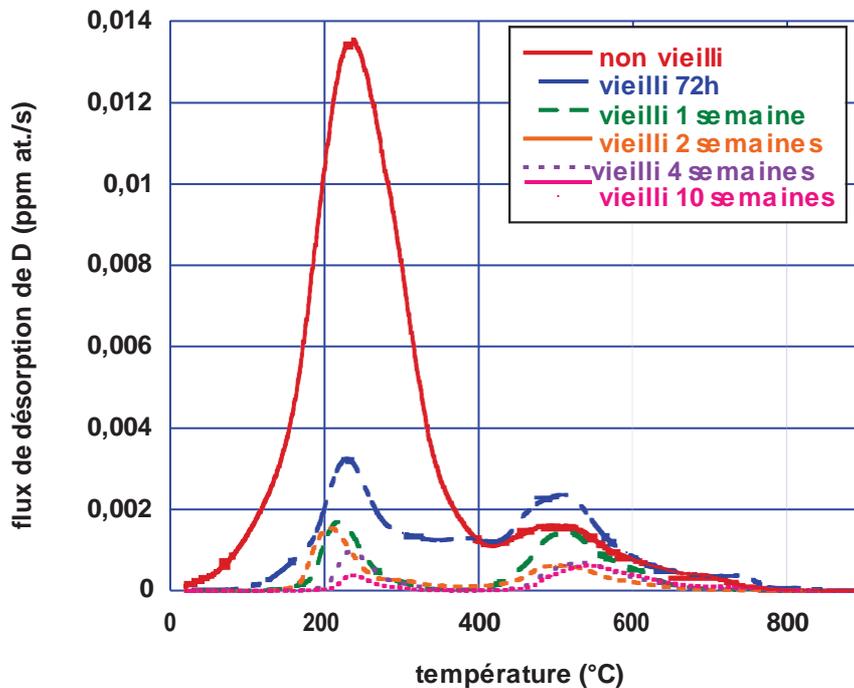


Figure 96 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P D₂ en présence de son oxyde d'élaboration pour différentes durées de vieillissement à température ambiante.

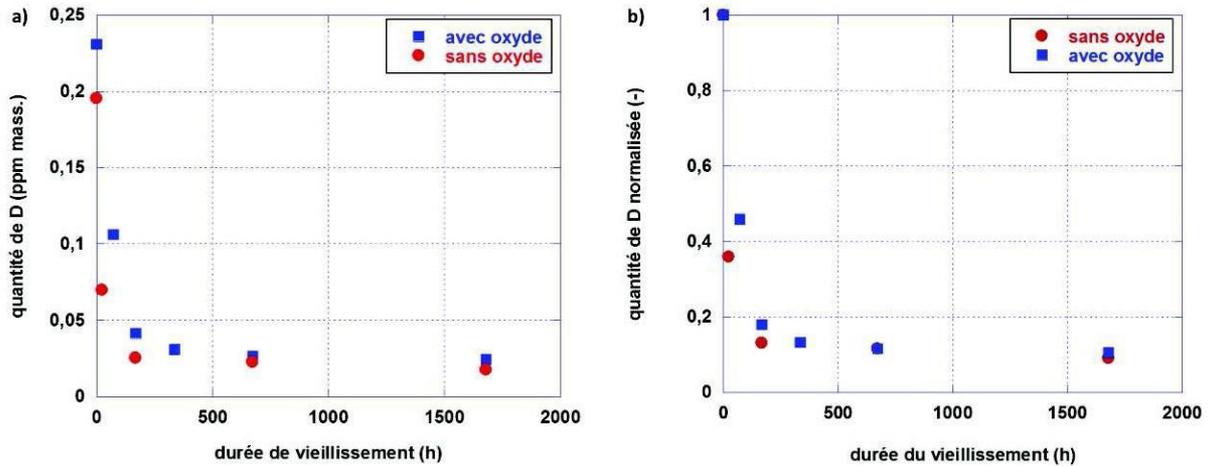


Figure 97 : Q&P D₂ : Effet de l'oxyde formé au cours du procédé d'élaboration sur la cinétique de désorption du deutérium à température ambiante – a) quantité de D (ppm mass.) en fonction du vieillissement et b) quantité de D normalisée par rapport aux quantités initiales.

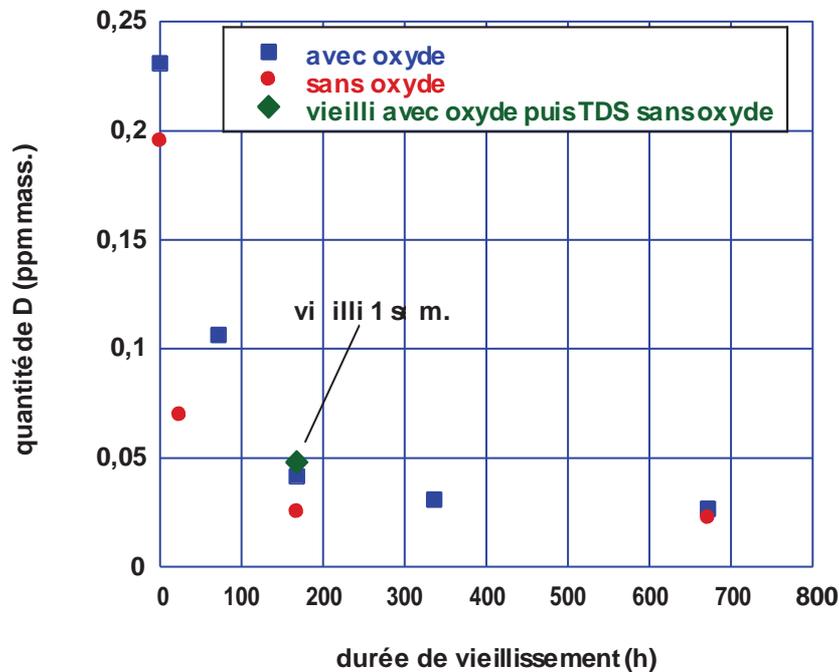


Figure 98 : Quantités de deutérium estimées dans l'acier Q&P D₂ : Effet de la présence d'une couche d'oxyde sur la désorption du deutérium depuis l'acier.

4.2.1.1.3. Effet de la durée de partitioning sur la désorption du deutérium

Comme mentionné dans le chapitre « Matériaux et méthodes », deux aciers Q&P avec deux durées de partitioning différentes ont été étudiés : 275 s et 600 s. Jusqu'ici, seuls les résultats de l'acier Q&P-600s ont été présentés. La durée de partitioning modifie la stabilité de l'austénite (plus le partitioning est long, plus l'austénite est stabilisée par migration du carbone) : elle va ainsi modifier la quantité de martensite fraîche susceptible d'être formée lors de la trempe finale. Afin d'étudier l'effet de ce paramètre (quantité de martensite fraîche), la désorption d'hydrogène de ces deux aciers a été étudiée par TDS.

La Figure 99 présente les thermogrammes TDS associés aux aciers Q&P-275s et Q&P-600s, non vieillis et vieillis 24 heures et 1 semaine à température ambiante. Les deux aciers présentent des thermogrammes TDS comparables : les intensités et les positions des pics sont quasi identiques à une exception près : comparé à l'acier Q&P-600s étudié précédemment, l'acier Q&P-275s présente un pic supplémentaire à 350°C (indiqué par une flèche sur le thermogramme de la Figure 99). Cette contribution spectrale pourrait alors être liée à un défaut microstructural qui existe dans l'acier Q&P-275s mais pas dans l'acier Q&P-600s, comme par exemple la martensite fraîche ou des défauts associés comme des interfaces ou des lacunes par exemple.

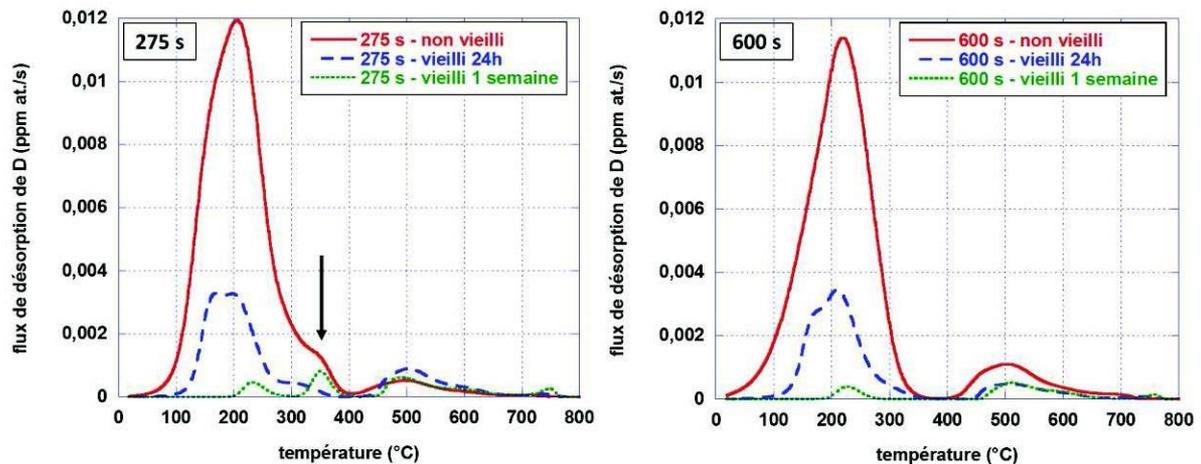


Figure 99 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P D₂ ayant subi une durée de partitioning de 275 s (à gauche) et 600 s (à droite).

4.2.1.1.4. Effet d'une pré-déformation rapide sur la désorption du deutérium

L'effet de la déformation sur la désorption du deutérium a été étudié sur les tôles ayant subi une durée de partitioning de 275 s. Les tôles traitées sous atmosphère deutérée ont été déformées par laminage à froid jusqu'à 10 % et 30 % de déformation équivalente. Comme précédemment, le laminage a été réalisé en série et les tôles (non laminées et laminées) sont restées à température ambiante pendant une même durée égale à ~ 3 heures.

Les deux groupes de pics principaux apparaissent toujours sur les thermogrammes TDS (Figure 100), comme observé précédemment :

- **Un pic à une température inférieure à 400°C** : un décalage du pic vers les hautes températures et un affinement du pic avec une diminution de la largeur à mi-hauteur sont observés après déformation. La disparition du pied de courbe aux basses températures (< 200 °C) pourrait être liée à la disparition d'une contribution spectrale après laminage.
- **Un groupe de pics à des températures supérieures à 400°C** : ces pics diffèrent suivant le niveau de pré-déformation, mais ces différences observées seraient plutôt attribuables à la dispersion dans le matériau comme observé à l'état non déformé (Figure 94 et Figure 99).

L'estimation des quantités de deutérium restant dans le matériau donne 0,200 ppm mass., 0,180 ppm mass. et 0,160 ppm mass., respectivement pour le matériau non laminé, laminé 10 % et laminé 30 %. Une dispersion initiale de 0,020 ppm mass. existe, liée à l'absorption du deutérium lors du traitement thermique (zones hétérogènes dans la plaque par exemple).

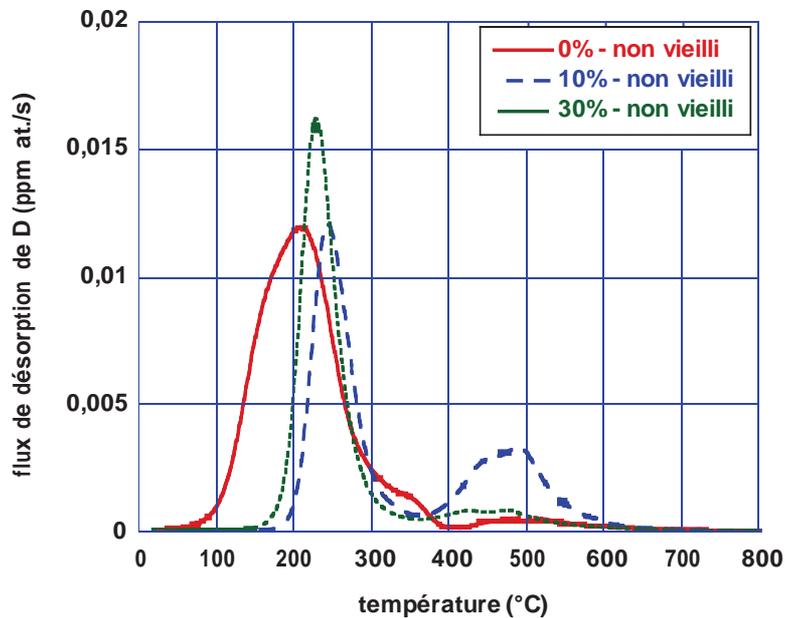


Figure 100 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P D₂ : Effet de la déformation par laminage sur la distribution spectrale du deutérium.

Les échantillons laminés 30 % ont été vieillis à température ambiante. La Figure 101 rassemble les thermogrammes associés aux différentes durées de vieillissement des échantillons laminés 30% (le thermogramme TDS de l'échantillon non laminé et vieilli 3 heures – en rouge – sert de référence). On observe un léger décalage du pic « basse température » vers les hautes températures lorsque la durée de vieillissement augmente, et une désorption lente (comparée à un échantillon non laminé, cf. Figure 102). Le deutérium lié aux contributions spectrales supérieures à 400 °C désorbe très peu à température ambiante. Aussi, par rapport au matériau non laminé, le pic vers 350 °C n'est pas présent mais un épaulement qui disparaît après vieillissement est observé vers 400 °C.

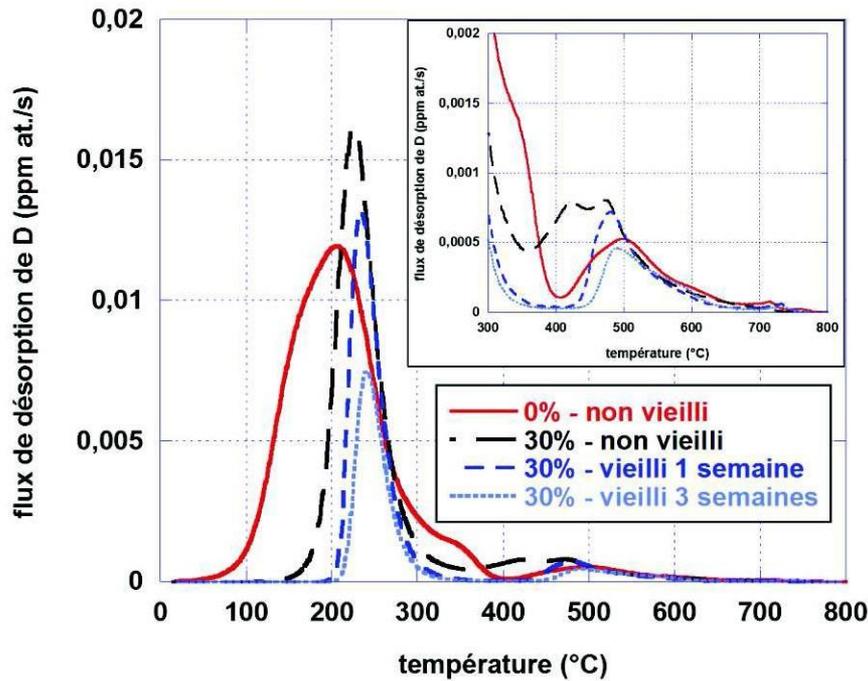


Figure 101 : Thermogrammes TDS d'échantillons Q&P traités sous atmosphère deutérée non laminé (en rouge), laminé 30% (en noir) et laminés 30% puis vieillis à température ambiante (en bleu).

La cinétique de désorption au cours du vieillissement à température ambiante du deutérium issu des échantillons laminés, comparée à celle des échantillons non déformés (cf. Figure 102) met bien en évidence une rétention du deutérium dans le matériau déformé et donc un ralentissement global de la cinétique de désorption. La différence entre les quantités initiales observée pourrait s'expliquer par une hétérogénéité dans l'absorption du deutérium dans les plaques au cours du traitement thermique.

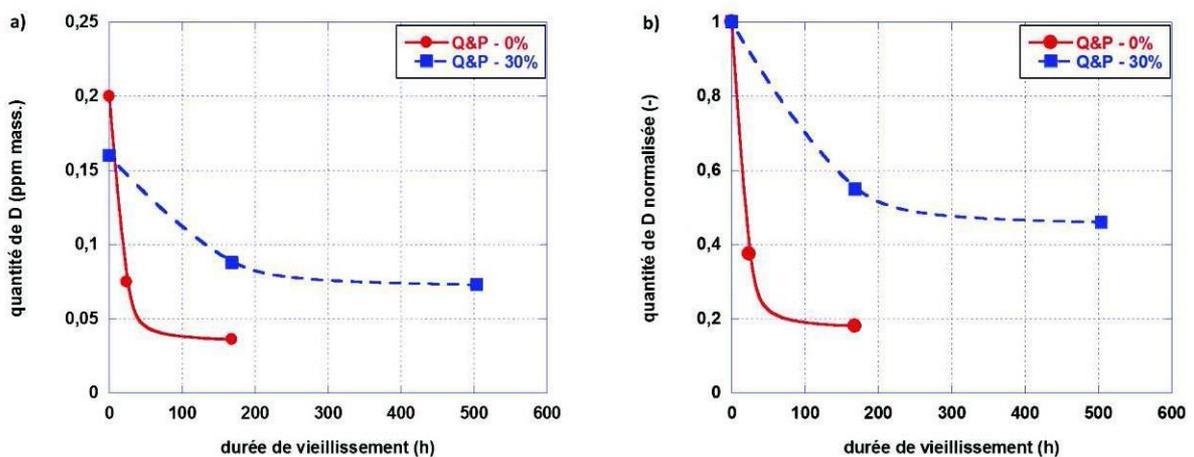


Figure 102 : Effet de la déformation sur la désorption du deutérium à température ambiante de l'acier Q&P a) cinétique de désorption du deutérium présent dans l'acier Q&P D₂ non laminé et laminé 30% et b) quantités de deutérium normalisées par rapport aux quantités initiales.

4.2.1.2. Essais mécaniques : effet de l'hydrogène incorporé à HT sur les propriétés mécaniques de l'acier Q&P

Les essais mécaniques ont été réalisés à température ambiante à la vitesse de déformation de 10^{-4} s^{-1} . Les éprouvettes ont été usinées dans les tôles de Q&P-275s traitées sous atmosphère hydrogénée puis polies grossièrement au papier SiC 1200 avant d'être soumises à des essais de traction. Il faut noter que l'usinage a été fait le plus rapidement possible (quelques heures) pour éviter toute désorption de l'hydrogène à température ambiante.

Les courbes contrainte-déformation issues de ces essais sont présentées sur la Figure 103. La limite d'élasticité à 0,2% de déformation plastique est d'environ 1200 MPa, avec un allongement réparti compris entre 15 et 18 %. Ces essais ne mettent pas en évidence d'effet marqué de l'hydrogène. Seule une légère diminution de l'allongement réparti est observée pour l'échantillon chargé en hydrogène et non vieilli par rapport aux autres échantillons. Les réductions d'aire mesurées (Tableau 30) sont quasi égales quel que soit l'état d'hydrogénation de l'acier. Les éprouvettes chargées : non vieilli et vieilli 1 semaine et 2 semaines contiennent respectivement 0,20, 0,025 et 0,024 ppm massique d'hydrogène avant les essais de traction (mesures TDS).

Les faciès de rupture des éprouvettes « sans hydrogène », chargée en hydrogène puis sollicitée immédiatement et chargée en hydrogène puis sollicitée après une semaine de vieillissement ont été observés au MEB et sont présentés sur la Figure 104. Quel que soit l'état d'hydrogénation des éprouvettes, les faciès de rupture sont ductiles à cupules. Il est observé une rupture en « cup-cone » avec une zone en périphérie dans laquelle les cupules sont inclinées et une zone centrale perpendiculaire à la direction de traction dans laquelle sont observées deux populations de cupules, pouvant aller de 100 nm jusqu'à 10 μm .

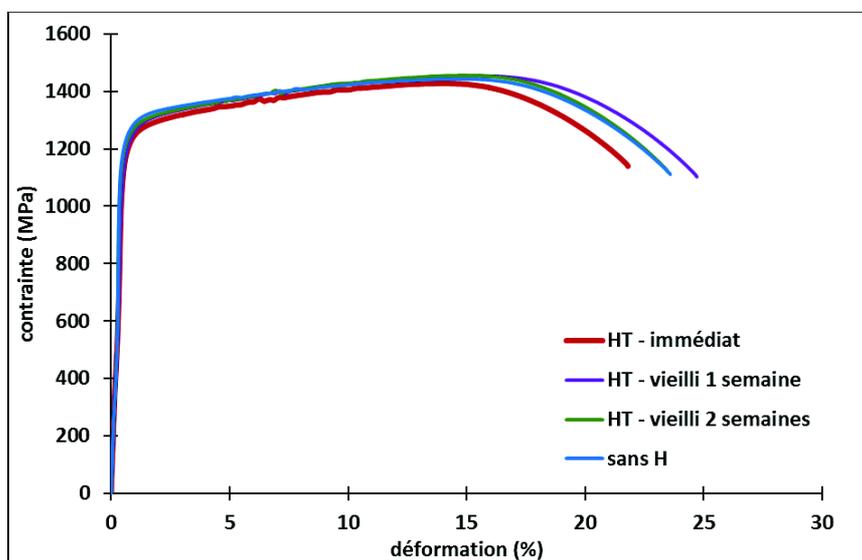


Figure 103 : Courbes contrainte-déformation à température ambiante des éprouvettes Q&P – chargées en hydrogène à hautes températures et non chargée.

Tableau 30 : Mesures de striction.

Etat d'hydrogénation	Sans H	H – non vieilli	H – vieilli 1 semaine	H – vieilli 2 semaines
Réduction d'aire (%)	57	54	56	58

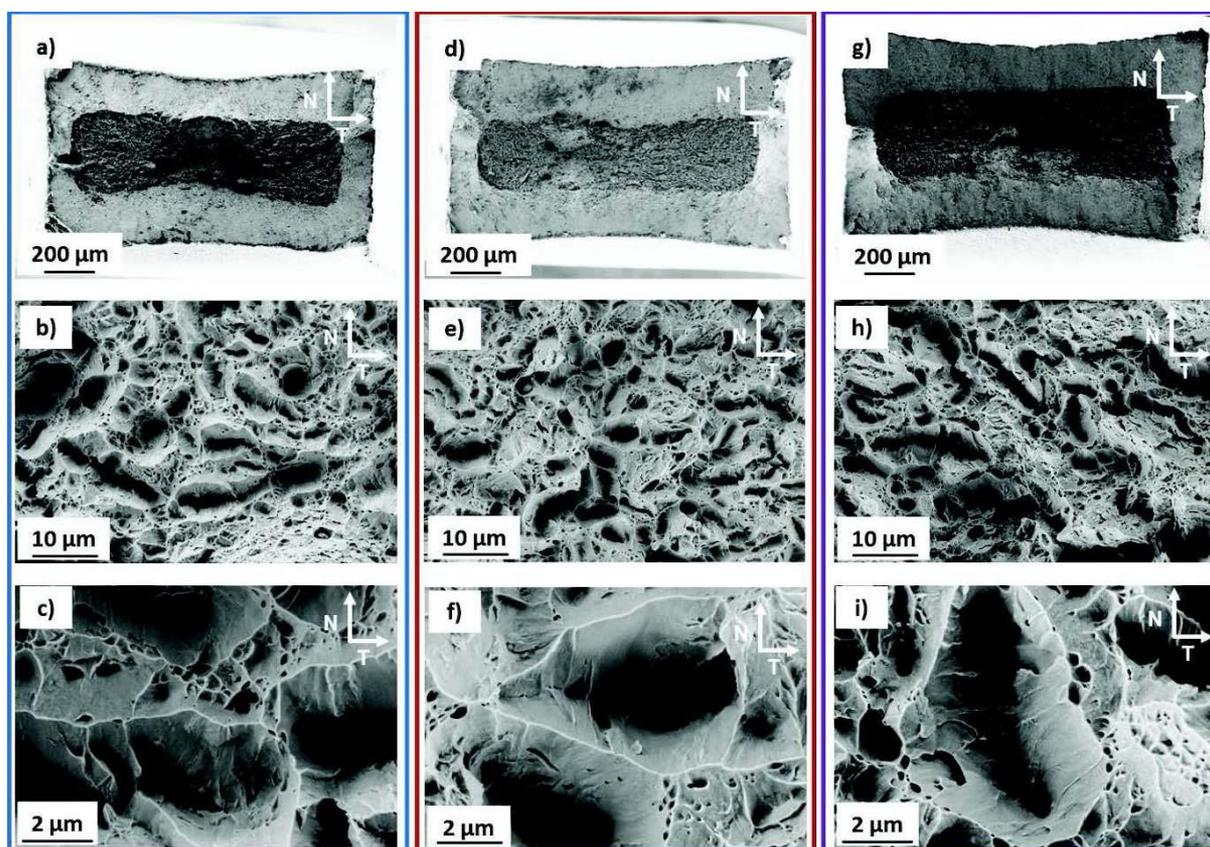


Figure 104 : Faciès de rupture des éprouvettes Q&P : a-b-c) sans hydrogène ; d-e-f) chargées à hautes températures ; g-h-i) chargées à hautes températures puis vieilli 1 semaine à température ambiante - observés au MEB dans le plan NT.

4.2.2. Chargement à basse température (BT)

Des échantillons issus des tôles traitées sous atmosphère N_2 (durée de partitioning : 275 s) ont été chargés par voie cathodique (1 h à 80 °C) en deutérium (NaOD 0,1 M) pour les essais de thermodésorption et en hydrogène (NaOH 0,1 M) pour les essais mécaniques.

