

50376
1996
250

N° d'ordre : 1770

THESE DE DOCTORAT

présentée à l'

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Spécialité : Mécanique

par

Olivier BARTIER

TITRE

**EFFET D'UNE NITRURATION PAR PLASMA D'IONS SUR
LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE
D'UN ACIER A HAUTE RESISTANCE**



soutenue le Mardi 9 Juillet 1996 devant le jury d'examen composé de :

Rapporteurs	: G. BERANGER	Professeur - Université Technologique de Compiègne
	P. VIGIER	Professeur - Université de Rouen
Examineurs	: D. CHICOT	Maître de Conférences - IUT A de Lille
	J. LESAGE	Professeur - IUT A de Lille
	G. MESMACQUE	Professeur - IUT A de Lille
	P.E.V de MIRANDA	Professeur - Université Fédérale de Rio de Janeiro (Brésil)
	C. ROBIN	Professeur - Ecole des Mines de Douai

*À mes parents
et à mes frères...*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Mécanique des Matériaux de l'I.U.T. A de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, composante du Laboratoire de Mécanique de Lille (URA CNRS 1441), sous la direction de Monsieur le Professeur **J. LESAGE** à qui j'exprime mes plus sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe « Endommagement-Surfaces » qu'il anime, pour ses compétences, son enthousiasme et sa gentillesse, et pour les précieux moments qu'il m'a consacrés. Ses conseils, son esprit de synthèse ont largement contribué à la réalisation de ce travail.

Monsieur le Professeur **G. MESMACQUE** m'a accueilli au Laboratoire de Mécanique des Matériaux qu'il dirige. Je le remercie vivement de m'avoir permis de mener à bien ces travaux.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur **P.E.V. de MIRANDA** pour m'avoir accueilli durant sept mois au Laboratoire Hidrogênio PROPMEC, qu'il dirige, de l'Université Fédérale de Rio de Janeiro. Je lui suis très redevable de m'avoir guidé et conseillé lors de ce séjour. Qu'il soit aussi remercié d'avoir bien voulu prendre la peine d'effectuer un si grand déplacement pour participer au jury.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **G. BERANGER**, directeur du département Mécanique de l'U.T.C., qui me fait l'honneur d'examiner l'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire.

Monsieur le Professeur **P. VIGIER** de l'Université de Rouen a également accepté de juger ce mémoire, et je lui exprime ici ma reconnaissance.

Mademoiselle le Professeur **C. ROBIN**, de l'Ecole des Mines de Douai a bien voulu participer au jury qu'elle soit assurée de ma plus profonde gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **D. CHICOT**, Maître de Conférences, pour les nombreux moments qu'il m'a consacrés, notamment pour son aide précieuse à l'interprétation des résultats et à la réalisation de ce document.

De nombreux travaux expérimentaux ont été effectués conjointement avec Mademoiselle le Docteur **M. ZAMPRONIO** lors de sa venue en France et au cours de mon séjour au Brésil. Pour son aide dans ces travaux et plus particulièrement pour la réalisation des tests électrochimiques, je lui témoigne toute ma sympathie.

REMERCIEMENTS

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur **P. TRAISNEL** du Département Chimie de l'I.U.T. « A » de Lille et à Monsieur **D. LE MAGUER** de l'E.N.S.C.L. pour les observations par microsonde de Castaing.

Je veux aussi témoigner ma reconnaissance à **A. BOTT**, **I. BOTT** et **D. S. dos SANTOS**, pour l'aide qu'ils m'ont apportée, lors de mon séjour au Brésil, pour mes travaux en Microscopie Electronique à Balayage.

Je remercie Monsieur **A. CABO**, directeur de **IONAR S. A.**, Argentine, pour la réalisation des traitements de nitruration.

Je tiens à remercier le **C.E.P.E.L.**, Brésil, pour avoir nous avoir permis d'utiliser leur microscope optique équipé d'un interféromètre de Normaski.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à monsieur le Professeur **A. IOST** et Mademoiselle **E. DUFRESNE** du Laboratoire de Métallurgie du Centre d'Etude Régionale de l'ENSAM de Lille pour m'avoir aimablement reçu et autorisé l'utilisation de leur matériel de polissage électrolytique.

Je voudrais remercier très amicalement tous les membres du Laboratoire de Mécanique des Matériaux grâce à qui j'ai eu la chance de mener mes recherches dans un climat détendu, une atmosphère saine d'échanges et de discussions.

Pour m'avoir adopté rapidement et pour avoir fait de mon stage au Brésil un séjour inoubliable, je veux témoigner ma reconnaissance à tous mes amis du Brésil et notamment à toutes les personnes du Laboratoire Hidrogênio.

Enfin qu'il me soit permis d'exprimer ici mes remerciements et ma reconnaissance envers l'ensemble du personnel administratif et technique, du département Génie Mécanique et Productique de l'I.U.T. « A » de l'université des Sciences et techniques de Lille, dont la disponibilité et la compétence m'ont permis de mener à bien ce travail.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION

CHAPITRE I

« Etude bibliographique. »

PARTIE A : LA NITRURATION IONIQUE.	1
1. Introduction.	3
2. Principe et paramètres de nitruration ionique.	4
3. Mécanisme de formation et propriétés des couches nitrurées.	5
4. Conclusion.	19
5. Bibliographie.	20
PARTIE B : COMPORTEMENT MECANIQUE DES ACIERS NITRURES.	23
1. Introduction.	25
2. Dureté.	25
3. Contraintes résiduelles.	29
4. Comportement en traction.	34
5. Comportement en fatigue.	35
6. Conclusion.	41
7. Bibliographie.	42
PARTIE C : FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE.	45
1. Introduction.	47
2. Introduction et diffusion de l'hydrogène.	47
3. Fragilisation par l'hydrogène.	53
4. Aspects mécaniques de la fragilisation des matériaux.	54
5. Amélioration de la résistance à la fragilisation par l'hydrogène.	58
6. Conclusion.	61
7. Bibliographie.	62

CHAPITRE II
**« Caractérisation microstructurale
et mécanique des aciers nitrurés. »**

1. Introduction.	68
2. Matériau et procédure expérimentale.	69
3. Couche de combinaison.	72
4. Couche de diffusion de l'azote.	83
5. Conclusion.	95
6. Bibliographie.	96

CHAPITRE III
« Contamination par l'hydrogène : rôle des couches nitrurées. »

1. Introduction.	101
2. Description des essais électrochimiques.	101
3. Conditions expérimentales.	105
4. Rôle de barrière à l'entrée de l'hydrogène des couches nitrurées.	106
5. Rôle des couches de diffusion et de combinaison.	108
6. Influence de l'épaisseur et de la nature de la couche de combinaison.	112
7. Conclusion.	113
8. Bibliographie.	114

CHAPITRE IV
**« Influence de l'hydrogène sur le comportement mécanique des
aciers brut et nitruré : cas de l'essai de traction. »**

1. Introduction.	117
2. Procédure expérimentale.	117

3. Essai de traction uniaxial.	119
4. Conclusion.	140
5. Bibliographie.	141

CHAPITRE V

« Influence de l'hydrogène sur le comportement mécanique des aciers brut et nitruré : cas de l'essai de fatigue. »

1. Introduction.	145
2. Procédure expérimentale.	145
3. Effet de la nitruration ionique.	147
4. Influence de l'hydrogène.	160
5. Conclusion.	165
6. Bibliographie.	167

CONCLUSION

ANNEXE I

« Diffraction des rayons X. »

ANNEXE II

« Fatigue d'un matériau ductile. »

ANNEXE III

« Méthodes électrochimiques pour l'étude de la perméation de l'hydrogène. »

- INTRODUCTION -

Le sujet de ce mémoire trouve son origine dans la préoccupation industrielle de limiter la fragilisation des matériaux par l'hydrogène. Ce travail a été effectué, dans le cadre d'une convention CNRS/CNPq entre la France et le Brésil, au Laboratoire de Mécanique de Lille et au Laboratoire Hidrogênio PROPMEC COPPE de l'Université Fédérale de Rio de Janeiro (stage de 7 mois).

Il est reconnu que la présence de quelques petites quantités d'hydrogène (quelques ppm) dans les aciers, principalement lorsque ceux-ci sont à haute résistance, peut provoquer une rupture catastrophique. C'est pourquoi, au cours des dernières années, un effort important a été entrepris pour limiter cette fragilisation. A l'heure actuelle, deux solutions se dégagent pour limiter la fragilisation par l'hydrogène suivant que l'hydrogène est introduit au cours de l'élaboration ou pendant le service de la pièce. L'une des solutions est de rechercher une microstructure et une composition chimique permettant de retarder ou d'éviter la fragilisation par l'hydrogène. Les paramètres d'obtention de l'acier API 5L X65 étudié ici sont choisis en partie pour limiter la fragilisation par l'hydrogène. Cet acier produit par la société USIMINAS (Brésil) est destiné principalement aux industries pétrolières pour la tuyauterie, les récipients à pression et les brides. L'autre solution est de réaliser une barrière de diffusion pour l'hydrogène en surface des matériaux. Les couches obtenues par électrodéposition de cuivre, titane, étain ou argent et par implantation ionique de métaux nobles, tels que le platine ou le palladium, de titane ou encore d'azote ont déjà été testées avec succès pour limiter la contamination par l'hydrogène des aciers.

Dans cette étude, nous examinons l'efficacité des couches nitrurées ioniquement par plasma pour limiter la fragilisation par l'hydrogène de l'acier API 5L X65 et pour augmenter ses caractéristiques mécaniques. Ce traitement présente l'avantage sur les autres procédés d'améliorer considérablement la tenue à la fatigue et à l'usure en introduisant un champ de contraintes résiduelles de compression et une dureté élevée dans la zone superficielle des pièces.

Une étude préalable, effectuée au Laboratoire Hydrogénio, a montré que la perméabilité de l'hydrogène dans le matériau peut être augmentée ou diminuée suivant l'épaisseur de la couche de nitrure formée au cours de l'implantation ionique d'azote. Pour un traitement de nitruration ionique, l'épaisseur de la couche nitrurée est essentiellement fonction de la durée de nitruration. C'est pourquoi, trois modalités de durée sont recherchées.

Pour la présentation de ce mémoire, nous avons choisi de séparer la partie bibliographique de la partie expérimentale.

L'étude bibliographique (Chapitre I) est conduite en trois parties A, B et C.

Tout d'abord, dans la partie A, nous présentons le principe de nitruration ionique par plasma et discutons des mécanismes de formation des couches nitrurées au cours du traitement. Nous examinons aussi les paramètres conditionnant les propriétés microstructurales. Ensuite, partie B, nous décrivons les aspects généraux des relations microstructure - propriétés des pièces puis le comportement en traction et en fatigue des aciers nitrurés. Enfin, partie C, nous discutons d'abord des mécanismes de pénétration et de diffusion de l'hydrogène dans les matériaux. Ensuite, nous présentons les théories actuelles qui cherchent à expliquer le phénomène de fragilisation et, en particulier, le rôle de l'hydrogène sur les aciers au cours de la traction et de la fatigue. Enfin, nous examinons les différentes solutions actuelles pour empêcher ou limiter la pénétration de l'hydrogène.

L'étude expérimentale se décompose en quatre chapitres.

Dans le chapitre II, « *Caractérisation microstructurale et mécanique des aciers nitrurés* », nous caractérisons les couches nitrurées de l'acier API 5L X65 pour les trois

modalités de durée. Cette caractérisation tant microstructurale que mécanique permettra d'expliquer les résultats obtenus lors des essais mécaniques après sensibilisation à l'hydrogène ainsi que le comportement de l'hydrogène lors des essais de perméation. La méthode de diffraction des rayons X est utilisée pour expliquer la formation des microstructures et les relations entre celles-ci et les propriétés mécaniques. Notamment, l'évolution qualitative de la densité de dislocations et le profil des contraintes résiduelles sont établis à l'aide de cette méthode.

Dans le chapitre III, intitulé « *Contamination par l'hydrogène : Rôle des couches nitrurées* », le comportement de l'hydrogène est étudié par des essais de polarisation potentiodynamique et de perméation d'hydrogène. Un matériau nitruré peut être considéré comme un multimatériau superposant une couche de combinaison et une zone de diffusion de l'azote au substrat. Le coefficient de diffusion, la solubilité et donc la perméabilité sont fonction de leur nature et de leurs épaisseurs respectives. Pour aider à la détermination de ces valeurs, certains essais de perméation sont effectués après élimination de la couche de combinaison.

Dans le chapitre IV, « *Influence de l'hydrogène sur le comportement mécanique des aciers brut et nitruré : cas de l'essais de traction* », l'étude des courbes conventionnelles et rationnelles de traction permet de déterminer les propriétés mécaniques des aciers bruts et nitrurés puis d'examiner l'effet de l'hydrogène sur celles-ci. Ensuite, pour rendre compte de l'évolution des phénomènes se produisant au cours de la déformation, nous appliquons les lois de consolidation d'Hollomon de Ludwik et de Swift. Cette étude permet de discuter de l'influence de l'hydrogène sur les mécanismes conduisant à la rupture en traction et plus particulièrement de l'interaction entre les atomes d'hydrogène et les dislocations.

Dans le chapitre V, « *Influence de l'hydrogène sur le comportement mécanique des aciers brut et nitruré : cas de l'essais de fatigue* », nous cherchons à comprendre les mécanismes d'endommagement par fatigue en présence ou non d'hydrogène. Pour cela, la surface des éprouvettes est examinée par microscopie optique de Normaski et par diffraction des rayons X à différentes étapes de la durée de vie. Enfin, l'observation des faciès de rupture par Microscopie Electronique à Balayage permet d'étayer les mécanismes proposés pour l'endommagement.

Pour l'étude des propriétés mécaniques (chapitres IV et V), nous avons choisi de nous placer dans les conditions les plus défavorables d'essais, c'est à dire lorsque le matériau est saturé par l'hydrogène préalablement aux essais mécaniques.

Ce travail, mené au Laboratoire de Mécanique des Matériaux (**Dir. Professeur Mesmacque**) de l'IUT A de Lille sous la direction de Monsieur le **Professeur Lesage** ainsi qu'au Laboratoire Hidrogenio PROPMEC de Rio de Janeiro dirigé par Monsieur le **Professeur Miranda** a conduit aux travaux suivants :

- [1] **CHICOT (D.), BARTIER (O.), ZAMPRONIO (M.A.), MIRANDA (P.E.V.), LESAGE (J.)**
Apport de la Diffraction des Rayons X à l'Etude d'un Acier Faiblement Allié Nitruré Ioniquement par Plasma.
Matériaux et Techniques, n° 1 - 2, (1995), pp. 45 - 49.
- [2] **ZAMPRONIO (M.A.), BARTIER (O.), LESAGE (J.), MIRANDA (P.E.V.)**
Plasma Ion Nitriding to Impede Hydrogen Contamination of an HSLA Steel.
Materials and Manufacturing Process, Vol. 10, n° 1, (1995), pp. 127 - 131.
- [3] **BARTIER (O.), CHICOT (D.), ZAMPRONIO (M.A.), MIRANDA (P.E.V.), LESAGE (J.)**
Influence de l'Hydrogène et de la Nitruration Ionique sur le Mécanisme d'Endommagement par Fatigue d'un Acier.
Actes des Journées de Printemps de la SF2M, Fatigue et Traitements de Surfaces, Edition de la Revue de Métallurgie, Paris, (30 et 31 mai 1995), pp. 35 - 44.
- [4] **BARTIER (O.), CHICOT (D.), ZAMPRONIO (M.A.), MIRANDA (P.E.V.), LESAGE (J.)**
Formation et Propriétés Mécaniques d'un Acier Nitruré Ioniquement par Plasma.
Actes du 12ème Congrès Français de Mécanique, Strasbourg, (septembre 1995), pp. 117 - 120.
- [5] **ZAMPRONIO (M.A.), BARTIER (O.), CHICOT (D.), LESAGE (J.), MIRANDA (P.E.V.)**
Barrière de Diffusion de l'Hydrogène Obtenue par Nitruration Ionique.
Ecole d'hiver Franco / Latino - Américaine sur la Diffusion dans les Matériaux, Ouro Preto, Brésil, (juillet 1994).
- [6] **ZAMPRONIO (M.A.), BARTIER (O.), CHICOT (D.), LESAGE (J.), MIRANDA (P.E.V.)**
Hydrogen Diffusion in Plasma ion Nitrided Steel.
Accepté. Congrès International sur la Diffusion dans les Matériaux « DIMAT 96 », Nordkirchen, Allemagne, (5-9 Aout 1996).

CHAPITRE I

« Etude bibliographique »

PARTIE A

LA NITRURATION IONIQUE

- SOMMAIRE -

1. INTRODUCTION.	3
2. PRINCIPE ET PARAMETRES DE NITRURATION IONIQUE.	4
2.1. Principe.	4
2.2. Paramètres de nitruration ionique.	4
3. MECANISME DE FORMATION ET PROPRIETES DES COUCHES NITRUREES.	5
3.1. Généralités.	5
3.2. Couche de combinaison.	8
3.2.1. Mécanisme de formation.	8
3.2.2. Influence des paramètres de nitruration sur la morphologie et l'étendue de la couche de combinaison.	10
3.3. Couche de diffusion.	13
4. CONCLUSION.	19
5. BIBLIOGRAPHIE.	20

1. INTRODUCTION.

La nitruration est un procédé thermochimique destiné à améliorer les propriétés de résistance à la fatigue, les propriétés tribologiques où la résistance à la corrosion des aciers et des fontes. Comparée aux autres traitements thermochimiques de durcissement, la nitruration présente l'avantage de ne modifier que très faiblement les géométries et l'état de surface des matériaux. Parmi les applications de la nitruration, on trouve les roulements, les engrenages, les vilebrequins, les matrices ou encore les outils de coupe [1, 2].

De manière générale, le traitement de nitruration consiste à plonger les pièces dans un milieu susceptible de céder de l'azote à la surface, à une température propice à la diffusion des atomes d'azote de la surface vers le coeur des pièces. Les procédés les plus couramment utilisés sont la nitruration gazeuse, la nitruration en bains de sels et la nitruration ionique. Cette dernière technique est la plus récente et, bien qu'elle nécessite un investissement en équipement élevé, elle présente par rapport aux autres techniques, certains avantages résumés dans le tableau I.A.1 [3, 4].

Avantages	Remarques
↗ de la gamme des aciers et des fontes pouvant être nitrurés	
↘ Durée de traitement	30 à 50 %
↘ Déformations	
↘ Opérations de rectification	
↘ Pollution	Pas de gaz ou de sels toxiques
↘ Température jusqu'à 400°C	Intéressant pour les aciers à durcissement structural
- Obtention facile de la morphologie désirée des couches nitrurées	Par simple ajustement des paramètres de nitruration

Tableau I.A.1: *Avantages de la nitruration ionique par rapport aux autres techniques de nitruration.*

2. PRINCIPE ET PARAMETRES DE NITRURATION IONIQUE.

2.1. Principe.

Dans une enceinte contenant un mélange gazeux à base d'azote sous une pression de 0.1 à 10 mbars, on applique une tension continue, comprise entre 300 et 1300V, entre deux électrodes. L'échantillon à traiter fait office de cathode et les parois de la cuve d'anode. Le courant et la tension sont choisis de manière à provoquer une décharge lumineuse qui conditionne le départ et l'accélération des électrons libres de l'échantillon métallique vers les surfaces anodiques du four. Lorsque ces électrons entrent en collision avec les molécules de gaz proches de la surface de l'échantillon, celles-ci s'ionisent, c'est à dire qu'elles libèrent un ou plusieurs électrons de valence qui peuvent percuter d'autres molécules de gaz et libérer ainsi d'autres électrons. De plus, le champ électrique au voisinage de la cathode et de l'anode est suffisamment élevé pour provoquer aussi l'ionisation des atomes de l'atmosphère gazeuse. L'ensemble des particules ionisées constitue ainsi le plasma dans lequel les ions négatifs formés sont attirés par l'anode tandis que les ions positifs sont attirés par la cathode. C'est le cas des ions d'azote qui, positifs, sont attirés par la pièce à traiter. L'interaction entre les ions d'azote et la matière conduit alors par un processus d'absorption et suivant les paramètres de traitement, à la formation de nitrures et à la diffusion d'azote atomique à travers la section de la pièce.

2.2. Paramètres de nitruration ionique.

Outre la composition initiale de l'acier, les paramètres de nitruration comme la nature et la composition de gaz de l'enceinte, la température et la durée du traitement influent sur la morphologie et l'étendue des couches nitrurées. Le résultat de la nitruration dépend également des facteurs tels que la pression du gaz ou encore la tension et l'intensité du courant d'ionisation qui influencent l'homogénéité et l'uniformité de la nitruration. En effet, suivant la pression des gaz dans l'enceinte, la zone de « chute cathodique » peut suivre parfaitement le contour des pièces. Le traitement est équivalent dans toutes les directions et le durcissement superficiel obtenu est homogène.

L'évolution de la tension en fonction de l'intensité, représentée schématiquement sur la Figure I.A.1 montre différentes étapes. Les conditions classiques de nitruration se situent dans la zone dite « anormale ». Située au début de cette zone, l'intensité de courant obtenue est non uniforme à la surface de la pièce et seuls les ions localisés au voisinage des arêtes ont suffisamment d'énergie. Si la tension augmente, la densité de courant et par conséquent la nitruration de la pièce est plus uniforme. Pour une intensité plus élevée, de manière à se situer dans la zone « coup d'arc », un endommagement de la pièce se produit lors de la nitruration (piqûres). Pour obtenir une nitruration uniforme sans endommagement de la pièce, un soin particulier doit être apporté au choix de ces deux paramètres.

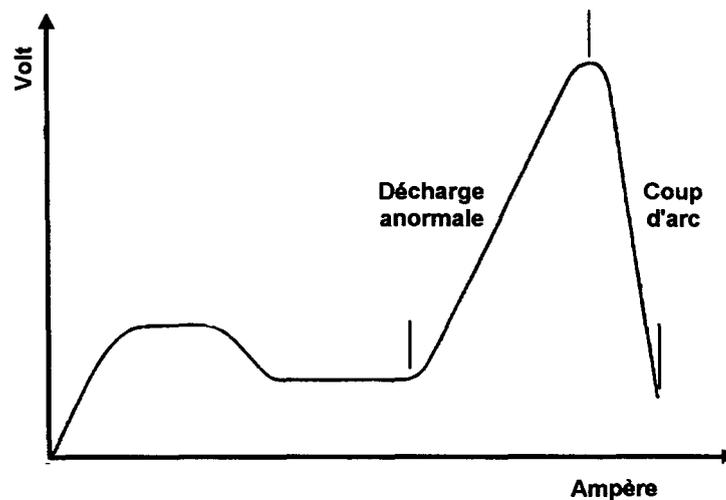


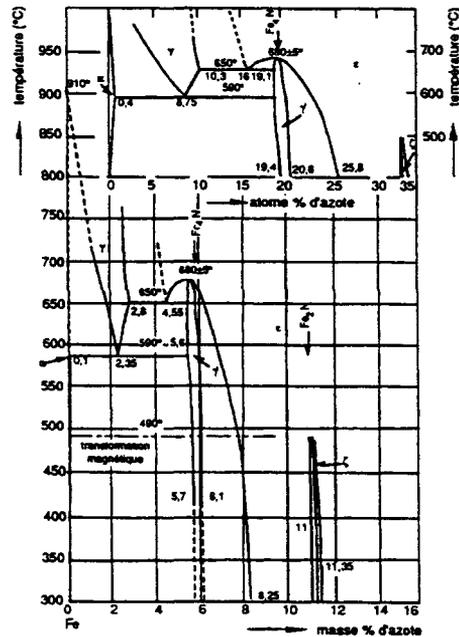
Figure I.A.1 : Courbe caractéristique tension-courant à pression constante.

3. MECANISME DE FORMATION ET PROPRIETES DES COUCHES NITRUREES.

3.1. Généralités.

Le diagramme fer-azote (figure I.A.2) représente les domaines d'existence des phases métallurgiques selon la teneur en azote et la température. Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases de ce diagramme sont regroupées dans le tableau I.A.2. Dans l'intervalle des températures de nitruration les plus utilisées (400-580°C), la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite est très faible (< 0,1 % en masse). Dès que cette limite

est dépassée, les nitrures de fer γ' ou ϵ peuvent se former. Nous verrons dans la suite de ce chapitre les conséquences de cette faible limite de solubilité.



Comme la nitruration s'opère sur des aciers, la connaissance du diagramme ternaire fer-azote-carbone est nécessaire pour déterminer les phases formées à l'équilibre. A titre d'exemple, la figure I.A.3 représente la coupe à 565°C du diagramme ternaire fer-azote-carbone [5]. A cette température, on peut constater que la solubilité de l'azote dans la cémentite est négligeable alors que le carbone a une solubilité maximale inférieure à 0,2 % en masse dans le nitrure γ' .

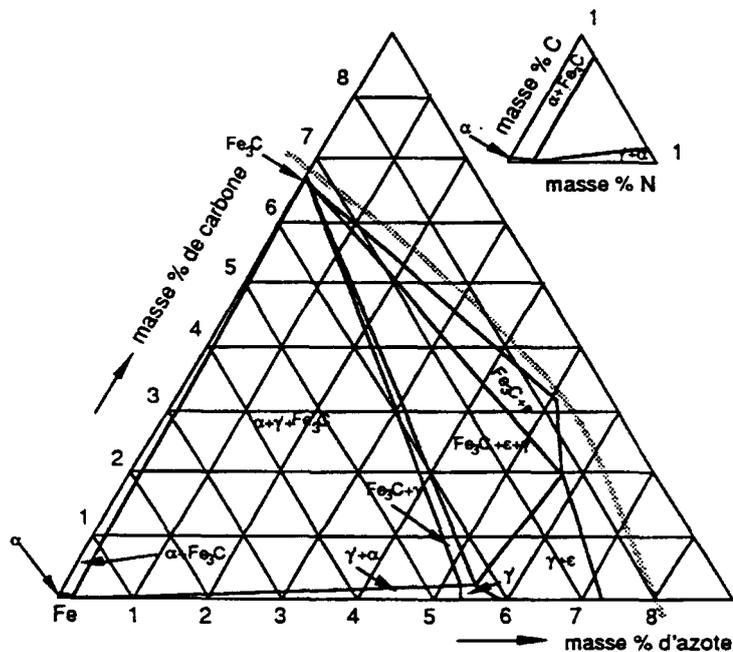


Figure I.A.3 : Diagramme ternaire Fer-Azote-Carbonate ($T= 565^{\circ}\text{C}$).