4.2.2.1. Essais de thermodésorption (TDS)

4.2.2.1.1. Effet du vieillissement sur la désorption du deutérium

Les tôles traitées thermiquement sous atmosphère neutre (N_2) ont été découpées en échantillons de dimension 10 mm × 10 mm × 1,2 mm, polis puis chargées en deutérium par

voie cathodique à 80°C pendant 1 heure. La Figure 105 présente les thermogrammes TDS, non vieilli et vieilli 24 heures, 48 heures et une semaine à température ambiante après chargement cathodique. Le deutérium désorbe des échantillons uniquement à des températures inférieures à 400 °C, contrairement au chargement HT. Le thermogramme TDS de l'échantillon non vieilli présente un large pic centré sur 210 °C avec une largeur à mi-hauteur d'environ 160 – 170 °C. La majorité du deutérium incorporé par chargement cathodique désorbe rapidement à température ambiante : après 24 heures, seule une contribution de très faible intensité persiste sur les thermogrammes TDS (cf. zoom). Plus aucun flux n'est détecté après 48 heures de vieillissement.

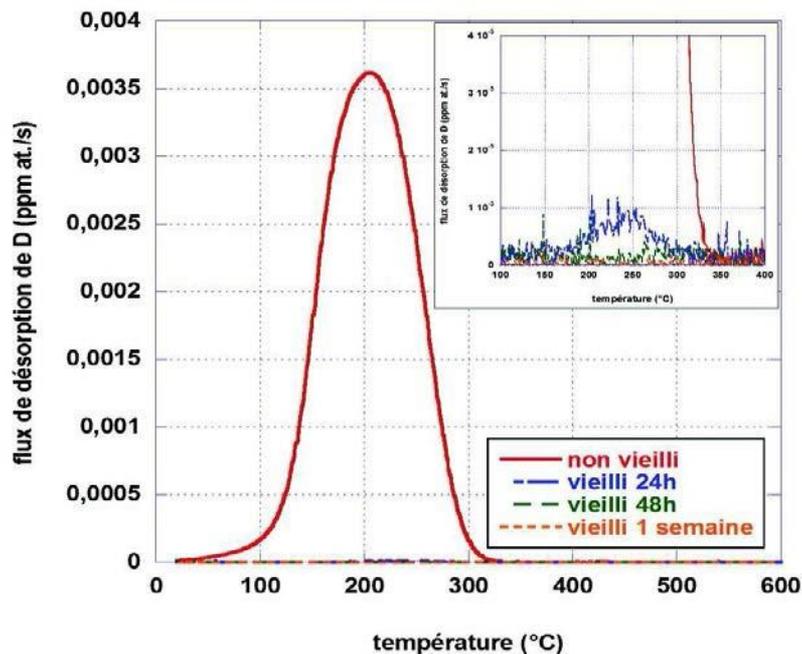


Figure 105 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P traité sous atmosphère N₂ et chargé en deutérium par voie cathodique (-10 mA/cm² - 1h - 80°C) après différentes durées de vieillissement à température ambiante.

L'évolution des quantités de deutérium dans l'alliage au cours du temps est présentée sur la Figure 106. Il s'avère que dans les premières durées de vieillissement les cinétiques de désorption du deutérium à température ambiante sont quasi identiques pour le chargement HT et BT. Pour des durées plus longues on s'aperçoit que pour le chargement à hautes températures la quantité de deutérium n'est jamais nulle, même après 10 semaines de vieillissement (lié aux contributions spectrales à des températures supérieures à 400°C qui sont peu affectées par le vieillissement). Ceci sera discuté de manière plus approfondie dans le chapitre suivant. Quantitativement, le chargement à basse température induit quatre fois moins de deutérium dans le matériau que le chargement à hautes températures. Rappelons que pour l'acier Mn-Al, le contraire était observé : le chargement BT induisait quatre fois plus de deutérium dans le matériau que le chargement HT.

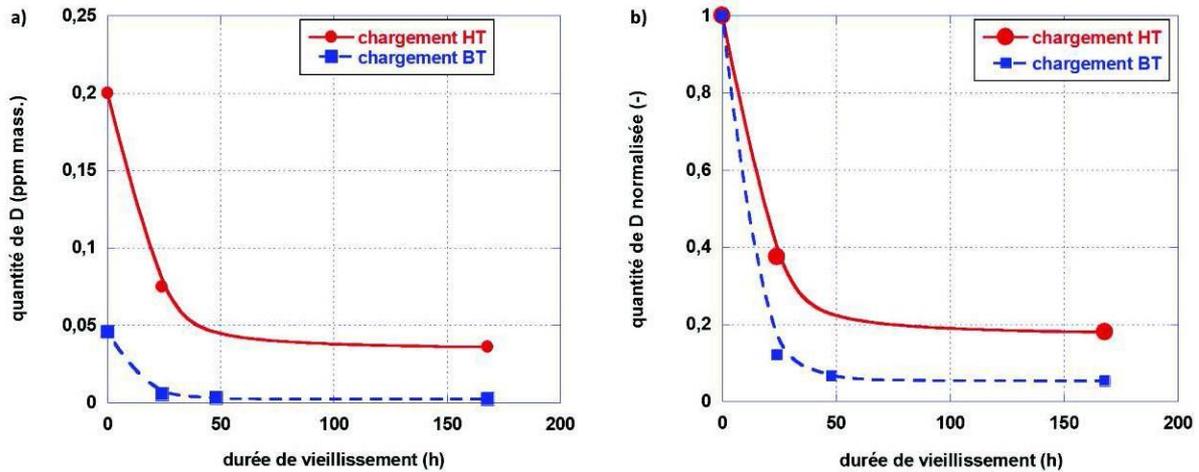


Figure 106 : Q&P : comparaison des cinétiques de désorption du deutérium (incorporé à HT et à BT) à température ambiante - a) quantités de deutérium contenues dans le matériau après vieillissement et b) quantités normalisées par rapport aux quantités initiales de deutérium

4.2.2.1.2. Effet d'une pré-déformation sur la désorption du deutérium

Déformation d'un acier Q&P préalablement chargé par voie cathodique

La Figure 107 représente les thermogrammes TDS des échantillons chargés par voie cathodique puis laminés 30% (non vieilli et vieilli 24 heures à température ambiante). La déformation induit un affinement des pics avec disparition de la désorption aux températures inférieures à 180 °C et un léger décalage de la position des pics vers les hautes températures (~ 220 °C). Au cours du vieillissement à l'ambiante, peu de deutérium désorbe de l'échantillon comparé à l'échantillon non laminé. Ici encore un pic de très faible intensité apparaît autour de 450 °C : cette contribution diminue avec le temps également. Les échantillons non vieilli et vieilli contiennent respectivement 0,09 et 0,06 ppm massique de deutérium. Après 24 heures de vieillissement à température ambiante, il reste donc les deux tiers de la quantité initiale de deutérium incorporée. Rappelons que pour le matériau non laminé, seule une très petite quantité de deutérium était détectée après cette même durée (Figure 105). Le laminage induit donc une rétention du deutérium dans le matériau, qui pourrait être liée à une densité de pièges élevée comme l'augmentation des dislocations ou bien la création de nouveaux pièges comme de nouvelles interfaces ou bien les cavités.

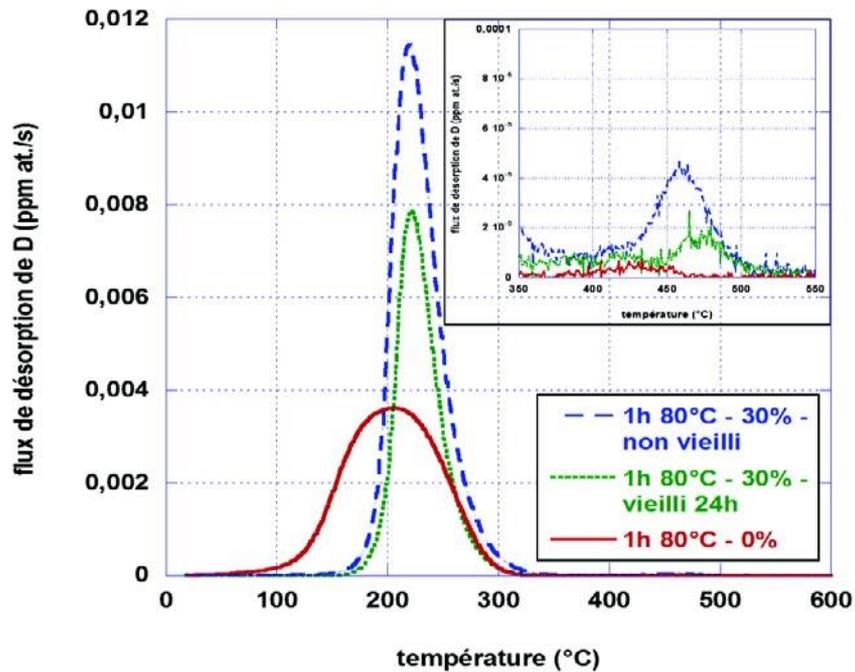


Figure 107 : Effet du laminage sur des échantillons Q&P N₂ chargés par voie cathodique – non laminé (en rouge), chargé puis laminé 30% (en bleu), chargé puis laminé 30% puis vieilli 24h à température ambiante (en vert).

Chargement par voie cathodique d'un acier Q&P préalablement laminé 30 %

Les thermogrammes TDS des échantillons laminés 30% puis chargés par voie cathodique (non vieilli et vieillis 48 heures et deux semaines à température ambiante) sont représentés sur la Figure 108. Le thermogramme TDS de l'échantillon non vieilli est composé d'un large pic centré sur 210°C, avec un léger épaulement visible à basse température (~ 150 °C). Le vieillissement à température ambiante induit la disparition de cet épaulement et seule la contribution à 210°C, dont l'intensité diminue nettement au cours du vieillissement, demeure. Un pic de très faible intensité est détecté à hautes températures autour de 450 °C. Ce pic n'est pas présent en l'absence de pré-déformation (courbe rouge de la figure 45), et son intensité diminue au cours du vieillissement à température ambiante. Les quantités de deutérium ont été évaluées par l'intégration des flux TDS ($m/z = 3$ et $m/z = 4$) : les échantillons pré-laminés-chargés non vieilli, vieilli 48 heures et vieilli 2 semaines contiennent respectivement 1,13, 0,27 et 0,15 ppm massique de deutérium. Ces valeurs sont nettement supérieures à la valeur de l'échantillon non laminé et non vieilli (0,05 ppm massique de deutérium). Il est donc possible d'incorporer jusqu'à 20 fois plus de deutérium dans un acier Q&P laminé 30% comparé au matériau non laminé, probablement dû à un piégeage plus important, par des dislocations ou de nouvelles interfaces formées au cours du laminage.

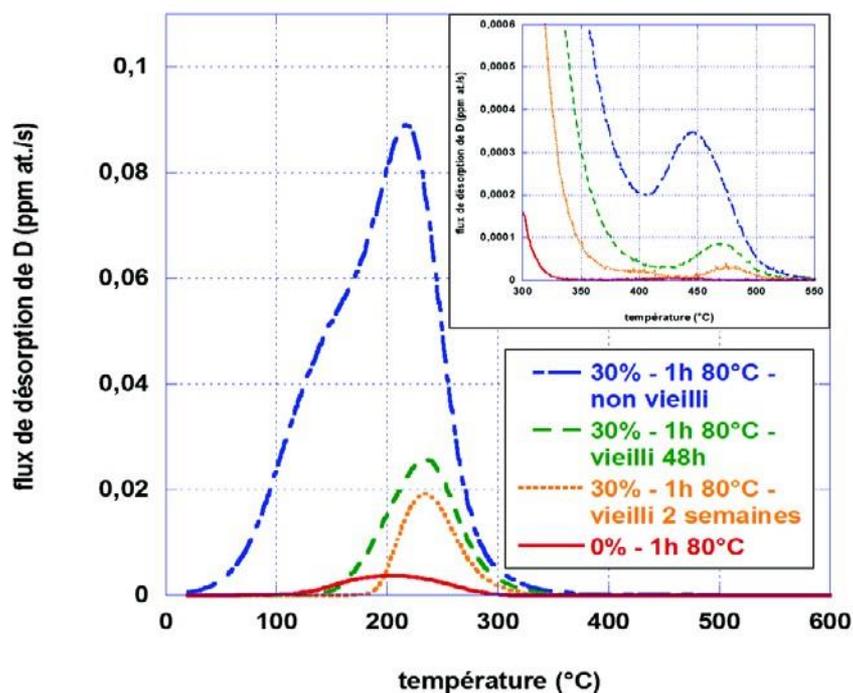


Figure 108 : Thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Q&P : Effet du chargement cathodique (1h – 80°C) sur l'acier Q&P laminé 30%.

4.2.2.2. Essais de perméation électrochimique

Les essais de perméation électrochimique ont été réalisés sur deux épaisseurs d'échantillon, 0,68 mm et 1,2 mm. Dans un premier temps, les conditions de surface ont été déterminées. Puis les courbes de perméation en absorption et en désorption ont été analysées afin de détecter un quelconque effet de piégeage dans la microstructure. Et enfin des coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène ont été déterminés et les courbes en désorption ont été retracées avec ces valeurs afin de distinguer une diffusion pure dans une matrice ferritique, une diffusion pure dans une microstructure multiphasée et un piégeage réversible.

4.2.2.2.1. Détermination des conditions de surface

Etant donné que seules deux épaisseurs ont été testées, une analyse similaire à celle faite pour l'acier Mn-Al ne peut être réalisée ici. D'autant plus, que les épaisseurs sont de l'ordre de 1 mm ou inférieures. Ainsi, la seule méthode d'évaluer les conditions en face d'entrée reste l'analyse de l'évolution du potentiel en face d'entrée au cours de la phase de chargement de la perméation (Figure 109). On observe bien un potentiel constant en face d'entrée au cours du chargement, et donc une concentration constante d'hydrogène en surface (CC) peut être supposée.

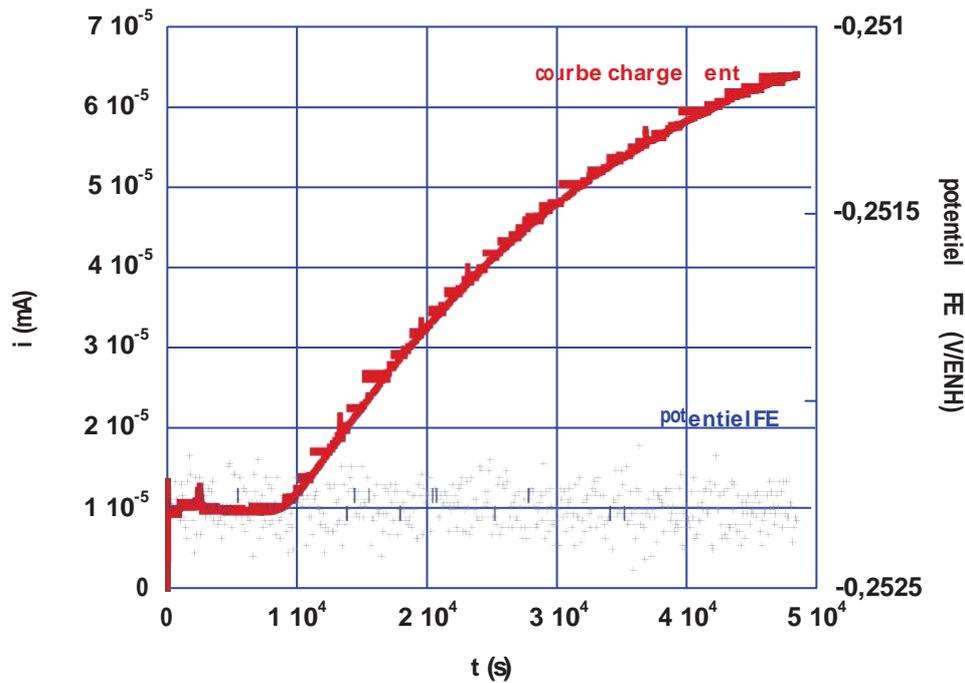


Figure 109 : Q&P : Evolution du potentiel de l'électrode de travail en face d'entrée (FE) au cours du chargement.

4.2.2.2.2. Analyse des courbes de perméation en absorption

Les courbes de perméation en absorption issues des expérimentations ont été traitées selon la méthode mentionnée dans la section 4.1.2.2.2.

Les courbes expérimentales sont comparées aux courbes théoriques sur la Figure 110 pour les deux épaisseurs d'échantillon testées. On observe une différence entre les courbes expérimentales (rouges) et théoriques (verts), notamment en début de courbes. Une microstructure multiphasée et/ou un phénomène de piégeage de l'hydrogène pourrait être responsable de ce retard. Les courbes expérimentales présentent une légère différence au niveau de la vitesse de désorption. Contrairement à l'acier Mn-Al, les courbes expérimentales ne présentent pas d'épaulement, indiquant la présence d'un seul type de piège ou bien des pièges réversibles qui ne sont pas très différents en termes d'énergie d'activation.

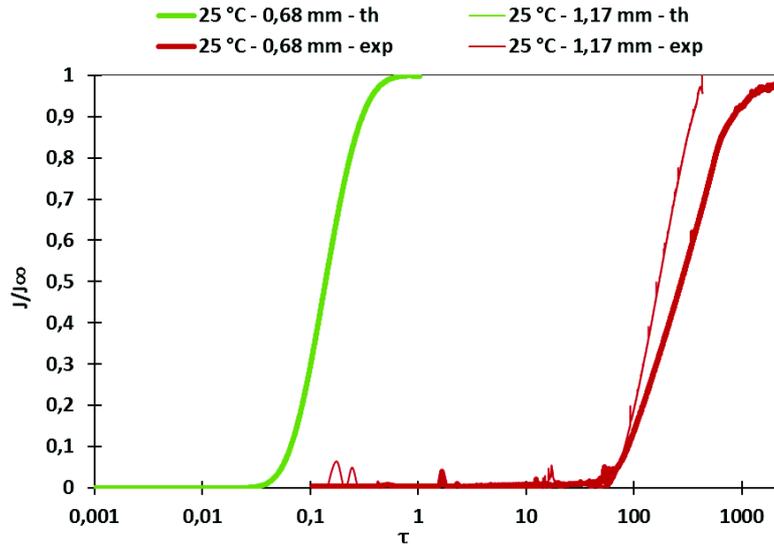


Figure 110 : Q&P : Courbes de perméation d'absorption normalisées – essais réalisés à 25 °C pour des épaisseurs d'échantillon de 0,68 mm et 1,2 mm – courbes du fer pur et courbes expérimentales.

4.2.2.2.3. Analyse des courbes de perméation en désorption

Les courbes de perméation de désorption ont été traitées selon la méthode mentionnée dans la section 4.1.2.2.3.

Les courbes expérimentales sont comparées aux courbes théoriques sur la Figure 111 pour les différentes épaisseurs d'échantillon testées. Les effets de la microstructure et d'un éventuel piégeage sont confirmés par le retard à la désorption observé. Ceci fera l'objet d'une discussion plus approfondie. Les courbes expérimentales sont proches, seule une différence au niveau du début de la désorption est observée.

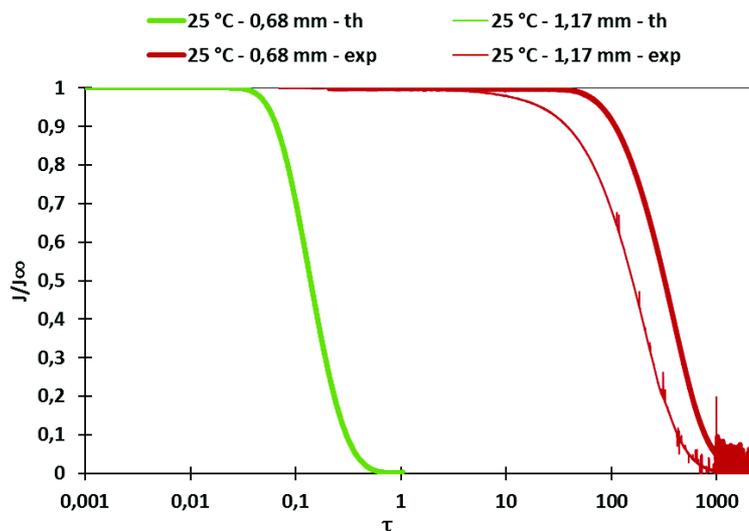


Figure 111 : Q&P : Courbes de perméation de désorption normalisées – essais réalisés à 25 °C pour des épaisseurs d'échantillon de 0,68 mm et 1,2 mm – courbes du fer pur et courbes expérimentales.

4.2.2.2.4. Détermination des coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène

Les coefficients de diffusion apparents ont été estimés, à partir des courbes en absorption et en désorption, et ont été regroupés dans le Tableau 31. Les coefficients de diffusion apparents issus de la désorption ont été utilisés dans le but de tracer les courbes ajustées plus représentatives de la diffusion dans cette microstructure biphasée. Les courbes en désorption ont été retracées en regard des courbes de perméation calculées basées sur le coefficient de diffusion ajusté et sur le coefficient de diffusion théorique de la ferrite pure. Ces courbes sont présentées sur la Figure 112. D'importants écarts sont observés entre les courbes expérimentales et théoriques (Fer pur) pour les deux épaisseurs d'échantillon (notamment sur le début de la désorption). Comme mentionné pour l'acier Mn-Al, ceci pourrait être associé à une microstructure biphasée qui entraînerait un retard à la désorption de celui-ci. L'écart entre les courbes expérimentales et calculées à partir du coefficient de diffusion ajusté pourrait être lié à un phénomène de piégeage réversible dans la microstructure. Cet écart est moins prononcé pour l'échantillon de 0,68 mm comparé à l'échantillon de 1,2 mm. Ceci est cohérent avec le fait qu'un échantillon plus épais contient un nombre de pièges plus important et donc une probabilité de piégeage plus importante également.

Tableau 31 : Détermination des coefficients de diffusion de l'hydrogène à 25 °C pour différentes épaisseurs d'échantillon – hypothèse de concentration constante (CC).

	Absorption				Désorption
	D_{bt} (cm ² /s)	$D_{0,5}$ (cm ² /s)	D_{dl} (cm ² /s)	$D_{0,9}$ (cm ² /s)	$D_{dés}$ (cm ² /s)
0,68 mm	$7,64 \cdot 10^{-8}$	$4,85 \cdot 10^{-8}$	$4,23 \cdot 10^{-8}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$8,60 \cdot 10^{-8}$
1,2 mm	$7,08 \cdot 10^{-8}$	$7,80 \cdot 10^{-8}$	$7,58 \cdot 10^{-8}$	$2,75 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$

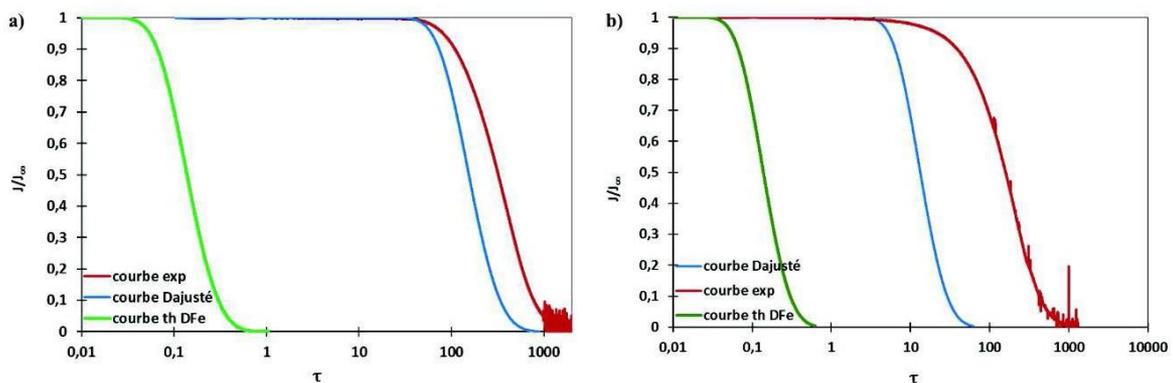


Figure 112 : Q&P – Courbes de perméation de désorption expérimentale, ajustée et théorique (D_{Fe}) réalisées à 25 °C – a) 0,68 mm et b) 1,2 mm

4.2.2.2.5. Détermination de la concentration d'hydrogène en surface

Les concentrations de surface apparentes ont été calculées et regroupées dans le Tableau 32. Les valeurs trouvées, de l'ordre de 10^{-6} mol H.cm⁻³, sont très proches pour les deux épaisseurs. Les concentrations de surface en considérant le coefficient de diffusion dans la ferrite pure y figurent également. Ces concentrations sont identiques pour les deux épaisseurs.

Comme pour le Mn-Al, les valeurs de concentration de surface calculées au « time-to-breakthrough », à 50 % de J/J_{inf} , au « time-lag » et à 90 % de J/J_{inf} sont très élevées par rapport aux valeurs pour l'acier a pur, soulignant l'effet d'une microstructure multiphasée sur la concentration d'hydrogène en surface.

Tableau 32 : Q&P: Concentrations apparentes et théoriques (α) d'hydrogène en surface.

	C_{bt} (mol H.cm ⁻³)	$C_{0,5}$ (mol H.cm ⁻³)	$C_{0,9}$ (mol H.cm ⁻³)	$C_{0,9}$ (mol H.cm ⁻³)	C_{α} (mol H.cm ⁻³)
0,68 mm	$2,23.10^{-6}$	$3,51.10^{-6}$	$4,02.10^{-6}$	$1,46.10^{-6}$	$1,8.10^{-9}$
1,17 mm	$2,40.10^{-6}$	$2,18.10^{-6}$	$2,24.10^{-6}$	$6,17.10^{-7}$	$1,8.10^{-9}$

4.2.2.3. Essais mécaniques

Les essais mécaniques ont été réalisés à température ambiante à la vitesse de déformation de 10^{-4} s^{-1} , sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène par voie cathodique (1 h à 80 °C).

La Figure 113 présente les courbes contrainte-déformation associées aux éprouvettes non chargée en hydrogène et chargées en hydrogène non vieilles, vieilles 2 heures et vieilles une semaine à température ambiante. Une rupture prématurée du matériau pré-chargé en hydrogène et sollicité sans aucun vieillissement est observée en présence d'hydrogène, avec une absence de striction (Figure 113 et Tableau 33). Il faut noter qu'une seule éprouvette a été testée ainsi, ce résultat n'est donc pas concluant, d'autres essais dans les mêmes conditions sont nécessaires. L'éprouvette vieillie pendant deux heures à température ambiante, après le chargement cathodique et avant l'essai de traction, possède une ductilité équivalente à celle du matériau non chargé. Les éprouvettes chargées non vieilles et vieilles 2 heures et 1 semaine contiennent respectivement 0,046, 0,042 et 0,003 ppm massique d'hydrogène avant les essais de traction (mesures TDS).

Les faciès de rupture associés à ces éprouvettes de traction ont été observés au MEB en direction transverse et sont présentés sur la Figure 114. Ici encore, deux zones sont observées : une zone inclinée en périphérie et une zone perpendiculaire à la direction de traction au centre, dans laquelle ont été prises les images à plus fort grossissement. Pour l'éprouvette « sans hydrogène » (images a-, b-, c-) et celle « chargée en hydrogène – vieilles 1 semaine » (images g-, h-, i-), les faciès sont ductiles à cupules allant de quelques dizaines de nanomètres à une dizaine de micromètres. Une importante striction est observée pour ces deux éprouvettes (images a- et g-). L'éprouvette « chargée en hydrogène – non vieilles » (images d, e, f) présente également deux zones avec une zone inclinée en périphérie et une zone au centre dans laquelle ont été prises les images à plus fort grossissement. Un faciès mixte ductile/fragile est observé. En effet, des zones de rupture fragile intragranulaire sont observées au centre du faciès (images e- et f- de la Figure 114), situées entre les zones ductiles.

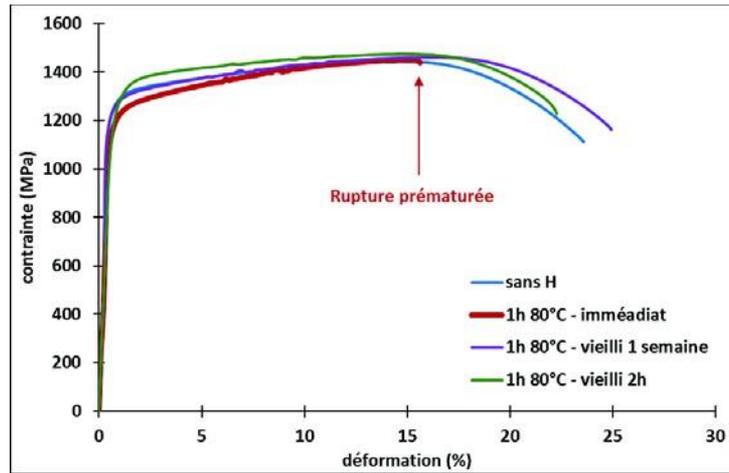


Figure 113 : Courbes contrainte-déformation des éprouvettes Q&P traitées sous atmosphère N_2 puis chargées par voie cathodique ($80^\circ C, 1h$) – $E = 10^{-4} s^{-1}$.

Tableau 33 : Mesures de striction.

Etat d'hydrogénation	Sans H	H – non vieilli	H – vieilli 2h	H – vieilli 1 semaine
Réduction d'aire (%)	57	22	47	55

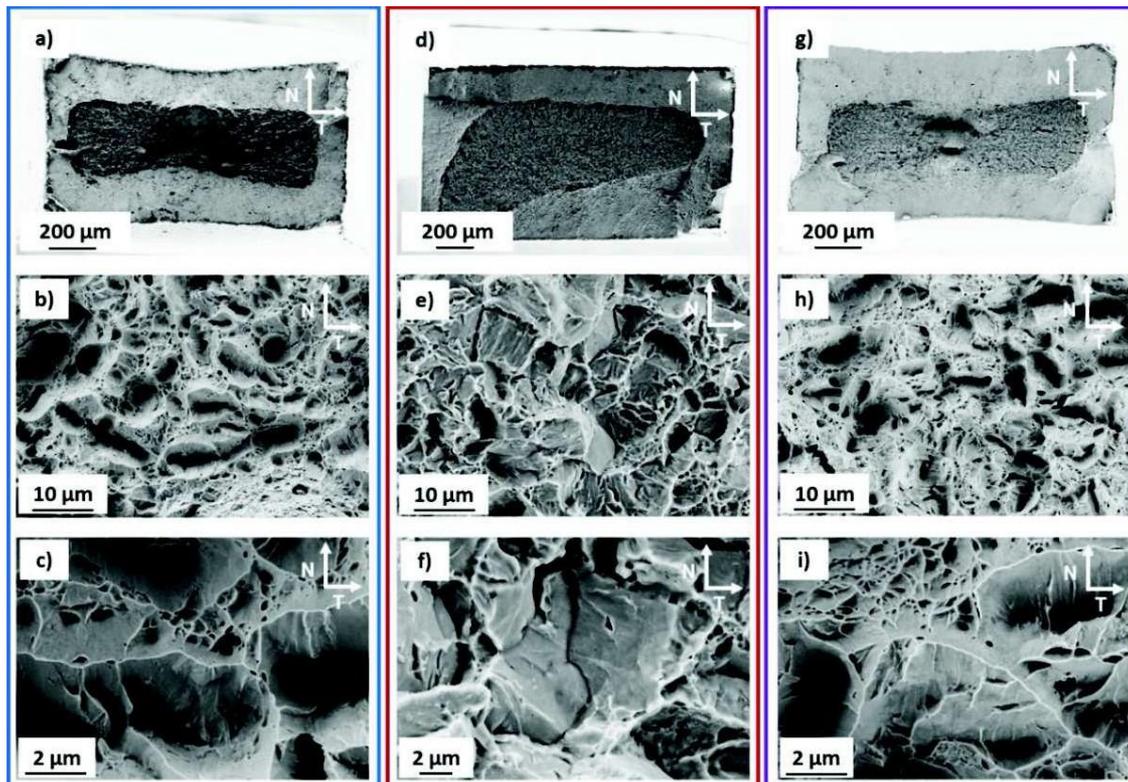


Figure 114 : Faciès de rupture des éprouvettes Q&P : a-b-c) sans hydrogène ; d-e-f) chargées en H par voie cathodiques (1h à $80^\circ C$) non vieilli ; g-h-i) chargées en H par voie cathodique puis vieilles 1 semaine à température ambiante - observés au MEB dans le plan NT.

4.2.3. Conclusion

- L'hydrogène correspondant à la contribution spectrale inférieure à 400 °C désorbe à température ambiante, quel que soit le mode de chargement en hydrogène (HT ou BT).
- L'hydrogène correspondant à la contribution spectrale supérieure à 400 °C, présente uniquement pour l'acier Q&P chargé à hautes températures, désorbe peu à température ambiante.
- Quantitativement, le chargement à basse température induit quatre fois moins de deutérium dans le matériau que le chargement à hautes températures ;
- Le laminage induit, comme pour l'acier Mn-Al, une augmentation de l'intensité du pic TDS centré sur 210-220 °C ainsi qu'une rétention du deutérium dans l'acier Q&P pré-chargé à HT ou à BT.
- Contrairement à l'acier Mn-Al, l'oxyde formé à la surface de l'acier Q&P durant son procédé d'élaboration ne semble pas jouer de rôle important dans la désorption de l'hydrogène : la quantité d'hydrogène dans l'oxyde est faible et le rôle de barrière à la désorption est négligeable.
- Les essais de perméation réalisés ont montré un retard à la désorption de l'hydrogène depuis le matériau, par rapport à un acier purement ferritique, signe d'un piégeage réversible dans la microstructure. Le coefficient de diffusion apparent trouvé se situe entre $4 \cdot 10^{-8}$ et $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;
- Dans les conditions de sollicitation mécanique choisies (traction uniaxiale à température ambiante et 10^{-4} s^{-1}):
 - l'hydrogène incorporé à hautes températures n'a pas d'impact sur les propriétés mécaniques de l'acier Q&P et les faciès de rupture sont ductiles à cupules ;
 - au contraire, l'hydrogène incorporé à basse température par voie cathodique induit une diminution de la ductilité et un faciès de rupture mixte ductile/fragile ; la ductilité initiale est rapidement retrouvée avec un vieillissement à température ambiante.

4.3. Conclusions : acier Mn-Al versus acier Q&P

Les aciers Mn-Al et Q&P présentent tous deux des pics TDS à BT (< 400 °C), pour le chargement en deutérium à 80 °C, qui disparaissent sous 48 heures de vieillissement à température ambiante. Pour le chargement à HT, l'acier Q&P présente en plus des pics BT, des pics à des températures supérieures à 400 °C (~ 500 °C), qui restent présents même après plusieurs semaines de vieillissement. Ces pics ne sont pas présents pour l'acier Mn-Al (Tableau 34).

Tableau 34 : Récapitulatif des pics et de leurs cinétiques de désorption.

	Chargement HT	Chargement BT
Mn-Al	Pics BT Désorption en 4 semaines	Pics BT Désorption en 48 heures
Q&P	Pics BT et HT Désorption en 4 semaines des pics BT ; pas ou peu de désorption des pics HT	Pics BT Désorption en 48 heures

Les cinétiques de désorption du deutérium incorporé à HT et à BT présentent une différence non négligeable : un retard à la désorption est observé pour le deutérium incorporé à HT, et ce pour les deux aciers.

Quantitativement, les chargements BT et HT n'ont pas le même impact sur les deux aciers : le chargement à basse température induit quatre fois moins de deutérium dans l'acier Q&P que le chargement à hautes températures. Pour l'acier Mn-Al, le contraire est observé : le chargement BT induit quatre fois plus de deutérium dans le matériau que le chargement HT (Tableau 35).

Tableau 35 : Quantités de deutérium dans les aciers Mn-Al et Q&P suite aux chargements BT et HT.

	Chargement HT - Quantité de D (ppm mass.)	Chargement BT - Quantité de D (ppm mass.)
Mn-Al	0,08	0,22
Q&P	0,20	0,05

Cette comparaison entre les chargements HT et BT fera l'objet d'une discussion approfondie dans le dernier chapitre de ce manuscrit. Une attention particulière sera accordée à l'explication de la présence de pics TDS supérieurs à 400 °C dans certains cas et pas dans d'autres.

Le laminage à froid induit, pour les deux aciers, une rétention du deutérium dans la microstructure. L'effet d'une pré-déformation rapide sur la désorption de l'hydrogène sera également discuté dans le chapitre suivant, notamment l'origine de cette rétention.

Les essais de perméation ont permis d'accéder à des coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène compris entre $3 \cdot 10^{-8}$ et $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, pour les deux aciers. Un phénomène de piégeage de l'hydrogène dans la microstructure a été mis en évidence. Dans le chapitre « discussion » de ce manuscrit nous allons tenter de quantifier ces pièges (taux d'occupation et densité de piège) et d'identifier les types de pièges par une estimation des énergies de piégeage et de dépiégeage. Pour cela, le travail expérimental réalisé sera couplé à quelques simulations numériques.

Concernant les essais mécaniques réalisés, une éprouvette de chaque matériau chargé à BT et sollicité a présenté des signes de FPH : diminution de la ductilité et zones de rupture fragiles par endroit. Aucune fragilité n'a été mise en évidence pour l'acier Mn-Al et Q&P chargés à HT (pas de diminution de la ductilité et faces ductiles à cupules).

5. Discussion

Ce dernier chapitre, consacré à une discussion plus approfondie concernant certains points des résultats obtenus et présentés dans le chapitre précédent, sera divisé en quatre sous-parties : (i) la caractérisation du transport de l'hydrogène par perméation électrochimique, (ii) l'impact des conditions de chargement sur la distribution de l'hydrogène, (iii) l'effet d'une pré-déformation rapide sur la désorption de l'hydrogène, et enfin (iv) une ouverture sur la simulation numérique.

5.1. Caractérisation du transport de l'hydrogène par perméation électrochimique

Nous avons vu dans le chapitre « Etat de l'art » que la diffusion de l'hydrogène dans le matériau pouvait être affectée par la présence d'une microstructure biphasée et/ou d'un phénomène de piégeage. Dans cette section, nous allons déterminer un coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans une microstructure biphasée, estimer les quantités d'hydrogène interstitiel et piégé, cela dans le but d'avoir une estimation de la densité de pièges dans l'acier. Cette étude a été limitée à l'acier Mn-Al.

5.1.1. Diffusion dans une microstructure monophasée versus diffusion dans une microstructure biphasée

Un modèle, présenté par Gesnoui *et al.* [64], propose de visualiser la microstructure biphasée dans une configuration en parallèle ou en série. L'austénite est présentée sous forme de plaquettes. Dans une configuration en parallèle, la perméation de l'hydrogène a lieu dans la ferrite et parmi les plaquettes d'austénite, positionnées perpendiculairement à la surface (parallèlement au flux d'hydrogène). Le coefficient de perméabilité peut alors être calculé comme suit :

Dans une configuration en parallèle, la perméation a lieu perpendiculairement à ces plaquettes, avec le coefficient de perméabilité calculé comme suit :

$$\langle p_{\text{parallèle}} \rangle = \langle p_y \rangle X_{Y} + \langle p_a \rangle (1 - X_{Y}) \quad \text{Eq. 31}$$

$$\langle p_{\text{série}} \rangle = \frac{1}{\frac{1}{\langle p_y \rangle} + \frac{X_{Y}}{\langle p_a \rangle}} \quad \text{Eq. 32}$$

Avec $\langle p_a \rangle$ et $\langle p_y \rangle$ les coefficients de perméabilité pour la ferrite et l'austénite et X_Y la fraction de phase austénitique dans l'acier. Le coefficient de perméabilité est lié au coefficient de diffusion par la formule $\langle p \rangle = D \times S$. Les coefficients de perméabilité pour la ferrite et l'austénite peuvent alors être calculés en utilisant cette formule et les données regroupées dans le Tableau 36. Olden *et al.* [65] ont déterminé le coefficient de diffusion apparent en considérant que la majorité de l'hydrogène en solution solide dans l'acier l'est dans la phase austénitique. On a alors :

$$D_{\text{app}} = \frac{\langle p_{\text{total}} \rangle}{S_y} \quad \text{Eq. 33}$$

Or, il est tout de même important de considérer les fractions d'austénite et de ferrite contenues dans la microstructure dans la détermination de ce coefficient. La formule modifiée devient alors :

$$D_{app} = \frac{D_{\gamma}}{X_{\gamma}} + \frac{D_{\alpha}}{X_{\alpha}(1-X_{\gamma})}$$

L'évolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de la fraction d'austénite est représentée sur la Figure 115, pour les configurations en parallèle et en série.

Tableau 36 : Coefficients de solubilité et de diffusion à température ambiante pour la ferrite et l'austénite.

	S (mol H.cm ³ .bar ^{-1/2})	D (cm ² .s ⁻¹)
acier α	6,7.10 ⁻⁹	7.10 ⁻⁵
acier γ	6,9.10 ⁻⁶	5.10 ⁻¹²

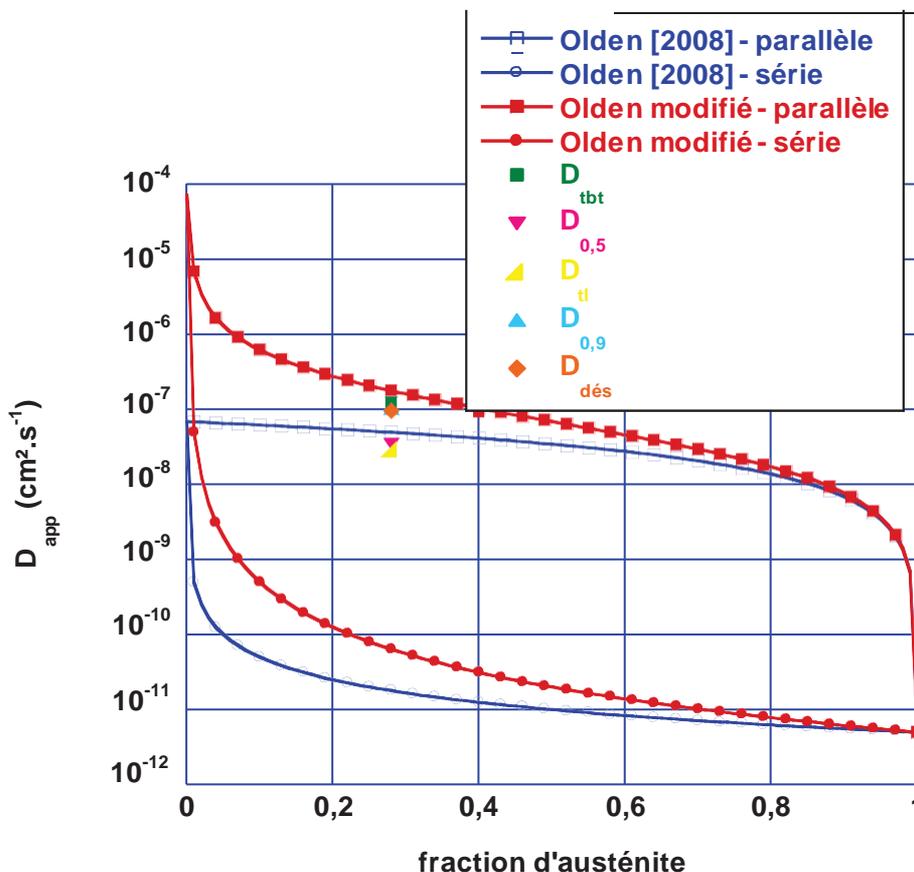


Figure 115 : Evolution du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène en fonction de la fraction d'austénite pour un acier biphasée – comparaison avec les données expérimentales (Mn-Al – 1,24 mm et à 25 °C).

D'après la Figure 115, les coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène, estimés à différents moments de la perméation électrochimique, se rapprochent du coefficient de diffusion apparent dans un circuit en parallèle pour un taux d'austénite de 28 % massique. Ceci est cohérent avec la microstructure de l'acier Mn-Al constituée d'îlots d'austénites dans une matrice ferritique. La présence de liserés d'austénite aux joints de grains de la ferrite aurait probablement conduit à des coefficients de diffusion apparents plus proches de la configuration

en série. Le coefficient de diffusion estimé au « time-to-breakthrough » ($D_{t_{bt}}$) est le plus proche de la valeur calculée par « la loi des mélanges ». Celui-ci, déterminé dans les premiers temps de la perméation, est le moins affecté par le phénomène de piégeage et peut alors être considéré comme étant un coefficient de diffusion apparent dans une microstructure biphasée (matrice ferritique contenant des îlots d'austénite).

Ainsi, les courbes de perméation tracées à partir du coefficient de diffusion du fer pur sont représentatives d'une diffusion pure dans le fer α , celles tracées à partir du coefficient de diffusion $D_{t_{bt}}$ ou $D_{ajusté}$ seraient représentatives d'une diffusion quasi pure dans une microstructure biphasée (ferrite + 28% austénite), et les courbes de perméation expérimentales seraient la somme d'une diffusion dans une microstructure biphasée et d'un piégeage réversible (Figure 116). La diffusion pure (en interstitiel) dans le milieu homogénéisé (72% ferrite - 28% austénite) déterminé selon la méthode précédemment décrite semble donc représentative du matériau biphasé. Par calcul, son expression de type Arrhénius donne un coefficient pré-exponentiel $D_{mél}^0 = 1,753 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une enthalpie de migration de mélange 'homogénéisé' $\Delta H_{m-mél} = 23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette enthalpie de migration, encadrée par les valeurs déduites des données expérimentales de perméation 'breakthrough' et de désorption (respectivement 16 et 34 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) semble pertinente. Notons qu'alors, dans ce milieu homogénéisé, la solubilité apparente de mélange est aussi affectée.

Une désorption totale de l'hydrogène, à partir des sites interstitiels α en moins de deux minutes est observée sur les courbes de perméation théorique (D_{Fe}). La désorption depuis la ferrite étant très rapide, cette contribution n'apparaît donc pas dans les thermogrammes TDS. À partir de ces hypothèses et des courbes de perméation en désorption, les quantités d'hydrogène interstitiel α , interstitiel $\alpha + \gamma$, et piégé de manière réversible peuvent être calculées. Ces calculs sont détaillés dans la section suivante.

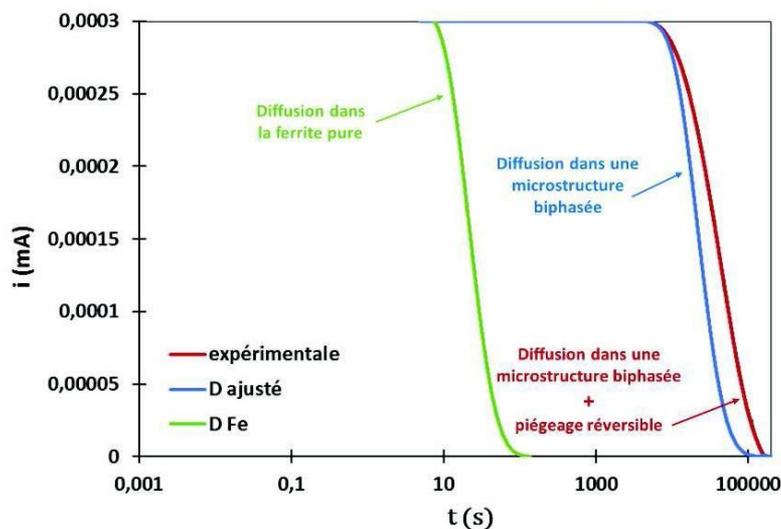


Figure 116 : Courbes de perméation en désorption : diffusion pure dans la ferrite, diffusion dans une microstructure biphasée et diffusion dans une microstructure biphasée couplée à du piégeage réversible.

5.1.2. Détermination des quantités d'hydrogène dans la membrane

L'intégration de la différence entre la courbe expérimentale et la courbe calculée (avec D_{Fe} ou $D_{ajusté}$ – un exemple est présenté sur la Figure 117) permet de remonter, via la loi de Faraday, à la quantité d'hydrogène réversiblement piégé désorbant à la température ambiante [73]. Les quantités d'hydrogène q_{int} , $q_{rev-total}$, q_{ψ} et $q_{rev-autre-que-\psi}$ correspondent respectivement aux quantités d'hydrogène interstitiel dans la phase α , réversible total, dans la phase ψ et dans les pièges autre que ψ .

$$q_{int} = \frac{L}{F} \int_{t_i}^{t_f} i_a \cdot dt \quad \text{Eq. 35}$$

$$q_{rev-total} = \frac{L}{F} \int_{t_i}^{t_f} (1_{exp} - 1_a) \cdot dt \quad \text{Eq. 36}$$

$$q_{\psi} = \frac{L}{F} \int_{t_i}^{t_f} (1_i - 1) \cdot dt \quad \text{Eq. 37}$$

$$q_{\psi} = \frac{L}{F} \int_{t_i}^{t_f} (1_{ajusté} - 1_a) \cdot dt \quad \text{Eq. 38}$$

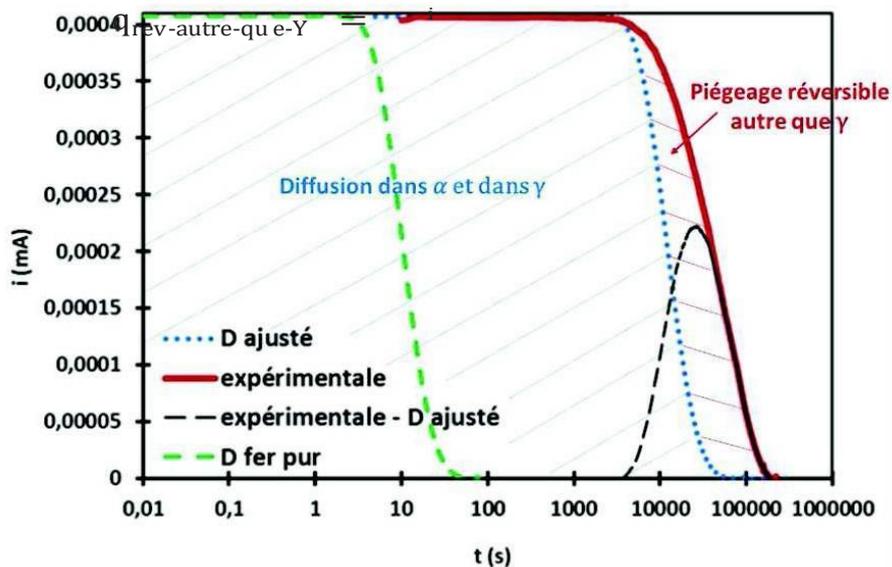


Figure 117 : Mn-Al (essai : $e = 0,85$ mm et $T = 25$ °C) – Courbes de perméation en désorption de la ferrite pure, ajustée et expérimentale. La différence entre les courbes expérimentale et ajustée (hachures de droite) est représentée en noir.

Les quantités d'hydrogène q_{int} , $q_{rev-total}$, q_{ψ} et $q_{rev-autre-que-\psi}$ ont été déterminées par intégration des courbes expérimentales de désorption puis multiplication par trois car seul 1/3 de l'hydrogène désorbe expérimentalement par la face de sortie (celle de mesure) contre 2/3 par la face d'entrée [112]. Ces quantités sont consignées dans le Tableau 37 pour les trois températures investiguées et dans le Tableau 38 pour les trois épaisseurs d'échantillons testées.

- La quantité totale d'hydrogène piégée de manière réversible ($q_{rev-tot}$) est légèrement plus élevée pour l'essai à 25 °C, suggérant un repiégeage possible à température ambiante. Cette quantité diminue avec la température, ce qui peut être la signature d'un dépiégeage

plus important à 40 °C et 50 °C qui se traduit par un piégeage moindre. Cette quantité varie peu en fonction de l'épaisseur ; il peut être supposé que la variation d'épaisseur dans cette étude n'est pas assez grande pour pouvoir observer l'impact sur cette quantité.