Dans les aciers de construction, on ajoute des éléments d'alliage pour améliorer certaines propriétés, en particulier l'aptitude à la trempe, c'est à dire à former de la martensite. Suivant les conditions de traitement, les éléments d'addition participent plus ou moins au processus de formation des nitrures, des carbures ou encore des carbonitrures.

Lors de la nitruration, il y a création d'une zone superficielle durcie composée généralement d'une couche de combinaison suivie d'une zone de diffusion. La présence et l'étendue de ces zones gouvernent de manière très importante les propriétés finales des pièces, nous allons décrire maintenant les conditions de leur formation et leurs caractéristiques métallurgiques.

3.2. Couche de Combinaison.

3.2.1. Mécanisme de formation.

Il est généralement admis que la formation de la couche de combinaison au cours de la nitruration ionique par plasma s'effectue en deux étapes. En effet, avant que s'établisse la couche de combinaison proprement dite, l'arrivée d'ions à grande vitesse à la surface des pièces se traduit d'abord par l'accroissement de la taille des défauts de surface [6], par l'augmentation locale de la température [7] et par l'élimination des oxydes. La présence d'ions hydrogène très avides d'oxygène renforce encore cette dernière en inhibant l'éventuelle nucléation et croissance des oxydes [8]. Ces différents phénomènes contribuent à augmenter l'énergie de surface spécifique et ainsi à accélérer la chimisorption et la diffusion des atomes d'azote, c'est à dire la cinétique de nitruration. La formation de la couche de combinaison est le résultat de plusieurs mécanismes qui peuvent intervenir simultanément ou successivement :

L'implantation d'azote joue ici un rôle marginal puisque les tensions de 300 à 1300 V utilisées pour la nitruration sont inférieures à la tension de 4000 V utilisée pour le traitement d'implantation [9]. Les phénomènes essentiels pour la nitruration ionique sont la pulvérisation cathodique et l'adsorption.

Le modèle généralement admis pour expliquer ces phénomènes s'appuie sur les travaux de Kölbel (Figure I.A.4) [10,11].

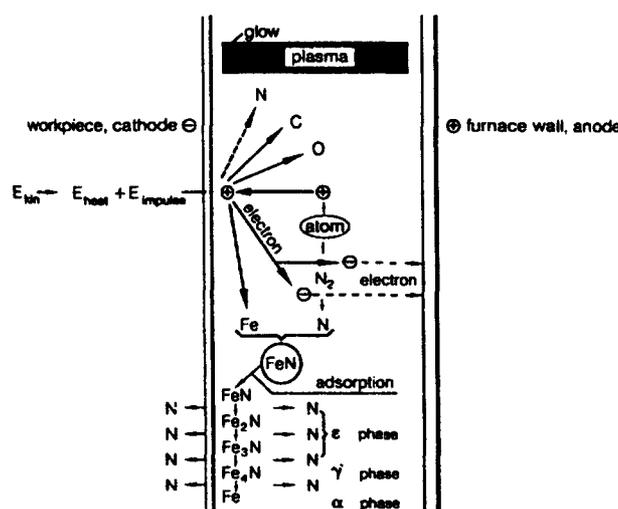


Figure I.A.4 : Réactions en surface se produisant lors de la nitruration ionique (d'après Kölbel).

Les atomes de fer arrachés de la cathode (échantillon) par les ions d'azote et les particules neutres de grande énergie forment dans le plasma le nitrure de fer FeN, qui est ensuite déposé en surface de l'échantillon. Thermiquement instable, ce nitrure se décompose en nitrures Fe₂N et Fe₃N de teneur en azote plus faible. Cette décomposition libère des atomes d'azote susceptibles de diffuser dans le matériau. Lorsque la quantité d'azote est suffisante, les nitrures de fer et des composés de type FeN_xH_y sont déposés en surface par physiorption et chimisorption. Ce modèle a été confirmé par de nombreux auteurs [12-14]. Néanmoins, d'après Kölbel, ce modèle n'est plus applicable lorsqu'une faible quantité d'atomes d'hydrogène est présente dans le gaz nitrurant. La composition de l'atmosphère gazeuse est très importante :

- Si la quantité d'azote disponible est inférieure à 10 % dans le gaz, il peut y avoir absence de la couche de combinaison [15-17] car la présence de la couche de combinaison dépend essentiellement de la concentration critique d'azote en surface [18] et non du processus de pulvérisation cathodique.

- Si l'atmosphère contient plus de 10 % d'azote, Metin et Inal [19], indiquent que la formation très rapide des nitrures pendant le traitement est en accord avec le modèle de pulvérisation cathodique de Kölbel. Une confirmation de la présence d'atomes de fer dans le plasma a été trouvée par Kulakowska-pawlak et Zyrnicki [20] pour un gaz composé de 15 % N₂ et de 85 % H₂. Néanmoins Lampe et al [8] pour la nitruration d'une fonte à graphite lamellaire en milieu N₂ / H₂ concluent que le mécanisme proposé par Kölbel ne joue qu'un rôle secondaire puisqu'il n'observe pas de nitrures sur les sites d'émergence en surface des lamelles de graphite. Cette affirmation doit être toutefois tempérée puisque Kuwahara [21] a montré que l'absence de nitrure en surface du matériau pouvait être le résultat de l'arrachement des nitrures par pulvérisation cathodique.

L'ensemble de ces travaux montre que le rôle de la pulvérisation cathodique dans la formation de la couche de combinaison dépend principalement de la stabilité du nitrure et de la composition du gaz nitrurant.

La nature des particules et leur rôle dans le mécanisme de nitruration a fait l'objet de nombreuses études. Par exemple Tibbets [12], Karpinski et Rolinski [22,23] et Szabo et Wilhelmi [24] rendent compte de l'adsorption de particules neutres en surface du fait du faible niveau d'ionisation.

D'autres auteurs ont mis l'accent sur l'importance du rôle des ions positifs dans la formation des nitrures. Ainsi Hudis [25] attribue un rôle moteur aux ions NH_x^+ ($x=1-4$) en considérant que les ions produisent de l'azote actif qui pénètre à la surface du métal. Pour Arzamasow [26], c'est la présence d'ions positifs d'azote qui est essentielle pour la formation des couches de nitrures.

3.2.2. Influence des paramètres de nitruration sur la morphologie et l'étendue de la couche de combinaison.

La structure, la composition et la cinétique de croissance de la couche de combinaison dépendent de la composition chimique de l'acier et sont contrôlées par les paramètres de nitruration ionique tels que la composition de l'atmosphère, la durée de nitruration ou la température.

Chacun de ces paramètres, pouvant être ajusté indépendamment les uns des autres, peut modifier les caractéristiques de la couche de combinaison (tableau I.A.3).

		Rapport ε / γ'	Epaisseur
Paramètres de nitruration ionique	% N_2/H_2 ↗	↗	↗
	T°c ↗	↘	↗
	durée ↗	↗ ou ↘	↗ puis →
Matériau	% C ↗	↗	↗

Tableau I.A.3 : Evolution de la morphologie et de l'épaisseur de la couche de combinaison en fonction des paramètres de nitruration ionique et de la teneur en carbone du matériau.

Morphologie de la couche de combinaison :

Dans le cas des aciers faiblement alliés, seuls les nitrures γ' (Fe₄N) et ϵ (Fe_{2,3}N) sont généralement observés bien que Métin [19] ait pu déceler la présence du nitrure ζ (Fe₂N) sur une épaisseur très faible dans le cas de la nitruration du fer pur.

La limite de solubilité en carbone de ces nitrures est très différente. Par exemple à 565 °C (Figure I.A.3), la limite de solubilité du carbone dans la phase γ' (Fe₄N) est de 0,2 % en masse alors qu'elle est de 3,7 % dans la phase ϵ (Fe_{2,3}N). Ainsi, la présence de carbone favorise la formation de la phase ϵ (Fe_{2,3}N). Néanmoins, une couche monophasée de nitrure ϵ (Fe_{2,3}N) ne peut se rencontrer que pour un domaine de température compris entre 570 °C et 575 °C et pour un gaz de nitruration contenant nécessairement du carbone [27,28].

Une couche monophasée de nitrure γ' (Fe₄N) peut être observée pour des températures élevées et une proportion N₂/H₂ faible. Pour des températures plus basses ou une proportion N₂/H₂ plus élevée, les deux nitrures peuvent être présents simultanément [18].

La durée de nitruration est aussi un paramètre influant sur la morphologie de la couche de combinaison. Métin et Inal [19] ont par exemple observé au cours de la nitruration ionique du fer pur, sous une atmosphère composée de 50 % N₂ et 50 % H₂ à une température de 550°C :

- Initialement (30 mn), la formation d'une couche de combinaison composée principalement de nitrure γ' ,
- Puis, pour des temps de nitruration plus long (2 h et 6 h), la formation d'une couche de combinaison composée d'un mélange de nitrures γ' et ϵ .

Pour des matériaux à teneur en carbone inférieure à 0,2% en masse, c'est la quantité d'azote qui influence principalement la morphologie de la couche de combinaison. Le modèle de Somers et Mittemeijer [29] permet d'expliquer l'apparition du nitrure γ' préalablement au nitrure ϵ ou au nitrure ζ plus avides d'azote.

Lorsque la teneur en carbone est comprise entre 0,2 % et 0,3 %, Kurny [30] observe la diminution de la quantité de nitrure ϵ avec la durée de traitement. Cette diminution peut sans doute s'expliquer par la décarburation causée par la pulvérisation cathodique [31,32]. Ceci est

confirmé par le fait que pour des conditions de traitement similaires appliquées au fer pur, seul le nitrure γ' est présent dans la couche de combinaison [33].

Pour les aciers à forte concentration en carbone, la morphologie de la couche de combinaison est bien sûr fonction de la décarburation de la zone superficielle. Mais, compte tenue de la concentration élevée en carbone du métal de base, ce processus conduit à l'accumulation du carbone sous la couche de combinaison et à la superposition de deux couches. La plus proche de la surface est constituée de γ' avec une concentration en carbone inférieure à 0,2 % en masse et la couche sous-jacente est constituée de ϵ avec une concentration en carbone supérieure à 0,2 % en masse [8].

Cinétique de croissance de la couche de combinaison :

L'augmentation de l'épaisseur de la couche de combinaison en fonction du temps ne suit pas une loi parabolique comme pour la nitruration gazeuse. Dès les premiers instants de la nitruration, il se produit une augmentation rapide de l'épaisseur de la couche de combinaison suivie d'une stabilisation [13,19,31,34]. L'augmentation rapide peut être expliquée en terme de quantité d'atomes de fer pulvérisés de la surface cathodique [19] : Initialement la concentration en fer est importante en surface et le chemin que doit parcourir l'atome de fer pour aller dans le plasma est faible, ce qui augmente la cinétique de croissance des nitrures. Au cours de la nitruration, la concentration de fer en surface est moins élevée à cause du recouvrement complet de la surface par les nitrures de fer. Ainsi, le chemin que doit parcourir l'atome de fer pour aller dans le plasma est rendu plus difficile, ce qui provoque une diminution du taux de formation des nitrures.

Une autre explication de l'évolution de l'épaisseur de la couche de combinaison en fonction du temps de nitruration ionique est donnée par Kurny [30]. Au cours de la nitruration ionique, la structure de la couche de combinaison d'un acier à 0,2- 0,3% en masse de carbone montre une transformation graduelle du nitrure ϵ en nitrure γ' . Suivant la température de traitement, cette transformation est accompagnée d'une stabilisation ou d'une diminution de l'épaisseur de la couche de combinaison. La variation de volume résultant de cette transformation de phase ne peut être la seule cause des évolutions d'épaisseur observées. L'augmentation d'hydrogène disponible dans le gaz, engendrée par la transformation du nitrure

ε en nitrure γ' , peut conduire à une dénitruration plus importante. L'augmentation du rapport de dénitruration contribue alors à la stabilisation ou à la diminution de la couche de combinaison au cours de la nitruration ionique.

La couche de combinaison composée du nitrure γ' peut accroître jusqu'à une épaisseur de 10 μm , tandis que celle composée du nitrure ε peut atteindre 50 μm et plus [31,33]. Dans les mêmes conditions de traitement, plus la teneur en carbone dans le matériau est élevée et plus l'étendue de la couche de combinaison est grande.

La croissance de la couche de combinaison est aussi influencée par la température et la composition du gaz nitrurant. La diminution du rapport N_2/H_2 et de la température conduit à une réduction considérable de l'épaisseur de la couche de combinaison.

Formation de pores :

Durant la nitruration ionique, des pores peuvent se former dans les joints de grains de la couche de combinaison [8, 35]. Cependant il ne peut se créer de canaux par coalescence de pores vers la surface, comme cela est possible lors de la nitruration par bains de sels. Ces pores ne sont pas formés seulement dans la phase ε mais aussi dans la phase γ' . La quantité et la taille des pores augmentent avec la durée de traitement, particulièrement à haute température. D'après Somers et Mittemeijer [29], la métastabilité des phases ε et γ' , conduisant à la recombinaison de l'azote et à la création d'azote moléculaire à haute pression, est responsable de la porosité.

3.3. Couche de diffusion.

Sous la couche de combinaison, les atomes d'azote provenant de la surface diffusent vers le coeur du matériau ainsi que le prévoient les lois de Fick [36]. Cependant, du fait que la limite de solubilité en azote de la ferrite est très faible ($\approx 0,1$ % en masse) aux températures usuelles de nitruration, les atomes d'azote excédentaires précipitent sous la forme de nitrures α'' (Fe_{16}N_2) métastables et/ou de nitrure γ' . Pour les aciers alliés, l'azote peut se combiner avec les éléments d'addition pour former des nitrures. Par exemple des nitrures de chrome CrN ou

d'aluminium (AlN) car ces éléments ont une grande affinité pour l'azote. Le processus de précipitation des nitrures a été décrit de manière très précise par Jack [37]. Pendant la nitruration, une précipitation homogène intervient par la formation continue d'amas d'atomes en solution d'insertion et/ou de substitution. La première étape de la formation des zones de Guinier-Preston se traduit par une répartition locale en forme de disques des atomes en solution (figure I.A.5).

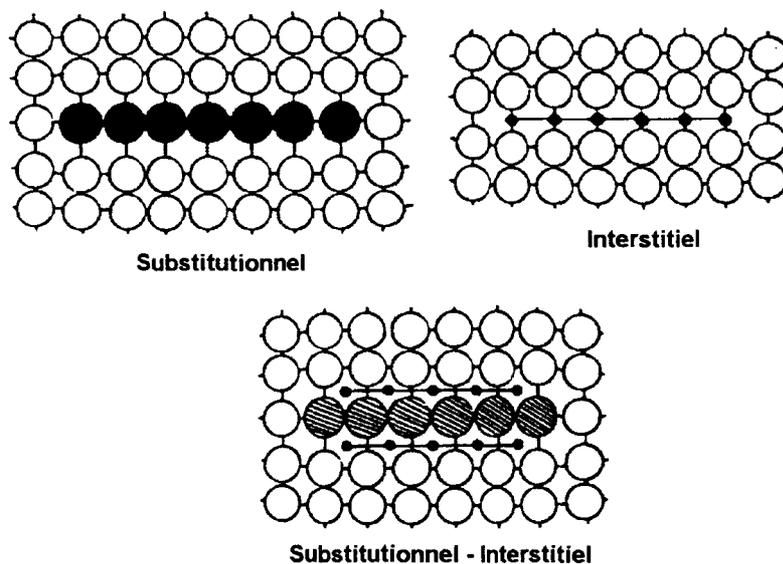


Figure I.A.5 : *Représentation schématique des amas d'atomes en substitution et / ou en insertion.*

Le développement de ces zones conduit à la précipitation de structures similaires au nitrure α'' Fe_{16}N_2 mais seulement sur une épaisseur de deux ou trois plans atomiques. Lors de l'étape suivante, il se produit un nouvel arrangement conduisant à des précipités de structure de type γ' Fe_4N , le maintien à la température de nitruration induit la précipitation discontinue comme η $\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{N}$, γ NbN , δ WN suivant les éléments d'addition de l'acier.

L'établissement d'un gradient de concentration d'azote à l'intérieur du matériau nitruré génère des contraintes résiduelles de compression dans la couche de diffusion de l'azote et de traction dans le coeur. L'accommodation des contraintes introduites par cette diffusion a pour conséquence la multiplication des dislocations [38]. L'élévation de dureté constatée dans

la zone de diffusion provient donc essentiellement de la création et de la nucléation de dislocations et par le blocage de celles ci par les précipités.

Au cours de la nitruration, la diffusion de l'azote entraîne une diffusion des atomes de carbone initialement présents dans l'acier vers les régions libres de contraintes (la surface et la zone en avant du front de diffusion d'azote) [39]. Ce phénomène a pour conséquence la décarburation des couches nitrurées, la formation d'une zone riche en carbone en avant du front d'azote et la formation de phase (par exemple : Fe_3C) dans les joints de grains orientés parallèlement à la surface. Ce phénomène, observé lors de la nitruration gazeuse, est plus prononcé en nitruration ionique [18].

Cinétique de croissance de la zone de diffusion :

En absence de couche de combinaison et de précipitation de nitrures, l'évolution de la fraction volumique d'azote en fonction de la profondeur peut être décrite par les lois de diffusion établies par Fick [36]. Rozendaal et al [40] ont développé une méthode de calcul numérique aux différences finies à partir de la seconde loi de Fick en appliquant la méthode proposée par Cranck [41].

Dans le cas où il y a formation d'une couche de combinaison, une méthode analogue peut être utilisée mais il est nécessaire de prendre en considération la nature du ou des nitrures présents ainsi que la configuration de la couche [42].

Ces modèles ne prennent pas en compte l'existence des joints de grains, qui constituent des sites particuliers de diffusion de l'azote et des dislocations qui représentent des courts circuits de diffusion. De plus, lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique est atteinte, il y a formation de précipités. Les lois de diffusion classiques doivent être modifiées pour tenir compte de la précipitation.

A titre d'exemple, la Figure I.A.6 montre l'écart entre la courbe réelle de concentration en azote d'un acier allié nitruré et la courbe théorique déduite de la loi de Fick [5].

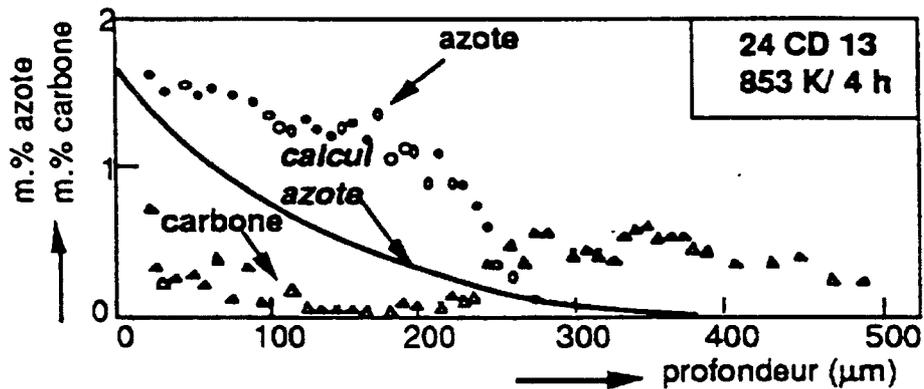


Figure I.A.6 : Diffusion de l'azote et du carbone dans un acier allié, comparaison des valeurs mesurées (d'après Mittemeijer) avec le calcul (loi de Fick).

L'épaisseur de la couche de diffusion de l'azote dans les aciers alliés et non alliés obtenue après nitruration ionique par plasma est, pour des durées de traitement allant jusqu'à 50 heures, proportionnelle à la racine carré du temps de traitement [18,19,43-45]. Ceci indique que, malgré les phénomènes décrits précédemment, le processus de nitruration ionique par plasma est globalement gouverné par la diffusion volumique de l'azote [46].

Dans le cas des aciers alliés, la cinétique de nitruration dépend de la nature et de la quantité des éléments d'alliage, notamment de l'interaction entre ces éléments d'alliage et l'azote, du pourcentage de carbone dans le matériau, de la présence des carbures et bien entendu des paramètres de nitruration (Température, composition du gaz nitrurant,...).

D'après Robino et Inal [44], pour une durée de nitruration donnée, la profondeur de nitruration est inversement proportionnelle à la quantité d'éléments d'alliage dans le matériau. Selon cette quantité et le degré d'interaction entre les éléments d'alliage et l'azote, la constitution métallurgique de la couche nitrurée est différente.

L'étude des profils de microdureté peut en être un indicateur :

- S'il existe une interaction forte et une nucléation aisée des nitrures, la transition entre le maximum de dureté observé dans la couche de diffusion et la dureté du substrat est brutale car la diffusion est gouvernée par la formation des nitrures (Figure I.A.7.a).

- Si l'interaction est faible, la transition entre le maximum de dureté dans la couche de diffusion et la dureté du substrat est plus douce. Dans ce cas, le durcissement est contrôlé par la diffusion volumique de l'azote (Figure I.A.7.b).

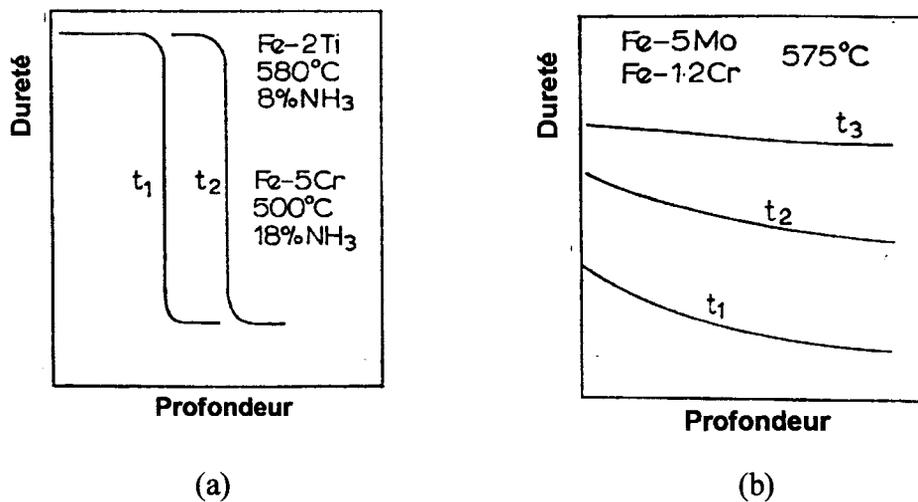


Figure I.A.7 : Profil de microdureté dans le cas d'une interaction forte et dans le cas d'une interaction faible (d'après Lightfoot et Jack [47]).

La présence de carbone dans le matériau modifie le coefficient de diffusion de l'azote [17]. Les atomes de carbone présents dans les sites interstitiels de la ferrite limitent les sites disponibles pour l'azote et rendent plus difficile la diffusion. De plus, les aciers à forte teneur en carbone montrent une aptitude à la nitruration moins grande que les aciers à faible teneur en carbone [17] du fait du grand nombre de carbures présents dans ces aciers. Comme la plus grande partie des éléments d'alliage participe à la formation de carbures, la précipitation des nitrures alliés est contrariée. Néanmoins les carbures qui existent dans la microstructure ne changent pas le mécanisme de nitruration toujours gouverné par la diffusion volumique [45].

L'influence de la composition du gaz sur la profondeur de nitruration dépend de la présence ou non de la couche de combinaison. Lorsque la couche de combinaison est établie, il

y a saturation de la quantité d'azote admissible en surface et l'épaisseur de la couche de diffusion ne dépend que de la durée de nitruration et de la température. Du fait de l'affinité des éléments d'alliage avec l'azote, la saturation intervient plus tardivement. Pour les aciers fortement alliés, l'épaisseur de la couche de diffusion peut donc être influencée par la composition de l'atmosphère nitrurante.

Lorsqu'il n'y a pas établissement d'une couche de combinaison, l'épaisseur de la couche de diffusion est fonction de la concentration en azote du gaz nitrurant.

Le tableau I.A.4 résume l'évolution de la profondeur de nitruration en fonction des différents paramètres de nitruration ionique, de la microstructure et de la composition chimique du matériau.

		Profondeur de nitruration
Paramètres de nitruration ionique	% N:H ↗	→ ou ↗
	T°c ↗	↗
	durée ↗	↗
Matériau	% C ↗	↘
	Quantité d'éléments d'alliage ↗	↘

Tableau I.A.4: Evolution de la profondeur de nitruration en fonction des paramètres de nitruration ionique, de la quantité d'éléments d'alliage et du pourcentage de carbone du matériau.

3. CONCLUSION.

Le traitement thermochimique de nitruration est destiné à durcir les zones superficielles des aciers. Réalisé à des températures où l'acier est sous sa forme ferritique, l'apport d'azote a pour conséquence la précipitation de nitrures et l'augmentation de la densité de dislocations. La nature et la répartition des phases et des constituants de la couche nitrurée dépend d'un grand nombre de paramètres : nature de l'acier, composition du gaz nitrurant, température et durée de traitement par exemple. Dans l'objectif d'utiliser le traitement de nitruration pour s'opposer à la fragilisation par l'hydrogène, il est nécessaire de bien comprendre comment sont constituées les couches nitrurées et le rôle de ces paramètres. Ceci fait l'objet du chapitre que nous venons de développer. Dans le prochain chapitre, consacré aux relations propriétés mécaniques-microstructure, nous allons étudier les mécanismes responsables de l'augmentation des propriétés mécaniques des aciers nitrurés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **LEBRUN (J. P.)**.
Nitruration Ionique : Evolution de la Technique et Applications Industrielles.
Traitement Thermique, Vol. 216, (1988), pp. 15-24.
- [2] **BEJAR (M. A.), VRANJICAN (N.)**.
On the Life of an Ion-nitrided HSS Cutting Tool.
Journal of Materials Technology, Vol. 35, (1992), pp.113-119.
- [3] **LESAGE (J.)**.
Nitruration-Nitrocarburation. 1^{ère} Partie : Principes et Applications.
Revue Française des Métallurgistes, (Dec. 1993), pp. 53-56.
- [4] **LEBRUN (J. P.)**.
La Nitruration Ionique.
Bulletin du Cercle d'Etudes des Métaux, Vol. 15, N^o. 17, (1989), pp. 1-6.
- [5] **BARRALLIER (L.)**.
Genèse des Contraintes Résiduelles de Nitruration.
Thèse de Doctorat en Mécanique des Matériaux, ENSAM d'Aix en Provence, (1992).
- [6] **WIERZCHON (T.), POKRASEN (S.), KARPINSKI (T.)**.
Härt.-Tech. Mitt., Vol. 38, (1983), pp. 57-62. Cité dans la référence 7.
- [7] **LAKHATIN (Y.), KRISKII (Y.)**.
Prot. Coat. Met., Vol. 2, (1970), pp. 179-181. Cité dans la référence 7.
- [8] **LAMPE (T.), EISENBERG (S.), LAUDIEN (G.)**.
Compound Layer Formation during Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburising.
Surface Engineering, Vol. 9, N^o. 1, (1993), pp. 69-76.
- [9] **CHIHAYA (T.)**.
Nippon Kinzoku Gakai-Shi, Vol. 36, (1972), pp. 519-524. Cité dans la référence 7.
- [10] **KÖLBEL (J.)**.
Tech. Ber. Inst. Ges. Förderung Glimmentladungs-forsch., (1966). Cité dans la référence 7.
- [11] **KÖLBEL (J.)**.
Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen, (1965), 1555. Cité dans la référence 7.
- [12] **TIBBETS (G. G.)**.
J. Appl. Phys., Vol. 45, (1974), p. 5072. Cité dans la référence 18.
- [13] **EDENHOFER (B.)**.
Heat Treat. Met., Vol. 1, (1974), p. 23. Cité dans la référence 18.
- [14] **LAKHTIN (YU. M.), KOGAN (YA. D.), SHAPOSHNIKOV (V. N.)**.
Metall. Term. Obrabotka; Metallov., Vol. 6, (1976), p.2. Cité dans la référence 18.
- [15] **CONFENTE (M.), GANTOIS (M.), MICHEL (H.)**.
Härt.-Tech. Mitt., Vol. 30, (1975), pp. 86-90. Cité dans la référence 7.
- [16] **EDENHOFER (B.), TRENKLER (H.)**.
Härt.-Tech. Mitt., Vol. 34, (1979), pp. 156-166. Cité dans la référence 7.
- [17] **BELL (T.), LOH (W. L.), STAINES (A. M.)**.
Neue Hütte, Vol. 34, (1979), pp. 373-378. Cité dans la référence 7.

- [18] **SUN (Y.), BELL (T.).**
Plasma Surface Engineering of Low Alloy Steel.
Materials Science and Engineering, Vol. A140, (1990), pp. 419-434.
- [19] **METIN (E.), INAL (O. T.).**
Formation and Growth of Ion Nitrides during Ion-Nitriding.
Journal of Materials Science, Vol. 22, (1987), pp. 2783-2788.
- [20] **KULAKOWSKA-PAWLAK (B.), ZYRNICKI (W.).**
Spectroscopic Investigations into Plasma used for Nitriding Processes of Steel and Titanium.
Thin Solid Films, Vol. 230, (1993), pp. 115-120.
- [21] **KUWAHARA (H.), MATSUOKA (H.), TAMURA (I.), TAKADA (J.), KIKUCHI (S.), TOMII (Y.).**
Effect of Plasma on Nitriding of Fe-18-Cr-9Ni alloy.
Journal of Materials Science, Vol. 27, (1992), pp. 637-640.
- [22] **KARPINSKI (T.), ROLINSKI (E.).**
Proc. 8th National Conf. On Heat Treatment, Bratislava, Slovakia, 1978, Dom Techniky CSVTS Bratislava, pp. 27-37. Cité dans la référence 7.
- [23] **ROLINSKI (E.), KARPINSKI (T.).**
Some Aspects of Ion Nitriding metallurgy.
Institut für Werkstoffwissenschaften, Technical University of Warsaw, Poland, (1982). Cité dans la référence 7.
- [24] **SZABO (A.), WILHELMI (H.).**
Härt.-Tech. Mitt., Vol. 39, (1984), pp. 148- 151. Cité dans la référence 7.
- [25] **HUDIS (H.).**
J. Appl. Phys., Vol. 44, (1973), p. 1489. Cité dans la référence 19.
- [26] **ARZAMASOW (N. B.).**
Proc. 5th Int. Conf. On Heat Treatment of Metals, Budapest, Hungary, (October 1986), International Federation of Heat Treatment. Cité dans la référence 7.
- [27] **RIBET (F.), SPERI (R.).**
Examens Métallurgiques de Couches Nitrurées en Fonction de la Méthode de Chauffage et des Conditions d'Application de la Décharge Electrique.
Traitement Thermique, Vol. 209, (1987), pp. 27-37.
- [28] **GERARDIN (D.), MICHEL (H.), MORNIROLI (J. P.), GANTOIS (M.).**
Etude Microstructurale des Couches Nitrurées du Fer Pur obtenues par Bombardement Ionique.
Mémoires Scientifiques Revue Métallurgie, (Juillet-Août 1977), pp. 457-467.
- [29] **SOMERS (A. J.), MITTEMEIJER (E. J.).**
Formation de la Couche de Combinaison de Carbonitrides de Fer lors d'une Nitrocarburation Gazeuse ou en Bain de Sel.
Traitement Thermique, Vol. 270, (1994), pp. 27-31.
- [30] **KURNY (A. S. W.), MALLYA (R. M.), MOHAN RAO (M.).**
A Study on the Nature of the Compound Layer Formed during the Ion Nitriding of En40B Steel.
Materials Science and Engineering, Vol. 78, (1986), pp. 95-100.
- [31] **EDENHOFER (B.).**
Heat Treat. Met., Vol. 2, (1974), p. 60. Cité dans la référence 29.
- [32] **EISENBERG (S.), RIE (K.T.).**
Proc. 1st Int. Conf. on Plasma Surface Engineering, Oberursel, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, (1989), pp. 311-317. Cité dans la référence 7.

- [33] **KURNY (A. S. W.)**.
Thèse de Doctorat en physique, Indian Institute of Science, Bangalore, (1982). Cité dans la référence 29.
- [34] **MALISKA (A. M.), KLEIN (A. N.), de SOUZA (A. R.)**.
Microstructural Characterization of Plasma Nitriding Surface of Sintered Steels Containing Si.
Surface and Coating Technology, Vol. 70, (1995), pp. 175-179.
- [35] **RIE (K. T.), SCHNATBAUM (F.)**.
Proc. 2nd Int. Conf. on Ion Nitriding/Carburising, Cincinnati, OH, USA, ASM International, (Sept. 1989), pp. 81-89. Cité dans la référence 7.
- [36] **ADDA (Y.), PHILIBERT (J.)**.
La Diffusion dans les Solides.
Presses Universitaires de France, (1966).
- [37] **JACK (K. H.)**.
Nitriding.
Proceedings of Heat Treatment 73, The Metals Society, (1975), pp. 39-50.
- [38] **STRAVER (W. T. M.), ROZENDAAL (H. C. F.), MITTEMEIJER (E. J.)**.
Consequence of the Heterogeneous Nitriding of α -Iron : Dislocation production and Oriented Precipitation.
Metallurgical Transactions A, Vol. 15A, (Avril 1984), pp. 627-637.
- [39] **NOSRATINIA (M. A.)**.
Thèse de Doctorat en Physique, Université de Birmingham, 1990. Cité dans la référence 17.
- [40] **ROZENDAEL (H. C. F.), MITTEMEIJER (E. J.), COLIJN (P. F.), VAN DER SCHAAF (P. J.)**.
The Development of Nitrogen Concentration Profiles on Nitriding Iron.
Metallurgical Transactions A, VOL. 14A, (Mars 1983), pp. 395-399.
- [41] **CRANK (J.)**.
The Mathematical of Diffusion.
2nd Edition, Clarendon Press, Oxford, (1979), pp. 47-49.
- [42] **RATAJSKI (J.), IGNACIK (J.), ZYSK (J.)**.
Mathematical Model of the Kinetics of Nitriding Layer Growth.
Proceeding of the 5th International Congress on Heat Treatment of Materials, Budapest, Vol. 1, (1986), pp. 224-232.
- [43] **ALBARRAN (J. L.), JUAREZ-ISLAS (J. A.), MARTINEZ (L.)**.
Nitride Width and Microhardness in H-12 Ion Nitrided Steel.
Materials Science Letters, Vol. 15, (1992), pp. 68-72.
- [44] **ROBINO (C. V.), INAL (O. T.)**.
Ion Nitriding Behavior of Several Low Alloy Steels.
Materials Science and Engineering, Vol. 59, (1983), pp. 79-90.
- [45] **OZBAYSAL (K.), INAL (O. T.), ROMIG Jr (A. D.)**.
Ion-Nitriding Behavior of Several Tool Steels.
Materials Science and Engineering, Vol. 78, (1986), pp. 179-191.
- [46] **CRISTIAN (J. W.)**.
Transformations in Metals and Alloys.
Pergamon, Oxford, (1975). Cité dans la référence 44.
- [47] **LIGHTFOOT (B. J.), JACK (D. H.)**.
Kinetics of Nitriding with and without White Layer Formation.
Proceeding of heat Treatment 73, The Metals society, (1975), pp. 59-65.

- CHAPITRE I -

« Etude bibliographique »

Partie B

**COMPORTEMENT MECANIQUE
DES ACIERS NITRURES**

- SOMMAIRE -

1. INTRODUCTION.	25
2. DURETE.	25
3. CONTRAINTES RESIDUELLES.	29
4. COMPORTEMENT EN TRACTION.	34
5. COMPORTEMENT EN FATIGUE.	35
6. CONCLUSION.	41
7. BIBLIOGRAPHIE.	42

1. INTRODUCTION.

Le traitement de nitruration ionique conduit à l'établissement d'une couche durcie dans la zone superficielle des pièces les rendant ainsi plus aptes à résister à l'usure [1]. La stabilité thermodynamique des nitrures formés au cours de la nitruration accroît sensiblement la résistance à la corrosion des pièces [2-4].

Conjointement au durcissement superficiel, il s'établit dans la zone superficielle un champ de contraintes résiduelles de compression dont l'effet bénéfique sur la résistance à la fatigue est remarquable [5]. Dureté et contraintes résiduelles sont étroitement liées aux conditions de traitement, à la composition chimique et à la microstructure initiale des pièces.

Dans la première partie de chapitre nous décrivons les aspects généraux des relations microstructure-propriétés des pièces et dans une deuxième partie nous mettons l'accent sur le comportement en traction et en fatigue des aciers nitrurés.

2. DURETE.

La dureté d'un matériau est une propriété mécanique représentant la résistance à la pénétration d'un indentateur dont la forme dépend du procédé d'indentation choisi. Pendant l'essai de dureté, il se forme une empreinte d'indentation entourée d'une zone déformée plastiquement. Plus la dureté est élevée et plus l'empreinte et la zone déformée sont réduites.

La déformation plastique est le résultat de microdéformations intervenant à l'échelle de la maille cristalline à partir de défauts microstructuraux comme les précipités, les atomes en insertion ou substitution et les dislocations.

La diffraction des rayons X, qui permet d'étudier le réseau cristallin des matériaux, est particulièrement bien adaptée à la détermination des microdéformations.

Par cette méthode, Mittemeijer [5] a pu mettre en évidence une relation linéaire entre la dureté et les microdéformations de divers aciers nitrurés (Figure I.B.1).

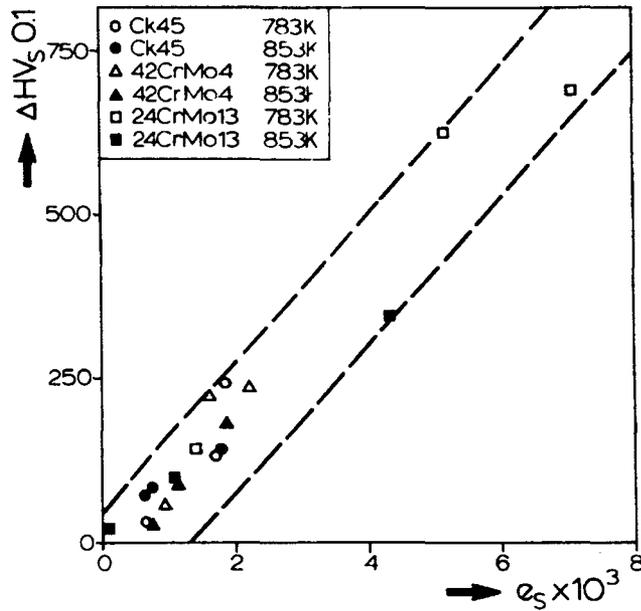


Figure I.B.1 : Augmentation de la microdureté en fonction de la microdéformation moyenne (e_s) pour des aciers CK45, 42CrMo4 et 24CrMo13 nitrurés dans une atmosphère d'ammoniac.

Dans le cas de la nitruration d'un acier 32CDV13, Barralis [6] montre que cette évolution n'est pas toujours linéaire et monotone mais qu'elle comporte trois stades (Figure I.B.2).

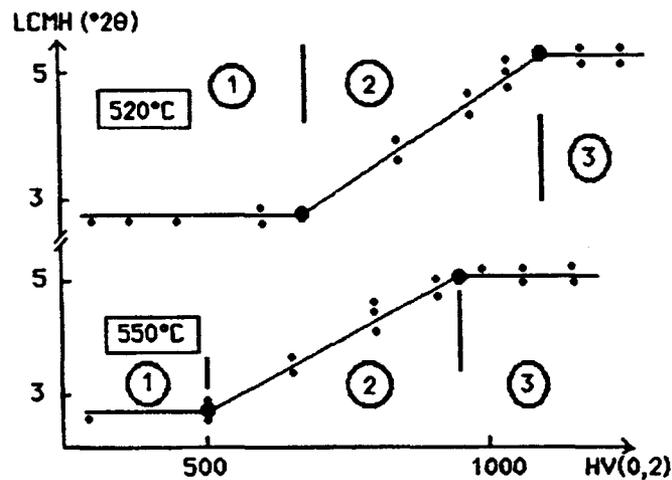


Figure I.B.2 : Relation entre la largeur de corde à mi-hauteur d'un pic de diffraction des rayons X (LCMH) et la microdureté Vickers (0,2 Kg), pour 2 traitements de nitruration gazeuse à 520 et 550°C de l'acier 32CDV13.

nb : La largeur de corde à mi-hauteur d'un pic de diffraction permet d'apprécier qualitativement la déformation du réseau cristallin. Une description générale de la méthode de diffraction des rayons X est donnée en annexe I.

- Le stade I, correspond à la transition entre la zone de diffusion de l'azote et le métal de base, c'est à dire au durcissement par mise en solution solide de l'azote. Pour ces auteurs, l'homogénéité de la solution solide est associée à une distribution des microdéformations indépendante de la teneur en azote dans la ferrite, c'est à dire que la microdureté peut augmenter indépendamment de la Largeur de Corde à Mi-Hauteur (LCMH).

- Le stade II, correspond à l'apparition progressive des précipités de nitrures alliés dans la zone de diffusion. Le durcissement par précipitation permet d'expliquer l'augmentation de la microdureté de la ferrite saturée. Les précipités créent localement de fortes microdéformations conduisant à un élargissement du pic de diffraction.

- Le stade III, correspond à une saturation des microdéformations au voisinage immédiat de la surface. La largeur du pic à mi-hauteur est de nouveau constante.

Dans le cas de la nitruration ionique, il y a généralement, dès les premiers instants du traitement, formation d'une couche de combinaison [7]. Pour cette couche, la dureté est fortement liée à la nature des nitrures et à leur proportion. Sous la couche de combinaison la dureté dépend des paramètres de nitruration (composition du gaz, température et durée du traitement), du type et de la quantité des éléments d'alliage, du pourcentage de carbone dans le matériau et de la présence ou non des carbures (tableau I.B.1).

L'évolution de la dureté, en fonction du pourcentage d'azote du gaz nitrurant, est analogue à celle de la profondeur de nitruration (voir paragraphe I.A.3.3). Un maximum de dureté en surface de l'acier est généralement observé pour une durée et une température données [8-11] . Pour Robino [9], la présence d'un maximum est analogue à celle observée pour les aciers à durcissement par précipitation.

La capacité de durcissement par nitruration d'un acier allié dépend du type et de la répartition des éléments d'alliage. Si les éléments d'alliage sont déjà sous forme précipité avant la nitruration, ils ne peuvent s'associer avec l'azote pendant le traitement.

		Dureté	
		Couche de combinaison	Zone de diffusion
Paramètres de nitruration ionique	% N:H ↗	↗	→ ou ↗
	T°C ↗	-	↗ puis ↘
	durée ↗	↗ ou ↘	↗ puis ↘
Matériau	% C ↗	-	↘
	carbure ↗	-	↘
	éléments d'alliage ↗	↗	↗

Tableau I.B.1 : Influence des paramètres de nitruration ionique, de la quantité d'éléments d'alliage, de la quantité de carbure et du pourcentage de carbone du matériau sur la dureté de la couche de combinaison et de la zone de diffusion.

A titre d'exemple, la Figure 1.B.3 montre qu'un acier fortement allié au chrome, pour lequel des amas de carbures préexistent avant nitruration, n'atteint pas les mêmes niveaux de durcissement qu'un acier plus faiblement allié.

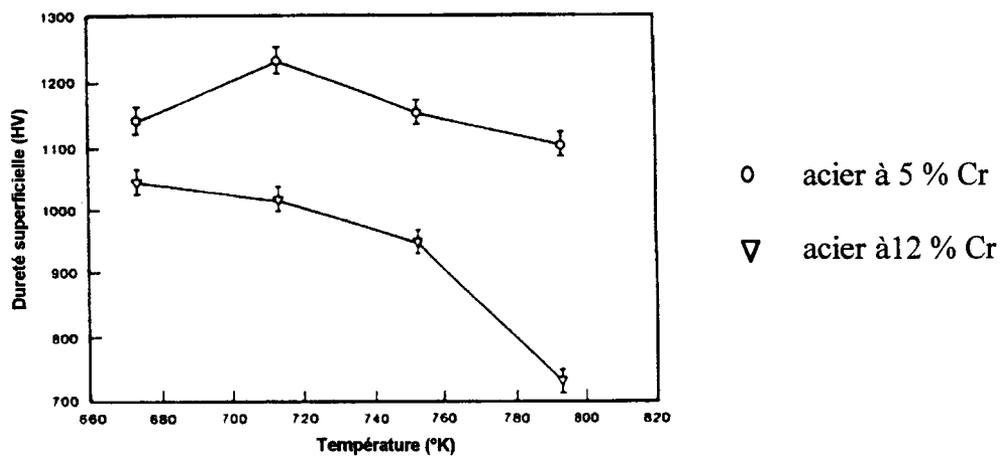


Figure I.B.3 : Dureté superficielle en fonction de la température de nitruration ionique pour les aciers à 12% Cr et 5% Cr, (d'après Ozbaysal [10]).

Pour des durées de nitruration suffisamment longues, un plateau de dureté peut être observé dans la couche de diffusion. Ce phénomène a été principalement constaté dans les couches nitrurées d'un acier allié au chrome [12], Ce plateau résulte de la saturation en azote de l'acier et de la formation d'une couche riche en carbone [13] .

3. CONTRAINTES RESIDUELLES.

Les contraintes résiduelles sont les contraintes multiaxiales statiques, en équilibre mécanique, qui persistent dans une pièce après qu'une sollicitation mécanique ou thermique lui ait été appliquée. Les contraintes sont classées en trois ordres suivant leur échelle d'application (Figure I.B.4).

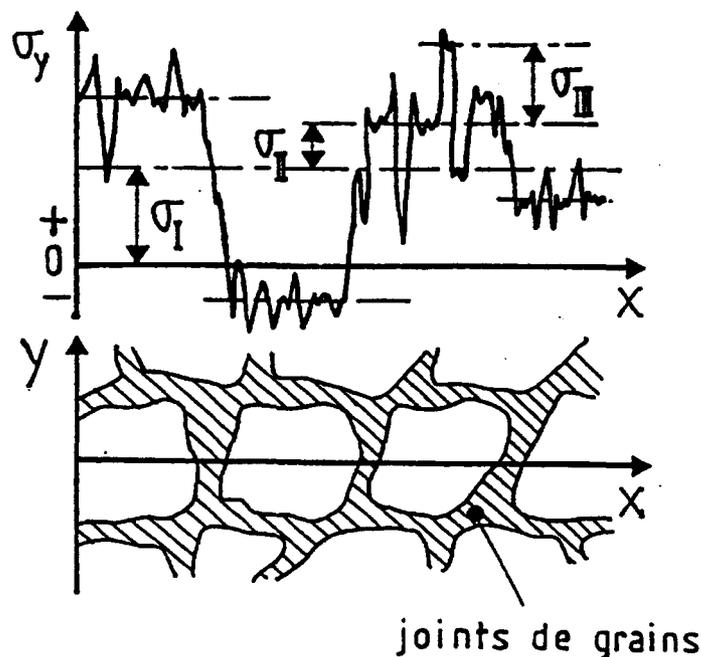


Figure I.B.4 : Ordres de contraintes.

- Contraintes du 1^{er} ordre : σ^I

Appelée également macrocontrainte, elle s'applique à l'échelle de plusieurs grains de matière et couvre une distance de quelques dizaines de millimètres. Homogène dans un grand domaine du matériau, elle correspond à une valeur moyenne..

- Contrainte du 2nd ordre : σ^{II}

La contrainte du 2nd ordre ou microcontrainte s'applique à l'échelle du grain, c'est à dire sur quelques dizaines de microns. Elle correspond à une oscillation de la contrainte autour de la valeur moyenne.

- Contrainte du 3^{ème} ordre : σ^{III}

Cette contrainte n'agit que sur quelques distances interatomiques. Elle est associée aux déformations du réseau cristallin.

Bien que l'état de contraintes résiduelles résulte de la superposition de ces trois types de contraintes comme le montre la Figure I.B.4, on associe généralement les contraintes résiduelles aux contraintes du 1^{er} ordre. Tandis que les microdéformations sont associées aux contraintes du 2nd et du 3nd ordre.

Différentes hypothèses sur l'origine des contraintes résiduelles dans les matériaux nitrurés ont été proposées dans la bibliographie [5,14]. Généralement, on montre que les contraintes résiduelles introduites par la nitruration proviennent principalement :

- de la modification de la composition chimique dans la zone de diffusion,
- de la formation de précipités dans la zone de diffusion,
- des effets thermiques qui introduisent des déformations de la maille au cours du refroidissement ou du chauffage du fait de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le matériau de base et les nitrures,
- de la variation de volume provoquée par la formation des différentes phases de la couche de combinaison.

Kreft et Al [15] montrent par exemple que l'augmentation de l'intensité des contraintes résiduelles de compression dans la couche de combinaison est principalement due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre la couche de combinaison et la couche de diffusion (Figure I.B.5).

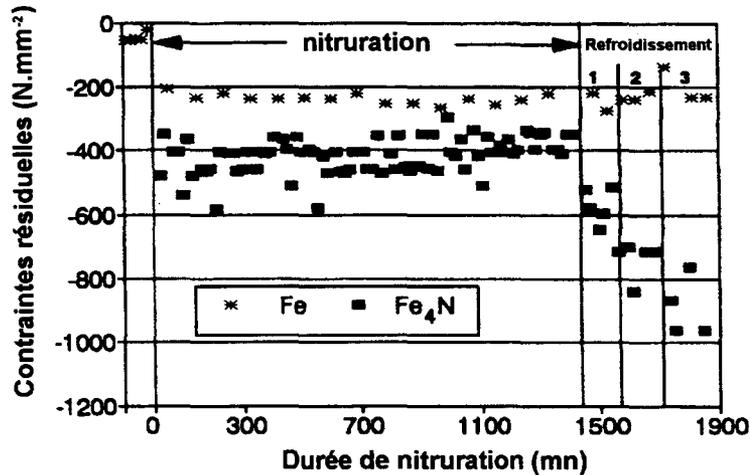


Figure I.B.5 : Mesure des contraintes résiduelles, par diffraction des rayons X sur le pic (200) du nitrure γ' (Fe_4N) et le pic α (211), dans la couche de combinaison et la couche de diffusion de l'acier C80W2 nitruré à 520°C. 1 = 350°C; 2 = 220°C; 3 = 20°C.

D'un point de vue mécanique, du fait des conditions aux limites et de la symétrie axiale de la variation de volume engendrée par le traitement de nituration, l'état de contraintes est plan et isotrope. Ainsi, le tenseur des contraintes résiduelles ne dépend que de la profondeur Z et s'exprime par :

$$\langle \sigma \rangle = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_R & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_R & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (I.B.1)$$

où $\sigma_R = f(Z)$

La répartition et l'intensité des contraintes résiduelles dans la section d'un matériau nitruré sont schématisées sur la Figure I.B.6. Le profil comporte généralement deux extrémas :

- L'un, situé près de la surface, correspond à un maximum qui peut être de traction,
- L'autre, situé plus profondément dans la couche de diffusion correspond à un extremum pour la contrainte de compression.