- La quantité d'hydrogène dans la phase gamma augmente légèrement lorsque l'épaisseur augmente, ce qui est cohérent avec une augmentation de la fraction d'austénite avec l'épaisseur d'échantillon. Cependant la légère diminution de cette quantité avec la température est incohérente avec l'augmentation théorique de la solubilité de l'hydrogène lorsque la température augmente.
- La quantité d'hydrogène piégée, en dehors de l'austénite, est divisée par deux pour une épaisseur d'échantillon deux fois plus grande. Ce résultat est surprenant. Une piste d'explication serait l'influence de l'érouissage de surface induit par la préparation des échantillons, affectant en proportion un volume plus important pour les faibles épaisseurs.

Tableau 37 : Mn-Al – Quantité d'hydrogène en interstitiel dans la ferrite, réversible totale, dans l'austénite et réversible autre que dans l'austénite calculées à partir des intégrales sous les courbes de perméation en désorption (essais à différentes températures).

	$Q_{\text{int-a}}$ (mol H.cm ⁻²)	$Q_{\text{rev-tot}}$ (mol H.cm ⁻²)	Q_{ψ} (mol H.cm ⁻²)	$Q_{\text{rev-autre-que-}}$ ψ (mol
25 °C	4,59.10 ⁻¹⁰	1,03.10 ⁻⁶	5,91.10 ⁻⁷	4,37.10 ⁻⁷
40 °C	4,88.10 ⁻¹⁰	6,78.10 ⁻⁷	1,91.10 ⁻⁷	4,88.10 ⁻⁷
50 °C	4,88.10 ⁻¹⁰	6,42.10 ⁻⁷	2,59.10 ⁻⁷	3,83.10 ⁻⁷

Tableau 38 : Mn-Al – Quantité d'hydrogène en interstitiel dans la ferrite, réversible totale, dans l'austénite et réversible autre que dans l'austénite calculées à partir des intégrales sous les courbes de perméation en désorption (essais sur des échantillons de différentes épaisseurs).

	$Q_{\text{int-a}}$ (mol H.cm ⁻²)	$Q_{\text{rev-tot}}$ (mol H.cm ⁻²)	Q_{ψ} (mol H.cm ⁻²)	$Q_{\text{rev-autre-que-}}$ ψ (mol
0,55 mm	4,59.10 ⁻¹¹	1,48.10 ⁻⁶	3,63.10 ⁻⁷	1,12.10 ⁻⁶
0,85 mm	2,26.10 ⁻¹⁰	1,48.10 ⁻⁶	4,09.10 ⁻⁷	1,08.10 ⁻⁶
1,24 mm	4,59.10 ⁻¹⁰	1,03.10 ⁻⁶	5,91.10 ⁻⁷	4,37.10 ⁻⁷

5.1.3. Caractérisation du piégeage

La densité de pièges, qu'elle concerne un ensemble de pièges, ou plusieurs types de pièges pris séparément, est considérée comme constante dans l'épaisseur des échantillons (membrane de perméation ou échantillon passé en TDS), et ne dépendant pas du temps. La densité de pièges est alors définie par le ratio entre la concentration locale en hydrogène piégé et le taux d'occupation des pièges [50] :

$$T = \frac{H(x)}{T(x)} \quad \text{Eq. 39}$$

avec, c^H la concentration d'hydrogène piégé, $\{T\}$ le taux d'occupation des pièges et T la densité de pièges.

Ainsi, la densité de pièges est définie comme étant le ratio entre la quantité d'hydrogène piégé

piégé (q^H) et l'intégrale du taux d'occupation des pièges :

$$T = \frac{q^H}{\int_0^L \{T(x)\} dx} \quad \text{Eq. 40}$$

En général, il est admis que $\{T\} \ll 1$, ce qui reste à démontrer. Cette hypothèse facilite en effet le calcul de l'intégrale en question. Reste à évaluer la distribution de l'hydrogène dans les

pièges, donc celle du taux d'occupation des pièges, dans l'épaisseur de la membrane, $\{T(x)\}$. D'après la littérature, il est possible de déterminer le taux d'occupation des pièges en surface (côté chargement) à l'état stationnaire, connaissant la concentration en hydrogène interstitiel en surface (à définir selon le cas de figure choisi, soit diffusion uniquement dans le réseau alpha, soit dans le mélange homogène défini dans la section plus haut) et l'énergie de liaison du piège considéré, W_B . Cette analyse ne permettant de considérer qu'un type de piège à la fois, les informations associées seront des informations sur un type de piège « moyen », de distribution homogène dans le matériau.

Il vient :

$$\frac{T(x=0)}{1 - T(x=0)} = c^{phase 0} \cdot \exp\left(\frac{-W_B}{RT}\right) \quad \text{Eq. 41}$$

$$\{T(x=0)\} = \frac{c^{phase 0} \cdot \exp\left(\frac{-W_B}{RT}\right)}{1 + \frac{c^{phase 0} \cdot \exp\left(\frac{-W_B}{RT}\right)}{T(x=0)}} \quad \text{Eq. 42}$$

Avec c^{phase} la concentration de surface d'hydrogène interstitiel dans la phase considérée et W_B l'énergie de liaison du piège « moyen » en question.

$L \frac{T(x=0) \cdot x}{L}$; sinon, l'intégrale doit être

Si $\{T\} \ll 1$ l'équation est simplifiée, et $\int_0^L \{T(x)\} dx = \frac{L}{2}$

calculée. $\{T(x)\}$ est déterminé via l'équation suivante (à l'état stationnaire, la concentration en hydrogène interstitiel est linéaire selon x):

$$\frac{T}{1 - T(x)} = \frac{T(x=0) \cdot X (1 - x)}{1 - T(x=0)} \quad \text{Eq. 43}$$

Les données expérimentales ont été abordées de deux manières différentes, basées sur les données de la littérature, le problème ayant deux inconnues : W_B et $N_{pièges}$. Dans un premier temps, la valeur de $N_{pièges}$ a été estimée sur des considérations géométriques et W_B a pu être, selon plusieurs hypothèses, estimé. Dans un second temps, W_B a été fixé, issu des données de la littérature (cf. section 2.2.3.2 du chapitre « Etat de l'art ») pour deux types de piégeage, au niveau des dislocations et au niveau des interfaces alpha / gamma, et la densité de pièges associée a été estimée.

5.1.3.1. Détermination de W_B

A partir de considérations géométriques simples, comme la densité surfacique d'austénite dans l'acier Mn-Al, il est possible d'estimer une densité de pièges d'interface α / γ . Le diamètre moyen des grains d'austénite, considérés sphériques, est d'environ 1 μm . L'acier contient 28% massique d'austénite, soit 27,4% en volume. Cela représente une densité de particules d'austénite dans la ferrite de $5,23 \cdot 10^{11} \text{ part}_{\psi} \cdot \text{cm}^{-3}$, et une densité surfacique de $1,64 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. La surface moyenne d'une maille (face (100) par exemple) de ferrite est de $8,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. La densité surfacique en unités de surface de maille par unité de volume devient alors $2,03 \cdot 10^{19} \text{ unité_maille}_{\alpha/\psi} \cdot \text{cm}^{-3}$. Turnbull *et al.* [51] font l'hypothèse qu'une unité de maille d'interface peut piéger jusqu'à 12 atomes d'hydrogène (distorsion du réseau autour de l'interface, vers la matrice ferritique). La densité de pièges dus aux interfaces α / ψ dans l'acier Mn-Al peut alors être estimée à : $N_{\text{pièges}_{\alpha/\psi}} = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{\text{pièges}} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Deux cas de figure sont étudiés : le premier consiste à considérer que l'austénite elle-même piège peu (ou pas) d'hydrogène et que la diffusion est entièrement faite en interstitiel dans la ferrite, le second considère le système diffusif de mélange homogénéisé. Dans les deux cas, le piégeage est considéré majoritairement aux interfaces α / ψ .

1^{er} cas de figure : diffusion dans la matrice α

La quantité d'hydrogène piégé réversiblement est alors « $q_{\text{rev-tot}}$ » ($1,03 \cdot 10^{-6} \text{ mol}_{\text{H}} \cdot \text{cm}^{-2}$) et donc $f_0 \int_0^L \{T(x) dx = 2,575 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, ce qui donne $\{T(x=0) = 4,153 \cdot 10^{-2}$ et (cf. Eq. 42 pour $\{T \ll 1$) $W_B = 38,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est inférieure aux $52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de la littérature pour l'interface α / ψ dans un acier duplex, mais rappelle que c'est une valeur moyenne, contenant à la fois une solubilisation probable dans les particules d'austénite, les dislocations et les interfaces. Cette valeur est en outre supérieure aux $24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ associés au piégeage au niveau des dislocations dans la ferrite.

2nd cas de figure : diffusion dans le milieu homogénéisé

Cette fois la quantité d'hydrogène piégé réversiblement à considérer est « $q_{\text{rev-autre-que-}\psi}$ » ($4,37 \cdot 10^{-7} \text{ mol}_{\text{H}} \cdot \text{cm}^{-2}$) et donc $\int_0^L \{T(x) dx = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, ce qui donne $\{T(x=0) = 1,762 \cdot 10^{-2}$ et (cf. Eq. 42 pour $\{T \ll 1$) $W_B = 18,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. A noter que dans ce référentiel énergétique de mélange, l'énergie de liaison W_B est définie par rapport à l'enthalpie de solubilisation de mélange homogène, non déterminée ici.

5.1.3.2. Détermination de $N_{\text{pièges}}$

Dans cette section, un raisonnement inverse est mené : l'idée est de partir des valeurs des énergies de dépiégeage de la littérature, soustraites de l'enthalpie de migration dans la ferrite pure (environ $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et d'estimer $N_{\text{pièges}}$. Deux types de pièges ont été considérés : les dislocations ($E_{\text{dép}} = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, donc $W_B = 24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et les interfaces α / ψ ($E_{\text{dép}} = 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

donc $W_B = 46 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les deux configurations énergétiques (ferrite pure ou diffusion de mélange homogène) ont été étudiées.

Cas de diffusion pure dans la phase alpha :

La quantité d'hydrogène piégé réversiblement est « $q_{\text{rev-tot}}$ » ($1,03.10^{-6} \text{ mol.H.cm}^{-2}$) et la concentration de surface en interstitiel est estimée à $7,4.10^{-9} \text{ mol.H.cm}^{-3}$.

Pour un piégeage par les dislocations ($W_B = 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$), on trouve (Eq. 42) $\int_T(x=0) = 1,18.10^{-4} \ll 1$, donc $\int_0^L \int_T(x) dx = 7.353.10^{-6} \text{ cm} \cdot N_{\text{pièges}}$ est alors estimé à $0,14 \text{ mol.H.cm}^{-3}$, ce qui est beaucoup trop élevé et impossible. Le piégeage réversible n'est donc, dans cette approche, pas majoritairement associé aux dislocations.

Pour un piégeage par les interfaces α/ψ ($W_B = 46 \text{ kJ.mol}^{-1}$), on trouve (Eq. 42) $\int_T(x=0) = 0,439$ (proche de 1). En utilisant l'Eq. 43 puis en intégrant $\int_T(x)$ on trouve $\int_0^L \int_T(x) dx = 9,421.10^{-5} \text{ cm} \cdot N_{\text{pièges}}$ est alors estimé à $3.10^{-5} \text{ mol.H.cm}^{-3}$, valeur acceptable. Si on revient aux critères géométriques, cela correspondrait à un piège par cellule surfacique unitaire.

Cas de diffusion pure dans le mélange homogénéisé :

La difficulté de ce traitement des données réside dans la conversion entre le référentiel énergétique usuel (utilisé pour la diffusion dans alpha pure) et le nouveau référentiel, incomplet, utilisé pour le mélange homogénéisé. Il a été arbitrairement choisi une différence de 8 kJ/mol entre les deux référentiels (dû à la diminution de l'enthalpie de solubilisation de l'ensemble par rapport à celle de la ferrite pure pour prendre en compte la proportion volumique de 27,4% d'austénite).

La quantité d'hydrogène piégé réversiblement à considérer est « $q_{\text{rev-aut re-que-}\psi}$ » ($4,37.10^{-7} \text{ mol.H.cm}^{-2}$). La concentration de surface en interstitiel du mélange homogène est estimée via :

$$c_{\text{mél}} = \frac{j_{00} L}{F D_{\text{mél}}} \text{ et vaut } 4,9.10^{-7} \text{ mol.H.cm}^{-2}$$

Pour un piégeage par les dislocations (avec $D_{\text{mél}} = 1,9.10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), la transposition énergétique dans le référentiel du mélange donne approximativement $W_B' = 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On obtient alors $\int_T(x=0) = 3,11.10^{-3} \ll 1$ et $\int_0^L \int_T(x) dx = 1,93.10^{-4} \text{ cm} \cdot N_{\text{pièges}}$ est alors estimé à $2,26.10^{-3} \text{ mol.H.cm}^{-3}$, ce qui est un peu élevé mais plausible.

$$\int_0^L \int_T(x) dx = 1,93.10^{-4} \text{ cm} \cdot N_{\text{pièges}}$$

Pour un piégeage par les interfaces α/ψ ($W_B' = 38 \text{ kJ.mol}^{-1}$), on trouve (Eq. 42) $\int_T(x=$

$0) =$

22 ce qui n'est pas possible.

Ces résultats montrent que l'estimation des valeurs de W_B' à partir de la conversion des données de la littérature impacte beaucoup les résultats et interprétations et mériterait d'être améliorée.

5.1.3.3. Bilan des données du piégeage

L'ensemble des voies de traitement de données investiguées tend à montrer que le piégeage dans l'acier Mn-Al se produit sur deux types de pièges principalement : les dislocations, dont la contribution au niveau des courbes de perméation semble intervenir, en désorption, sur la fin, et les interfaces alpha/gamma. Contrairement aux déductions de Turnbull *et al.*, la contribution des interfaces ne semble pas majoritaire, mais à partie égale avec le piégeage au niveau des dislocations.

Notons aussi que ces calculs utilisent l'énergie de liaison pour définir les pièges, et qu'il est fort probable que ce paramètre ne soit pas suffisant : en effet, si une énergie de piégeage supérieure à l'enthalpie de migration est nécessaire pour qu'un atome d'hydrogène saute dans un piège, l'énergie de piégeage, donc de dépiégeage, sont modifiées sans modifier l'énergie de liaison. La conséquence sera néanmoins que les probabilités de piégeage et de dépiégeage seront affectées.

Ces données peuvent être une première estimation de la densité de pièges contenus dans un acier à effet TRIP et peuvent permettre d'incrémenter un modèle numérique dans le but de simuler des résultats expérimentaux. Elles indiquent un ordre de grandeur des valeurs pour les paramètres d'entrée du code de calcul, notamment pour les énergies de liaison et les densités de pièges. Les premiers essais sont présentés dans la section 5.4 de ce chapitre.

5.2. Impact des conditions de chargement sur la distribution de l'hydrogène

5.2.1. Hypothèses sur la distribution de l'hydrogène en volume

5.2.1.1. Chargement à hautes températures

Pour l'acier Mn-Al, la phase initiale du traitement thermique est la ferrite, dans laquelle le coefficient de diffusion de l'hydrogène à température ambiante est très élevé et augmente avec la température. Il peut être considéré, à la température d'austénitisation partielle, que la phase ferritique est saturée en permanence (sous atmosphère d'hydrogène/deutérium gaz), et que cette phase va alimenter en hydrogène la phase d'austénite en cours de nucléation/croissance. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'austénite à cette température (740 °C) vaut $9,76 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le maintien à 740 °C durant 120 s, la distance affectée par la diffusion dans la phase austénitique est alors d'environ 680 μm ($x = 2 \sqrt{D \cdot t}$). Compte tenu de la taille des îlots d'austénite en fin de traitement thermique (entre 500 nm et 2 μm), il est raisonnable d'admettre qu'ils sont chargés en hydrogène de manière homogène à l'issue du traitement thermique. La distribution du deutérium dans la microstructure, que ce soit dans la phase ferritique, dans les îlots d'austénite et les pièges, peut être alors considérée comme homogène dans l'ensemble de l'épaisseur de la tôle ainsi traitée.

Pour l'acier Q&P, lors de la phase d'austénitisation complète (80 s à 880 °C), le coefficient de diffusion de l'hydrogène vaut $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et la distance affectée dans la phase austénitique pure est alors de 820 μm et est réalisée par les deux faces de la plaque de 1,3 mm d'épaisseur. L'hypothèse peut donc aussi être faite que la distribution en hydrogène à l'issue de cette phase

est relativement homogène dans l'épaisseur de la plaque de Q&P. Ensuite, la trempe partielle promeut la transformation martensitique d'une partie de l'austénite, ainsi que les éventuelles redistributions d'hydrogène associées, puis la plaque est à nouveau soumise à une atmosphère hydrogénée, cette fois avec une microstructure, en terme de distribution de phases, proche du Mn-Al, mais à une température plus basse : 400 °C. A cette température, le coefficient de diffusion dans l'austénite vaut $3,88.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et les longueurs de diffusion pour des traitements de partitioning de 275 s et 600 s sont de 206 μm et 300 μm respectivement. Compte tenu de la microstructure (étant supposé que peu d'austénite se transforme en martensite fraîche au moment de la trempe finale) finale, supposée similaire en termes de taille de grains d'austénite à l'issue de la trempe partielle, comportant des îlots d'austénite d'environ 1 μm de diamètre (en moyenne et probablement au maximum), l'austénite est supposée chargée en hydrogène de manière homogène dans toute l'épaisseur de la tôle. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la phase martensitique étant compris entre celui de la ferrite et celui de l'austénite, la tôle est considérée comme chargée uniformément (dans les sites interstitiels et dans les pièges) dans son épaisseur à l'issue du traitement thermique réalisé sous atmosphère deutérée (ou hydrogénée).

5.2.1.2.Chargement à basse température (80 °C)

Pour les deux aciers étudiés, le chargement cathodique a été réalisé à la température maximale autorisée en milieu aqueux, soit à 80 °C, afin d'accélérer la diffusion de l'hydrogène dans le matériau par rapport à un chargement à 25 °C, température conventionnellement choisie. La durée du chargement cathodique à 80 °C a été choisie afin de pouvoir faire l'hypothèse d'un chargement homogène dans l'épaisseur de l'échantillon. A 80 °C, les coefficients de diffusion dans la ferrite et dans l'austénite valent $1,2.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $6,4.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ respectivement. Le parcours moyen des atomes d'hydrogène dans chacune des phases pendant 3600 s de chargement cathodique est de 1,3 cm dans la ferrite et de 10 μm dans l'austénite. Compte tenu de la diffusion très rapide dans la phase ferritique, quelle que soit la profondeur des îlots d'austénite dans la tôle, ceux-ci ont été 'alimentés' en hydrogène à concentration constante pendant la quasi-totalité du chargement cathodique, et vue taille des îlots d'austénite (autour de 1 μm), il a été considéré qu'en 3600 s ils ont été chargés à cœur en hydrogène.

5.2.1.3.Innocuité des chargements enhydrogène sur la microstructure

Dans le cas des aciers Mn-Al et Q&P, les analyses DRX réalisées sur les tôles traitées sous atmosphère N₂, H₂ et D₂ ont montré des taux d'austénite quasi identiques, indépendants de l'atmosphère. On en conclut alors que la prise d'hydrogène (ou de deutérium) au cours du traitement thermique final n'a pas d'impact sur la fraction de phases des aciers.

Par ailleurs, ces chargements cathodiques ont été effectués dans une solution de NaOD 0,1M, sans poison, dans le but de préserver les échantillons de toute modification structurale (blisters etc.) et éviter tout risque de transformation de phase induite par la présence d'hydrogène [33], [34], comme parfois observé dans la littérature sur des aciers multiphasés.

Hypothèse sera faite par la suite dans nos raisonnements que la microstructure globale des aciers étudiés n'est pas affectée par la présence d'hydrogène, que ce soit au cours du traitement

thermique final ou au cours du chargement cathodique. Néanmoins, aucune hypothèse n'est faite pour l'instant à propos de la distribution et du type des pièges présents dans la microstructure au moment des analyses par TDS.

Dans les paragraphes qui suivent une discussion est menée dans le but d'identifier les différents sites de piégeage du deutérium issus des deux types de chargement réalisés au cours de cette étude. Pour rappel, les potentiels sites d'occupation de l'hydrogène sont les sites interstitiels de la ferrite (ou de la martensite), les sites interstitiels de l'austénite, les interfaces, les dislocations, les lacunes...etc.

5.2.2. Rappel des principales caractéristiques des thermogrammes TDS

Quelles que soient les conditions de chargement en deutérium, hautes températures (HT) ou basse température (BT), les thermogrammes TDS présentent tous des pics au-dessus de 100 °C, et ce pour les deux matériaux étudiés Mn-Al et Q&P. Pour le chargement BT, et ce pour les deux matériaux étudiés, les thermogrammes TDS présentent des pics dans la gamme de températures [100 – 400 °C] et leur disparition après de courtes durées de vieillissement à température ambiante (désorption totale du deutérium en 48 h), suggère une diffusion interstitielle et/ou un piégeage réversible de faible énergie de dépiégeage, comme observé par perméation électrochimique. Pour le chargement HT, les deux matériaux présentent une différence non négligeable. L'acier Mn-Al présente des pics uniquement dans la gamme de températures [100 – 400 °C] et leur disparition après des vieillissements à température ambiante suggère la présence d'une diffusion interstitielle et/ou d'un piégeage réversible (à température ambiante) du deutérium. L'acier Q&P présente lui deux groupes de pics : un premier groupe de pics dans la gamme de températures [100 – 400 °C] qui disparaît après vieillissement à température ambiante et un second groupe de pics à des températures supérieures à 400 °C dont l'intensité diminue peu, même après de longues durées de vieillissement à température ambiante (après 10 semaines de vieillissement il reste du deutérium dans ces contributions dont le pic apparaît à ~ 500 °C), suggérant un piégeage « irréversible » à température ambiante.

Des calculs analytiques de la désorption de l'hydrogène depuis la ferrite suggèrent une désorption totale de celui-ci en moins de 30 minutes, donc à priori impossible à détecter par TDS compte tenu du temps passé à température ambiante avant l'analyse par le spectromètre de masse (20 à 35 minutes de pompage avant de pouvoir lancer l'acquisition). Or, il a été vu que l'intégralité des pics TDS issus de cette étude se situait à des températures supérieures à 100 °C. Il peut alors être affirmé que la diffusion interstitielle dans la ferrite ne peut être considérée comme une contribution spectrale dans les thermogrammes obtenus. On fait également l'hypothèse que la désorption depuis la martensite est difficilement observable par TDS, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la martensite étant assez élevé. Les pics observés peuvent alors être associés à :

- de la diffusion dans l'austénite, qui est considérée comme un piège au vu de la faible diffusivité de l'hydrogène et de la forte solubilité de celui-ci dans cette phase ;
- du piégeage réversible au niveau des dislocations ;
- du piégeage réversible au niveau des interfaces austénite- martensite ou austénite- ferrite ;

- du piégeage réversible au niveau des lacunes, de cavités ou encore de précipités possiblement présents dans la microstructure.

5.2.3. Désorption de l'hydrogène en-dessous de 400 °C

Les thermogrammes TDS obtenus pour les aciers Mn-Al et Q&P chargés à HT et à BT présentent tous un large pic aux alentours de 200 °C. Bien que la position et la forme des pics soient similaires pour les chargements HT et BT suggérant ainsi les mêmes types de pièges occupés, l'analyse des cinétiques de désorption du deutérium à température ambiante révèle la présence de différents types de pièges pour les deux types de chargements (Figure 118). La désorption plus lente de l'hydrogène incorporé à HT peut suggérer :

- la présence de pièges de plus hautes énergies de dépiégeage ;
- la solubilité de l'hydrogène étant plus élevée à HT, la concentration en hydrogène interstitiel et le taux d'occupation des pièges sont également élevés. Les pièges étant plus remplis, il faut plus de temps à l'hydrogène pour désorber.

Cette différence entre les cinétiques HT et BT est moins prononcée pour l'acier Q&P.

La quantité totale d'hydrogène incorporé par voie cathodique est quasi équivalente à celle incorporé à HT : à HT, la solubilité est élevée mais la pression d'hydrogène est seulement de 1 bar ; à BT, la solubilité est faible mais la fugacité est élevée.

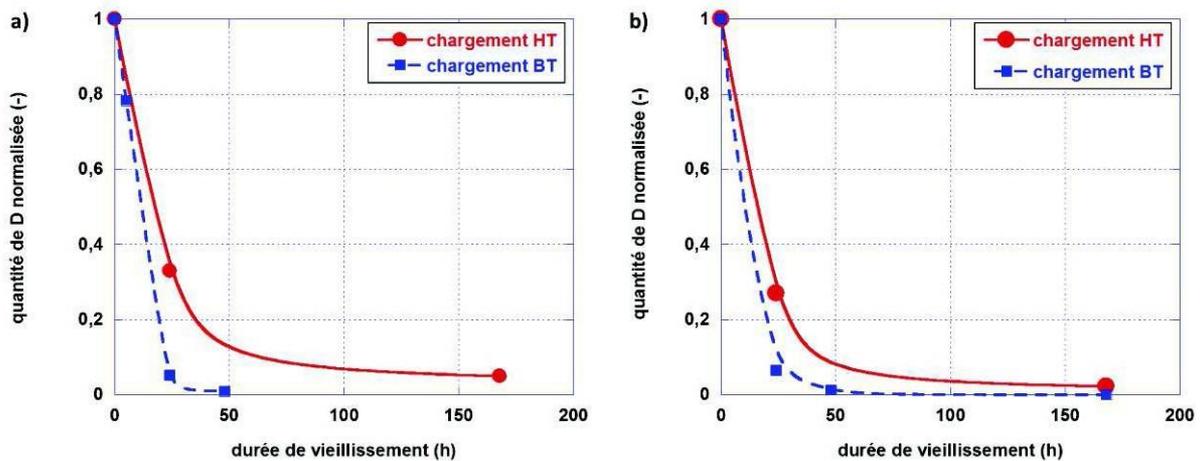


Figure 118 : Cinétiques de désorption normalisées du deutérium à température ambiante, issu des deux types de chargement HT et BT pour les aciers a) Mn-Al et b) Q&P (pics < 400 °C).