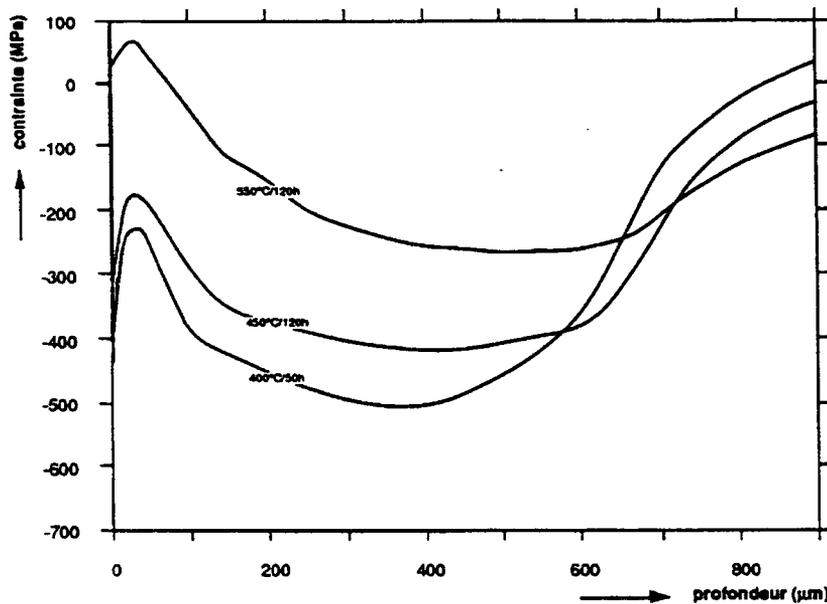


Figure I.B.6 : Répartition schématique des contraintes résiduelles dans un acier nitruré (d'après Barrallier [16]).

Plusieurs modèles décrivant la genèse des contraintes résiduelles dans la couche de diffusion lors de la nitruration ont été développés. Parmi ces modèles, on peut citer celui de Mittemeijer [17], basé sur les relations de Richmond et Al [18]. Ces modèles supposent un matériau massif infini et que la théorie de l'élasticité peut être appliquée. Dans le cas de la nitruration du fer pur, les contraintes macroscopiques σ et la concentration locale en azote C sont reliées par la relation :

$$\sigma = \frac{\beta E}{1 - \nu} (\bar{C} - C_s) \quad (\text{I.B.2})$$

où σ est la macrocontrainte parallèle à la surface; Z , la profondeur; β , la constante de Végard; \bar{C} , la concentration moyenne d'azote dans le matériau; C_s , la concentration d'azote en surface et E , ν sont les constantes d'élasticité du matériau de base.

Calculée à partir de la relation (I.B.2) avec une concentration en azote variable, l'évolution des contraintes résiduelles superficielles en fonction de la durée de nitruration prend l'allure présentée sur la Figure I.B.7.

La principale limitation de ce modèle est qu'il ne peut être appliqué aux aciers alliés.

En effet :

- La précipitation éventuelle des nitrures d'éléments d'alliage n'est pas considérée,
- Les lois de diffusion ne sont pas aussi simples pour un acier de construction (paragraphe I.A.3.3),
- Les modifications des caractéristiques mécaniques dans la couche lors du traitement et l'éventuelle plastification de la matrice ne sont pas prises en compte.

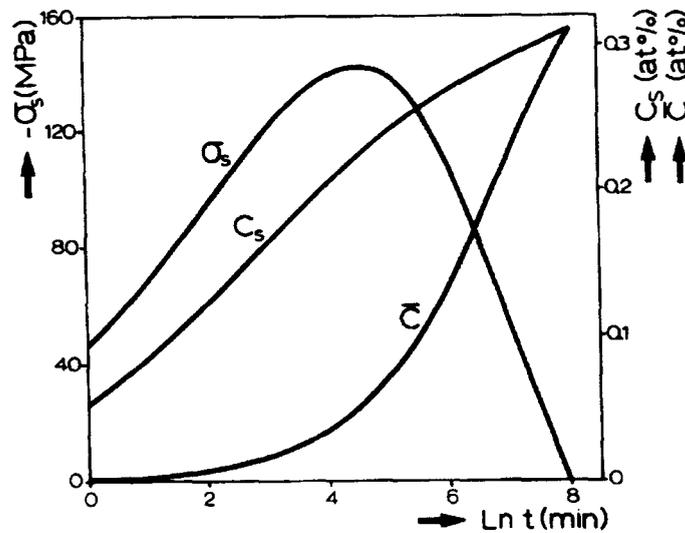


Figure I.B.7 : Evolution des contraintes résiduelles superficielles (σ_s), de la concentration superficielle en azote (c_s) et de la concentration moyenne en azote dans l'échantillon (\hat{c}) en fonction de la durée de nitruration du fer pur (d'après Mittemeijer [17]).

La répartition et l'intensité des contraintes résiduelles dépendent des conditions de nitruration (t , T° , N_2/H_2) et de la nature du matériau de base. Les influences respectives de ces paramètres par rapport aux conditions standards sont rassemblées dans le Tableau I.B.2.

		Contraintes résiduelles de compression	
		Couche de combinaison	Zone de diffusion
Paramètres de nitruration ionique	% N:H ↗	-	↗ [8]
	T°C ↗	↗ [15]	↘ [16]
	durée ↗	-	↘ [16]
Matériau	% C ↗	↗ [15]	↘ [8, 16]
	Quantité d'éléments d'alliage ↗	-	↗ [19]

Tableau I.B.2 : *Evolution des contraintes résiduelles de compression dans la couche de combinaison et dans la zone de diffusion en fonction des paramètres de nitruration ionique, de la quantité d'éléments d'alliage et du pourcentage de carbone du matériau.*

4. COMPORTEMENT EN TRACTION.

Les traitements de durcissement superficiel ne sont pas utilisés pour améliorer les propriétés de résistance à la traction. Néanmoins, en situation, une pièce peut subir des efforts de traction. Il est ainsi parfois souhaitable de connaître le comportement en traction des échantillons nitrurés avant leur mise en service.

Le matériau de base, destiné à la nitruration possède généralement une limite élastique relativement faible et son comportement à la rupture est de type ductile. Si le matériau est entièrement nitruré, la rupture est de type fragile et sa limite élastique très élevée. Un matériau nitruré peut être considéré comme un multimatériau résultant de l'association d'une couche superficielle fragile reposant sur un coeur ductile.

Dans le cas général, l'épaisseur nitrurée est faible comparée aux dimensions des pièces. Dans ces conditions, le traitement influe peu sur la contrainte de rupture et sur la limite élastique, par contre la ductilité peut être fortement réduite ainsi que le montre la Figure I.B.8.

Selon Mittemeijer [5], la différence de déformation entre coeur et couche durcie est responsable d'un système de contraintes transversales. A partir d'une valeur critique, ces contraintes produisent des fissures dans la couche durcie entraînant la ruine du matériau. Pour un acier 24CrMo13, Jack [20] a observé un tel mode de rupture.

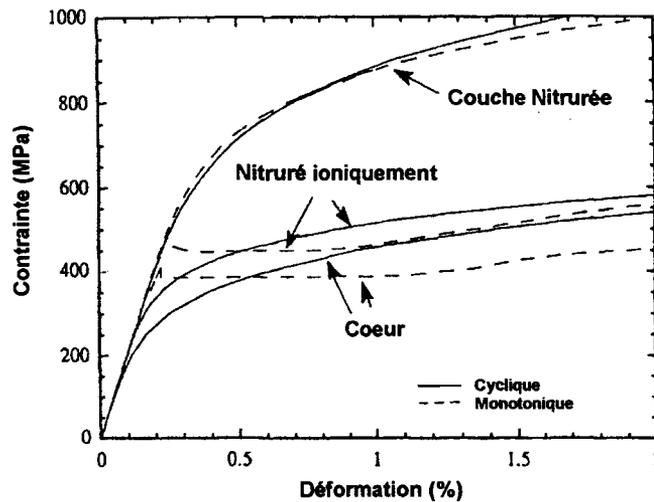


Figure I.B.8 : Courbes contraintes/déformations monotoniques du coeur (acier SAE 1045), des couches durcies et du matériau nitruré ioniquement. Le % de réduction de section à la rupture est de 50% pour le matériau non traité et de 9% pour le matériau nitruré ioniquement, (d'après Qian et Fatemi [21]).

5. COMPORTEMENT EN FATIGUE.

L'endommagement par fatigue est l'une des causes principales de la rupture des pièces mécaniques sous l'action de contraintes cycliques induites par des sollicitations extérieures, bien que ces contraintes soient inférieures à la limite élastique des matériaux employés. Il existe néanmoins une limite, appelée limite d'endurance en fatigue, en dessous de laquelle les contraintes cycliques ne conduisent pas à la rupture. Lorsque les contraintes sont supérieures à cette limite, la rupture par fatigue intervient par l'amorçage puis la propagation d'une fissure. L'amorçage de la fissure, conduisant à la rupture résulte de différentes causes suivant la nature du matériau. Pour un matériau nitruré, l'étude des mécanismes d'endommagement par fatigue est rendue délicate du fait que le comportement globale s'apparente à celui d'un matériau fragile hétérogène bien que le coeur soit ductile.

Pour les matériaux homogènes, les microfissures en surface prennent généralement naissance dans les irrégularités géométriques produites par les glissements successifs de certains plans cristallographiques. On trouvera en Annexe II une description des mécanismes d'endommagement d'un matériau ductile.

Pour les matériaux nitrurés, la création de microfissures en surface est plus difficile parce que le glissement cyclique ne peut s'effectuer librement du fait du durcissement et du champ de contraintes résiduelles de compression dans la zone superficielle. Par conséquent, les contraintes cycliques nécessaires à l'amorçage des microfissures sont plus élevées pour la couche nitrurée que pour le matériau de base où l'azote n'a pas diffusé.

Cependant, la limite d'endurance en fatigue d'un échantillon durci superficiellement n'est pas toujours supérieure à celle d'un même échantillon non traité. L'amélioration de la résistance à la fatigue apportée par le traitement de durcissement dépend en effet du type de sollicitation auquel est soumis l'échantillon.

En traction-compression, il y a peu ou pas d'amélioration.

Pour des sollicitations de flexion rotative, la nitruration accroît la limite d'endurance [5, 8, 22, 23]. Cet accroissement est dû à la présence de contraintes résiduelles de compression dans la zone superficielle des pièces qui, en se superposant à la contrainte appliquée, décalent la contrainte maximale vers le coeur du matériau (Figure I.B.9). C'est pourquoi l'amorçage des fissures se produit généralement en dessous de la surface à partir de sites de concentration de contraintes comme les inclusions [8, 22-24].

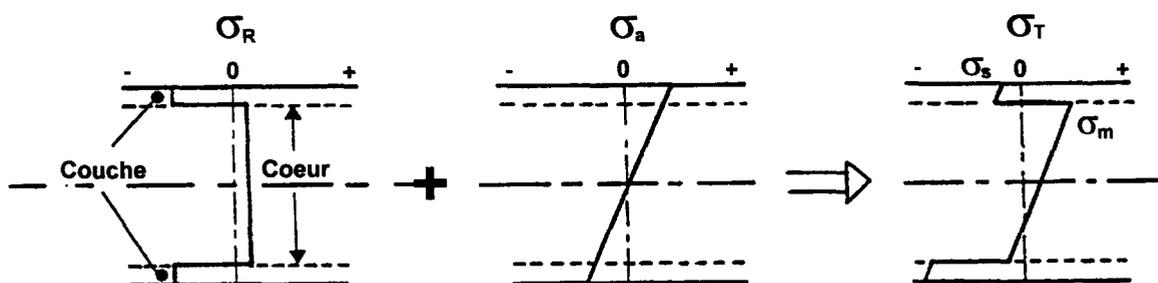


Figure I.B.9 : Représentation schématique de la superposition des contraintes résiduelles et des contraintes appliquées (cas de la flexion).

Castex [23] met en évidence cinq étapes pour la fissuration par fatigue d'échantillons nitrurés :

- a) amorçage de la fissure à partir d'une inclusion située sous la couche nitrurée,
- b) propagation lente de la fissure qui s'arrête de progresser vers la surface du fait de la diminution du facteur d'intensité de contraintes due aux contraintes résiduelles,
- c) propagation de la fissure vers le coeur du matériau à vitesse croissante,
- d) rupture de la couche nitrurée lorsque le facteur d'intensité de contrainte est suffisamment élevé,
- e) rupture finale du matériau caractérisée par un faciès de rupture à cupules dans le coeur.

La plupart des études sur la résistance à la fatigue de flexion des matériaux nitrurés mettent en évidence une augmentation de la limite d'endurance en fonction de la profondeur de nitruration [2]. En particulier, Castex [23] propose la relation suivante :

$$\sigma_D = \sigma_D^0 + \beta \cdot Z_n \quad (\text{I.B.3})$$

- où σ_D est la limite d'endurance de l'acier nitruré,
 σ_D^0 est la limite d'endurance de l'acier non nitruré,
 β est une constante,
 Z_n est la profondeur de nitruration.

Les dimensions des pièces sont aussi à prendre en compte puisqu'elles influencent la répartition et l'augmentation des contraintes résiduelles. Le modèle, développé par Sun [8] prend en compte la dimension de l'échantillon dans la relation :

$$\sigma_{lim} = \frac{D}{D - 2\delta} \sigma_h \quad (\text{I.B.4})$$

- où σ_{lim} est la limite d'endurance en fatigue du matériau nitruré,
 D est le diamètre de l'échantillon,
 δ est l'épaisseur de la couche durcie,
 σ_h est la contrainte appliquée à l'interface coeur/couche nitrurée lorsque la contrainte en surface est égale à la limite d'endurance en fatigue du matériau nitruré.

Lorsque l'épaisseur de la couche nitrurée est faible par rapport à celle du coeur du matériau, σ_h correspond à la limite d'endurance du matériau non traité. L'augmentation de la limite d'endurance par le traitement de nitruration n'est dans ce cas fonction que du rapport $D/(D-2\delta)$ ainsi que le démontre les résultats présentés sur la Figure I.B.10.

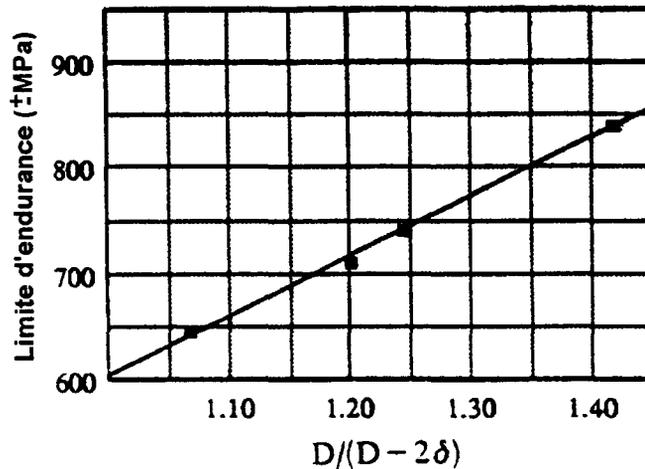


Figure I.B.10 : Relation entre la Limite d'endurance en fatigue d'un acier En40B nitruré ioniquement par plasma et $D/(D-2\delta)$. D est le diamètre de l'échantillon et δ est la profondeur de nitruration.

Une autre approche est celle de Mittemeijer [5] qui associe aux contraintes résiduelles et aux microdéformations une distribution de la limite de fatigue à travers la pièce. La limite de fatigue est ensuite déduite du point de tangence entre cette distribution simplifiée de la limite de fatigue et la droite représentative du champ de contraintes appliquées lors des essais de fatigue de flexion. La modification de la limite de fatigue observée lors d'un durcissement superficiel des pièces est ainsi expliquée par cet auteur qui envisage trois cas pour l'amorçage des fissures dans un matériau durci superficiellement :

- Si l'épaisseur durcie est faible, l'amorçage a lieu à l'interface coeur/couche durcie à l'endroit où les contraintes résiduelles sont voisines de zéro (Figure I.B.11.a).
- Si l'épaisseur est élevée, l'amorçage s'effectue en surface (Figure I.B.11.b). La profondeur de nitruration n'influe plus sur la résistance à la fatigue, celle-ci ne dépend alors que de la dureté et de l'intensité des contraintes résiduelles superficielles.

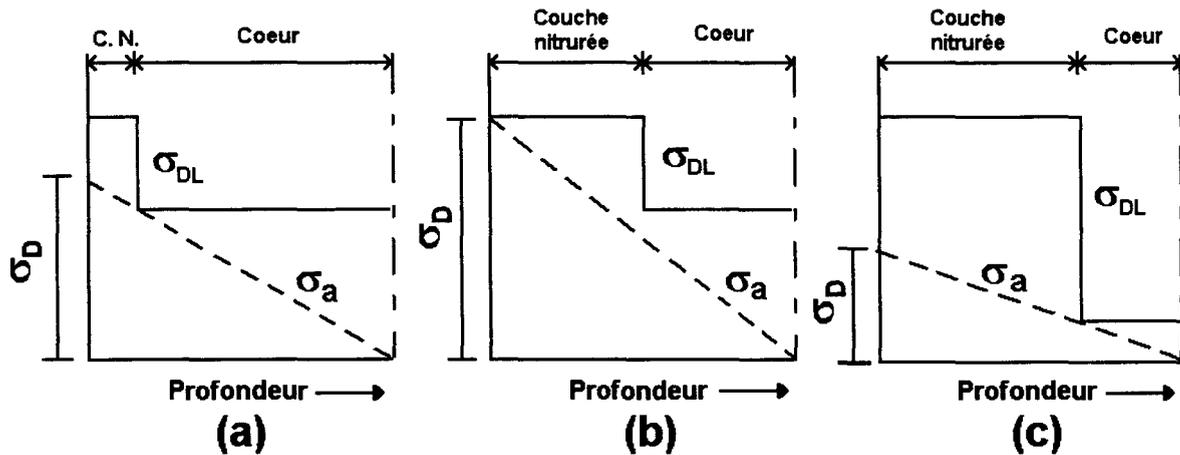


Figure I.B.11 : Représentation schématique du site d'amorçage de fissure lors d'essai de fatigue en flexion (d'après Mittemeijer [5]).

a) Lorsque l'épaisseur de la couche durcie est faible.

b) Lorsque l'épaisseur de la couche durcie est élevée.

c) Lorsque le rapport entre l'épaisseur durcie et l'épaisseur totale est élevé.

σ_{DL} est la limite locale de fatigue, σ_a est la contrainte appliquée lors de l'essai et σ_D est la limite d'endurance en fatigue expérimentale (en surface).

- Lorsque le rapport entre l'épaisseur durcie et l'épaisseur totale est élevé, les contraintes résiduelles de traction dans le cœur du matériau, équilibrant celles de compression dans les couches durcies, peuvent être élevées. La contrainte résultante peut dépasser la limite d'endurance locale sous la couche durcie et conduire à l'amorçage de la fissure à cet endroit (Figure I.B.11.c). La limite d'endurance du matériau peut alors être considérablement diminuée [5]. Jones et Al [25] montrent, lors d'essais de fatigue en flexion rotative, que cette diminution de la limite d'endurance en fatigue se produit lorsque le diamètre de l'échantillon est inférieur à sept fois l'épaisseur de la couche durcie.

Relaxation des contraintes résiduelles :

Les modèles basés sur l'amplitude et la répartition des contraintes résiduelles ne peuvent prévoir correctement la limite d'endurance en fatigue que si le champ des contraintes résiduelles reste stable au cours de la durée de vie.

Or, la stabilité des contraintes résiduelles dépend de nombreux facteurs comme la microstructure du matériau, la concentration en atomes interstitiels et le champ de contraintes initial lui-même [26,27].

Le phénomène de relaxation des contraintes résiduelles est étroitement lié au réseau des dislocations et à leur capacité à se mouvoir et se réarranger dans le matériau [27]. C'est l'aspect d'énergie au cours de la sollicitation mécanique qui provoque ce réarrangement dont la conséquence est la diminution locale des contraintes.

Pour les matériaux durcis par un traitement thermique ou thermo-chimique, l'amplitude de la relaxation est plus faible car les atomes interstitiels, les précipités, les défauts du réseau cristallin s'opposent fortement au mouvement des dislocations.

La Figure I.B.12 montre que la relaxation est faible pour un acier trempé (800 HV) puis grenailé tandis que les contraintes décroissent rapidement pour le même acier trempé-revenu (600 HV) puis grenailé.

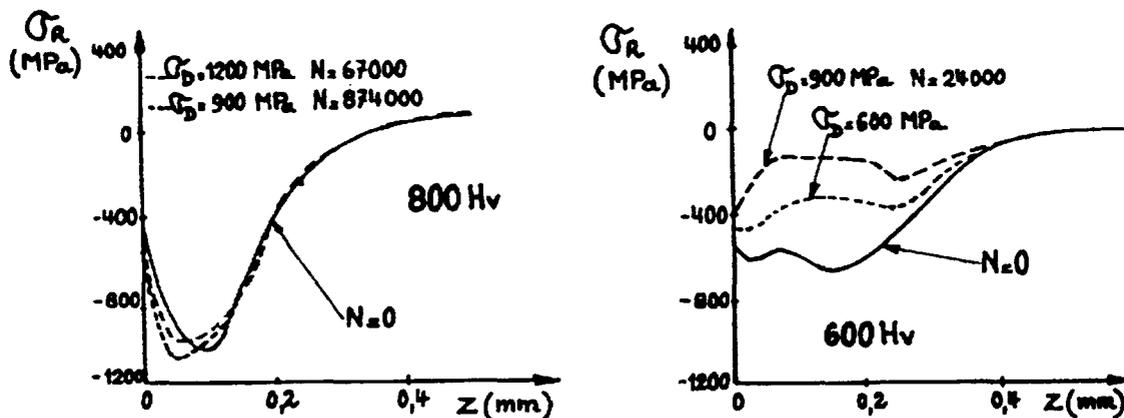


Figure 1.B.12 : Evolution des contraintes résiduelles de grenailage en flexion alterné (d'après Lieurade [27]).

Modifications des propriétés mécaniques et physiques au cours de la fatigue :

Outre la relaxation des contraintes provoquée par le réarrangement des dislocations, certaines modifications microstructurales peuvent survenir pendant la sollicitation cyclique du matériau. Par exemple, on peut observer la formation de carbures de fer pendant la fatigue du

fer pur [28] ou encore la transformation d'une partie de l'austénite en martensite pendant la fatigue d'un acier cémenté [29]. De nombreux auteurs ont étudié ces modifications à l'aide de diverses techniques, par exemple Haigh [30] cité par Forrest [31] examine les variations de température et Frost [32] les variations de la capacité d'amortissement d'un matériau. Taira [33] et Lesage [34] s'intéressent aux changements de forme d'un pic de diffraction des rayons X au cours de la fatigue. Ils relient les évolutions constatées aux modifications du réseau de dislocations.

La Figure I.B.13 met en évidence l'évolution de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction X, en fonction de la contrainte appliquée, au cours de la fatigue de flexion d'un acier 20CND2 cémenté.

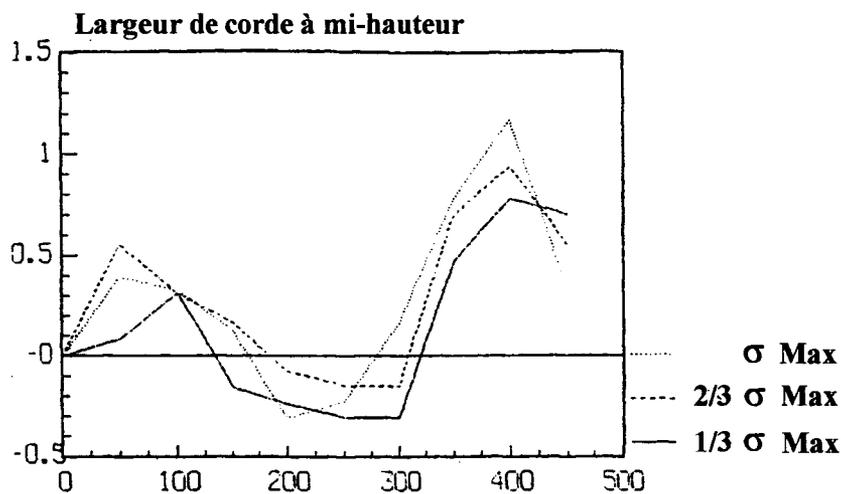


Figure I.B.13 : Evolution de la LCMH en fonction du nombre de cycles de fatigue d'un acier 20NCD2 (d'après Chicot [29]).

6. CONCLUSION.

D'un point de vue strictement mécanique, le traitement de nitruration d'un acier se traduit par une augmentation considérable de la dureté et par l'établissement d'un champ de contraintes résiduelles de compression dans la couche nitrurée. La conjonction de ces effets a pour conséquence, outre l'amélioration de la résistance à l'usure, un accroissement très significatif des propriétés de fatigue, en particulier de flexion. Dans le chapitre bibliographique suivant nous examinerons comment agit l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **JIANSHENG (P.), MINJUAN (H.), LIZHONG (M.), WEIYANG (T.), ZHENGCAI (X.), YUQUAN (T.).**
Mathematical model of Controlled Nitriding and its Application.
Proceeding of Heat Treatment 83, The Metals Society, London, (1984), pp. 1.11-1.17.
- [2] **SACHS (K.), CLAYTON (D.B.).**
Nitriding and Nitrocarburising in Gaseous Atmospheres.
Heat treatment of Metals, Vol. 2, (1979), pp. 29-34.
- [3] **SATO (K.), TAKAHASHI (K.), INOUE (Y.), YAMAZAKI (T.), NITOH (Y.).**
Surface Layer Produced by Ion Nitriding of Austenitic Fe-Mn-Al Alloys and the Effects on Hardness and Corrosion Resistance.
Journal of Materials Science, Vol. 23, (1988), pp. 4445-4449.
- [4] **CHYOU (S.D.), SHIH (H.C.).**
Structure and Electrochemical Properties of Plasma-Nitrided Low Alloy Steel.
Materials Science and Engineering, Vol. A129, (1990), pp. 109-117.
- [5] **MITTEMEIJER (E. J.).**
The Relation Between Residual Macro- and Microstresses and Mechanical Properties of Case-hardened Steels.
Proceeding of Heat Treatment 83, (1983), pp. 161-187.
- [6] **BARRALIS (J.), CASTEX (L.), CHAIZE (J.C.).**
Influence des Conditions de Traitement sur la Distribution des Phases et des Contraintes Résiduelles dans les Couches Nitrurées.
Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de métallurgie, (Dec. 1986), pp. 629-641.
- [7] **METIN (E.), INAL (O.T.).**
Formation and Growth of Ion Nitrides during Ion-Nitriding.
Journal of Materials Science, Vol. 22, (1987), pp. 2783-2788.
- [8] **SUN (Y.), BELL (T.).**
Plasma Surface Engineering of Low Alloy Steel.
Materials Science and engineering, Vol. A140, (1990), pp. 419-434.
- [9] **ROBINO (C.V.), INAL (O.T.).**
Ion Nitriding Behavior of Several Low Alloy Steels.
Materials Science and Engineering, Vol. 59, (1983), pp. 79-90.
- [10] **OZBAYSAL (K.), INAL (O.T.), ROMIG Jr (A.D.).**
Ion-Nitriding Behavior of Several Tool Steels.
Materials Science and engineering, Vol. 78, (1986), pp. 179-191.
- [11] **KUPPUSAMI (P.), SUNDARRAMAN (D.), RAGHUNATHAN (V.S.).**
Comparative Study of Plasma Behaviour of a Type 316 Stainless Steel and a Microalloyed steel.
Surface Engineering, Vol. 9, N° 2, (1993), pp. 137-141.
- [12] **LIGHTFOOT (B.J.), JACK (D.H.).**
Kinetics of Nitriding with and without White-Layer formation.
Proceeding of Heat Treatment 73, The Metals Society, London, (1975), pp. 59-65.
- [13] **ALBARRAN (J.L.), JUAREZ-ISLAS (J.A.), MARTINEZ (L.).**
Nitride Width and Microhardness in H-12 Ion Nitrided steel.
Materials Letters, Vol. 15, (1992), pp. 68-72.
-

- [14] **OETTEL (H.), SCHREIBER (G.).**
Nitrieren und Nitrocarburieren.
Ed. Mittemeijer (E.J.) and Grosch (J.), Wiesbaden, Arbeitsgemeinschaft Wärmbehandlung und Werkstofftechnik, (1991), p. 139. Cité dans la référence 15.
- [15] **KREFT (U.), HOFFMAN (F.), HIRSCH (T.), MAYR (P.).**
Formation of Residual Stresses in Compound Layer during Gas Nitriding Measured by in Situ Technique.
Surface Engineering, Vol. 11, N° 1, (1995), pp. 61-65.
- [16] **BARRALLIER (L.).**
Genèse des Contraintes Résiduelles de Nitruration.
Thèse de Doctorat en Mécanique des matériaux, ENSAM d'Aix en Provence, (1992).
- [17] **MITTEMEIJER (E.J.).**
Gitterverzerrungen in Nitriertem Eisen und Stahl.
Härtereitechnische Mitteilungen, Vol. 36, N° 2, (1981), pp. 57-66. Cité dans la référence 5.
- [18] **RICHMOND (O.), LESLIE (W. C.), WRIEDT (H. A.).**
Theory of Residual Stresses due to Chemical Concentration Gradients.
Transactions of the ASM, Vol. 57, (1964), pp. 295-301.
- [19] **NOSRATINIA (M.A.).**
Thèse de Doctorat en Physique, Université de Birmingham, 1990. Cité dans la référence 8.
- [20] **JACK (D. H.), WINNICK (S.).**
Effect of process Variables on the Fatigue Resistance of Nitrided steel.
Proceeding of Heat Treatment 79, The metals Society, London, (1979), pp. 169-177. Cité dans la référence 5.
- [21] **QIAN (J.), FATEMI (A.).**
Cyclic Deformation and Fatigue Behaviour of Ion-Nitrided Steel.
International Journal of Fatigue, Vol. 17, N° 1, (1995), pp. 15-24.
- [22] **TOSIC (M. M.), GLIGORIJEVIC (R.).**
Plasma Nitriding Improvements of Fatigue Properties of nodular Cast Iron Crankshafts.
Materials Science and Engineering, Vol. A140, (1991), pp. 469-473.
- [23] **CASTEX (L.), BARRALIS (J.), CHAIZE (J. C.).**
Etude de la Tenue en Fatigue de l'Acier 32 CDV 13 Nitruré.
Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, (Janvier 1987), pp. 13-23.
- [24] **PRESTON (S.).**
Bending Fatigue Strength of Nitrocarburized Steel SS2244.
Materials Science and Engineering, Vol. A160, (1993), pp. 7-15.
- [25] **JONES (B. K.), MARTIN (J. W.).**
Met. Technol., Vol. 5, (1978), p. 217. Cité dans la référence 8.
- [26] **LU (J.), FLAVENOT (J. F.).**
Relaxation des Contraintes Résiduelles sous Chargement Cyclique. Influence des Caractéristiques Mécaniques et Prévision par le Calcul.
Mémoires et Etudes scientifiques Revue de Métallurgie, (Novembre 1988), pp. 615-626.
- [27] **LIEURADE (H. P.).**
Effet des Contraintes résiduelles sur le Comportement à la Fatigue des Pièces et des Structures Industrielles.
Traitement Thermique, Vol. 218, (1988), pp. 15-27.

[28] **KLESNIL (M.), RYS (P.).**

P. Hutn. Listy, Vol. 16, (1961), p. 565. Cité dans la référence 31.

[29] **CHICOT (D.).**

Modélisation des Contraintes Résiduelles pour divers Traitements de Durcissement Superficiels. Etude des Modifications Intervenant au cours d'Essais de Fatigue.

Thèse de Doctorat en Mécanique, USTLille, (1991).

[30] **HAIGH (B. P.).**

Hysteresis in Relation to Cohesion and fatigue.

Trans. Faraday Soc., Vol. 24, (1928), p. 125. Cité dans la référence 31.

[31] **FORREST (P. G.).**

Fatigue of Metals.

Pergamon Press, (1962).

[32] **FROST (N. E.), MARSH (K. J.), POOK (L. P.).**

Metal Fatigue.

Clarendon Press, Oxford, (1974).

[33] **TAIRA (S.).**

Metal Science, Vol. 8, (1974), p. 234. Cité dans la référence 29.

[34] **LESAGE (J.), CHICOT (D.), PEREZ (P.), CHATELET (J. M.).**

X-Ray Diffraction Study of Microstructural Modifications During Fatigue.

Conference Proceedings Euro. Mat., Vol. 2, (1994), pp. 616-620.

- CHAPITRE I -

« Etude bibliographique »

Partie C

FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE

- SOMMAIRE -

1. INTRODUCTION.	47
2. INTRODUCTION ET DIFFUSION DE L'HYDROGENE.	47
3. FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE.	53
4. ASPECTS MECANQUES DE LA FRAGILISATION DES MATERIAUX.	54
5. AMELIORATION DE LA RESISTANCE A LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE.	58
6. CONCLUSION.	61
6. BIBLIOGRAPHIE.	62

1. INTRODUCTION.

L'effet néfaste de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des matériaux a été démontré depuis de nombreuses années [1]. Plus connu sous le nom de fragilisation par l'hydrogène, cet effet se traduit généralement par un changement du mode de rupture et une diminution significative de la ductilité des métaux [2].

La contamination par l'hydrogène peut survenir lors de l'élaboration, du traitement thermique ou de l'utilisation des pièces si celles-ci sont en contact avec un milieu susceptible de fournir de l'hydrogène aussi bien sous forme atomique que protonique [3].

Le faible rayon atomique de l'atome d'hydrogène lui permet d'entrer facilement dans la structure cristalline des métaux où sa mobilité lui permet de diffuser aisément même à température ambiante. Une faible quantité d'hydrogène (qq ppm) peut provoquer la rupture catastrophique des aciers car l'hydrogène n'est pas distribué de manière homogène mais ségrégué en des sites énergétiquement favorables, sa concentration est alors très élevée [4]. Si l'hydrogène est dissous, la fragilisation est réversible. S'il se combine aux éléments d'alliages pour former des hydrures, la fragilisation est irréversible [5].

Dans ce chapitre, nous discutons d'abord des mécanismes de pénétration et de diffusion de l'hydrogène dans les matériaux puis nous présentons les théories actuelles qui cherchent à expliquer le phénomène de fragilisation. Enfin, nous examinons les différentes solutions existantes pour empêcher ou limiter la pénétration de l'hydrogène.

2. INTRODUCTION ET DIFFUSION DE L'HYDROGENE.

Les différentes possibilités de pénétration de l'hydrogène dans un métal résultent de réactions chimiques, électrochimiques ou même nucléaires capables de produire de l'hydrogène moléculaire (H_2). Dans un premier temps, la molécule d'hydrogène est adsorbée à la surface du métal puis, par chimisorption, la molécule tend à se décomposer selon l'équilibre :



Les atomes d'hydrogène ainsi formés pénètrent dans le métal si les conditions de diffusion à l'état solide sont favorables. Par exemple, la diffusion est activée quand la pression partielle d'hydrogène est élevée et garantit une différence notable de concentration entre la

surface libre et l'intérieur du métal. La relation proposée par Sievert [6] permet de relier la concentration d'hydrogène dissout dans le matériau et la pression ou la fugacité :

$$C_H = K_p (P_{H_2})^{1/2} = K_f (f_{H_2})^{1/2} \quad (I.C.2)$$

- où C_H est la concentration en hydrogène en surface,
 K est une constante qui dépend de la température,
 P_{H_2} est la pression de l'hydrogène,
 f_{H_2} est la fugacité de l'hydrogène.

Le fer possède la structure électronique des métaux de transition dont la couche externe incomplète est capable d'absorber un électron. En se basant sur l'énergie d'ionisation du fer et de l'hydrogène, Engel [7] cité par Bricout [8] montre qu'au passage d'un site à un site voisin l'atome d'hydrogène peut céder un électron à l'atome de fer, l'hydrogène atomique devient alors un proton.

Ce processus est confirmé par Azou [9] cité par Miranda [10] qui ajoute que les protons d'hydrogène se localisent préférentiellement dans les sites tétraédriques de la ferrite et octaédriques de l'austénite (Figure I.C.1).

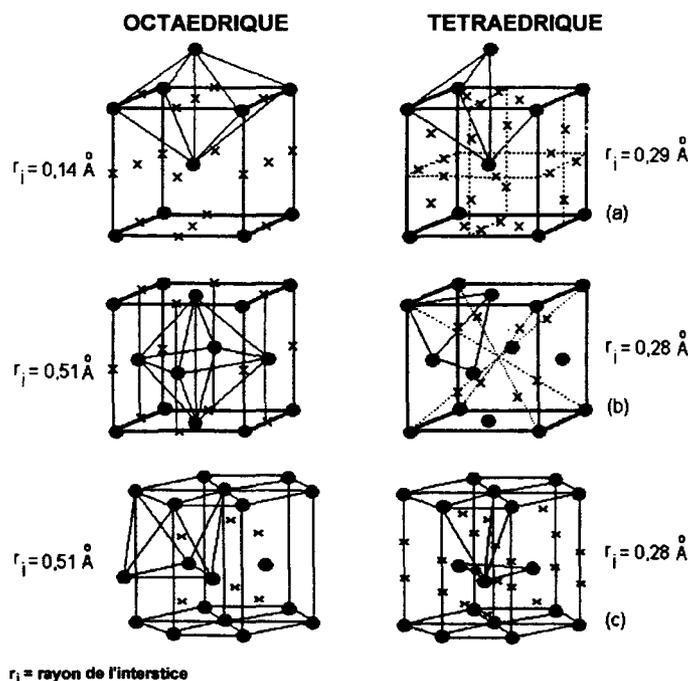


Figure I.C.1 : Sites octaédriques et tétraédriques de la ferrite (a) et de l'austénite (b).

Les interstices de la maille d'austénite étant plus grands que ceux de la maille de ferrite, la solubilité de l'hydrogène y est plus élevée (Figure I.C.2).

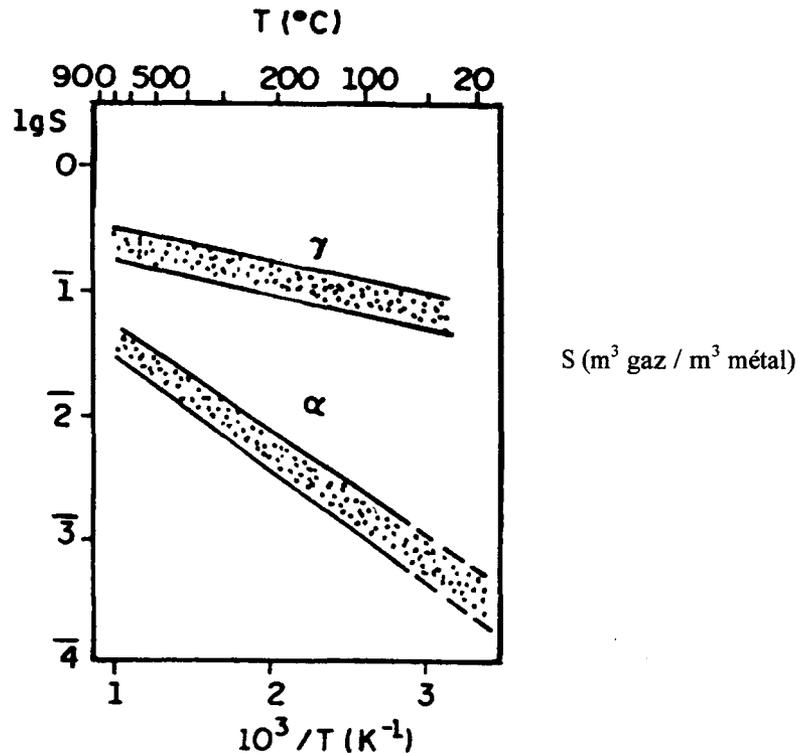


Figure I.C.2 : Solubilité de l'hydrogène dans l'austénite γ et la ferrite α (d'après [11]).

En plus des sites interstitiels, les défauts de réseaux du matériau constituent des sites plus vastes qui peuvent accueillir l'hydrogène sous forme atomique. Si des cavités ou des pores sont présents, les atomes d'hydrogène peuvent aussi s'y recombinaer.

D'autre part, pour certaines conditions de pression et de température, l'hydrogène moléculaire peut s'associer au carbone pour former des hydrocarbures comme le méthane.

La diffusion de l'hydrogène dans le métal s'effectue à travers la maille cristalline et le long des défauts. L'hydrogène, du fait de sa taille réduite, se déplace plus facilement à l'intérieur de la maille cristalline que les éléments tels que le carbone et l'azote. Son coefficient de diffusion est beaucoup plus élevé dans les structures ferritiques que dans les structures austénitiques (Figure I.C.3). La faible distance entre les sites interstitiels du système cubique centré est vraisemblablement à l'origine de la diminution de l'énergie d'activation de la diffusion [12].

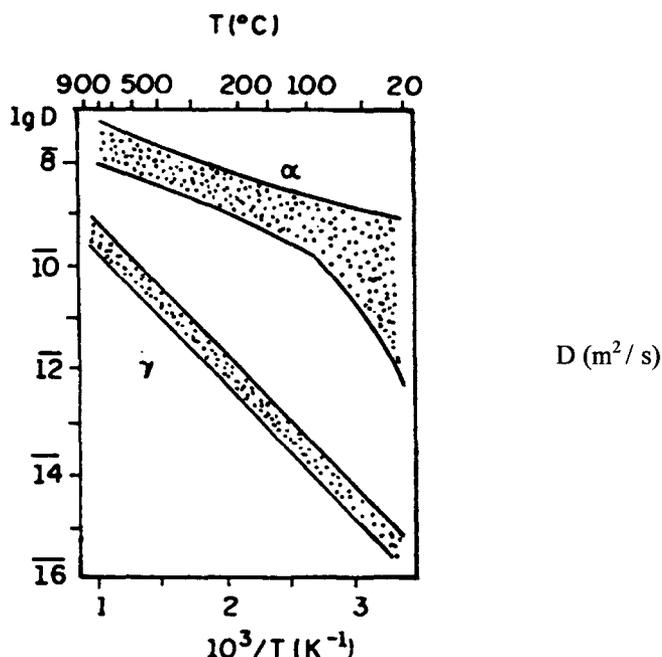


Figure I.C.3 : Coefficients de diffusion de l'hydrogène dans l'austénite et la ferrite (d'après [11]).

Le coefficient de diffusion et la solubilité de l'hydrogène sont modifiés en présence de défauts comme les joints de grains ou les dislocations qui jouent le rôle de court circuit de diffusion. En effet, le processus de diffusion de l'hydrogène le long des lignes de dislocation est favorisé lorsque la densité de dislocations est élevée ou lorsque la température est basse. L'énergie d'activation nécessaire à la diffusion dans les dislocations est en effet plus basse que celle nécessaire à la diffusion dans la maille cristalline [13].

Les impuretés, peuvent aussi exercer une influence sur la solubilité et le coefficient de diffusion de l'hydrogène. Par exemple, l'abaissement du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la ferrite lorsque la température est proche de l'ambiante (Figure I.C.3) résulte du piégeage de l'hydrogène dans des sites préférentiels [14,15].

Il existe deux types de piège [16] :

- Les pièges attractifs sont des régions du réseau cristallin où les atomes d'hydrogène sont sujets à des forces attractives qui peuvent être de nature électronique quand l'hydrogène est sous forme protonique, d'origine mécanique lorsqu'il existe un champ de contrainte de traction qui en dilatant le réseau augmente la solubilité de l'hydrogène, thermique en présence d'un gradient de température.

- Les pièges physiques sont associés aux discontinuités du réseau et correspondent à des positions énergétiques plus favorables pour l'atome d'hydrogène. Ce sont essentiellement les interfaces, les joints de grains cohérents ou le coeur des dislocations.

Dans de nombreux cas, les pièges sont mixtes et présentent simultanément un caractère attractif et un caractère physique. Le piège mixte type est la dislocation où la force attractive résulte du champ de contraintes et le piégeage physique de la discontinuité du réseau cristallin. Les pièges peuvent être également classés suivant leur caractère de réversibilité ou d'irréversibilité. Un piège est dit réversible lorsque l'hydrogène peut s'en libérer.

Le tableau I.C.1 rassemble les principaux pièges rencontrés et les énergies de liaison correspondantes.

Type de piège	Exemple	Energie d'interaction (eV)	Caractère à l'ambiante
Site de diffusion	-	0,08 eV	Par définition, le plus réversible
Pièges atomiques	Ni	(0,08)*	↑ réversible
	Mn	(0,09)	
	Cr	(0,10)	
	V	(0,16)	
	Ce	(0,16)	↓ irréversible
	Nb	(0,16)	
	Ti	0,27	
	O	(0,71)	
	Ta	(0,98)	
La	(0,98)		
Nd	(1,34)		
pièges unidimensionnels	dislocation	0,25 - 0,31 (valeur moyenne)	réversible
	joint triple	> 0,8	probablement irréversible
pièges bidimensionnels	Interface particule-réseau : ex :		
	TiC	0,8 - 0,9	irréversible
	Fe ₃ C	0,7 - 0,8	mixte
	AlN	0,5 - 0,6	réversible
MnS	-	mixte	
oxydes	-	mixte	
	Joints de grain	0,3 - 0,6	mixte
	Mâcles	-	réversible
	Surfaces internes	0,7 - 1,0	mixte
pièges volumiques	Cavité	> 0,3	mixte
	particules	-	mixte

Tableau I.C.1 : Classification des pièges dans les aciers ferritiques à 25°C (d'après [16]).

L'étude de la diffusivité de l'hydrogène est rendue complexe par la présence des pièges qui captent une partie des atomes d'hydrogène au cours de la diffusion.

En pratique, il convient de tenir compte de la quantité d'hydrogène contenue dans les pièges irréversible, qu'il est possible de saturer, ainsi que de la possibilité pour l'hydrogène de quitter les sites réversibles lors de la diffusion. Des essais de perméation, qui consistent à générer un flux d'hydrogène à travers un matériau, ont montré que le piégeage réversible n'affecte pas le niveau de perméation en régime stationnaire mais perturbe le régime transitoire [17-19].

Lorsque le régime stationnaire est atteint, la perméabilité d'un élément dans un échantillon parallélépipédique de faible épaisseur (P_{∞}) se définit comme le produit du coefficient de diffusion par la limite de solubilité [20] :

$$P_{\infty} = D S \quad (\text{I.C.3})$$

où D est le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le métal,
 S est la limite de solubilité de l'élément.

Pour étudier le comportement de l'hydrogène dans les structures métalliques, il est nécessaire de déterminer ces variables. Il existe plusieurs méthodes physiques de détermination mais les méthodes électrochimiques sont les plus souvent employées car moins coûteuses en équipement de laboratoire. Parmi celles-ci figure la méthode double-potentiodynamique, décrite par Boes et Zücker [21], qui est applicable pour un matériau homogène. Lorsque la diffusion se produit à travers plusieurs couches de nature différente, cette méthode ne peut être utilisée. Dans ces conditions, il est possible d'utiliser deux théories. La première due à Ash, Barrer et Palmer [22] permet de calculer D à partir des valeurs déduites de l'état transitoire de la courbe de perméation de l'hydrogène. La seconde plus récente proposée par Miranda et Fassini [23] s'appuie sur la théorie de Crank où les calculs sont effectués à partir de l'état stationnaire. On trouvera une description détaillée de ces trois méthodes en annexe III.

3. FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE.

Il existe un grand nombre de théories cherchant à expliciter le rôle de l'hydrogène dans la fragilisation des matériaux. L'une des plus anciennes est la théorie de la pression développée par Zapffe et Sims [24] qui considèrent que l'accumulation d'hydrogène moléculaire dans les cavités du matériau doit développer des pressions locales qui, en s'ajoutant aux contraintes de service, sont suffisantes pour provoquer la rupture. Ce modèle a été modifié par Bastien et Azou [9] pour tenir compte du rôle des dislocations dans le transport de l'hydrogène.

L'interaction hydrogène - dislocations a fait l'objet de nombreuses études comme celle de Li [25] qui montre que l'hydrogène favorise la nucléation de microfissures le long de plans de clivage, celle de Louthan et al [26] sur la modification du processus de déformation ou celles qui rendent l'hydrogène responsable de limiter le mouvement des dislocations et de provoquer des ruptures fragiles [27]. Au contraire, Beachem [28] suggère que l'hydrogène dissous en tête de fissure favorise la formation et le mouvement des dislocations qui vont permettre la rupture pour des taux de déformation macroscopique particulièrement bas. En contre point à cette hypothèse, Birnbaum et al [29] affirment que la fragilisation doit être reliée à la localisation des glissements qui élève le niveau de la contrainte d'écoulement en dépit de l'augmentation de la mobilité des dislocations.

L'une des pistes de recherche suivie par Troiano [30] à partir des années 60 est de considérer que le transfert d'électrons des atomes d'hydrogène aux atomes de fer se traduit par la réduction des forces de cohésion entre ceux-ci. Pour Fujita [31], cette perte de cohésion doit plutôt être attribuée à la formation de clusters d'hydrogène sous forme de disques. Kitajima [32] calcule en effet que la contrainte de rupture est diminuée lorsqu'un cluster d'atomes d'hydrogène se trouve situé dans la région du fond de fissure.

Dans un article récent, Maier [33] montre que la localisation de la déformation (augmentation de la plasticité locale) et la décohésion des particules par affaiblissement des liaisons atomiques ne sont pas des mécanismes incompatibles d'un point de vue mécanique puisque la présence d'hydrogène a pour conséquence aussi bien de réduire les forces cohésives que d'abaisser la résistance à la rupture par cisaillement.

Chacune des théories, très nombreuses, que nous venons de décrire ne peut rendre compte, à elle seule, de l'ensemble des cas de fragilisation observés. Certains auteurs proposent donc des théories intermédiaires rassemblant plusieurs des phénomènes décrits précédemment. Par exemple, Pressouyre [16] propose un modèle de fragilisation reposant sur la baisse de cohésion des atomes de fer couplée à la pression d'hydrogène accumulé et à l'apport en hydrogène par les dislocations. Un schéma du processus imaginé par Pressouyre est présenté Figure I.C.4.

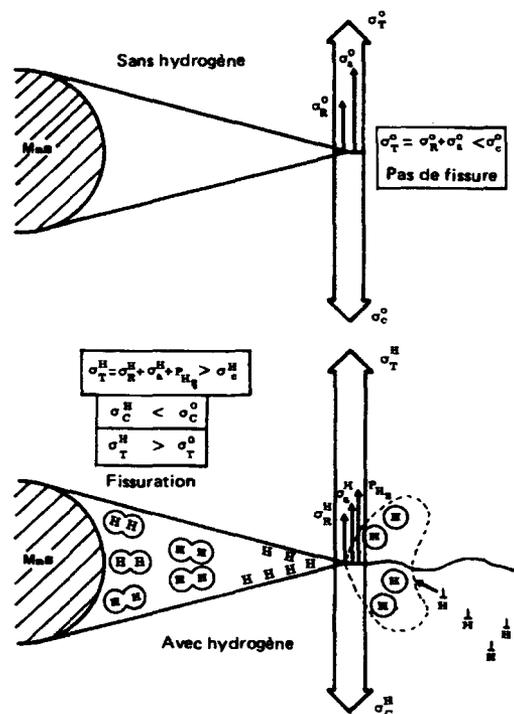


Figure I.C.4 : Schéma de l'évolution des contraintes et des forces de cohésion en présence d'hydrogène (d'après Pressouyre [16]).