Les vieillissements réalisés à température ambiante sur les échantillons chargés en deutérium à HT ont permis de mettre en évidence la présence de plusieurs contributions spectrales. Afin de mieux identifier ces différentes contributions, les pics ont été décomposés en Gaussiennes, dont

la formule est donnée ci-dessous, avec I_{\max} l'intensité maximale, I_{mi} hauteur la largeur à mi-hauteur et T la température liée à l'intensité maximale du flux :

$$I_{flux} = I_{\max} e^{-2I_{mi} \frac{(T-T_p)}{I_{mi} \text{ hauteur}}} \quad \text{Eq. 44}$$

Une décomposition du spectre TDS de l'échantillon Mn-Al D₂ non vieilli est présentée sur la Figure 119 : la somme de deux gaussiennes, centrées sur 190 °C et 240 °C, permet de reproduire

au mieux la courbe expérimentale. L'évolution de ces deux contributions en fonction du temps est tracée sur les Figure 120 et Figure 121. L'intensité de ces contributions diminue avec le temps, suggérant la présence de deux pièges réversibles. Un décalage des pics vers des températures plus élevées est également observé pour les deux contributions. Cependant, après deux semaines de vieillissement à température ambiante la deuxième contribution stagne alors que la première a quasi disparu, signature d'un premier piège avec une énergie de dépiégeage faible comme les dislocations et d'un deuxième piège avec une énergie de dépiégeage plus élevée comme les interfaces ou encore les cavités.

Pour l'échantillon Q&P D₂ non vieilli, une décomposition en trois gaussiennes (~110 °C, ~160 °C et ~230 °C) permet de reproduire le spectre expérimental dans la gamme de températures [0 – 400 °C] (Figure 122). L'évolution au cours du temps de chacune de ces trois contributions est présentée sur la Figure 123, la Figure 124 et la Figure 125 : les contributions à 110 °C et 160 °C disparaissent au bout d'une semaine de vieillissement à température ambiante et celle à 230 °C au bout de 10 semaines seulement.

Pour les deux matériaux, la présence de plusieurs contributions spectrales avec des températures de pics différentes et des cinétiques de désorption différentes suggère la présence de plusieurs types de pièges avec des énergies différentes. En effet, plus la température du pic est élevée, plus la vitesse de désorption du deutérium est faible et plus l'énergie de dépiégeage est élevée. Il est difficile de décomposer les thermogrammes des chargements BT car la désorption est trop rapide. Il existe alors une forte probabilité que l'hydrogène incorporé à HT au cours du traitement thermique est plus fortement piégé que celui incorporé à 80 °C par voie cathodique. La différence entre les deux types de chargement résiderait alors dans la présence de pièges endothermiques (activés thermiquement), qui se manifestent dans les thermogrammes TDS par un pic à plus hautes températures, dont la désorption à température ambiante est plus lente. Cependant, les énergies de dépiégeage approximatives de l'hydrogène, déterminées par une analyse Choo-Lee sur l'acier Mn-Al D₂ (cf. section 4.1.1.1.3), sont égales à 13 et 19 kJ.mol⁻¹. Ces énergies étant proches l'une de l'autre, une autre hypothèse plausible est un taux d'occupation des pièges très élevé et donc le retard à la désorption serait uniquement lié à la désorption lente des derniers atomes d'hydrogène.

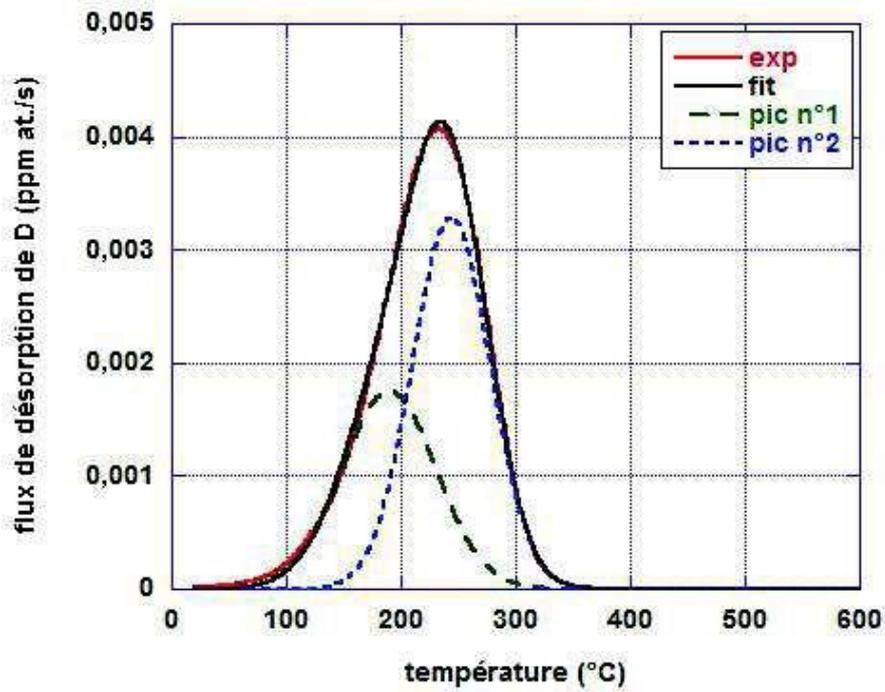


Figure 119 : Mn-Al D₂ : Déconvolution en deux Gaussiennes (~180 °C et ~230 °C) de la contribution spectrale de l'échantillon non vieilli.

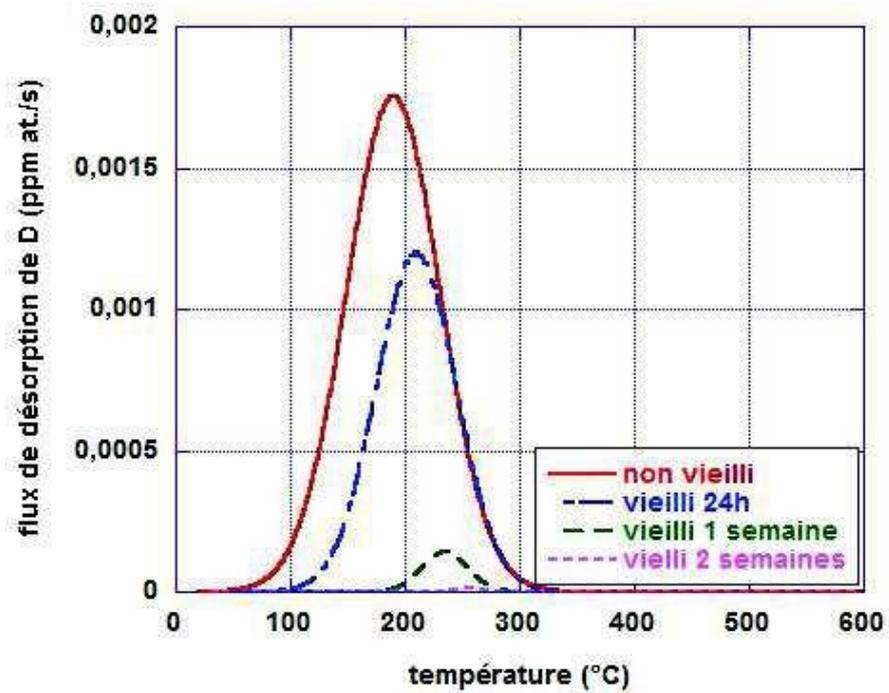


Figure 120 : Mn-Al D₂ : Evolution en fonction du temps de la Gaussienne n°1 [180 – 250 °C].

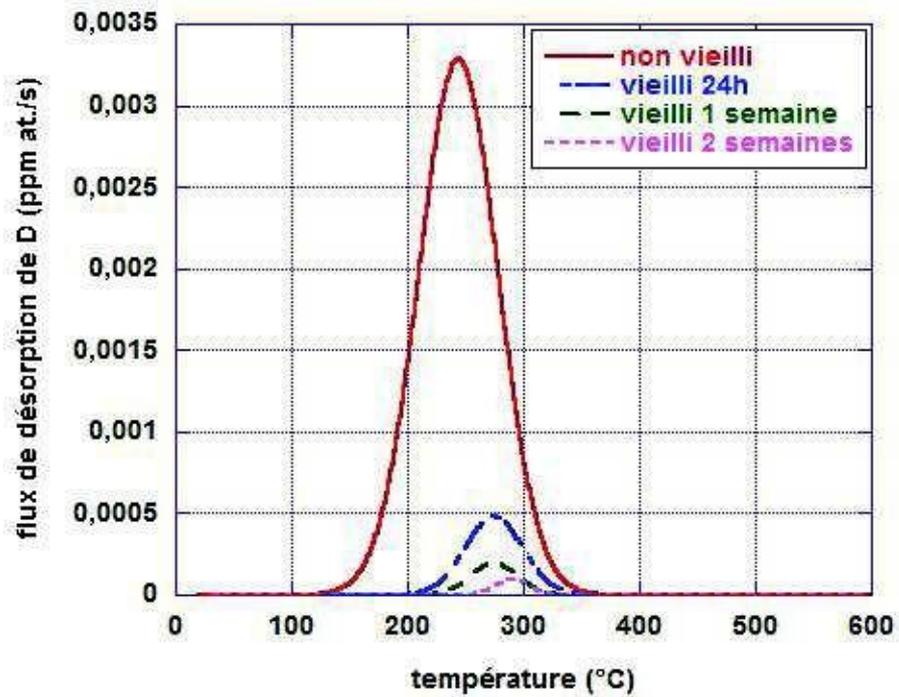


Figure 121 : Mn-Al D₂ : Evolution en fonction du temps de la Gaussienne n°2 [240 – 290 °C].

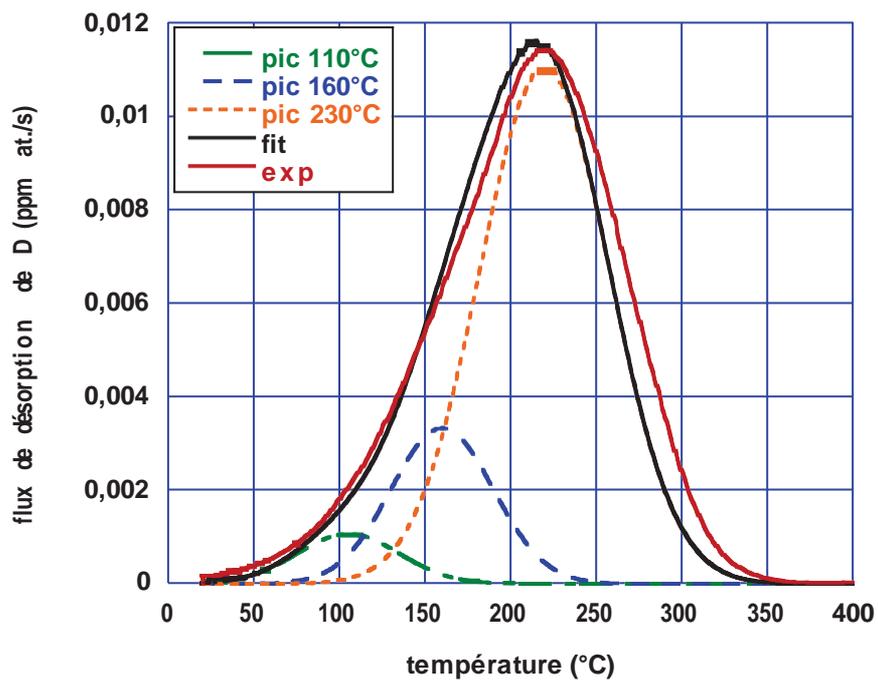


Figure 122 : Q&P D₂ : Déconvolution en trois Gaussiennes (~110 °C, ~160°C et ~230 °C) de la contribution spectrale de l'échantillon non vieilli.

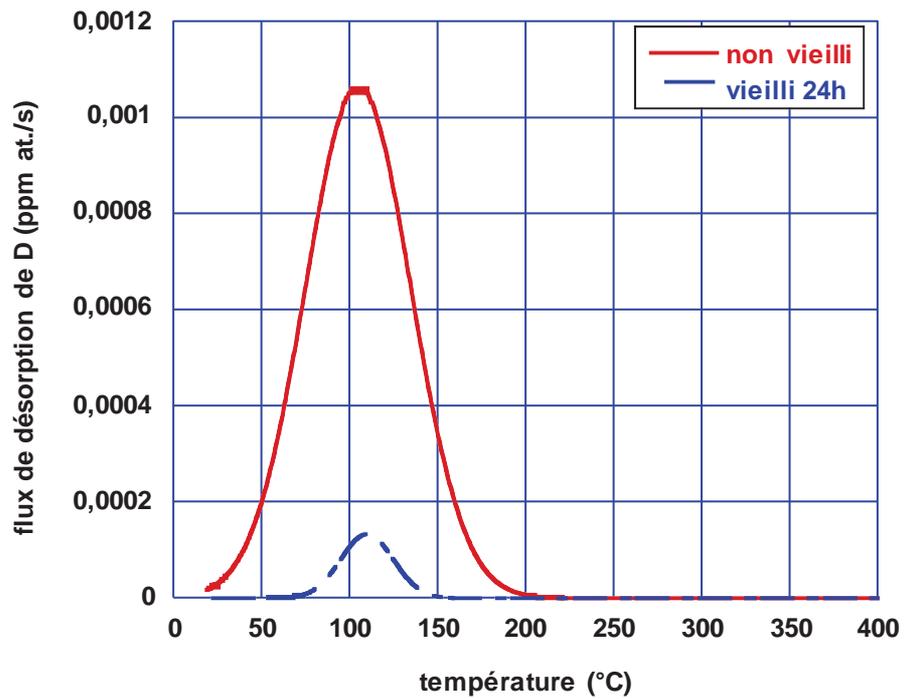


Figure 123 : Q&P D₂ : Evolution au cours du temps de la Gaussienne ~110 °C.

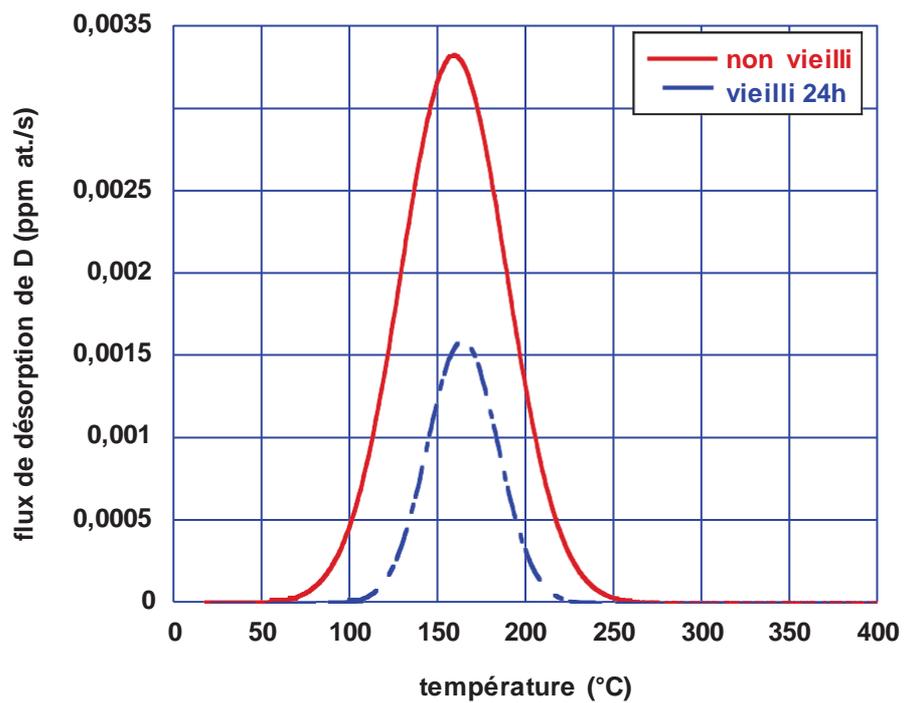


Figure 124 : Q&P D₂ : Evolution au cours du temps de la Gaussienne ~160 °C.

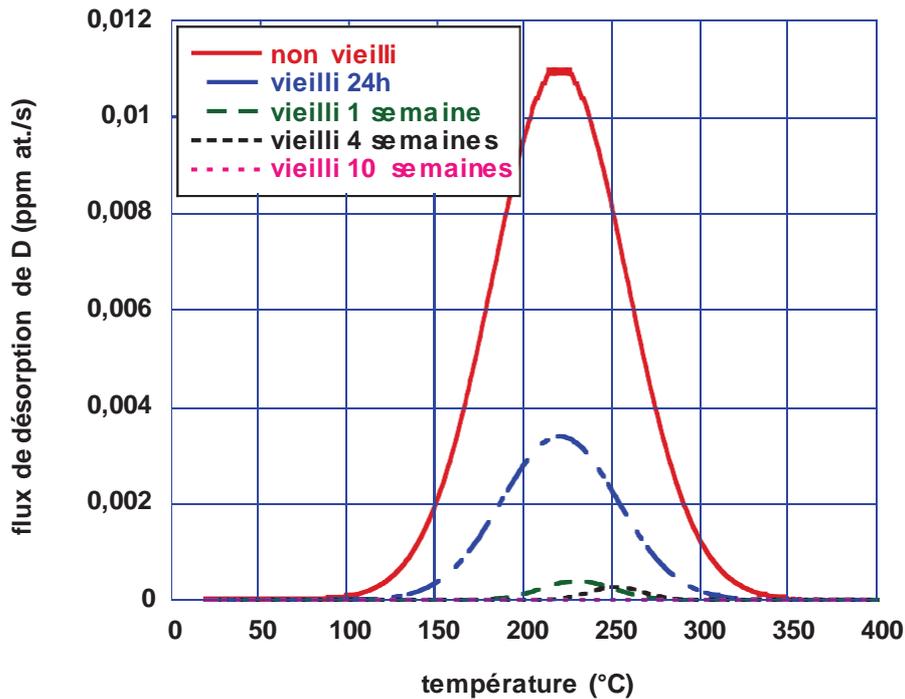


Figure 125 : Q&P D₂ : Evolution au cours du temps de la Gaussienne ~230 °C.

Pour conclure sur l'impact des conditions de chargement sur la distribution de l'hydrogène, le chargement BT permet de charger les pièges de faible énergie « faciles » à remplir. Le chargement HT permet (i) de mettre plus d'atomes d'hydrogène dans ces mêmes pièges « faciles » à remplir, ou alors (ii) de charger, en plus de ces pièges de faible énergie, des pièges plus profonds thermiquement activés, d'où un nombre de pics plus important. Compte tenu d'un grand nombre de défauts microstructuraux avec des énergies proches contenus dans les aciers à effet TRIP, comme les dislocations et les interfaces majoritairement, la deuxième hypothèse est favorisée.

La Figure 126 représente une schématisation des barrières énergétiques avec les énergies de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène incorporé à BT et à HT, inspirée des diagrammes de Pressouyre [113]. Dans ce diagramme, ΔH_m représente l'enthalpie de migration dans les sites interstitiels, E'_p et $E'_{dép}$ les énergies de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène incorporé à BT et E''_p et $E''_{dép}$ les énergies de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène incorporé à HT. Ce diagramme décrit un fort piégeage de l'hydrogène incorporé à HT au cours du traitement thermique comparé à celui incorporé à 80 °C par voie cathodique :

- le fort piégeage de l'hydrogène à HT par rapport à celui incorporé à BT est décrit ici par une énergie de piégeage E''_p supérieure à E'_p ;
- cependant, celui-ci désorbe tout de même à température ambiante. Cette observation est rendu possible si l'énergie de dépiégeage $E'_{dép}$ est inférieure à l'énergie de piégeage E''_p ;
- la cinétique de désorption de l'hydrogène incorporé à HT est plus lente que celle de l'hydrogène incorporé à BT, ce phénomène est décrit dans le diagramme par une énergie de dépiégeage $E''_{dép}$ supérieure à $E'_{dép}$.

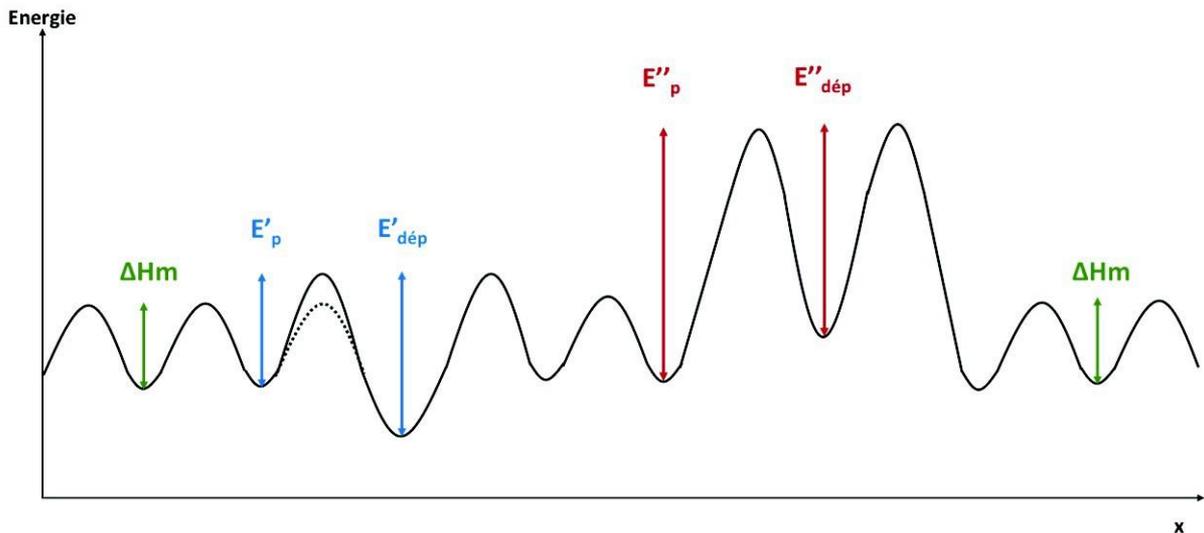


Figure 126 : Schématisation des énergies de piégeage et de dépiégeage – avec ΔH_m : l'enthalpie de migration dans les sites interstitiels, E'_p et $E'_{dép}$ les énergies de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène incorporé à BT et E''_p et $E''_{dép}$ les énergies de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène incorporé à HT.

Dans la littérature les pics à des températures inférieures à 400 °C sont souvent attribués à des pièges peu profonds tels que les dislocations [3], [6]. Ryu *et al.* [3], dont le travail a porté sur des aciers à effet TRIP proches des nôtres dans des conditions expérimentales quasi identiques, attribuent néanmoins le pic TDS ~ 110 °C qu'ils observent à la désorption depuis l'austénite. Les interprétations sont donc variées. L'étude de l'effet de la déformation sur la désorption de l'hydrogène pourrait alors nous aider à répondre à ces questions (section 5.3).

5.2.4. Désorption de l'hydrogène au-dessus de 400 °C

Escobar *et al.* [53] ont étudié l'incorporation de l'hydrogène au cours du procédé d'élaboration et ont observé des pics aux alentours de 500 °C. Ils associent ces pics à hautes températures à du piégeage de l'hydrogène dans l'austénite. Cependant, la présente étude remet en question cette théorie puisque l'acier Mn-Al, contenant 28 % massique d'austénite dans sa microstructure, ne présente pas de pic HT aussi bien pour les chargements HT que BT. Ceci nous laisse penser que l'hydrogène issu de l'austénite désorbe des aciers Mn-Al et Q&P dans la gamme de températures [150 – 300 °C].

Le pic ou le groupe de pics observé aux alentours de 500 °C pour l'acier Q&P chargé à HT n'est observé ni pour l'acier Q&P chargé à BT ni pour l'acier Mn-Al (HT et BT). Cette différence observée est alors certainement due au traitement thermique appliqué à l'acier Q&P et ce en présence de deutérium ou d'hydrogène. Deux hypothèses peuvent alors être envisagées :

- soit ce piège existe dans les matériaux traités sous atmosphère N_2 mais l'énergie de piégeage est trop élevée pour que l'hydrogène puisse y entrer à BT ;
- ou soit ce piège n'existe pas dans les matériaux traités sous atmosphère N_2 et se forme exclusivement à HT au cours de la trempe en présence d'hydrogène ou de deutérium.

Comme décrit dans le chapitre « Matériaux et méthodes », le traitement thermique appliqué à l'acier Q&P induit une austénitisation complète du matériau (avec une incorporation de deutérium ou d'hydrogène lorsque le matériau est exposé à une atmosphère deutérée ou hydrogénée), suivie d'une trempe partielle au cours de laquelle une partie de l'austénite se transforme en martensite. Au cours de la transformation de phase austénite-martensite, une partie du deutérium (de l'hydrogène) contenu dans la part d'austénite qui se transforme se retrouve dans la martensite et/ou se place au niveau des défauts créés, comme les dislocations ou les interfaces austénite- martensite. Il s'ensuit une étape de revenu au cours de laquelle il peut y avoir formation de précipités dans lesquels de l'hydrogène peut se piéger. Que ce soit la martensite, les défauts créés par la transformation de phase, ou encore les précipités (s'ils sont formés), ceux-ci existent également dans les tôles traitées sous atmosphère N₂, utilisées pour les chargements à BT. Ces pièges peuvent alors potentiellement être remplis lors des chargements à BT, à condition que l'énergie de piégeage ne soit pas trop élevée.

Concernant l'origine des pics à ~ 500 °C, l'hypothèse de la martensite fraîche est écartée, vue la très faible quantité formée au cours de la trempe finale (le revenu permet de stabiliser l'austénite et donc limiter la formation de martensite fraîche). Nous faisons l'hypothèse qu'il n'y pas de précipités dans ces aciers (non observé au MEB), mais cette hypothèse est à confirmer par des analyses plus poussées au microscope électronique à transmission (MET). La signature de la désorption depuis les dislocations apparaît généralement à BT. Il est alors peu probable que les pics ~ 500 °C observés pour l'acier Q&P D₂ soient associés à ces défauts. Dans le cas d'un traitement thermique sous atmosphère deutérée (ou hydrogénée), le deutérium (ou l'hydrogène) contenu dans l'austénite se retrouve en surconcentration aux interfaces austénite-martensite, pouvant alors induire des défauts dans la microstructure tels que des nano-cavités dans lesquels l'hydrogène peut être piégé. L'hypothèse la plus probable à l'issue de cette étude pouvant expliquer ces pics HT est alors ces défauts nouvellement créés par la transformation de phase austénite- martensite qui a lieu au cours de la trempe partielle en présence de deutérium (ou d'hydrogène). **La synergie entre la présence d'hydrogène et la formation de nano-cavités issues de la transformation de phase semble responsable de ces pics à ~ 500 °C.** La Figure 127 décrit ces phénomènes de piégeage avec une schématisation de l'évolution des microstructures au cours des traitements thermiques sous atmosphères N₂ et D₂ et de la localisation de l'hydrogène au cours des chargements à BT et à HT. Dans la mesure où ces défauts n'ont pas été mis en évidence dans le cadre de cette thèse, des analyses complémentaires sont nécessaires pour statuer sur la nature de ces pièges.

Afin de supporter cette hypothèse, une expérience a été réalisée : elle a consisté à charger cathodiquement (80 °C) en deutérium un échantillon pré-chargé en hydrogène à HT (Q&P H₂) puis à analyser cette échantillon en TDS (Figure 128). L'analyse TDS a révélé un pic de la masse 3 aux alentours de 500 °C, sans doute dû à un échange isotopique. Le défaut est donc accessible à BT. L'hypothèse selon laquelle certains pièges n'existent pas dans le matériau traité sous atmosphère N₂ et sont formés exclusivement au cours de la trempe en présence d'hydrogène ou de deutérium, devient alors la plus plausible. L'étude de l'effet de la déformation sur la désorption et la distribution de l'hydrogène nous permettra d'examiner cette hypothèse (section 5.3).



Figure 127 : Schématisation de l'évolution des microstructures au cours des traitements thermiques sous atmosphères N_2 et D_2 et de la localisation de l'hydrogène (étoiles vertes) au cours du chargement à HT.

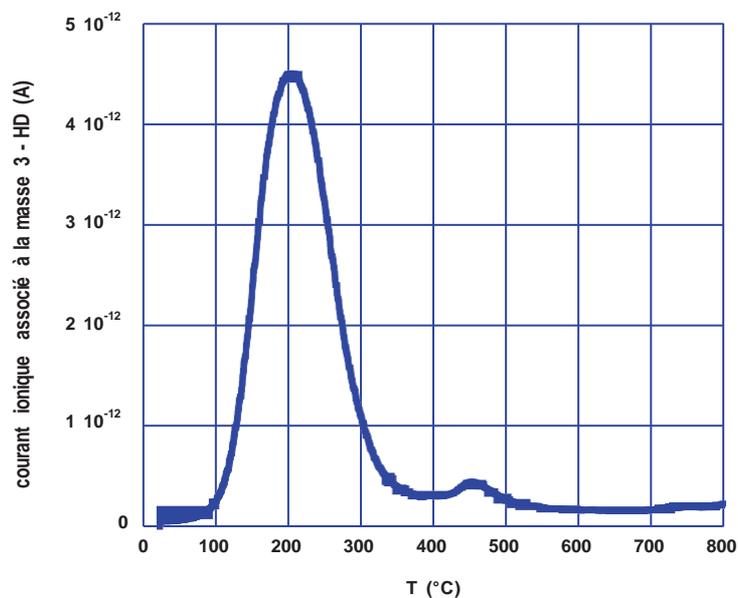


Figure 128 : courbe TDS ($m/z=3$) obtenue en chargeant cathodiquement en deutérium un échantillon d'acier Q&P H_2 (exposé H_2 pendant le traitement thermique final). Le pic à 450 °C visible ici est inexistant pour le matériau Q&P N_2 chargé cathodiquement (cf. Figure 105 du chapitre « Résultats »).

5.3.Effet de la déformation sur la désorption de l'hydrogène

5.3.1. Effets majoritaires

La déformation créée par laminage à froid d'une tôle exposée au deutérium lors de son traitement thermique final induit un affinement et un décalage vers les hautes températures du pic de désorption TDS (Figure 129). Cet affinement du pic n'est pas lié à la réduction d'épaisseur due au laminage ; en effet dans ce cas précis l'affinement du pic aurait été accompagné d'un décalage vers des températures plus basses, ce qui n'est clairement pas le cas ici. Le décalage de pic observé pourrait alors être lié au piégeage du deutérium, initialement contenu dans un type de piège ou en interstitiel dans l'austénite par exemple, dans un autre type de piège nouvellement créé par le laminage. Ce transfert d'un site à un autre après laminage, est confirmé par la quantification du deutérium dans ces matériaux (Tableau 39 et Tableau 40) qui présente des quantités quasi similaires avant et après laminage (état non vieilli), que ce soit pour les échantillons chargés en deutérium à haute ou basse température. Cette théorie de transfert d'hydrogène d'un piège à un autre contredit une hypothèse prépondérante de la littérature selon laquelle au cours de la transformation austénite- martensite, l'hydrogène initialement contenu dans l'austénite se retrouve dans la martensite et désorbe rapidement du matériau [70], [71], [76], [77].

Au cours du laminage, l'austénite se transforme en martensite. Après un laminage de 30 %, il reste dans les aciers Mn-Al et Q&P respectivement 3 % et 6 % d'austénite résiduelle. Le premier pic observé aux alentours de 180 °C pourrait alors être lié à du deutérium interstitiel dans l'austénite.

Au cours du laminage, des défauts microstructuraux supplémentaires sont formés, tels que des dislocations, des interfaces austénite- martensite ou encore de la martensite fraîche. Ces défauts constituent des pièges potentiels pour le deutérium (ou l'hydrogène). L'augmentation de l'intensité du flux du pic à 250 °C pourrait alors être associée à du deutérium provenant des dislocations et/ou des interfaces majoritairement créées lors du laminage. Ce pic à 250 °C apparaît également pour les matériaux non laminés, ce qui est cohérent avec le fait que les dislocations et certaines interfaces (joints de grains, interphases) existent également avant laminage (mais en plus faible quantité).

La Figure 130 représente les cinétiques de désorption (normalisées par rapport aux quantités initiales) du deutérium à température ambiante des aciers Mn-Al D₂ et Q&P D₂ (chargés en deutérium à HT) non laminés (contribution isolée à 250 °C) et laminés à froid 30 %. Une rétention du deutérium dans les matériaux laminés est observée pour les deux aciers étudiés. Le ralentissement de la cinétique de désorption du deutérium après laminage pourrait suggérer soit (i) la présence d'un autre type de piège dont le pic TDS sortirait dans la même gamme de températures (~ 250 °C), ou soit (ii) une augmentation de la densité de pièges déjà existants comme les dislocations et les interfaces plus nombreux dans les matériaux laminés.

Lorsque l'acier est laminé avant incorporation d'hydrogène – donc avec un chargement en hydrogène/deutérium par voie cathodique – (cf. Tableau 41), les quantités de deutérium introduites dans le matériau sont beaucoup plus élevées que pour les matériaux non laminés.

On compte ainsi jusqu'à 30 fois plus de deutérium dans l'acier Mn-Al laminé et 20 fois plus dans l'acier Q&P laminé que dans les matériaux bruts non déformés, respectivement.

La faible variation de la température des pics, la forte réduction de la vitesse de désorption du deutérium dans les matériaux laminés et la grande quantité de deutérium incorporée dans les matériaux pré-déformés sont cohérentes avec l'hypothèse d'un fort piégeage du deutérium par les dislocations et les interfaces nouvellement créées par la déformation.

Ces observations conduisent aux conclusions suivantes :

- i) le pic TDS à 180 °C observé avant laminage pourrait être associé à du deutérium provenant de l'austénite ;
- ii) le pic à 250 °C à du deutérium piégé au niveau des dislocations et/ou des interfaces.

Ces conclusions sont à confirmer à l'aide d'analyses complémentaires, comme le SIMS, le nano-SIMS ou encore la SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy) qui permettraient de localiser le deutérium aux niveaux des interfaces par exemple.

Tableau 39 : Acier Mn-Al : quantité de deutérium avant et après laminage des matériaux chargés à BT et à HT.

	Quantité de deutérium sans laminage (ppm mass.)	Quantité de deutérium après laminage (ppm mass.) Chargement Mn-Al
Chargement BT	0,22	0,28
Chargement HT	0,08	0,08

Tableau 40 : Acier Q&P : quantité de deutérium avant et après laminage des matériaux chargés à BT et à HT.

	Quantité de deutérium sans laminage (ppm mass.)	Quantité de deutérium après laminage (ppm mass.) Chargement Q&P
Chargement BT	0,05	0,09
Chargement HT	0,20	0,16

Tableau 41 : Quantités de deutérium incorporé à BT (80 °C) avant et après laminage des deux matériaux étudiés Mn-Al et Q&P.

	Quantité de deutérium sans laminage (ppm mass.)	Quantité de deutérium après laminage (ppm mass.) Matériau 30% chargement BT
Mn-Al	0,22	6,4 (x 30)
Q&P	0,05	1,13 (x 20)

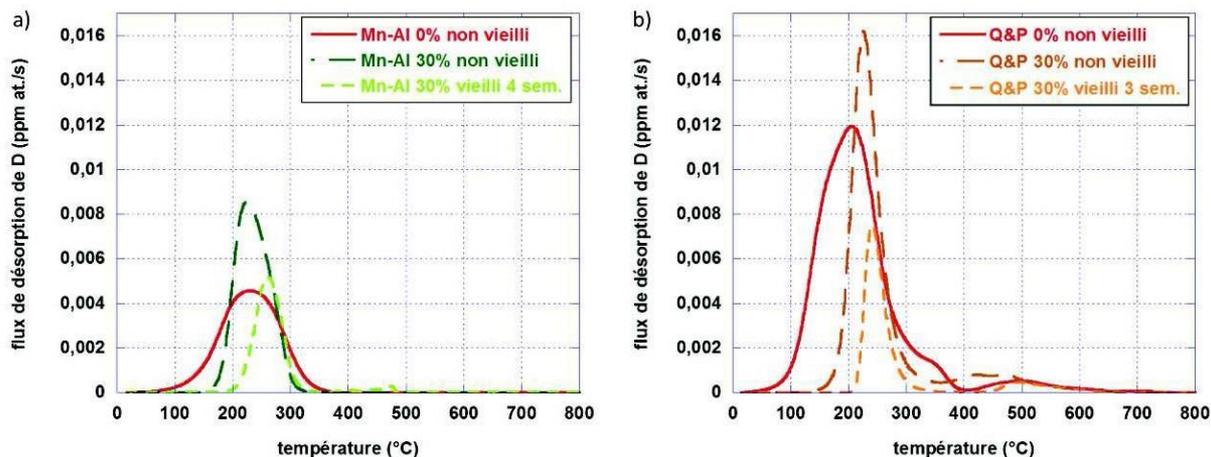


Figure 129 : Effet du laminage sur le flux de désorption du deutérium pour les deux aciers Mn-Al HT et Q&PHT.

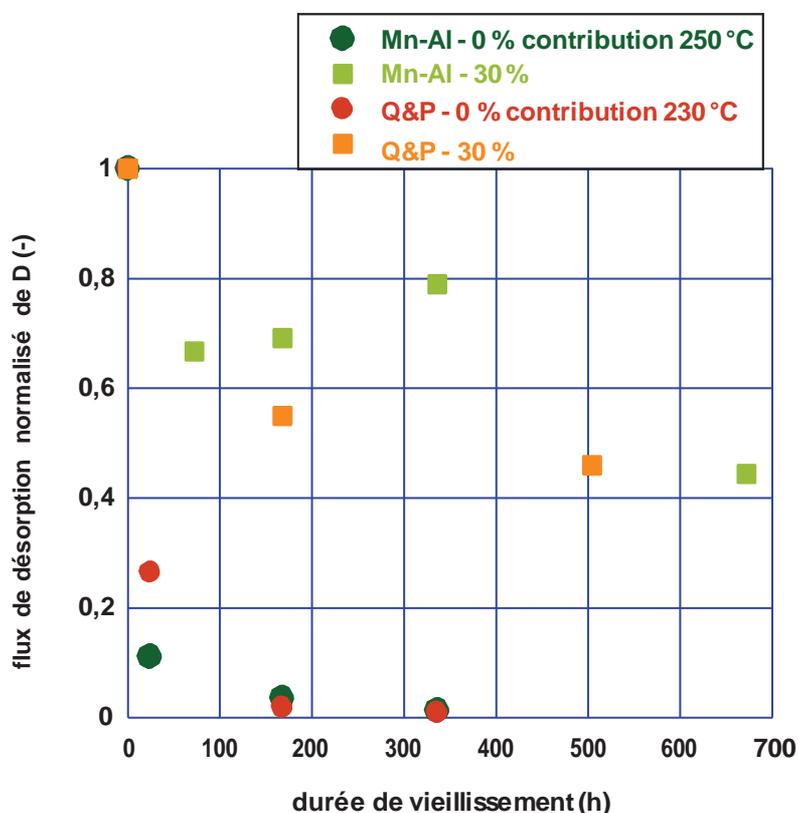


Figure 130 : Cinétiques de désorption de l'hydrogène à température ambiante des aciers Mn-Al et Q&P chargés en deutérium à haute température non déformés (0 %) (contribution isolée à 250 °C) et déformés (30 %).

5.3.2. Retour sur les pics de désorption haute température

Les pics de TDS à haute température ($T > 400$ °C) observés pour l'acier Q&P ne sont pas affectés par le laminage. Escobar *et al.* [53] observent, après déformation, une diminution de l'intensité du flux et un décalage du pic HT vers les basses températures. Ils associent ces observations à la déstabilisation de l'austénite. Or, ceci n'est pas observé dans notre cas (cf

Figure 131) : le pic (ou groupe de pics) observé dans la gamme 400 – 550 °C ne diminue pas (parfois augmente un peu) au cours du laminage, et la variation de leur intensité reste dans la gamme de dispersion des mesures. De plus, au cours du vieillissement à température ambiante (Figure 131), l'intensité de ce pic (ou groupe de pics) varie très peu, jusqu'à 3 semaines de vieillissement. Ces pics à haute température correspondraient alors à des pièges, dits « irréversibles » à température ambiante. Comme mentionné précédemment, ces pics peuvent être associés à du deutérium contenu dans les nano-cavités induites par la trempe partielle en présence de deutérium ou d'hydrogène, ou alors à du piégeage au niveau des précipités formés au cours de l'étape de revenu toujours en présence de deutérium ou d'hydrogène.

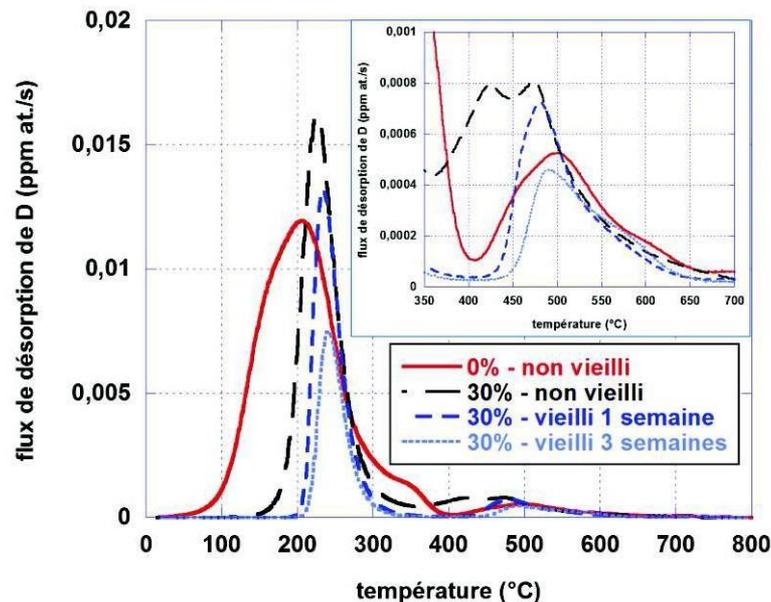


Figure 131 : Thermogrammes TDS de l'acier Q&P non laminé (0 %) et laminé (30 %) – non vieilli et vieilli 1 semaine et 3 semaines à température ambiante.

Pour les matériaux non déformés, des pics « hautes températures » (400 – 550 °C) étaient observés uniquement pour l'acier Q&P D₂, chargé en deutérium à HT. Ces pics n'apparaissent ni pour l'acier Q&P chargé à BT, ni pour l'acier Mn-Al chargé à HT et à BT. Dans la section précédente, les hypothèses faites laissent à penser que ces pics à haute température sont associés à du deutérium provenant de défauts microstructuraux induits par la transformation de phase au cours de la trempe partielle du matériau Q&P en présence de deutérium. Si cette hypothèse est valide, alors, au cours d'un laminage à froid d'un échantillon Q&P (ou Mn-Al d'ailleurs) chargé en hydrogène (quelle que soit son origine) on peut supposer que ces défauts induits par la synergie de la transformation martensitique et la présence localement d'espèce hydrogène seront formés. Or, l'absence de pic dans la gamme 400 – 600 °C pour le matériau Mn-Al laminé 30 % nous laisse perplexes (il est difficile de trancher pour le Q&P à cause de l'interférence due à la présence initiale de ce pic). Si on regarde de plus près les thermogrammes TDS de l'acier Mn-Al D₂ laminé 30 % puis vieilli à température ambiante, dans la gamme de températures [300 – 600 °C] (Figure 132), on constate qu'un pic de faible intensité apparaît après deux semaines de vieillissement à température ambiante, non observé pour le matériau non laminé (en rouge sur le thermogramme). Ce pic est accentué (et 'bruité') après 4 semaines de vieillissement.

Par ailleurs, des observations similaires sont faites pour les échantillons (Mn-Al et Q&P) chargés cathodiquement à 80 °C puis laminés à froid à 30 % : la Figure 133 représente les thermogrammes TDS (dans la gamme de températures [300 – 600 °C]) ainsi obtenus sur les aciers Mn-Al et Q&P. Des pics apparaissent après un certain temps de vieillissement à l'ambiante, pour les deux aciers (marqués par des flèches noires), non observés pour les matériaux non déformés (0 % - en rouge sur les thermogrammes), ou de plus faible intensité (pour Q&P).

Ces observations nous confortent dans notre idée que ces pics de TDS sortant entre 400 et 550 °C sont associés au piégeage du deutérium dans des défauts induits par la transformation de phase au cours du laminage. Cependant comme ce piégeage n'est pas visible par TDS juste après laminage mais après vieillissement, et que les pics sortent à des températures similaires à ceux observés uniquement sur les Q&P D₂, l'hypothèse suivante est avancée : l'espèce hydrogène n'est pas directement piégée au moment du laminage par ces nouveaux pièges dont la signature sort à 450 °C ; les pièges (par exemple des lacunes) 'mûrissent' à température ambiante – ce « mûrissement » est accéléré/favorisé à 400 °C lors de l'étape de partitioning. On pense à la coalescence de lacunes, dont la mobilité est activée par la présence d'hydrogène, pour former des nano-cavités. Le piégeage par les lacunes ne serait pas observable en TDS car 'noyé' dans le pic principal sortant à 250 °C. En revanche, une fois dans les nano-cavités, l'hydrogène se recombine en molécules, qu'il faudra, via un apport d'énergie conséquent, redissocier au cours de la TDS. D'où une désorption à plus haute température.

La Figure 134 permet une visualisation hypothétique de la localisation de l'hydrogène dans une microstructure non laminée et dans une microstructure laminée en présence d'hydrogène (HT ou BT) ; un piégeage fort de l'hydrogène au niveau des défauts induits par la transformation de phase (cavités après mûrissement ou interfaces austénite-martensite) y est représenté.

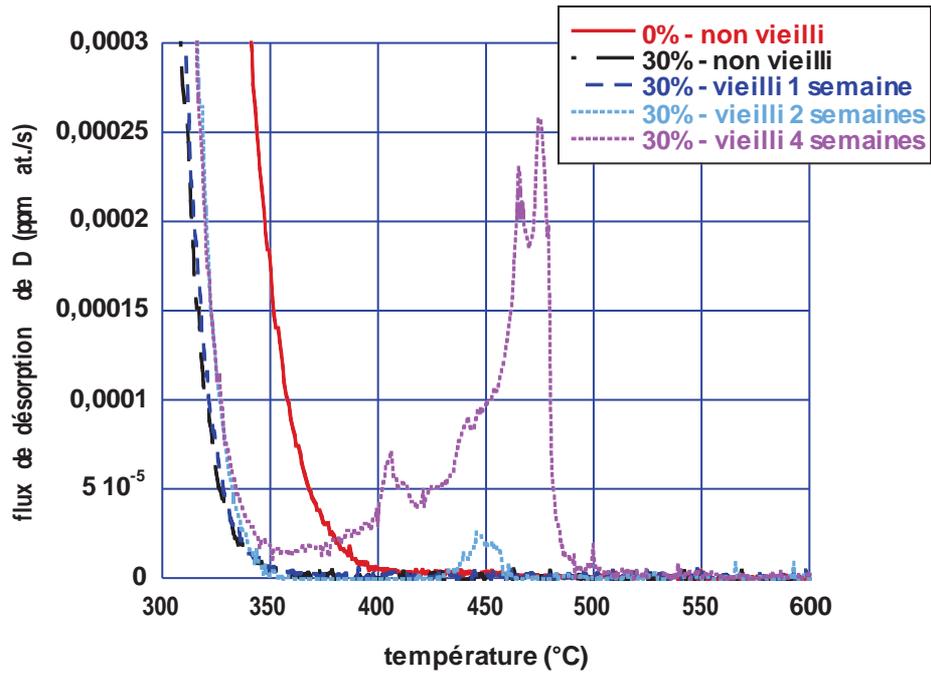


Figure 132 : Zoom sur la gamme de température [300 – 600 °C] des thermogrammes TDS obtenus sur l'acier Mn-Al D₂ déformé 30 % puis vieilli à température ambiante.

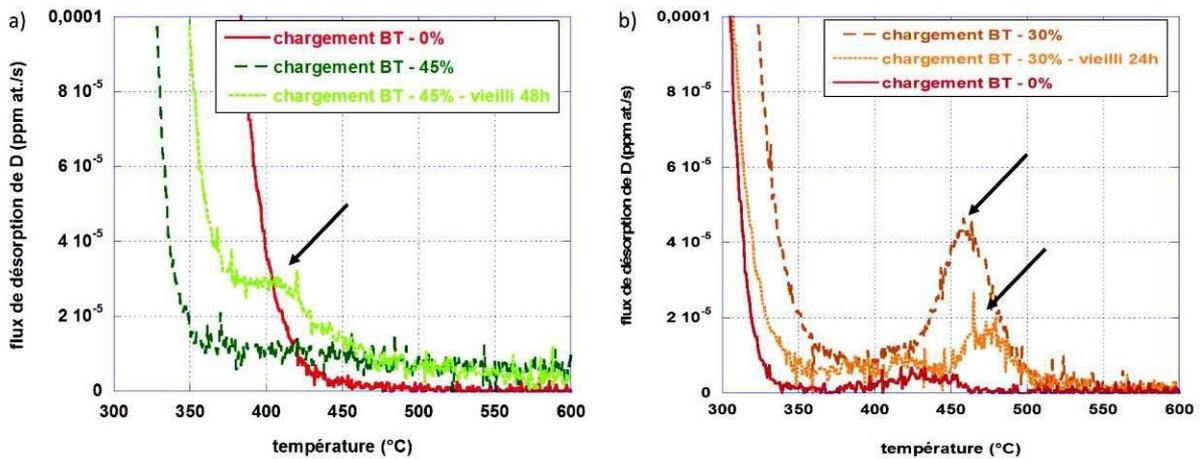


Figure 133 : Zoom sur la gamme de température [300 – 600 °C] des thermogrammes TDS obtenus sur les aciers a) Mn-Al chargé à 80 °C puis déformé à 45 % puis vieilli à température ambiante et b) Q&P chargé à 80 °C puis déformé à 30 % puis vieilli à température ambiante.



Figure 134 : Schématisation de la localisation de l'hydrogène dans une microstructure avec hydrogène (HT ou BT) – non laminé et une microstructure laminée en présence de d'hydrogène (HT ou BT).

Ces observations nous ont permis d'émettre des hypothèses quant aux sites de piégeage aux différents pics TDS observés :

- le pic TDS à ~ 180 °C semble être associé à la désorption depuis l'austénite ;
- le pic à ~ 250 °C aux dislocations et/ou interfaces ;
- et le pic à ~ 500 °C aux défauts créés par la synergie entre la présence d'hydrogène et la transformation de phase, comme les nano-cavités.

Des analyses complémentaires sont nécessaires afin de confirmer ces hypothèses. Il serait intéressant de pouvoir localiser l'hydrogène, aux niveaux des interfaces par exemple, par des techniques de caractérisation telles que le SIMS, le nano-SIMS ou encore la SKPFM.

5.4.Ouverture sur la simulation numérique

Dans la section précédente, de nombreuses hypothèses ont été émises concernant la nature des pièges depuis lesquels l'hydrogène désorbe. Certaines techniques expérimentales ont permis de localiser l'hydrogène dans la microstructure [81], [114], [115]. Des tentatives de localisation par des techniques telles que le SIMS et le nanoSIMS ont été entreprises au cours de cette thèse, mais n'ont pas été concluantes compte tenu de la finesse des microstructures étudiées (austénite sous forme lamellaire) et de la forte désorption de l'hydrogène à température ambiante. Dans ce cas, la simulation numérique peut s'avérer être un outil puissant qui

permettrait d'appuyer nos hypothèses. C'est dans cette optique- là qu'ont été entreprises des tentatives de simulation de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans l'acier Mn-Al étudié.

Dans un premier temps, le code de résolution numérique de systèmes d'équations différentielles fortement couplées, basées sur les équation de McNabb et Foster [60], développé par Hurley *et al.* [67] a été modifié dans le but de simuler les courbes de perméation expérimentales. Dans les sections précédentes, nous avons identifié deux pièges dans l'acier Mn-Al. Dans les simulations, on considère alors une diffusion interstitielle de l'hydrogène et un piégeage de celui-ci sur deux types de pièges.