Zakaria et Davies [34] ont apporté une confirmation de ce processus pour un acier XC65 chargé en hydrogène.

4. ASPECTS MECANQUES DE LA FRAGILISATION DES MATERIAUX.

La présence d'hydrogène dans un matériau modifie le champ de contraintes résiduelles et abaisse les contraintes de cohésion des atomes du réseau cristallin. La contrainte totale, qui

correspond à la superposition des contraintes résiduelles et des contraintes développées par la présence d'hydrogène, peut ainsi dépasser la contrainte de cohésion et provoquer l'amorçage des fissures. Ce phénomène est accéléré par l'application d'un effort mécanique extérieur.

Suivant la nature des défauts et la microstructure du matériau, il existe une concentration critique en hydrogène pour laquelle apparaît la fragilisation.

Lorsque l'hydrogène n'est pas combiné localement en excès avec un élément d'alliage ou avec la matrice pour former des hydrures, la fragilisation ne peut être détectée que lorsque le matériau est sollicité thermiquement ou mécaniquement. Les principaux tests permettant d'évaluer la fragilisation par l'hydrogène d'un matériau sont les essais de disques sous pression [8, 35], les essais de rupture différée [36] ou les essais de traction opérés soit dans une atmosphère contenant de l'hydrogène [33,37-39] soit après chargement en hydrogène de l'échantillon [40-45].

La fragilisation par l'hydrogène se manifeste généralement par une modification du mode de rupture [39, 43, 46], une augmentation ou une diminution de la limite élastique [38], une modification de l'allongement à la rupture et à la striction [31, 40-42], une modification du module d'élasticité [47] et / ou une diminution du coefficient d'écroutissage [44].

Dans la plupart des travaux, la fragilisation par l'hydrogène est étudiée à partir de la mesure de la limite d'élasticité et l'observation du mode de rupture. Cependant, parmi les caractéristiques mécaniques du matériau, l'allongement à la rupture en traction et à la striction sont les plus susceptibles d'être modifiés par la présence d'hydrogène [33, 40-42]. Ule [42], par exemple, constate que l'hydrogène ne modifie le comportement en traction que lors des derniers stades déformation, tandis que Maurer [41] n'observe pas de modification de la courbe de traction avant le point de striction. Pour Ule [42] et Garber [45], l'accélération de la coalescence des microvides et la séparation des interfaces par l'hydrogène absorbé lorsque les contraintes deviennent triaxiales sont caractéristiques de la fragilisation (Figure I.C.5).

L'observation des faciès de rupture confirme leur hypothèse puisque la taille des cupules est augmentée en présence d'hydrogène.

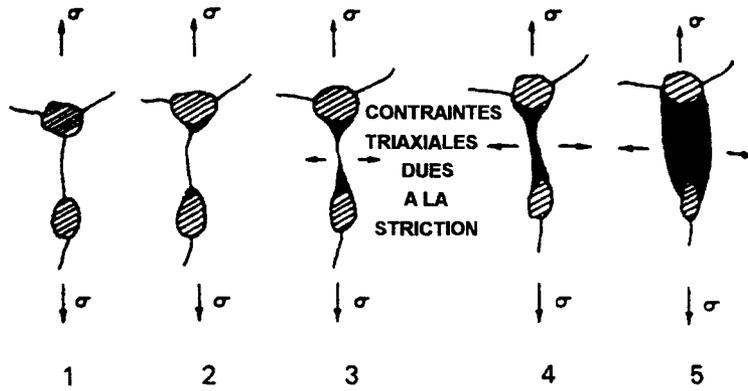


Figure I.C.5 : Représentation schématique de la formation des microvides, croissance et coalescence le long d'un joint de grain dans lequel l'hydrogène est absorbé (d'après Ule [42]).

Selon l'histoire métallurgique du matériau, l'effet de l'hydrogène peut s'inverser. Par exemple, Reddy et al [40] montrent que l'hydrogène absorbé augmente la résistance à la traction d'un acier Maraging 18 Ni mais diminue la résistance si l'acier est vieilli préalablement à l'introduction d'hydrogène (Figure I.C.6).

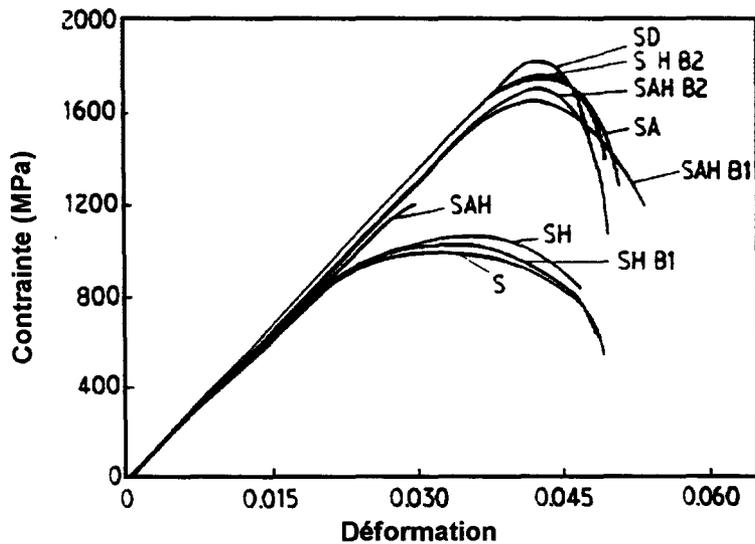


Figure I.C.6. : Courbes contraintes - déformations d'un acier Maraging 18 Ni 1800 MPa pour divers conditions de traitement. S : à l'état brut, A : vieilli, D : doublement vieilli, H : chargé en hydrogène, B : recuit à 473 K, B₂ : recuit à 753 K.

Les conditions d'essai sont aussi très importantes. Matsui et al [37-39] montrent que la présence d'hydrogène dans le fer pur conduit à un adoucissement lorsque la température d'essai est supérieure à 190 K et / ou lorsque la vitesse de déformation et le courant de chargement de l'hydrogène sont faibles et un durcissement lorsque la température est inférieure à 190 K et / ou lorsque la vitesse de déformation et le courant de chargement sont élevés. Pour ces auteurs, les différences de comportement peuvent s'expliquer en termes d'interaction hydrogène - dislocations, l'hydrogène pouvant réduire les contraintes de Peierls des dislocations vis ou entraver la mobilité des dislocations coins. Les conditions d'essai peuvent privilégier l'un ou l'autre de ces deux effets. De plus, la fragilisation d'un matériau peut se manifester différemment suivant que l'essai de traction est réalisé sous atmosphère chargée en hydrogène ou après le chargement en hydrogène. Maier [33] remarque que lorsque l'hydrogène n'est pas chargé continûment durant l'essai de traction, la fragilisation peut être diminuée ou ne pas apparaître. Matsui [37] confirme que lorsque le courant de chargement de l'hydrogène est coupé pendant l'essai de traction, l'éprouvette retrouve les propriétés mécaniques qu'elle possédait avant le chargement (Figure I.C.7)

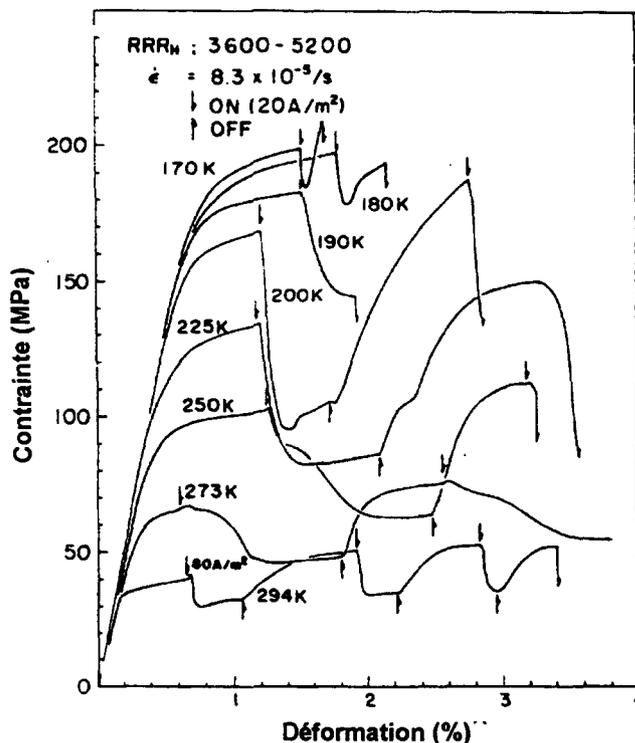


Figure I.C.7 : Effet d'un chargement en hydrogène sur la contrainte d'écoulement du fer pur à différentes températures (d'après Matsui [37]).

Miranda [10] attribue l'absence ou le faible degré de fragilisation par l'hydrogène à la pénétration réduite de l'hydrogène dans le matériau lorsque le coefficient de diffusion est faible. L'auteur montre qu'après hydrogénation électrolytique après 720 h à température ambiante, le faciès de rupture par traction d'un acier austénitique est composé d'une zone externe fragile comportant de nombreuses fissures et d'une zone interne non affectée par l'hydrogène. Si l'épaisseur de la couche externe est suffisamment faible les caractéristiques de traction ne sont pas affectées. Par contre, les propriétés de fatigue de flexion peuvent être fortement diminuées. Kuromoto [48] montre effectivement que la durée de vie en fatigue d'un acier inoxydable austénitique AISI 304 et celle d'un joint soudé est abaissée par l'existence d'une couche externe affectée par l'hydrogène (Figure I.C.8).

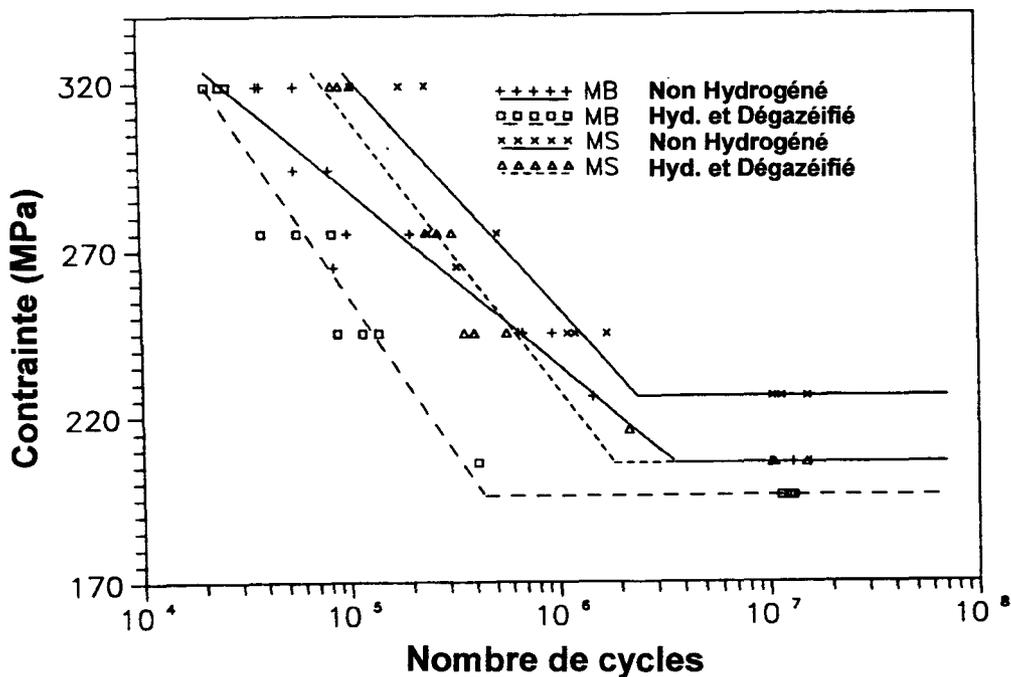


Figure I.C.8 : Durée de vie en fatigue de l'acier inoxydable AISI 304 et du joint soudé en présence ou non d'hydrogène.

5. AMELIORATION DE LA RESISTANCE A LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE.

Trois types de solutions peuvent être envisagés pour améliorer la résistance à la fragilisation par l'hydrogène :

- augmentation de la concentration critique des défauts. Ceci est obtenue essentiellement lors de l'obtention du matériau brut ou par traitement thermique en conférant une microstructure, une composition chimique et des inclusions les moins susceptibles de le fragiliser au contact de l'hydrogène.

- diminution de la concentration en hydrogène piégé sur les défauts. Cette diminution, est obtenue par exemple en diminuant la taille de grains, c'est à dire en augmentant le nombre de sites de piégeage (Figure I.C.8).

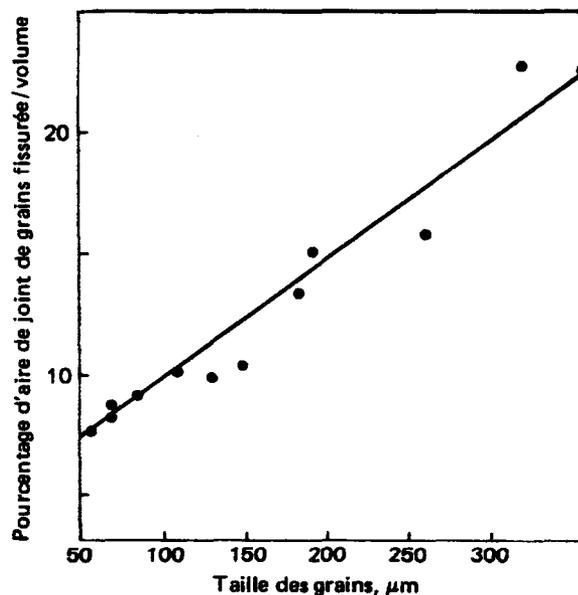


Figure I.C.8 : Evolution de la fissuration induite par l'hydrogène avec la taille des grains de Fe-0.15 % Ti (d'après Rath et Berstein [49] cité par Pressouyre et Al [50]).

- constituer une barrière à la pénétration de l'hydrogène.

Pour protéger des aciers à haute résistance contre l'hydrogène, Chen et al [51-53] montrent que des dépôts électrolytiques denses et non poreux de type Cu, Sn, Ag et Ni en surface sont efficaces. Ils montrent notamment que le dépôt le moins perméable à l'hydrogène (le cuivre) est le moins fragilisé par l'hydrogène lors de tests de traction après chargement en hydrogène pendant 24 heures [51]. Ils remarquent aussi que plus l'épaisseur du dépôt est élevée et plus la perméabilité et le coefficient de diffusion effectif sont faibles. D'après Chen et al, la faible diffusivité effective de l'hydrogène dans le matériau revêtu peut être due à l'obstacle que représente la structure cubique à faces centrées du cuivre [52].

La diminution de l'entrée de l'hydrogène dans un matériau peut aussi être obtenue par implantation ionique de métaux nobles, comme le palladium [54] et le platine [55], d'éléments d'impureté comme le titane [56] et d'éléments légers comme l'oxygène [57], le carbone [5] et l'azote [58,59]. Suivant le type d'élément implanté les causes de la diminution peuvent différer (Tableau I.C.2).

Substrate	Ion	Test environment	Effect	Mechanism	Reference
Fe	H, Fe	NaOH, H ₂ SO ₄ solutions	No effect	—	1
Fe	Pt	NaOH, H ₂ SO ₄ solutions	Reduction	Catalyzing H recombination	1
Fe	O, P	NaOH solution	Reduction	Diffusion barrier	3
Ta	Pt	H ₂ SO ₄ , HCl	Reduction	Catalyzing H evolution	2-4
Fe, Ni	Ni, Fe	Vacuum (H implanted)	No effect	—	5
Fe, Ni	O, N, Ti	Vacuum	Enhancement	Gettering	5, 6
Fe	Y	Vacuum (D implanted)	Enhancement	Gettering	12
Ti	Pd	H ₂ gas	Enhancement	Activation of H entry	10
Ti	N	H ₂ SO ₄ solution	Enhancement	Gettering	7
Stainless steel	Al+ oxidation	Tritium gas	Reduction	Diffusion barrier	13

Tableau I.C.4 : Effet de l'implantation ionique sur l'absorption de l'hydrogène par les métaux (d'après Sugizaki et al [55]).

Brass et al [59] montrent ainsi, dans le cas d'un acier à bas carbone implanté par des ions d'azote, que la formation d'une couche continue de nitrure en surface, en l'occurrence de nitrure ε (Fe₂N), joue le rôle de barrière efficace à l'entrée et à la perméation de l'hydrogène dans le matériau. D'après ces auteurs, la faible valeur de perméabilité est principalement attribuée à la faible solubilité (solubilité réticulaire) en hydrogène de la couche implantée comparée à celle du matériau non traité, tandis que le piégeage de l'hydrogène dans les défauts des précipités de nitrure retarde la pénétration de l'hydrogène.

Cependant, dans le cas de l'acier faiblement allié à haute résistance (API X65) implanté par des ions d'azote, Fassini [58] observe qu'il existe une épaisseur critique de la couche de nitrure en dessous de laquelle la perméabilité de l'hydrogène est augmentée et au dessus de laquelle elle est diminuée par rapport à celle du matériau non traité. Fassini et Miranda [23] ont développé une méthodologie permettant de déterminer la valeur critique de l'épaisseur de la couche de nitrure qui confirme les valeurs et les évolutions de la perméabilité du matériau composite (substrat + couche implantée) en fonction de l'épaisseur de la couche de nitrure.

6. CONCLUSION.

Nous avons vu dans ce chapitre que les théories qui cherchent à expliquer la fragilisation par l'hydrogène sont nombreuses. Parmi celles-ci, les théories basées sur l'interaction entre les dislocations et les atomes d'hydrogène sont essentielles à la compréhension des phénomènes qui interviennent au cours de sollicitations statiques ou cycliques des aciers. En effet, nous avons vu que pendant la fatigue, il y a modification de la densité de dislocations et d'autre part que le traitement de nitruration provoque l'augmentation du nombre de dislocations. Les deux questions auxquelles nous allons nous attacher à répondre dans la partie expérimentale sont les suivantes :

- 1- La couche nitrurée est elle capable d'empêcher la contamination par l'hydrogène et quelles sont les conditions optimales de traitement.
- 2- Lorsque l'on a forcé l'entrée d'hydrogène dans le matériau et saturé les sites de piégeage de l'hydrogène, est ce que le bénéfice apporté par la nitruration est perdu du fait de la fragilisation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **JOHNSON (W. H.).**
Proc. Roy. Soc. Vol. 158, (1875), p. 168. Cité dans la référence 8.
- [2] **BERNSTEIN (M.), THOMPSON (A. W.).**
Int. Metall. Rev., Vol. 21, (1976), pp. 269-287. Cité dans la référence 43.
- [3] **CHARLES (J.), COUDREUSE (L.).**
Fragilisation par l'Hydrogène : Aspects Fondamentaux et Applications Industrielles.
Annales de Chimie, Vol. 14, (1989), pp. 239-268.
- [4] **MAZANCOVA (E.), HAVEL (S.), MAZANEC (K.).**
Influence of Sour Environment on Hydrogen Embrittlement of Steel for Oil Country Tubular Goods (OCTG).
Int. J. Pres. Ves. & Piping, Vol. 52, (1992), pp. 427-438.
- [5] **ZAMPRONIO (M.A.).**
Revestimentos em Aços para Limitar a Contaminação por Hidrogênio.
Thèse de doctorat en Ingénieries Métallurgiques et des Matériaux, U.F. Rio de Janeiro, (1995),.
- [6] **TYSON (W. R.).**
Hydrogen in metals.
Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 18, (1979), pp. 1-11.
- [7] **ENGEL (N. M.), JOHNSTON (J. E.).**
Congrès « l'Hydrogène dans les Métaux ».
Edts Science et Industrie, Paris, Tome 1, (1972), p. 60. Cité dans la référence 8.
- [8] **BRICOUT (J. P.).**
Contribution à l'Etude de la Fragilisation par L'hydrogène des Aciers Inoxydables Austénitiques instables.
Thèse de Doctorat d'Etat en Sciences Physiques, Université de Valenciennes, (1984).
- [9] **AZOU (P.).**
Troisième Congrès International Hydrogène et matériaux.
Edts Science et Industrie, Paris, Tome 1, (1982), p. 61. cité dans la référence 10.
- [10] **MIRANDA (P. E. V.).**
Efeitos do Hidrogenio em Aços Inoxidáveis Austeníticos.
Gases en Metais e Ligas, Editorat Didatica e cientifica, Rio de Janeiro, (1994), p. 294.
- [11] **TYSON(P.), BROUDEUR (R.), FIDELLE (J. P.), HOCHÉID (B.).**
2^{ème} Congrès International sur l'Hydrogène dans les Métaux.
Edit. P. Azou, Vol. 1, D9, Paris, (1981), p. 359. Cité dans la référence 10.
- [12] **ALEFELD (G.), VOLKL (J.).**
Hydrogen in Metal.
Edts Springer Verlag-Berlin Heidelberg-New york, Vol. 1, (1978), p. 321. Cité dans la référence 8
- [13] **LE CLAIRE (A. D.), RABINOVITCH (A.).**
Diffusion in Crystalline Solids.
Edts Graeme E. Murch and Arthur S. Nowick, Academic Press, (1984). Cité dans la référence 46.
- [14] **TYSON (W. R.).**
Hydrogen in Steel.
CANMET-report MRP/PMRL 80-87 (OP-J), (Octobre 1980), p. 19, Cité dans la référence 46.

- [15] **HIRTH (J.P.)**.
Effects of Hydrogen on The Properties of Iron and Steel.
Metalurgical Transactions, Vol. 11A, (1980), pp. 861-890.
- [16] **PRESSOUYRE (G. M.), DOLLET (J.), VIEILLARD-BARON (B.)**.
Evolution des Connaissances Concernant la fragilisation des Aciers par l'Hydrogène.
Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, (Avril 1982), pp. 161-176.
- [17] **TISON (P.), FIDELLE (J. P.)**.
Note CEA- N - 2231 - (Octobre 1981). Cité dans la référence 8.
- [18] **CASKEY (G.), PILLINGER (W. L.)**.
Met. Trans. A, Vol. 6, N° 3, (1975), p. 467. Cité dans la référence 8.
- [19] **JOHNSON (H. H.), KUMNICK (A. J.)**.
Hydrogen Energy. Hydrogen econ, Energy Conf., Miami Beach, Fla (1974).
New York Plenum press, (1975), p. 1043. Cité dans la référence 8.
- [20] **CRANK (J.)**.
The Mathematical of Diffusion.
Clarendon Press, Oxford, (1956). Cité dans la référence 5.
- [21] **BOES (N.), ZÜCHNER (H.)**.
Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals.
Journal of Less Common Metals, Vol. 1. 49, (1976), pp. 223-240.
- [22] **ASH (R.), BARRER (R. M.), PALMER (D. G.)**.
Diffusion in Multiple laminates
Brit. J. Appl. Phys., Vol. 16, (1965), pp. 873-884.
- [23] **MIRANDA (P. E. V.), FASSINI (F. D.)**.
New Methodology for the Determination of Hydrogen Permeation Parameters in Layered Materials.
Journal of Materials Science, Vol. 28, (1993), pp. 5148-5154.
- [24] **SAPFFE (C. A.), SIMS (C. E.)**
Hydrogen Embrittlement Internal Stresses and Defects in Steel.
Trans. AIME, Vol. 145, (1941), pp. 225-261. Cité dans la référence 5.
- [25] **LI (J. C. M.), LIU (C. T.)**.
Crack Nucleation in Hydrogen Embrittlement.
Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 27, (1992), pp. 1701-1705.
- [26] **LOUTHAN (Jr.), CASKEY (G. R.), DONOVAN (J. A.), RAWL (D. E.)**.
Hydrogen Embrittlement of Metals.
Materials Science and Engineering, Vol. 10, (1972), pp. 357-368.
- [27] **GIBALA (R.), HEHEMAN (R. F.)**.
Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking.
ASM, Metals Park, OH, (1984), p. 65. Cité dans la référence 32.
- [28] **BEACHEM (C. D.)**.
A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen Embrittlement).
Met. Trans., Vol. 3A, (1972), pp 437-451. Cité dans la référence 5.
- [29] **BIRNBAUM (K. H.), SOFRONIS (P.)**.
Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity - a Mechanism for Hydrogen-Related Fracture.
Materials Science and Engineering, Vol. A176, (1994) pp. 191-202.