On se place, pour la résolution numérique, dans un milieu homogénéisé car c'est le seul moyen de prendre en compte le système biphasé ferrite – austénite. Le coefficient de diffusion utilisé est celui du mélange $D_{mél}$ et les énergies de piégeage et de dépiégeage seront définies à partir de l'enthalpie de migration en interstitiel dans le mélange $\Delta H_{mél}$. La diffusion de l'hydrogène a été caractérisée par une constante pré-exponentielle et une énergie de migration en interstitiel, déterminées par la loi des mélanges mentionnée dans la section 5.1.1. Chaque type de piège est caractérisé par un ensemble de données composé des constantes pré-exponentielles et des énergies de piégeage et de dépiégeage, ainsi qu'une densité de pièges. Ces données ont été ajustées de sorte à avoir la meilleure des corrélations entre simulation et expérience. Les valeurs liées à la diffusion pure de l'hydrogène et celles liées au piégeage de celui-ci sont regroupées respectivement dans les Tableau 42 et Tableau 43. Pour les simulations, la concentration en hydrogène interstitiel du mélange homogène en surface est déterminée par ajustement de l'intégrale de la courbe de TDS simulée ou du flux stationnaire en perméation simulée par rapport aux données expérimentales. Elle n'est pas détaillée ici.

Tableau 42 : Constante pré-exponentielle et énergie de migration de l'hydrogène dans les sites interstitiels.

D_0 (cm ² .s ⁻¹)	ΔH_m (J.mol ⁻¹)
$1,75.10^{-3}$	23080

Tableau 43 : Constantes pré-exponentielles et énergies de piégeage et de dépiégeage, et densité de pièges pour deux types de pièges.

	k_0 (s ⁻¹ .mol ⁻¹ .cm ³)	E_p (J.mol ⁻¹)	p_0 (s ⁻¹ .mol ⁻¹ .cm ³)	$E_{dép}$ (J.mol ⁻¹)	N (mol pièges.cm ⁻³)
Piège n°1	$1,5.10^6$	23080	$1,5.10^6$	42000	4.10^{-4}
Piège n°2	$1,5.10^6$	40000	$1,5.10^6$	60000	4.10^{-4}

Les courbes simulées avec ces lots de données sont comparées aux courbes expérimentales en absorption et en désorption sur la Figure 135. On observe une bonne corrélation entre les courbes expérimentale et simulée sur le début et la fin de l'absorption (Figure 135-a). L'épaule dans la partie du milieu reste difficile à simuler. Ces lots de données permettent tout de même une bonne reproduction de la courbe expérimentale en désorption (Figure 135-

b). Ces données ont été traduites en termes de diagramme énergétique en Figure 136. Le premier piège apparaît comme étant assez facile à pénétrer, avec une énergie de piégeage égale à l'enthalpie de migration en interstitiel dans le mélange (23 kJ.mol^{-1}) et une énergie de dépiégeage de 42 kJ.mol^{-1} , pouvant être attribuée à de l'hydrogène désorbant depuis les dislocations [3], [6], ou encore de l'austénite [3], [80]. Concernant le deuxième piège, l'hydrogène a besoin d'une énergie supplémentaire pour y être piégé, et une énergie de dépiégeage de 60 kJ.mol^{-1} , pouvant être attribuée à de l'hydrogène désorbant depuis les interfaces [51] ou encore le cœur des dislocations [43], [48]. Ces pièges sont considérés à l'intérieur d'une matrice austénite-ferritique (car on a considéré une diffusion dans un mélange austénite – ferrite). Ces premières simulations permettent alors d'appuyer les hypothèses faites dans les sections précédentes quant à la nature des pièges présents dans ces aciers. On peut noter une certaine cohérence entre la valeur utilisée ici pour la densité de pièges et la valeur déterminée plus haut dans la section 5.1.3.2, signature d'un début de cohérence entre le travail expérimental et la simulation.

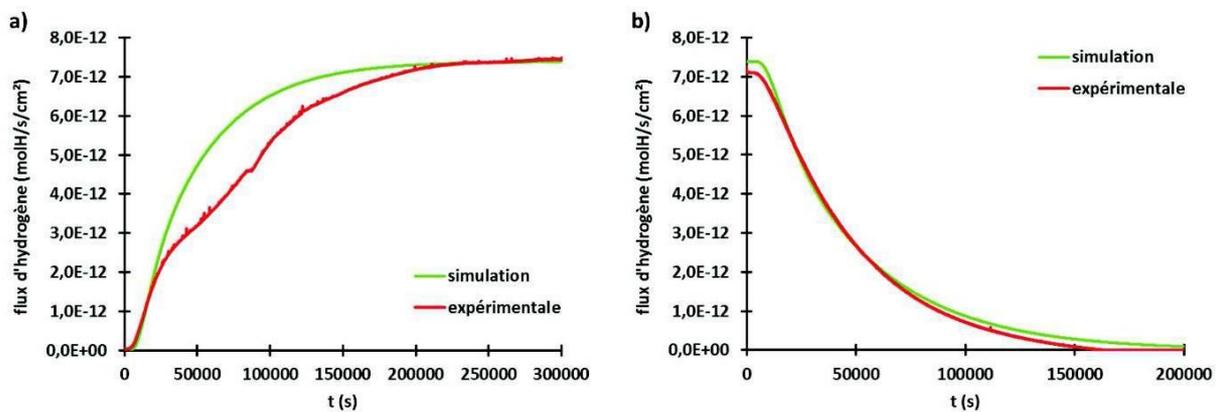


Figure 135 : Mn-Al (1,24 mm – 25 °C) - Courbes de perméation expérimentale (en rouge) et simulée (en bleu) a) en absorption et b) en désorption.

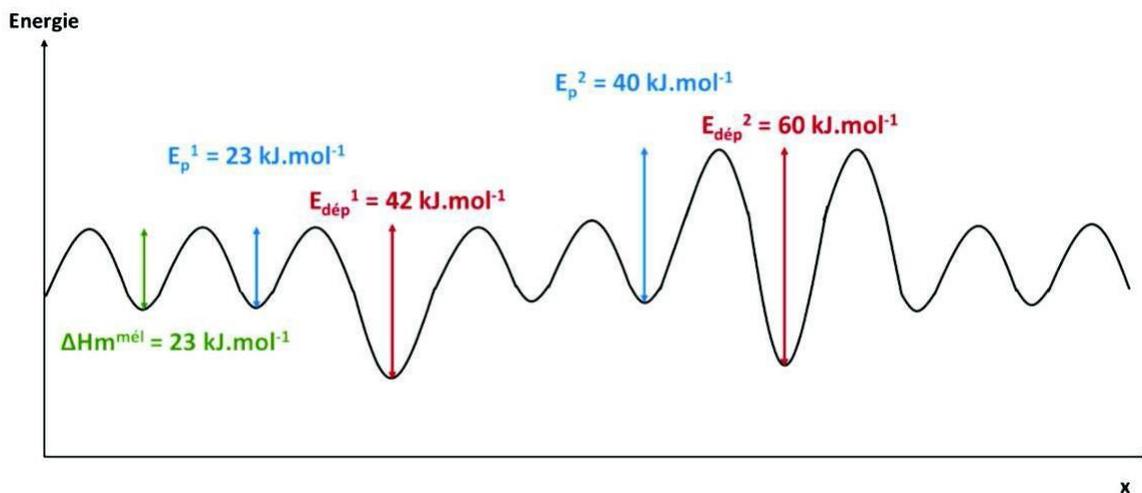


Figure 136 : Schématisation des différents niveaux d'énergie, avec $\Delta H_m^{mél}$ l'enthalpie de migration en interstitiel, et E_p et $E_{dép}$ les énergies de piégeage et de dépiégeage.

Dans un deuxième temps, l'objectif est de vérifier que ces mêmes lots de données permettent également de simuler les thermogrammes TDS. La comparaison des courbes expérimentales et simulées est présentée sur la Figure 137. Le spectre TDS simulé corrèle plus ou moins au thermogramme expérimental : le spectre simulé présente un flux de désorption d'hydrogène non négligeable à température ambiante, qui n'apparaît pas sur le thermogramme expérimental. Les spectres TDS après 24 heures de vieillissement ont également été simulés afin de voir si la désorption de l'hydrogène à température ambiante « simulée » corrèle à la désorption expérimentale : la désorption de l'hydrogène à température ambiante « simulée » est légèrement plus faible que la désorption réelle (expérimentale). Il existe tout de même une bonne corrélation entre les thermogrammes simulés et expérimentaux en termes d'intensités, de largeurs à mi-hauteur et de températures maximales des pics.

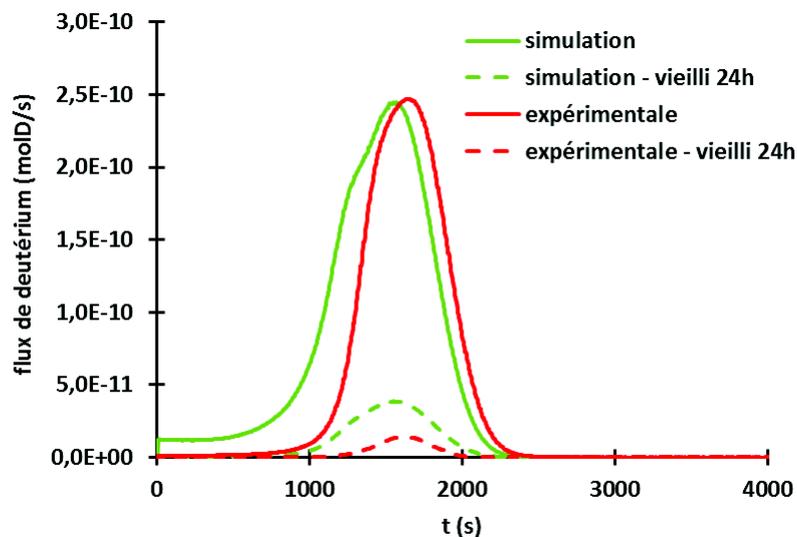


Figure 137 : Flux de désorption du deutérium simulés et expérimentaux des échantillons sans vieillissement et après vieillissement de 24 heures à température ambiante.

Ces premières tentatives de simulation sont prometteuses, bien qu'il reste un important travail d'ajustement des paramètres de diffusion et de piégeage à réaliser, afin d'obtenir de meilleures simulations de la perméation et de la TDS avec un même lot de données. Pour le moment, ce modèle est défini en une dimension (1D). Le passage à un modèle en 2D est alors nécessaire pour prendre en compte les différentes phases présentes, plutôt que de travailler en milieu homogénéisé. Ce modèle est en cours de développement au laboratoire.

5.5. Conclusions

La perméation électrochimique a permis de mettre en évidence le phénomène de piégeage de l'hydrogène dans la microstructure de ces aciers. Les coefficients de diffusion calculés à partir du time-to-breakthrough et du début de la désorption (ajusté) semblent les moins affectés par le phénomène de piégeage, et par conséquent ils peuvent être assimilés à un coefficient de diffusion de l'hydrogène en interstitiel dans une microstructure biphasée (flocs d'austénite dans une matrice ferritique). L'estimation des quantités d'hydrogène interstitiel et piégé a permis de remonter à une densité de pièges de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{\text{pièges}} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Les essais de thermodésorption (TDS) sur les matériaux chargés à BT et à HT ont permis de conclure sur un piégeage plus profond de l'hydrogène incorporé à HT. L'étude de la déformation sur la désorption de l'hydrogène a permis d'émettre certaines hypothèses quant à l'attribution des pics TDS :

- Le pic TDS isolé à 180 °C semble être lié à la désorption de l'hydrogène interstitiel dans l'austénite ;
- Le pic TDS isolé à 230 – 250 °C semble être associé à de l'hydrogène désorbant depuis les dislocations (et potentiellement les interfaces) ;
- Le pic TDS aux alentours de 500 °C (pour l'acier Q&P) semble être associé aux défauts créés par la synergie entre la présence d'hydrogène et la formation de nano-cavités issues de la transformation de phase : l'hydrogène n'est pas directement piégé par ces pièges nouvellement créés (à température ambiante du moins) ; une phase de mûrissement semble nécessaire pour piéger fortement l'hydrogène (coalescence de lacunes par exemple pour former des nano-cavités dans lesquels l'hydrogène est piégé sous forme moléculaire). Cette phase de mûrissement, lente à température ambiante (plusieurs semaines avant de détecter le pic de TDS associé à ce piégeage), pourrait avoir lieu de façon accélérée, par exemple pendant la phase de partitionning, lors du traitement thermique.

Des analyses supplémentaires sont nécessaires afin de valider ces hypothèses, notamment la caractérisation des interfaces, nombreuses dans les aciers à effet TRIP. Le piégeage de l'hydrogène aux niveaux de ces interfaces peut être démontrée par des techniques telles que le nano-SIMS ou encore la SKPFM. La caractérisation des nano-cavités par microscope électronique à transmission (MET), par exemple, est également indispensable.

Une ouverture vers la simulation numérique, utilisant des données en cohérence avec les données de la perméation électrochimique expérimentale, a permis d'apporter des arguments en faveur des hypothèses émises concernant l'attribution des pics TDS. Un même lot de données a permis de simuler – de manière approximative – les courbes de perméation et les thermogrammes TDS. Les énergies de dépiégeage trouvées (42 et 60 kJ.mol⁻¹) sont cohérentes avec les pièges mentionnés après analyses TDS. Bien que les courbes ne soient pas parfaitement superposables, ce début de travail de simulation est prometteur. Un code en 2D est actuellement en cours de développement au laboratoire et devrait permettre une simulation plus précise des courbes expérimentales.

6. Conclusions et perspectives

6.1. Rappel du contexte et de la démarche suivie

Cette étude s'inscrit dans un projet industriel qui vise à étudier les interactions hydrogène – matériaux dans deux aciers de 3^{ème} génération à effet TRIP : un acier austénito-ferritique riche en manganèse et en aluminium (Mn-Al) et un acier austénito-martensitique riche en silicium et en manganèse, trempé et revenu (« Quenched and Partitioned » - Q&P).

Afin de répondre aux mieux à cette problématique, les deux étapes industrielles d'élaboration au cours desquelles l'insertion d'hydrogène dans les aciers est possible, à savoir le traitement thermique final et l'électro-zingage, ont été simulées à l'échelle du laboratoire :

- l'absorption de l'hydrogène au cours du traitement thermique sous atmosphère réductrice a été simulée par des traitements thermiques en atmosphère hydrogénée réalisés à hautes températures (>740 °C) dans un four dédié ;
- et l'absorption de l'hydrogène durant l'étape d'électro-zingage a été simulée par des chargements à 80 °C par voie cathodique.

Des essais de thermodésorption (TDS) combinés à des essais de perméation électrochimique ont été entrepris afin d'étudier la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans ces aciers multiphasés ; des essais de traction uniaxiale ont été réalisés afin d'étudier l'impact de l'hydrogène sur le comportement mécanique de ces aciers.

6.2. Conclusions

Sur le plan technique tout d'abord, on peut dire que l'utilisation du deutérium dans toutes les analyses TDS a bien permis de s'affranchir de la pollution extérieure habituellement présente avec l'utilisation de l'hydrogène (bruit de fond élevé et signal fort à HT). De plus, l'utilisation de fuites calibrées de deutérium incorporées à la TDS a permis une quantification de celui-ci, ce qui a ensuite permis d'accéder à la cinétique de désorption du deutérium à température ambiante.

Sur le plan scientifique, les analyses TDS réalisées ont mené aux conclusions qui suivent :

- la diffusion et la désorption de l'hydrogène dépend du mode de chargement de celui-ci, justifié par une cinétique de désorption de l'hydrogène à température ambiante 14 fois plus rapide dans le cas du chargement cathodique (80 °C) ;
- le piégeage de l'hydrogène dépend lui aussi des conditions de chargement en hydrogène : un piégeage plus profond a été identifié dans le cas du chargement gazeux à HT (Figure 138). Une seule contribution TDS (~ 230 °C) a été identifiée dans le cas du chargement cathodique, contre 2 pour le Mn-Al (~ 180 et 230 °C) et 4 pour le Q&P (~ 110, 160, 230 et 500 °C) dans le cas du chargement gazeux à HT ;
- la désorption de l'hydrogène depuis les sites interstitiels de la ferrite et de la martensite n'apparaissent pas sur les thermogrammes TDS ;
- la contribution à ~ 180 °C disparaît des thermogrammes des matériaux chargés puis laminés à froid, au profit de l'augmentation de l'intensité du flux de la contribution à ~ 230 °C. Compte tenu de la diminution de la fraction d'austénite et de l'augmentation de défauts tels que les dislocations et les interfaces au cours de la déformation, les

contributions TDS isolées à ~ 180 et ~ 230 °C peuvent respectivement être associées à la désorption de l'hydrogène depuis l'austénite et les dislocations/interfaces. Cette augmentation du nombre de pièges avec la déformation (dislocations notamment) a été confirmée par une incorporation d'hydrogène (par voie cathodique) 20 à 30 fois plus élevée dans les matériaux pré-laminés à froid ;

- le pic à ~ 500 °C qui apparaît sur les thermogrammes de l'acier Q&P HT et, dans certains cas, sur ceux des matériaux Mn-Al et Q&P chargés, laminés (ou laminés puis chargés) puis vieillis, semble être associé aux défauts/pièges qui se forment en présence d'hydrogène lors de la transformation de phase martensitique induite par la déformation (nano-cavités, par exemple). La faible évolution de ce pic au cours du vieillissement semble indiquer la nature « irréversible » à température ambiante de ce piège.

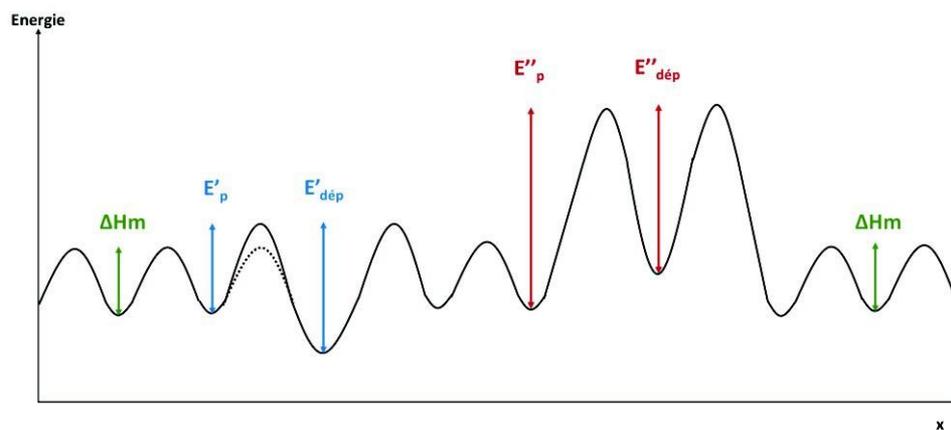


Figure 138 : Schématisation des énergies de piégeage et de dépiégeage – avec ΔH_m : l'enthalpie de migration dans les sites interstitiels, E'_p et $E'_dép$ les énergies de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène incorporé à BT et E''_p et $E''_dép$ les énergies de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène incorporé à HT.

L'analyse des données issues des essais de perméation électrochimique a permis, par comparaison des courbes expérimentales et théoriques, de remonter aux caractéristiques de la diffusion et du piégeage dans ces aciers complexes, multiphasés. Les conclusions ainsi obtenues sont mentionnées ci-dessous :

- les coefficients de diffusion estimés à partir du time-to-breakthrough et du début de la désorption semblent les moins affectés par le phénomène de piégeage et se rapprochent d'une diffusion interstitielle dans une microstructure biphasée. Les constantes de ce coefficient de diffusion apparent ont été déterminées et présentées dans le Tableau 42 ;
- les quantités d'hydrogène interstitiel et piégé déterminées à partir de l'intégration des courbes en désorption ont permis l'estimation de la densité de pièges, qui s'avère être de l'ordre de 4.10^{-4} mol pièges.cm³.

Une ouverture vers la simulation numérique a été présentée en fin de discussion, utilisant des données (coefficient de diffusion, constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage, densités de pièges) en cohérence avec les données de la perméation électrochimique expérimentale. Un même lot de données, a permis de simuler – de manière approximative – les courbes de perméation et les thermogrammes TDS. Le système biphasé a été simulé par un

système homogénéisé, avec un coefficient de diffusion apparent ‘moyen’ donné (Tableau 44), dans lequel deux types de pièges ont été définis (inspiré des contributions TDS). Les énergies de piégeage et de dépiégeage estimées (Tableau 45) sont donc relatives à ce niveau moyen diffusif. Ces énergies de dépiégeage (42 et 60 kJ.mol⁻¹) sont cohérentes avec une désorption depuis l’austénite, les dislocations ou encore les interfaces, et appuient les arguments en faveur des hypothèses émises précédemment concernant l’attribution des pics TDS.

Tableau 44 : Constante pré-exponentielle et énergie de migration de l’hydrogène dans les sites interstitiels.

D_0 (cm ² .s ⁻¹)	ΔH_m (J.mol ⁻¹)
$1,75.10^{-3}$	23080

Tableau 45 : Constantes pré-exponentielles et énergies de piégeage et de dépiégeage, et densité de pièges pour deux types de pièges.

	k_0 (s ⁻¹ .mol ⁻¹ .cm ³)	E_p (J.mol ⁻¹)	p_0 (s ⁻¹ .mol ⁻¹ .cm ³)	$E_{dép}$ (J.mol ⁻¹)	N (mol pièges.cm ⁻³)
Piège n°1	$1,5.10^6$	23080	$1,5.10^6$	42000	4.10^{-4}
Piège n°2	$1,5.10^6$	40000	$1,5.10^6$	60000	4.10^{-4}

Les simulations ne sont pas parfaitement superposables aux données expérimentales, mais ce travail de modélisation, en cours de développement, semble bien prometteur.

Les essais de traction entrepris au cours de cette thèse ont également mis en évidence un fort effet de la température de chargement. En effet, aucune fragilité n’a été observée vis-à-vis de l’hydrogène incorporé à hautes températures, tandis qu’il a été montré que l’hydrogène incorporé à basse température par voie cathodique peut être fragilisant. Ce n’est donc pas l’hydrogène fortement piégé qui est responsable de cette fragilisation. Par ailleurs, dans les conditions d’essai mécanique choisies ici (essai de traction à 10⁻⁴ s⁻¹ sur éprouvettes non entaillées), seules deux éprouvettes chargées en hydrogène ont présenté une baisse significative de la ductilité par rapport à l’état de référence. D’autres conditions, plus sévères, pourraient donc être envisagées.

6.3.Perspectives

L’interprétation des résultats expérimentaux présentée ci-dessus comporte un certain nombre d’hypothèses. Un travail supplémentaire, basé essentiellement sur des caractérisations microstructurales, est nécessaire afin de compléter nos connaissances sur la diffusion et le piégeage de l’hydrogène dans les aciers de 3^{ème} génération à effet TRIP :

- bien que les hypothèses émises évoquent un piégeage plausible au niveau des interfaces, cette hypothèse est à confirmer à l’aide d’analyses complémentaires, comme le nano-

SIMS, la SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy), la sonde atomique (SAT), ou encore le microprint, qui permettraient de localiser/visualiser le deutérium (ou l'hydrogène) au niveau de ces défauts ;

- une analyse complémentaire en microscopie électronique à transmission (MET) sur échantillons chargés HT en hydrogène est nécessaire afin de vérifier (ou pas) la présence de nano-cavités, non observables au MEB à cause de leur petite taille, dans les échantillons Q&P dont le traitement thermique final a été réalisé en atmosphère hydrogénée.

Des études sur des matériaux modèles pourraient s'avérer pertinentes pour affirmer ou réfuter des hypothèses émises au cours de cette étude quant à l'attribution des pics TDS :

- des matériaux 100 % austénitique et 100 % ferritique pourraient nous aider à trancher sur la contribution TDS liée à la présence d'austénite et de ferrite, respectivement, dans la microstructure ;
- un matériau 100 % martensitique pourrait nous aider à conclure sur les potentiels sites de piégeage que sont les interfaces.

Dans la même optique, il est également possible d'étudier le matériau à différents stades du traitement thermique, en élaborant une série d'aciers modèles. Si on considère le traitement thermique de l'acier Q&P, il est possible de « figer » la microstructure, par trempe rapide, dans un état (i) 100 % austénitique, (ii) à la trempe partielle, (iii) au début du revenu, (iv) à la fin du revenu, et enfin (v) à la fin de la trempe finale. Un bilan sur la présence plausible des défauts à chaque stade peut être fait et cela pourrait nous permettre d'affirmer ou de réfuter certaines hypothèses émises.

Un code numérique en 2D est actuellement en cours de développement au laboratoire et devrait permettre une simulation plus précise des courbes expérimentales de perméation et de TDS. En effet, le passage en 2D permettrait de prendre en considération les différentes phases en présence dans la microstructure, au lieu de travailler avec un « mélange homogène » virtuel comme cela a été fait dans cette thèse. Ainsi, on aurait accès à des valeurs plus précises des constantes de diffusion (D_0 et ΔH_m) et de piégeage (k_0 , p_0 , E_p , $E_{\text{é}p}$, N), qui nous permettraient d'identifier clairement les pièges.

Concernant les essais mécaniques, d'autres types d'essais réalisés chez ArcebrMittal (éprouvettes avec entailles sollicitées à force constante ou essais « Toyota » réalisés sur éprouvettes perforées par emboutissage) mettent également en évidence une sensibilité à la FPH de ces aciers. Ces essais plus complexes apparaissent aussi plus sévères que ceux réalisés au cours de la thèse. Une étude des conditions industrielles d'utilisation de ces aciers semble donc à effectuer afin d'établir précisément les conditions de caractérisation de la sensibilité à la FPH les plus adaptées (traction ou flexion avec chargement en hydrogène *in situ* ou utilisation d'éprouvettes entaillées par exemple). Ensuite, il serait intéressant d'étudier le rôle de chacune des contributions TDS sur le phénomène de rupture prématurée ou différée, pour en déduire celles qui sont les plus critiques et proposer, si nécessaire, des traitements de recuit final adaptés.

Références

- [1] V. Zackay, E. Parker, D. Fahr, and R. Busch, “Enhance of ductility in high-strength steels,” *ASM Trans. Q.*, vol. 60, no. 2, p. 252, 1967.
- [2] J. Wang and S. Van Der Zwaag, “Stabilization mechanisms of retained austenite in transformation-induced plasticity steel,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, no. 6, pp. 1527–1539, 2001.
- [3] J. H. Ryu, Y. S. Chun, C. S. Lee, H. K. D. H. Bhadeshia, and D. W. Suh, “Effect of deformation on hydrogen trapping and effusion in TRIP-assisted steel,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 10, pp. 4085–4092, 2012.
- [4] X. Zhu, W. Li, H. Zhao, L. Wang, and X. Jin, “Hydrogen trapping sites and hydrogen-induced cracking in high strength quenching & partitioning (Q&P) treated steel,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, no. 24, pp. 13031–13040, 2014.
- [5] T. Depover, D. Pérez Escobar, E. Wallaert, Z. Zermout, and K. Verbeken, “Effect of hydrogen charging on the mechanical properties of advanced high strength steels,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, no. 9, pp. 4647–4656, 2014.
- [6] J. A. Ronevich, B. C. De Cooman, J. G. Speer, E. De Moor, and D. K. Matlock, “Hydrogen Effects in Prestrained Transformation Induced Plasticity Steel,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 43, no. 7, pp. 2293–2301, 2012.
- [7] R. C. Frank, R. W. Lee, and R. L. Williams, “Ratio of the Diffusion Coefficients for the Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Steel,” *J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 6, pp. 898–900, 1958.
- [8] D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Y. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 2009.
- [9] G. Murry, “Transformations dans les aciers,” *Tech. L’ingénieur M*, vol. 1, 1998.
- [10] E. C. Bain, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, vol. 70, pp. 25–35, 1924.
- [11] L. Bataillard, “Transformation martensitique multiple dans un alliage à mémoire de forme Ni-Ti,” Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1996.
- [12] G. B. Olson and M. Cohen, “A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC → HCP transformation,” *Metall. Trans. A*, vol. 7, pp. 1897–1904, 1976.
- [13] G. B. Olson and M. Cohen, “A general mechanism of martensitic nucleation: Part II. FCC → BCC and other martensitic transformations,” *Metall. Trans. A*, vol. 7, pp. 1905–1914, 1976.

- [14] C. X. Huang, G. Yang, Y. L. Gao, and S. D. Wu, "Investigation on the nucleation mechanism of deformation-induced martensite in an austenitic stainless steel under severe plastic deformation," *J. Mater. Res.*, vol. 22, pp. 724–729, 2007.
- [15] *Atlas des courbes de transformation des aciers de fabrication française*. IRSID: CPS, Paris, 1974.
- [16] J. Zhang, H. Ding, C. Wang, J. Zhao, and T. Ding, "Work hardening behaviors of a low carbon Nb-microalloyed Si-Mn quenching-partitioning steel with different cooling styles after partitioning," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 585, pp. 132–138, 2013.
- [17] J. Sun, H. Yu, S. Wang, and Y. Fan, "Study of microstructural evolution, microstructure-mechanical properties correlation and collaborative deformation-transformation behavior of quenching and partitioning (Q&P) steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 596, pp. 89–97, 2014.
- [18] N. Maheswari, S. G. Chowdhury, K. C. H. Kumar, and S. Sankaran, "Influence of alloying elements on the microstructure evolution and mechanical properties in quenched and partitioned steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 600, pp. 12–20, 2014.
- [19] L. Samek, E. De Moor, J. Penning, and B. C. De Cooman, "Influence of alloying elements on the kinetics of strain-induced martensitic nucleation in low-alloy, multiphase high-strength steels," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, no. 1, pp. 109–124, 2006.
- [20] X. C. Xiong, B. Chen, M. X. Huang, J. F. Wang, and L. Wang, "The effect of morphology on the stability of retained austenite in a quenched and partitioned steel," *Scr. Mater.*, vol. 68, no. 5, pp. 321–324, 2013.
- [21] Z. J. Xie, Y. Q. Ren, W. H. Zhou, J. R. Yang, C. J. Shang, and R. D. K. Misra, "Stability of retained austenite in multi-phase microstructure during austempering and its effect on the ductility of a low carbon steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 603, pp. 69–75, 2014.
- [22] M. J. Santofimia, L. Zhao, and J. Sietsma, "Microstructural Evolution of a Low-Carbon Steel during Application of Quenching and Partitioning Heat Treatments after Partial Austenitization," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 40, no. 1, pp. 46–57, 2009.
- [23] J. Sun and H. Yu, "Microstructure development and mechanical properties of quenching and partitioning (Q&P) steel and an incorporation of hot-dipping galvanization during Q&P process," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 586, pp. 100–107, 2013.
- [24] S. Zhou, K. Zhang, Y. Wang, J. F. Gu, and Y. H. Rong, "High strength-elongation product of Nb-microalloyed low-carbon steel by a novel quenching-partitioning-tempering process," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 27, pp. 8006–8012, 2011.
- [25] L. Coudreuse, J. Chêne, and A.-M. Brass, *Fragilisation des aciers par l'hydrogène: mécanismes*. Ed. Techniques Ingénieur, 2000.

- [26] J. Chêne and A.-M. Brass, *Interactions hydrogène-métal en relation avec le processus de corrosion sous contrainte*, Les Éditions de Physique. 1992.
- [27] A.-M. Brass, J. Chêne, and L. Coudreuse, “Fragilisation des aciers par l’hydrogène : mécanismes.” 2000.
- [28] J.-L. Crolet and G. Beranger, “Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages,” *Tech. Ing. Matér. Métalliques*, no. M150, pp. M150–1, 1998.
- [29] J. Z. Tafel, *Phys Chem Stoechiom Verwandtschafts*, p. 1905.
- [30] T. Volmer and M. Z. Erdey-Gruz, *Phys Chem Abt A*, 1930.
- [31] J. Heyrovsky, *Recl Trav Chim*, 1927.
- [32] A. M. Brass, A. Boutry-Forvielle, and M. Aucouturier, “Hydrogen Diffusion in Iron Oxides (Nb-Doped Fe₂O₃ and FeO),” *J. Electrochem. Soc.*, vol 139, no. 2, pp. 374–376, 1992.
- [33] G. Sobol, R. Nolze, R. Saliwan-Neumann, D. Eliezer, T. Boellinghaus, and W. E. S. Unger, “Novel approach to image hydrogen distribution and related phase transformation in duplex stainless steels at the sub-micron scale,” *Int J Hydrog. Energy*, vol. 42, pp. 25114–25120, 2017.
- [34] R. Silverstein, D. Eliezer, B. Glam, S. Eliezer, and D. Moreno, “Evaluation of hydrogen trapping mechanisms during performance of different hydrogen fugacity in a lean duplex stainless steel,” *J Alloys Comps*, vol. 648, pp. 601–608, 2015.
- [35] A. Sieverts, “The Absorption of Gases by Metals,” *Z. Für Met.*, 1929.
- [36] J. . Hirth, “Effects of hydrogen on the properties of iron and steel,” *Met. Trans.*, vol. 11A, pp. 861–889, 1980.
- [37] P. Tison, “Influence de l’hydrogène sur le comportement des métaux,” Université de Paris VI, 1984.
- [38] J. Bockris and P. Subramanyan, “The equivalent pressure of molecular hydrogen in cavities within metals in terms of the overpotential developed during the evolution of hydrogen,” *Electrochimica Acta*, vol. 16, pp. 2169–2179, 1971.
- [39] J. Chêne, “L’hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité-environnement,” 2009, pp. 131–145.
- [40] K. Kiuchi and B. McLellan, “The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron,” *Acta Metall.*, vol. 31, no. 7, pp. 961–984, 1983.

- [41] P. Tsong-Pyng and C. J. Altstetter, "Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels," *Acta Metall.*, vol. 34, no. 9, pp. 1771–1781, 1986.
- [42] A. Barnoush, "Hydrogen embrittlement," *Saarl. Univ.*, 2011.
- [43] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, and H. Marchebois, "Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 10, pp. 1467–1479, 2010.
- [44] S. Frappart *et al.*, "Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy," *Scr. Mater.*, vol. 65, no. 10, pp. 859–862, 2011.
- [45] A. M. Brass and J. Chene, "Influence of deformation on the hydrogen behavior in iron and nickel base alloys: a review of experimental data," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 242, no. 1–2, pp. 210–221, 1998.
- [46] I. Moro, "Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80," PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2009.
- [47] M. Wang, E. Akiyama, and K. Tsuzaki, "Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 11, pp. 4081–4097, 2007.
- [48] C. Hurley, "Kinetic study of hydrogen-material interactions in nickel base alloy 600 and stainless steel 316L through coupled experimental and numerical analysis," Université de Toulouse, 2015.
- [49] D. Di Stefano, R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Mrovec, and C. Elsässer, "First-principles investigation of hydrogen interaction with TiC precipitates in α -Fe," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 18, 2016.
- [50] R. A. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel," *Acta Metall.*, vol. 18, 1970.
- [51] A. Turnbull and R. B. Hutchings, "Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 177, no. 1–2, pp. 161–171, 1994.
- [52] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, and H. Marchebois, "Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe–C–Cr martensitic steel under various mechanical stress states," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 534, pp. 384–393, 2012.
- [53] D. Pérez Escobar, T. Depover, L. Duprez, K. Verbeken, and M. Verhaege, "Combined thermal desorption spectroscopy, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and X-ray diffraction study of hydrogen trapping in cold deformed TRIP steel," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 6–7, pp. 2593–2605, 2012.

- [54] Y. Fukai, K. Mori, and H. Shinomiya, "The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe–H alloys under high hydrogen pressures," *J. Alloys Compd.*, vol. 348, no. 1–2, pp. 105–109, 2003.
- [55] E. Hayward, B. Beeler, and C. Deo, "Multiple hydrogen trapping at monovacancies," *Philos. Mag. Lett.*, vol. 92, no. 5, pp. 217–225, 2012.
- [56] D. Connétable, Y. Wang, and D. Tanguy, "Segregation of hydrogen to defects in nickel using first-principles calculations: The case of self-interstitials and cavities," *J. Alloys Compd.*, vol. 614, pp. 211–220, 2014.
- [57] D. Tanguy, Y. Wang, and D. Connétable, "Stability of vacancy-hydrogen clusters in nickel from first-principles calculations," *Acta Mater.*, vol. 78, pp. 135–143, 2014.
- [58] W. A. Counts, C. Wolverton, and R. Gibala, "First-principles energetics of hydrogen traps in α -Fe: Point defects," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 14, pp. 4730–4741, 2010.
- [59] L. S. Darken and R. P. Smith, "Behavior of hydrogen in steel during and after immersion in acid," *Corrosion*, vol. 5, pp. 1–16, 1949.
- [60] A. McNabb and P. Foster, "A new analysis of diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 227, no. 3, p. 618, 1963.
- [61] A. H. M. Krom, R. W. J. Koers, and A. Bakker, "Hydrogen transport near a blunting crack tip," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 47, no. 4, pp. 971–992, 1999.
- [62] A. H. M. Krom, H. J. Maier, R. W. J. Koers, and A. Bakker, "The effect of strain rate on hydrogen distribution in round tensile specimens," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 271, no. 1–2, pp. 22–30, 1999.
- [63] A. H. Krom and A. D. Bakker, "Hydrogen trapping models in steel," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 31, no. 6, pp. 1475–1482, 2000.
- [64] C. Gesnoui, 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," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 7, pp. 1633–1647, 2004.
- [65] V. Olden, C. Thaulow, and R. Johnsen, "Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels," *Mater. Des.*, vol. 29, no. 10, pp. 1934–1948, 2008.
- [66] W. Y. Choo and J. Y. Lee, "Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron," *Metall. Trans. A*, vol. 13, no. 1, pp. 135–140, 1982.
- [67] C. Hurley, F. Martin, L. Marchetti, J. Chêne, C. Blanc, and E. Andrieu, "Numerical modeling of thermal desorption mass spectroscopy (TDS) for the study of hydrogen

- diffusion and trapping interactions in metals,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, no. 8, pp. 3402–3414, 2015.
- [68] M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, 1962.
- [69] N. Boes and H. Züchner, “Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals,” *J. Common Met.*, vol. 49, pp. 223–240, 1976.
- [70] S. J. Kim, D. W. Yun, D. W. Suh, and K. Y. Kim, “Electrochemical hydrogen permeation measurement through TRIP steel under loading condition of phase transition,” *Electrochem. Commun.*, vol. 24, pp. 112–115, 2012.
- [71] P. Váňová *et al.*, “The effect of deformation on the change of hydrogen diffusion in C-Mn-Si-P Trip 800 steel,” *Metalurgija*, vol. 55, no. 3, pp. 361–364, 2016.
- [72] J. Sojka, P. Váňová, V. Vodárek, and M. Sozańska, “Diffusion of Hydrogen in the TRIP 800 Steel,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 12, pp. 66–71, 2016.
- [73] E. Owczarek and T. Zakroczymski, “Hydrogen transport in a duplex stainless steel,” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 12, pp. 3059–3070, 2000.
- [74] J. A. Donovan, “Accelerated evolution of hydrogen from metals during plastic deformation,” *Metall. Trans. A*, vol. 7, pp. 1677–1683, 1976.
- [75] J. K. Tien, A. W. Thompson, I. M. Bernstein, and R. J. Richards, “Hydrogen transport by dislocations,” *Metall. Trans. A*, vol. 7, pp. 821–829, 1976.
- [76] X. Chen, C. Zhou, B. An, J. Zheng, and L. Zhang, “An apparatus for detecting hydrogen desorption from metals during deformation,” *Vacuum*, vol. 128, pp. 128–132, 2016.
- [77] Y. Mine, C. Narazaki, K. Murakami, S. Matsuoka, and Y. Murakami, “Hydrogen transport in solution-treated and pre-strained austenitic stainless steels and its role in hydrogen-enhanced fatigue crack growth,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, no. 2, pp. 1097–1107, Jan. 2009.
- [78] M. Koyama, H. Springer, S. V. Merzlikin, K. Tsuzaki, E. Akiyama, and D. Raabe, “Hydrogen embrittlement associated with strain localization in a precipitation-hardened Fe–Mn–Al–C light weight austenitic steel,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, no. 9, pp. 4634–4646, 2014.
- [79] M. Mizuno, H. Anzai, T. Aoyama, and T. Suzuki, “Mizuno M, Anzai H, Aoyama T, Suzuki T. Determination of hydrogen concentration in austenitic stainless steels by thermal desorption spectroscopy,” *Mater Trans JIM*, 1994.
- [80] X. Sun, J. Xu, and Y. Li, “Hydrogen permeation behavior in metastable austenitic stainless steels 321 and 304,” *Acta Metall.*, vol. 37, no. 8, pp. 2171–2176, 1989.

- [81] T. Nagashima *et al.*, “Interfacial hydrogen localization in austenite/martensite dual-phase steel visualized through optimized silver decoration and scanning Kelvin probe force microscopy: Hydrogen localization in austenite/martensite microstructure,” *Mater. Corros.*, vol. 68, no. 3, pp. 306–310, 2017.
- [82] A. Dick, “Contributions to the metallurgy of copper,” *Philos. Mag.*, vol. 11, no. 74, 1856.
- [83] A. R. Troiano, “The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals: (1959 Edward De Mille Campbell Memorial Lecture),” *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 5, no. 6, pp. 557–557 – 569, 2016.
- [84] R. A. Oriani and P. H. Josephic, “Hydrogen-enhanced load relaxation in a deformed medium-carbon steel,” *Acta Metall.*, vol. 27, no. 6, pp. 997–1005, 1979.
- [85] R. A. Oriani, “The physical and metallurgical aspects of hydrogen in metals,” *Fusion Technol.*, vol. 26, no. 4, pp. 235–266, 1994.
- [86] R. A. Oriani and P. H. Josephic, “Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels,” *Acta Metall.*, vol. 22, no. 9, pp. 1065–1074, 1974.
- [87] H. K. Birnbaum and P. Sofronis, “Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 176, no. 1–2, pp. 191–202, 1994.
- [88] P. J. Ferreira, I. M. Robertson, and H. K. Birnbaum, “Hydrogen effects on the interaction between dislocations,” *Acta Mater.*, vol. 46, no. 5, pp. 1749–1757, 1998.
- [89] S. P. Lynch, “Mechanisms of hydrogen-assisted cracking,” *Met. Forum*, pp. 189–200, 1979.
- [90] S. P. Lynch, “Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking.” 2007.
- [91] M. Nagumo, “States of hydrogen in metals I: Solid solution,” *Corros. Eng.*, vol. 53, pp. 619–632, 2004.
- [92] Z. He, Y. He, Y. Ling, Q. Wu, Y. Gao, and L. Li, “Effect of strain rate on deformation behavior of TRIP steels,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 212, no. 10, pp. 2141–2147, 2012.
- [93] X. Zhu, W. Li, H. Zhao, and X. Jin, “Effects of cryogenic and tempered treatment on the hydrogen embrittlement susceptibility of TRIP-780 steels,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 25, pp. 10694–10703, 2013.
- [94] J. Chêne, “Some solutions to hydrogen embrittlement problems in Fe Ni Cr austenitic structures, based on a consistent choice of materials and metallurgical treatments.” 1982.

- [95] T. Dieudonné, “Mécanismes d’absorption de l’hydrogène en milieux aqueux dans des aciers austénitiques Fe-Mn-C : conséquences sur l’endommagement,” Université d’Evry Val d’Essonne, 2012.
- [96] M. Koyama, E. Akiyama, and K. Tsuzaki, “Hydrogen embrittlement in a Fe–Mn–C ternary twinning- induced plasticity steel,” *Corros. Sci.*, vol. 54, pp. 1–4, 2012.
- [97] W. W. Gerberich, X. F. Chen, and M. Kaczorowski, “Crack growth from internal hydrogen—Temperature and microstructural effects in 4340 steel,” *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. 5, pp. 1319–1334, 1988.
- [98] A. Oudriss *et al.*, “Consequence of the diffusive hydrogen contents on tensile properties of martensitic steel during the desorption at room temperature,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 598, pp. 420–428, 2014.
- [99] R. L. Thomas, J. R. Scully, and R. P. Gangloff, “Internal hydrogen embrittlement of ultrahigh-strength AERMET 100 steel,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34, no. 2, pp. 327–344, 2003.
- [100] Y. Nie, Y. Kimura, T. Inoue, F. Yin, E. Akiyama, and K. Tsuzaki, “Hydrogen Embrittlement of a 1500-MPa Tensile Strength Level Steel with an Ultrafine Elongated Grain Structure,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 43, no. 5, pp. 1670–1687, 2012.
- [101] D. Guedes Sales, “Etude des mécanismes d’endommagement d’aciers martensitiques associés au SSC (Sulphide Stress Cracking),” Université de La Rochelle, 2016.
- [102] J. Sojka *et al.*, “Effect of hydrogen on the properties and fracture characteristics of TRIP 800 steels,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 8, pp. 2575–2581, 2011.
- [103] A. Laureys, T. Depover, R. Petrov, and K. Verbeken, “Microstructural characterization of hydrogen induced cracking in TRIP-assisted steel by EBSD,” *Mater. Charact.*, vol. 112, pp. 169–179, 2016.
- [104] K.-I. Sugimoto, “Fracture strength and toughness of ultra high strength TRIP aided steels,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 9, pp. 1108–1117, 2009.
- [105] A. Zmbi and A. Bouchou, “Hydrogen-induced delayed cracking in the AISI 301 unstable austenitic steel sheet,” *Mater. Des.*, vol. 31, no. 8, pp. 3989–3995, 2010.
- [106] J. Han, J.-H. Nam, and Y.-K. Lee, “The mechanism of hydrogen embrittlement in intercritically annealed medium Mn TRIP steel,” *Acta Mater.*, vol. 113, pp. 1–10, 2016.
- [107] M. Koyama, E. Akiyama, K. Tsuzaki, and D. Raabe, “Hydrogen-assisted failure in a twinning- induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 12, pp. 4607–4618, 2013.

- [108] H. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- [109] E. Riecke, *Werkst. Korros.*, 1981.
- [110] E. Riecke, *ZMet.*, 1984.
- [111] L. Moli-Sanchez, "Role of tempering temperature on the hydrogen diffusion in a 34CrMo4 martensitic steel and the related embrittlement," Université d'Evry Val d'Essonne, 2012.
- [112] L. Nanis and T. Nambodhiri, "Mathematics of the electrochemical extraction of hydrogen from iron," *J. Electrochem. Soc.*, 1972.
- [113] G. M. Pressouyre, "Hydrogen traps, repellers, and obstacles in steel; consequences on hydrogen diffusion, solubility, and embrittlement," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 14, no. 10, pp. 2189–2193, 1983.
- [114] M. Koyama, E. Akiyama, Y.-K. Lee, D. Raabe, and K. Tsuzaki, "Overview of hydrogen embrittlement in high-Mn steels," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 17, pp. 12706–12723, 2017.
- [115] Y.-S. Chen *et al.*, "Direct observation of individual hydrogen atoms at trapping sites in a ferritic steel," *Science*, vol. 355, no. 6330, pp. 1196–1199, 2017.

NNT: 2018LYSEM022

Anitha PUSHPARASAH

HYDROGEN-MATERIAL INTERACTIONS IN 3rd GENERATION TRIP STEELS

Speciality: Sciences et Génie des Matériaux

Keywords: hydrogen, deuterium, diffusion, trapping, defects, microstructure, TRIP, phase transformation, hydrogen embrittlement, TDMS, permeation, tensile test

Abstract:

Lighter vehicles with lower fuel consumption and CO₂ emissions became a major stake for the automotive industry. In this context, 3rd generation TRIP steels have been developed. These multiphase steels contain an important fraction of residual austenite (15-30 wt.%) which can transform into martensite under deformation. This characteristic give the steels a better compromise strength-ductility. During the ir elaboration, these steels are subjected to a heat treatment under reducing atmosphere and an electro-galvanisation, two steps during which hydrogen can enter the material. The absorbed hydrogen can modify the mechanical properties of the steels and lead to their premature failure.

This work aims to characterize the diffusion and trapping of hydrogen incorporated during the elaboration process of two 3rd generation TRIP steels: an austenitic-ferritic Mn-Al steel and an austenitic-martensitic quenched and partitioned (Q&P) steel. The incorporation of hydrogen during the heat treatment and the electro-galvanisation has been simulated by high temperature and low temperature (cathodic) charging, respectively.

Thermal desorption mass spectroscopy (TDMS) analyses combined with electrochemical permeation tests have permitted a better comprehension of diffusion/trapping phenomena in these multiphase steels. It has been showed that diffusion and trapping of hydrogen depends on its introducing mode : high temperature charging induces a slower desorption kinetic at room temperature and a deeper trapping of hydrogen in the microstructure. Transformation-induced defects have been identified when a phase transformation occurs with hydrogen in the steel. The potential trapping sites identified are: the interstitial sites of austenite, the dislocations/interfaces and transformation-induced defects.

Finally, tensile tests realized on pre-charged samples have showed a sensitivity of these steels to cathodic hydrogen charging.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2018LYSEM022

Anitha PUSHPARASAH

**INTERACTIONS HYDROGENE-MATERIAUX DANS LES ACIERS TRIP DE 3^{ème}
GENERATION**

Spécialité: Sciences et Génie des Matériaux

Mots clefs : hydrogène, deutérium, diffusion, piégeage, défauts, microstructure, TRIP, transformation de phase, fragilisation par l'hydrogène, FPH, TDS, perméation, traction

Résumé :

Face aux normes environnementales de plus en plus exigeantes, l'allègement des véhicules est devenu un enjeu majeur pour l'industrie de l'automobile, qui cherche à réduire l'émission de gaz à effet de serre par la réduction de la consommation. C'est dans cette optique qu'ont été développés les aciers de 3^{ème} génération à effet TRIP (TRansformation-Induced Plasticity). Ces aciers multiphasés contiennent une fraction importante d'austénite résiduelle (15-30 % mass.), qui peut se transformer en martensite au cours de la déformation. Cette caractéristique confère à ces aciers un très bon compromis résistance-ductilité. Au cours de leur procédé d'élaboration, ces aciers subissent un traitement thermique sous atmosphère réductrice et un électrozingage, deux étapes au cours desquelles de l'hydrogène peut être incorporé aux matériaux. L'hydrogène ainsi absorbé peut modifier les propriétés mécaniques des aciers et conduire à leur rupture prématurée.

Ce travail de thèse vise à caractériser les phénomènes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène incorporé au cours du procédé d'élaboration de deux aciers TRIP de 3^{ème} génération et d'évaluer son impact sur les propriétés mécaniques de ces aciers. Il s'agit d'un acier austénito-ferritique riche en manganèse et en aluminium (Mn-Al) et d'un acier austénito-martensitique riche en manganèse et en silicium, trempé et revenu (« Quenched and Partitionned » - Q&P). L'incorporation de l'hydrogène au cours du traitement thermique et de l'électrozingage a été simulée par des chargements à hautes températures et à plus basse température (par voie cathodique), respectivement.

Des essais de thermodésorption (TDS) couplés à des essais de perméation électrochimique ont permis une meilleure compréhension des phénomènes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans ces aciers multiphasés. Il a été montré que la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dépendent du mode de chargement de celui-ci, justifié par une cinétique de désorption à température ambiante plus lente et un piégeage plus profond identifiés dans le cas du chargement à hautes températures. La formation d'un nouveau type de piège a également été identifiée lorsque l'acier subit une transformation de phase en présence d'hydrogène. Les potentiels sites de piégeage identifiés sont : les sites interstitiels de l'austénite, les dislocations/interfaces et les défauts nouvellement créés au cours de la transformation de phase.

Enfin, des essais de traction uniaxiaux réalisés sur des éprouvettes plates pré-chargées en hydrogène ont montré une sensibilité de ces aciers vis-à-vis de l'hydrogène incorporé par voie cathodique.