- [30] **TROIANO (A. R.).**
The Role of Hydrogen and Other Interstitials The mechanical Behavior of Metals.
Trans. AIME, Vol. 52, (1960), pp. 54-80. Cité dans la référence 5.
- [31] **FUJITA (F.E.).**
Rep. on Mechanism of Hydrogen Induced Fracture (Iron & Steel Institute of Japan).
(1975). p. 17. Cité dans la référence 30.
- [32] **KITAJIMA (K.).**
Modelling of Hydrogen-Induced Fracture in Iron.
Materials Science and Engineering, Vol. A176, (1994), pp. 249-253.
- [33] **MAIER (H. J.), POPP (W.), KAESCHE (H.).**
Effects of Hydrogen on Ductile Fracture of a Spheroidized Low Alloy Steel.
Materials Science and Engineering, Vol. A191, (1995), pp. 17-26.
- [34] **ZAKARIA (M. Y. B.), DAVIES (T. J.).**
Formation and Analysis of Stack Crack in a Pipeline Steel.
Journal of Materials Science, Vol. 28, (1993), pp. 3322-3328.
- [35] **FIDELLE (J. P.), BROUDEUR (R.), PIRROVANI (R.), ROUX (C.).**
Hydrogen. Embrittlement Testing, ASTM STP 543.
American Society for testing and Materials, (1974), p. 34 et p. 221. Cité dans la référence 8.
- [36] **ZAKARIA (M. Y. B.), DAVIES (T. J.).**
Stack Cracking by Hydrogen Embrittlement in a Welded pipeline Steel.
Journal of Materials Science, Vol. 26, (1991), pp. 2189-2194.
- [37] **MATSUI (H.), KIMURA (H.), MORIYA (S.).**
The Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of High Purity Iron. I. Softening and Hardening of High Purity Iron by Hydrogen Charging during Tensile Deformation.
Materials Science and Engineering, Vol. 40, (1979), pp. 207-216.
- [38] **MORIYA (S.), MATSUI (H.), KIMURA (H.).**
The Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of High Purity Iron. II. Effect of Quenched-in Hydrogen below Room Temperature..
Materials Science and Engineering, Vol. 40, (1979), pp. 217-225.
- [39] **MATSUI (H.), KIMURA (H.), KIMURA (A.).**
The Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of High Purity Iron. III. the Dependence of Softening on Specimen Size and Charging Current Density.
Materials Science and Engineering, Vol. 40, (1979), pp. 227-234.
- [40] **REDDY (K. G.), ARUMUGAM (S.), LAKSHMANAN (T.S.).**
Hydrogen Embrittlement of Maraging Steel.
Journal of Materials Science, Vol. 27, (1992), pp. 5159-5162.
- [41] **MAURER (K. L.), SCHEIDL (H.), WALDMILLNER (G.).**
The Influence of Hydrogen on the Mechanical Properties and Fracture Structures of Plain Carbon Steels.
Prakt. Metallogr., Vol. 30, N° 6, (1993), pp. 270-286.
- [42] **ULE (B.), VODOPIVEC (F.), VEHOVAR (L.), ZVOLELJ (J.), KOSEC (L.).**
Evaluation of Threshold Stress Intensity in High strength Hydrogen Charged Steel in Low Strain Rate tension Tests.
Materials Science and Technology, Vol. 9, (Novembre 1993), pp.1009-1013.
- [43] **SHIM (I. O.), BYRNE (J. G.).**
Microstructural Response of 4340 Steel to Hydrogen charging;
J. Materials Engineering, Vol. 12, N° 3, (1990), pp. 235-244.

- [44] **MIRANDA (P. E. V.), LELE (M. V.).**
Fragilização e encruamento do Aço Inoxidável AISI 304 Hidrogenado.
Metalurgia-ABM, Vol. 40, N° 325, (Décembre 1984). pp. 673-678.
- [45] **GARBER (R.), BERNSTEIN (M.), THOMPSON (A. W.).**
Hydrogen Assisted Ductile Fracture Spheroidized Carbon Steels.
Metallurgical Transactions A, Vol. 12A, (Février 1981), pp. 225-233.
- [46] **ORIANI (R. A.), JOSEPHIC (P. H.).**
Hydrogen-Enhanced Load Relaxation in a Deformed Medium-Carbon Steel.
Acta Met., Vol. 27, (1979), pp. 997-1005.
- [47] **LUNARSKA (E.), ZIELINSKI (A.), SMIALOWSKI (M.).**
Acta Met., Vol. 25, (1977), p. 305. Cité dans la référence 5.
- [48] **KUROMOTO (N. K.).**
Contribuição ao Estudo dos Efeitos do Hidrogênio na Vida em Fadiga de Juntas Soldadas de Aço Inoxidável Austenítico Tipo ABNT 304L/308L.
Thèse de Doctorat en Ingénieries Métallurgiques et Matériaux, U. F. Rio de Janeiro, (1991).
- [49] **RATH (B. B.), BERNSTEIN (I. M.).**
Met. Trans., Vol. 2, (1971), p. 2845. Cité dans la référence 48.
- [50] **PRESSOUYRE (G. M.), DOLLET (J.), VIEILLARD-BARON (B.).**
Evolution des Connaissances Concernant la Fragilisation des Aciers par l'Hydrogène. Partie 2.
Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, (Mai 1982), pp. 212-228.
- [51] **CHEN (C. L.), LEE (P. Y.), CHIOU (D. J.), CHU (C. Y.), LIN (J. Y.), WU (J. K.).**
Effect of Nickel Coating and Inhibitors on Hydrogen Permeation Steel.
Journal of Materials Science Letters, Vol. 12, (1993), pp. 205-206.
- [52] **CHEN (J. M.), WU (J. K.).**
The Application of Electroplating for Prevention of Hydrogen Embrittlement in AISI 4140 Steel.
Plating and Surface Finishing, (Octobre 1992), pp. 74-77.
- [53] **CHEN (J. M.), WU (J. K.).**
Hydrogen Diffusion Through Copper-Plated AISI 4140 Steels.
Corrosion Science, Vol. 33, N° 5, (1992), pp. 657-666.
- [54] **BUCLEY (P.), PLACZANKIS (B.), LOWDER (L.), BROWN (I. G.), BROWN (R.).**
Noble Metal Implantation to Reduce Hydrogen Embrittlement in Steels.
Surface and Coatings Technology, Vol. 49, (1991), pp. 500-503.
- [55] **SUGISAKI (Y.), YASUNAGA (T.), SATOH (H.).**
Effect of Ion Beam modification on Hydrogen Absorption by Metals.
Surface and Coatings Technology, Vol. 65, (1994), pp. 40-44.
- [56] **BAUMANN (H.), LENZ (T.), RAUCH (F.).**
Materials Science and Engineering, Vol. 69, (1985), p. 421. Cité dans la référence 52.
- [57] **FERBER (H.), WOLF (G. K.).**
Materials Science Engineering, Vol. 90, (1987), p. 213. Cité dans la référence 52.
- [58] **FASSINI (D. F.).**
Permeação de Hidrogênio em Aços Implantados Ionicamente.
Thèse de Maîtrise en Ingénieries Métallurgiques, U.F. Rio de Janeiro, (1994).
- [59] **BRASS (A. M.), CHENE (J.), PIVIN (J. C.).**
Influence of Nitrogen Ion Implantation on Hydrogen Permeation in an Extra Mild Steel.
Journal of Materials Science, Vol. 24, (1989), pp. 1693-1699.

- CHAPITRE II -

Caractérisation microstructurale et mécanique des aciers nitrurés

- SOMMAIRE -

1. INTRODUCTION.	68
2. MATERIAU ET PROCEDURE EXPERIMENTALE.	69
2.1 Matériau.	69
2.2 Traitement de nitruration par plasma.	70
2.3. Diffraction des rayons X.	71
3. COUCHE DE COMBINAISON.	72
4. COUCHE DE DIFFUSION DE L'AZOTE.	83
4.1. Profil de dureté.	83
4.2. Contraintes résiduelles.	91
4.2.1. Choix des paramètres expérimentaux et résultats.	91
4.2.2. Discussion.	91
5. CONCLUSION.	95
6. BIBLIOGRAPHIE.	96

1. INTRODUCTION.

De manière générale, quelque soit le procédé utilisé [1], le processus de nitruration se caractérise par la diffusion d'azote à partir de la surface vers le coeur du matériau et par la formation d'une couche de combinaison superficielle après une période d'incubation. Pour la nitruration ionique par plasma d'ions, la période d'incubation est très réduite. Si la durée du traitement est suffisamment longue, on constate un ralentissement de la croissance de la couche de combinaison alors que la diffusion de l'azote se poursuit vers le coeur du matériau. Suivant les paramètres de traitement (température, pression, durée, nature et composition du milieu) et la composition chimique de l'acier, les microstructures formées peuvent présenter des différences significatives tant du point de vue de leur morphologie que de leur étendue.

De nombreuses études portent sur la cinétique de diffusion de l'azote dans la ferrite [2], sur la formation des nitrures avec les éléments d'alliage tels que le manganèse [3] ou le chrome [4] dans la couche de combinaison. D'autres encore traitent de la formation des nitrures dans la couche de combinaison [5], des caractéristiques microstructurales [6] ou des propriétés mécaniques [7]. L'ensemble de ces études montre la complexité et la diversité des résultats obtenus pour les différents types de nitruration.

L'objet du travail présenté dans ce chapitre est de caractériser, tant du point de vue microstructural que mécanique, les couches obtenues à partir de la nitruration ionique d'un acier faiblement allié pour des durées de traitement de 0,5, 16 et 28 heures. Dans cette étude, l'utilisation de la diffraction des rayons X permet d'expliquer la formation des microstructures et les relations entre celles-ci et les propriétés mécaniques. Ainsi, l'augmentation de la dureté dans la couche de diffusion peut être reliée à la densité de dislocations [8] mise en évidence par la déformation des pics de diffraction [9]. De même, la présence ou non du nitrure ϵ (Fe_{2-3}N) dans la couche de combinaison constituée essentiellement du nitrure γ' (Fe_4N) est particulièrement discutée. Enfin, nous établissons le profil de contraintes résiduelles dans les couches nitrurées dont le rôle est particulièrement bénéfique dans le comportement en fatigue lorsqu'elles sont de compression [10].

2. MATERIAU ET PROCEDURE EXPERIMENTALE.

2.1. Matériau.

Le matériau utilisé est un acier ferrito-perlitique à haute résistance mécanique et faiblement allié de classification API (American Petroleum Institute) de degré 5L (classification en fonction de la limite élastique) et de type X65 dont la composition chimique est donnée dans le tableau II.1.

Eléments	Teneur en %	Eléments	Teneur en %
C	0,11	Nb	0,032
Mn	1,05	V	0,055
S	0,005	Ti	0,01
P	0,014	Ni	0,15
Si	0,29	Cu	0,31
Al	0,035	Ca	0,0074
Fe	complément	-	-

(Valeurs fournies par Usiminas au Brésil).

Tableau II.1 : Composition chimique en poids de l'acier API 5L X65.

L'addition d'éléments tels que Titane, Vanadium, Niobium, Calcium ou Silicium a pour effet de diminuer la taille de grain, d'améliorer la soudabilité [11] et d'augmenter la résistance à la fragilisation par l'hydrogène (Chapitre I.C). L'augmentation de la résistance à la fragilisation provient en partie du fait que les éléments d'alliage réduisent la déformabilité des inclusions, en particulier des sulfures, pendant l'opération de laminage.

Lors de l'obtention, le métal est désoxygéné puis dégazéifié sous vide pour réduire la teneur en hydrogène et la fraction volumique d'inclusions. L'addition d'Aluminium et de Silicium permet de limiter les effets de l'oxygène dissous. Enfin, l'acier subit un traitement thermomécanique de laminage. L'ensemble de ces opérations conduit à l'obtention d'une structure en bande composée de grains de ferrite et de perlite (Figure II.1).

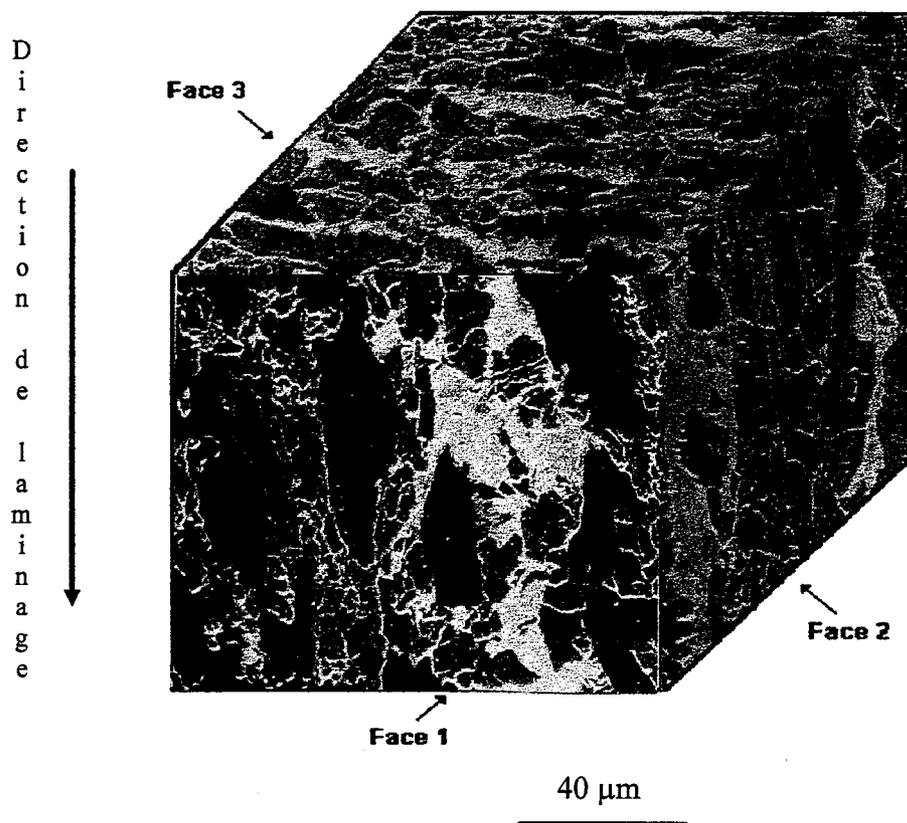


Figure II.1 : Micrographie de la structure de l'acier API 5L X65.

2.2. Traitement de nitruration par plasma.

Les traitements de nitruration ionique par plasma d'ions ont été réalisés par la Société IONAR S.A. (Argentine). Pour assurer l'homogénéité de la nitruration, les échantillons sont d'abord rectifiés puis polis à la pâte diamant jusqu'à une granulométrie de 1 µm. Les conditions opératoires pour la nitruration ionique sont rassemblées dans le tableau II.2.

Echantillon	Température (°C)	Composition du Gaz	Pression (mbar)	Tension (Volts)	Durée (heure)
I	500	25% N ₂ -75%H ₂	5	680	0,5
II	500	25% N ₂ -75%H ₂	5	680	16
III	500	25% N ₂ -75%H ₂	5	680	28

Tableau II.2 : Conditions de nitruration ionique par plasma.

2.3. Diffraction des rayons X.

Les analyses par diffraction des rayons X, dosage de phases, mesure des microdéformations et des tailles de domaines cohérents de diffraction et mesure des contraintes résiduelles ont été effectuées sur un diffractomètre INEL à montage Ω . Pour ce montage, l'axe de rotation de l'échantillon est perpendiculaire au plan du goniomètre. Le diffractomètre est constitué d'un canon à rayons X avec une anticathode au Cobalt de longueurs d'onde $\lambda_1 = 1,78892 \text{ \AA}$ et $\lambda_2 = 1,79278 \text{ \AA}$, d'un monochromateur Germanium plan ($\alpha = 15,92^\circ$) permettant l'élimination du rayonnement $K\alpha_2$ et d'un détecteur courbe de 120° à gaz ionisant. La configuration du montage est schématisée Figure II.2

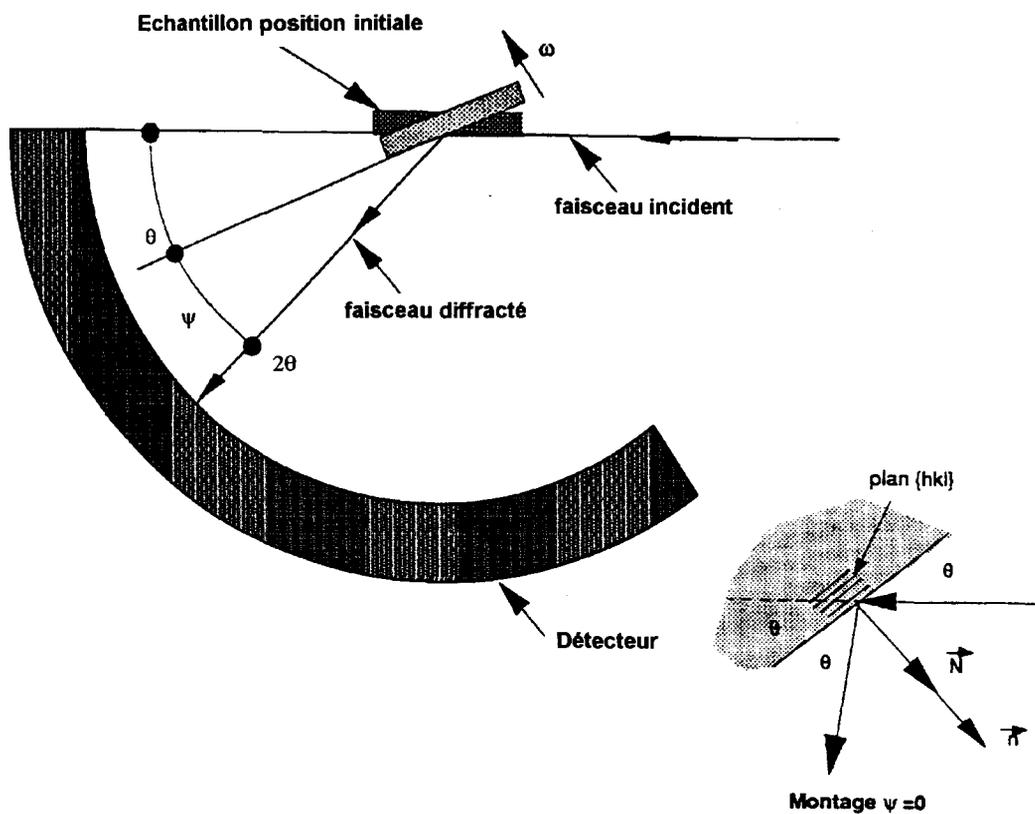
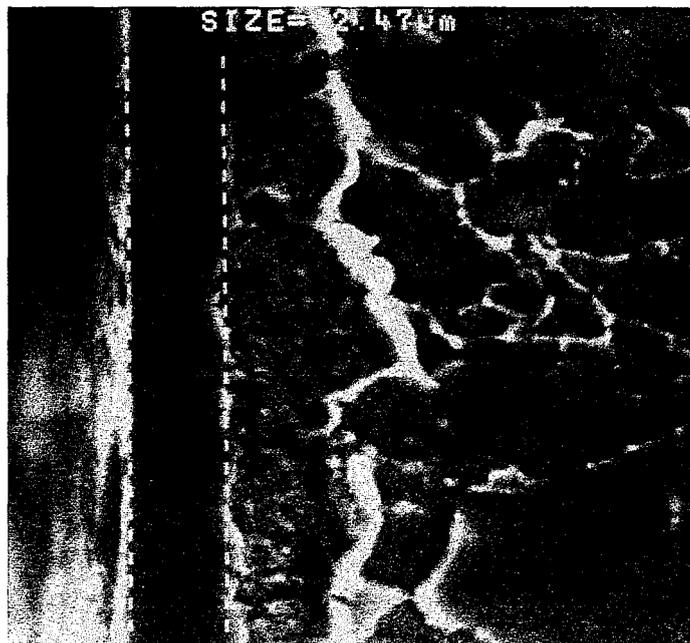


Figure II.2 : Schéma du diffractomètre INEL.

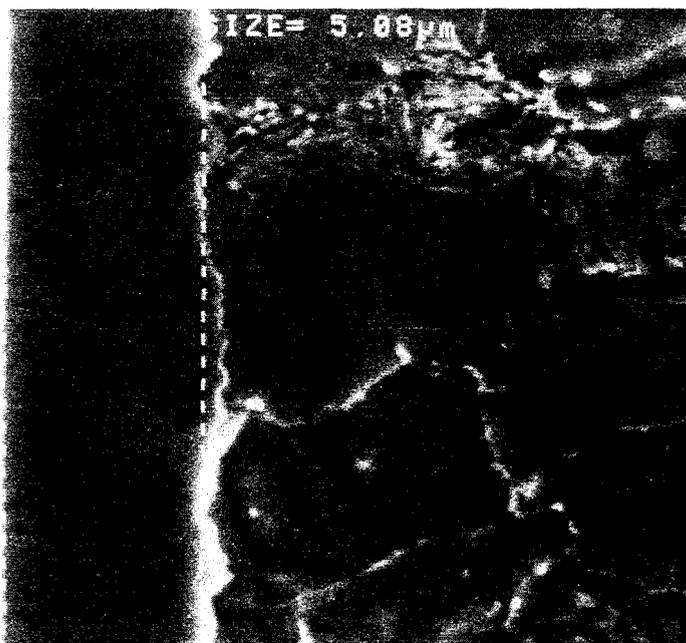
3. COUCHE DE COMBINAISON.

Nous avons vu au chapitre I.A qu'au cours de la nitruration ionique, la précipitation et/ou la déposition de nitrures avait généralement pour conséquence la formation d'une couche de combinaison. Cette couche présente une morphologie et une étendue fonction de la nature du matériau et des paramètres de nitruration ionique.

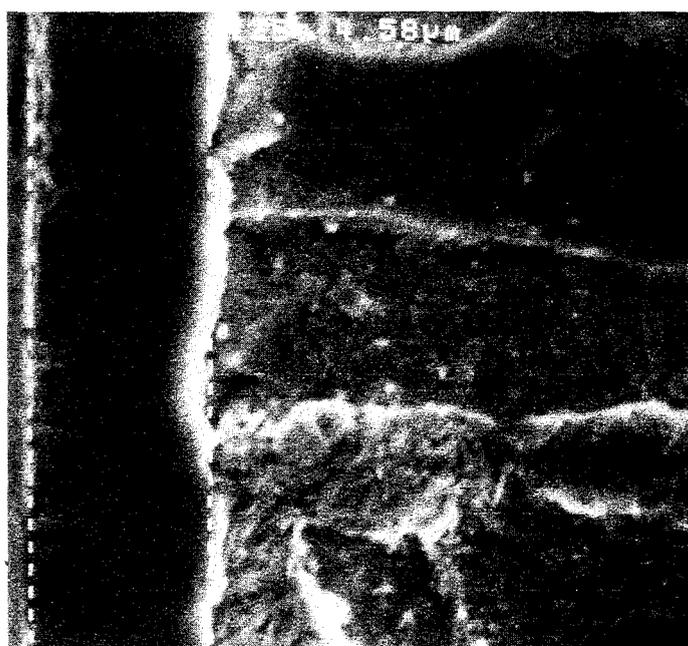
Les micrographies obtenues par Microscopie Electronique à Balayage des couches superficielles des échantillons nitrurés montrent la présence d'une couche de combinaison après 0,5 h, 16 h et 28 h de traitement (Figures II.3.a.b.c).



a) durée de nitruration : 30 mn



b) durée de nitruration : 16 h



c) durée de nitruration : 28 h

Figure III.3 : *Micrographies de la microstructure des couches superficielles des échantillons nitrurés pendant : (a) 0,5 h; (b) 16 h; (c) 28 h*

Pour l'échantillon nitruré pendant 30 mn, on constate la présence d'une zone irrégulière d'aspect rugueux située entre la couche de combinaison et la zone de diffusion. Comme le montre la cartographie X de l'azote obtenue par la microsonde de Castaing (Figure II.4), cette zone révèle une quantité d'azote comprise entre celle de la couche de combinaison et celle du coeur du matériau.

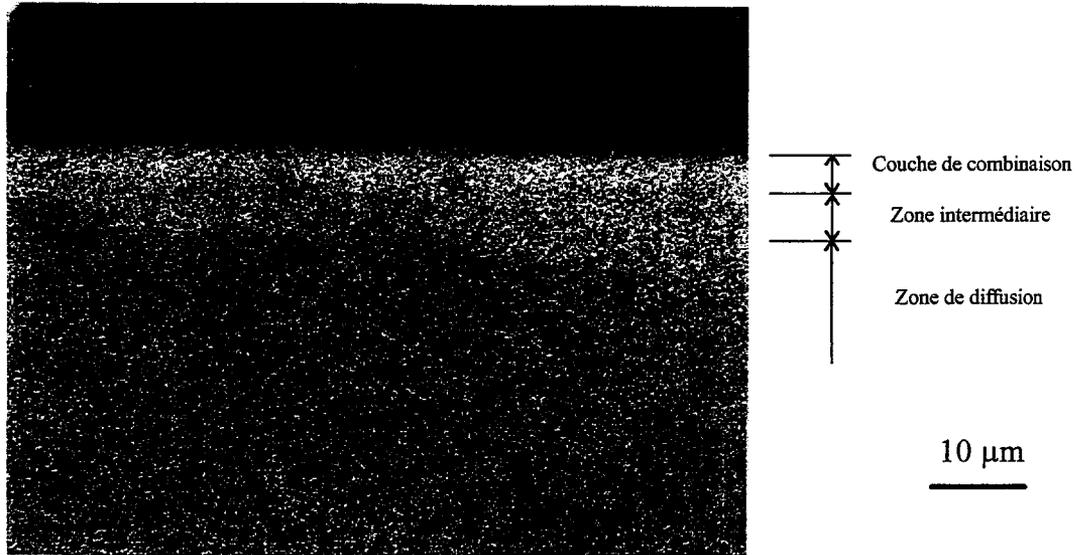


Figure II.4 : *Cartographie X de l'azote des couches superficielles de l'acier nitruré pendant 30 minutes (microsonde de Castaing).*

La cartographie met en évidence trois zones :

- une couche riche en azote située en extrême surface et correspondant à la couche de combinaison (zone claire),
- une couche dont la teneur en azote est plus faible qui couvre la zone intermédiaire (zone de clarté moyenne),
- une couche plus profonde pauvre en azote qui correspond à la zone de diffusion de l'azote (zone sombre).

On remarque que l'épaisseur totale des zones riches en azote, comprenant la couche de nitrure et la zone intermédiaire, est équivalente à l'épaisseur de la couche de combinaison obtenue pour les durées de traitement de 16 h et 28 h (5 µm). On peut donc supposer que la zone intermédiaire correspond à la couche de combinaison en cours de formation. De plus,

cette valeur correspond sans doute à une épaisseur critique pour les conditions de nitruration utilisées puisque l'épaisseur de la couche de combinaison n'excède pas 5 μm pour 28 h de traitement (Figure II.5). Les observations sont en accord avec celles de Métin et Inal [12] pour le fer pur et celles de Maliska et Al [6] pour un acier fritté allié au silicium qui montrent que l'épaisseur critique de la couche de combinaison est atteinte très rapidement au cours de la nitruration ionique.

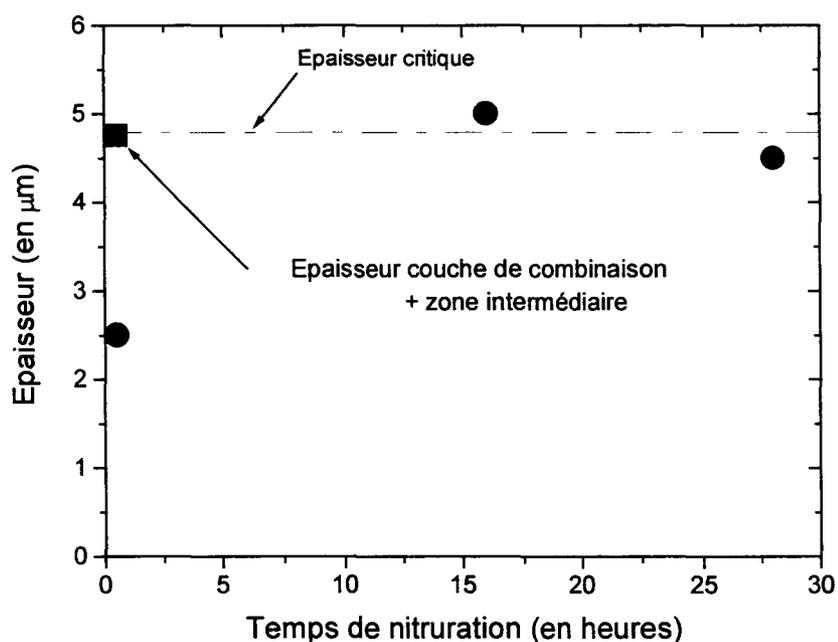


Figure II.5 : Evolution de l'épaisseur de la couche de combinaison au cours de la nitruration.

L'arrêt de la croissance de la couche de combinaison peut être expliqué par le phénomène de pulvérisation cathodique qui peut provoquer l'extraction de nitrures déjà formés [13]. La croissance peut aussi être limitée, selon Métin et Inal [12], par le rôle de barrière à la production d'atomes de fer libres que joue la couche de combinaison une fois formée.

Sans pouvoir le démontrer, en l'absence de données quantifiables, nous pensons cependant que l'arrêt de la croissance peut aussi être relié au comportement de l'azote à l'interface couche de combinaison - zone de diffusion. A cet endroit, la diffusion devenant prépondérante par rapport à la formation de nitrures, la couche de combinaison cesserait de croître.

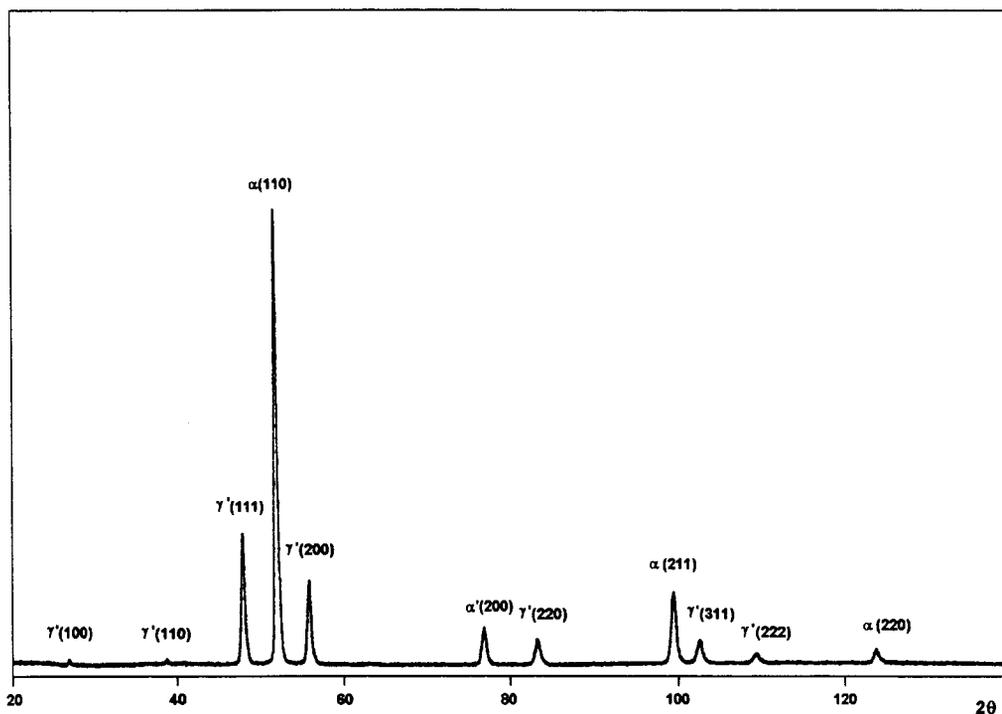
La nature des nitrures et leur répartition dans la couche sont des données importantes à connaître car elles conditionnent le comportement physico-chimique des pièces.

Dans la suite, nous identifions par diffraction des rayons X les différentes phases constituant la couche de combinaison des acier nitrurés pendant 0,5 h, 16 h et 28 h. Le tableau II.3 rappelle les principaux nitrures susceptibles d'être rencontrés ainsi que les structures cristallographiques et les paramètres de maille correspondants.

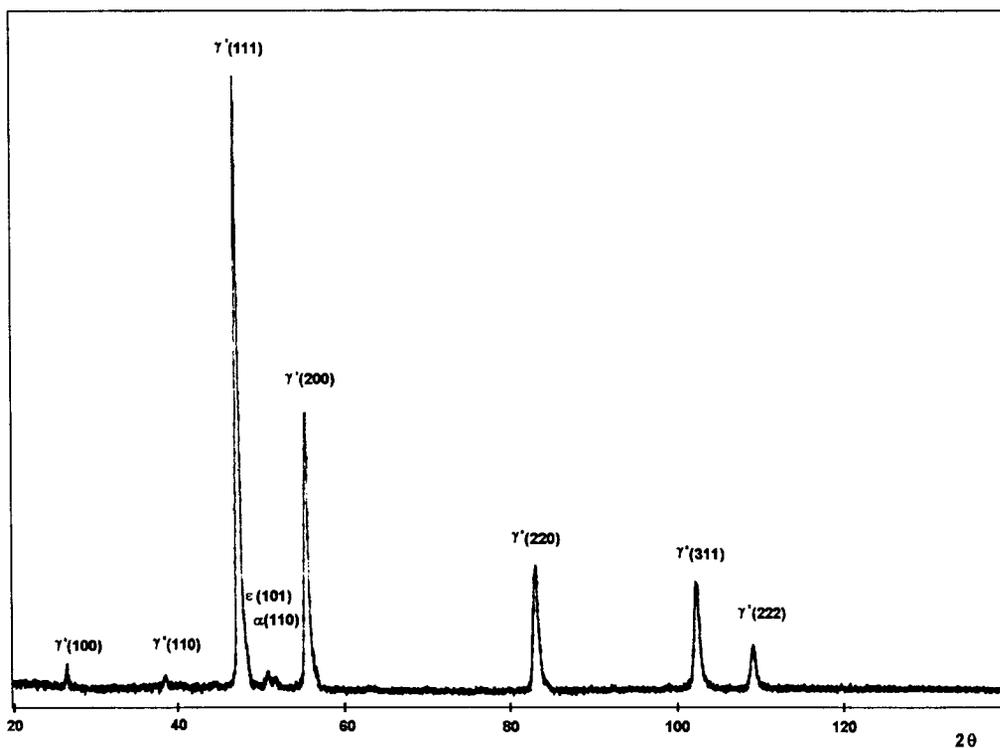
Phase	Structure	Paramètres de maille	N° de fiche ASTM
γ' (Fe ₄ N)	C.F.C.	a = 3,795 Å	6-0627
ε (Fe ₂₋₃ N)	Hexagonale	a = 2,7 Å c = 4,371 Å	3-0925
ζ (Fe ₂ N)	Orthorhombique	a = 5,523 Å b = 4,83 Å c = 4,425 Å	6-0656
Fe α	C.C.	a = 2,8664 Å	-----

Tableau II.3 : *Nature, structure et paramètres de maille des principaux nitrures susceptibles d'être rencontrés et de la ferrite.*

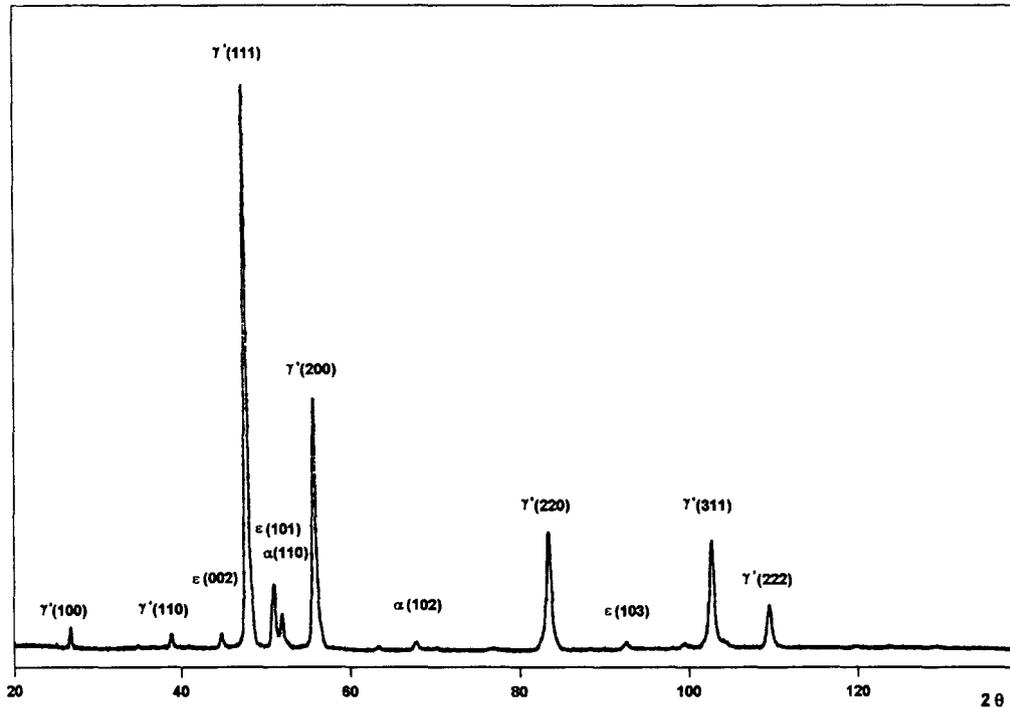
Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X sont présentés sur la Figure II.6. La présence de la phase ferritique sur ces diffractogrammes provient du fait que la volume irradié par les rayons X comprend aussi une partie de la couche de diffusion. Pour limiter la pénétration des rayons X à l'intérieur du matériau, les mesures ont été effectuées avec un angle d'incidence de 5°.



a) durée de nituration : 30 mn



b) durée de nituration : 16 h



c) durée de nitruration : 28 h

Figure II.6 : *Diffractogrammes de la surface des échantillons nitrurés pendant :*
(a) 0,5 h; (b) 16 h; (c) 28 h.

Pour les échantillons nitrurés pendant 0,5 et 16 h, la couche de combinaison est essentiellement constituée de nitrure γ' (Fe_4N) bien visible sur les diffractogrammes de la Figure II.6 a et b. La faible teneur en carbone de l'acier de base (0,1 %) explique en partie le fait qu'il n'y ait pas ou peu d'apparition du nitrure ε (Fe_{2-3}N) pour ces durées de traitement. En effet, la teneur en carbone est inférieure à la limite de solubilité du carbone dans le nitrure γ' (Fe_4N) (0,2% en poids à 565 °C). D'autre part, on ne peut obtenir ce nitrure avec un gaz de traitement exempt de carbone que pour des pressions partielles d'azote élevées en milieu N_2/H_2 [14]. Néanmoins, on note l'apparition des pics de diffraction correspondant au nitrure ε pour une durée de traitement de 28 heures.

Pour connaître la répartition des nitrures γ' et ε présents dans la couche de combinaison de l'échantillon nitruré 28 h, nous calculons les fractions volumiques des phases par la méthode de dosage semi-quantitatif développée dans l'annexe I. Le dosage étant directement lié à la quantité des phases présentes dans le volume irradié, nous effectuons des enregistrements sous des angles d'incidence voisins de 0° pour privilégier l'extrême surface de la couche de combinaison. D'un point de vue pratique, les pics de diffraction des phases retenus pour le calcul sont les pics voisins présentant une intensité la plus grande possible de manière à limiter l'effet de texture et obtenir la meilleure précision (Figure II.7). Les résultats du calcul sont vérifiés à partir d'un second pic de diffraction du nitrure γ' .

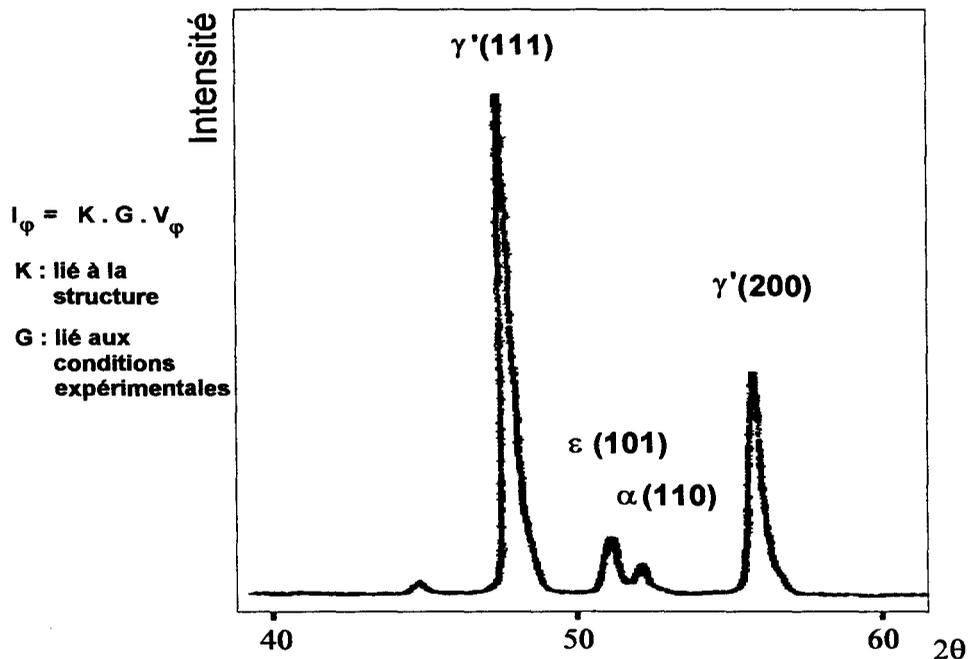


Figure II.7 : Pics de diffraction retenus pour le calcul des fractions volumiques des phases.

Les fractions volumiques des phases déduites du rapport des intensités nécessitent la connaissance des facteurs de structure correspondants à chaque pic de diffraction sur lesquels sont effectués les calculs. Les valeurs des paramètres nécessaires au calcul du facteur de structure (voir annexe I) sont rassemblées dans le tableau II.4.

Phase	Paramètres du facteur de structure			
	Fe_α	$\gamma'(Fe_4N)$		$\epsilon(Fe_{2,3}N)$
2θ (°)	52,41	48,19	56,26	51,47
Plans {h, k, l}	{1,1,0}	{1,1,1}	{2,0,0}	{1,0,1}
$ F_{hkl} ^2$	1204,6	5167	4517,3	917,7
M	12	8	6	12
LP	3,77	4,51	3,24	3,92
A	0,21	0,23	0,2	0,21
V_{maille} (en Å ³)	23,55	54,66	54,66	27,59
$K_{ij} / (\exp(-2m))$	20,83	14,1	5,91	12,18

Tableau II.4 : Facteurs de structure pour les plans de diffraction choisis.

La Figure II.8 représente la répartition des fractions volumiques des phases détectées dans la couche de combinaison de l'acier nitruré pendant 28 h en fonction de l'angle d'incidence des rayons X.

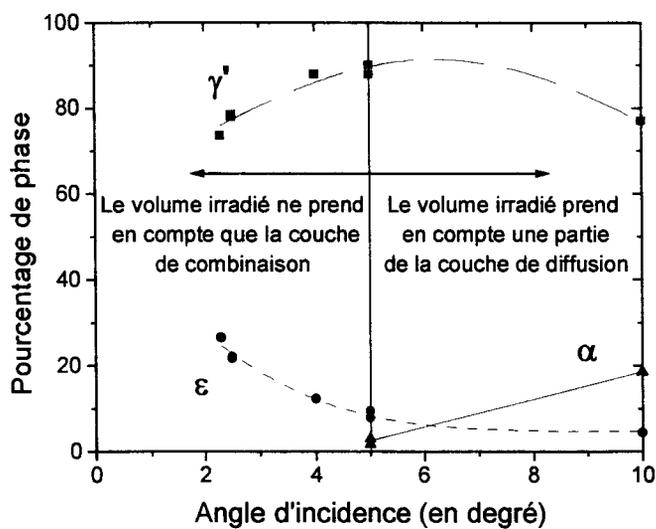


Figure II.8 : Dosage semi-quantitatif par diffraction X en surface de l'échantillon nitruré pendant 28 h calculé pour différents angles d'incidence.

On constate une diminution de la fraction volumique du nitrure ϵ (Fe_{2-3}N) lorsque l'angle d'incidence augmente, c'est à dire lorsque la pénétration des rayons X augmente. Simultanément, la fraction volumique du nitrure γ' (Fe_4N) croît, ce qui confirme la présence du nitrure ϵ en extrême surface de la couche plutôt que plus profondément.

Ce résultat est confirmé sur la figure II.9 où le pourcentage d'azote dans la couche de combinaison est mesuré par microsonde de Castaing. En extrême surface, la teneur en azote correspond à la quantité d'azote contenu dans le nitrure ϵ (Fe_{2-3}N) avec un coefficient stoechiométrique proche de 2.

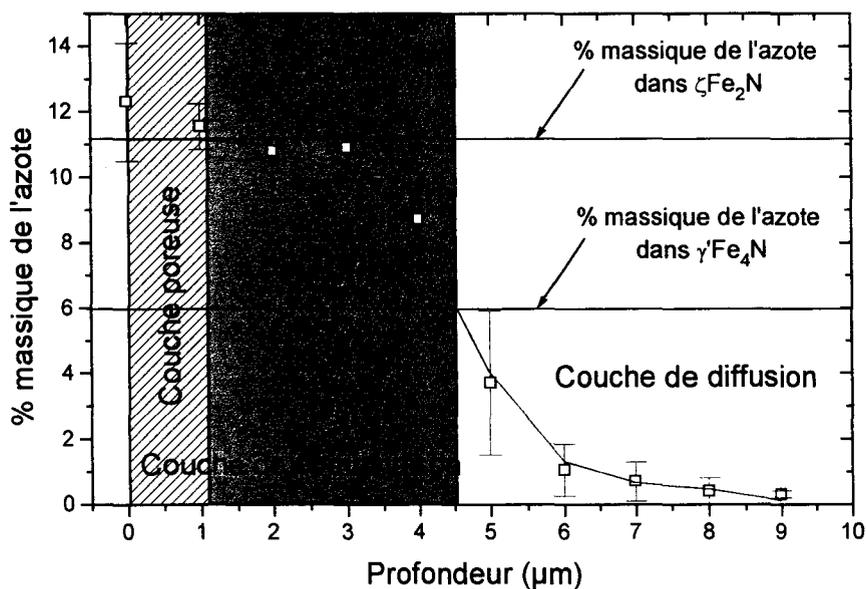


Figure II.9 : Pourcentage massique d'azote en fonction de la profondeur pour l'échantillon nitruré pendant 28 h.

D'après Rozendaal [15] ou Billon [16], la présence de nitrure ϵ en surface implique la croissance de la couche de combinaison vers l'extérieur du matériau. Cette affirmation n'est pas en accord avec nos propres observations puisque, dans ces conditions, l'épaisseur de la couche devrait augmenter. Nous pensons plutôt que le ralentissement de la diffusion, plus difficile à travers le nitrure γ' qu'à travers la ferrite [17, 18], provoque l'accumulation d'azote à la surface du matériau et conduit à la transformation du nitrure γ' en nitrure ϵ plus avide d'azote.

Nous avons vérifié que cette hypothèse est possible, c'est à dire qu'il n'y a ni gonflement ni contraction notable de la couche, en calculant la variation relative de volume induite par la transformation :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\frac{V_\epsilon}{n_{at/maillage \epsilon}} - \frac{V_{\gamma'}}{n_{at/maillage \gamma'}}}{\frac{V_{\gamma'}}{n_{at/maillage \gamma'}}} \cong 0,01 \quad (III.1)$$

où :

- V_ϵ est le volume de la maille de la phase $\epsilon = \frac{\sqrt{3}}{2} a_\epsilon^2 c_\epsilon$ (H.C.) avec $a = 2,7 \text{ \AA}$; $c = 4,371 \text{ \AA}$,
- $V_{\gamma'}$ est le volume de la maille de la phase $\gamma' = a_{\gamma'}^3$ (C.F.C.) avec $a = 3,795 \text{ \AA}$,
- $n_{at/maillage \epsilon}$ est le nombre d'atomes de fer par maille de la phase ϵ avec $n_{at/maillage \epsilon} = 6$,
- $n_{at/maillage \gamma'}$ est le nombre d'atomes de fer par maille de la phase γ' avec $n_{at/maillage \gamma'} = 4$,

Le résultat du calcul montre que la variation de volume est négligeable. Il est donc possible, en s'appuyant sur les hypothèses de Somers et Mittemeijer [19], de proposer un modèle de croissance de la couche de combinaison pour la nitruration par plasma d'ions (Figure II.10).

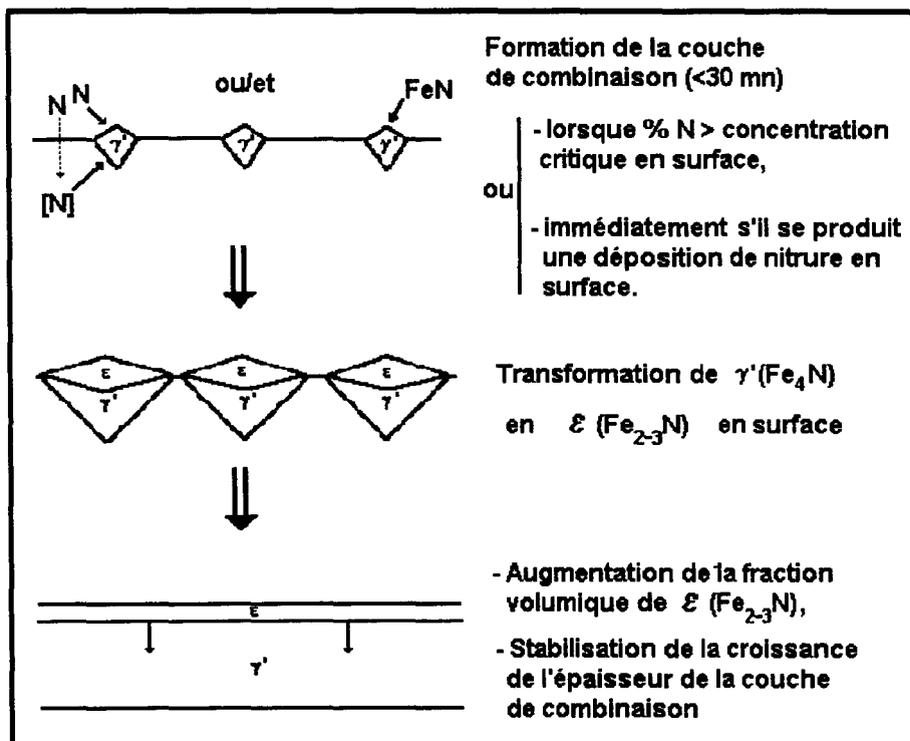


Figure II.10 : Cinétique de formation de la couche de combinaison au cours de la nitruration ionique par plasma.

4. COUCHE DE DIFFUSION DE L'AZOTE.

4.1. Profil de dureté.

La couche de diffusion située sous la couche de combinaison résulte de la diffusion de l'azote vers le coeur du matériau. Aux températures de nitruration, la limite de solubilité en azote est très vite atteinte dans la ferrite. Un grand nombre d'atomes d'azote diffusants est alors disponible pour former des nitrures de dureté très supérieure à la ferrite, d'autant plus facilement que l'alliage possède des éléments d'addition avides d'azote [20]. Les phénomènes qui accompagnent la diffusion des atomes et la précipitation des nitrures sont la création et la nucléation des dislocations ainsi que le blocage de celles-ci par les précipités [21]. Le durcissement par nitruration dans la zone de diffusion doit donc être le résultat de la présence des nitrures et du réseau de dislocations. C'est ce que nous allons nous attacher à démontrer dans la suite de ce chapitre.

Pour les trois durées de traitement étudiées, la répartition des différentes phases en fonction de la profondeur est établie par diffraction des rayons X à partir de la surface vers le coeur du matériau en procédant par polissages mécaniques successifs, au papier abrasif ou / et à la pâte diamant de granulométrie 3 μm .

La figure II.11 présente les résultats des mesures de dureté effectuées conjointement à la diffraction, chaque point des trois courbes étant la moyenne de dix mesures. De manière similaire, les trois courbes de dureté présentent trois zones distinctes : une zone I de dureté élevée au voisinage de la surface, une zone II de décroissance faible de la dureté puis une zone III de décroissance plus rapide.

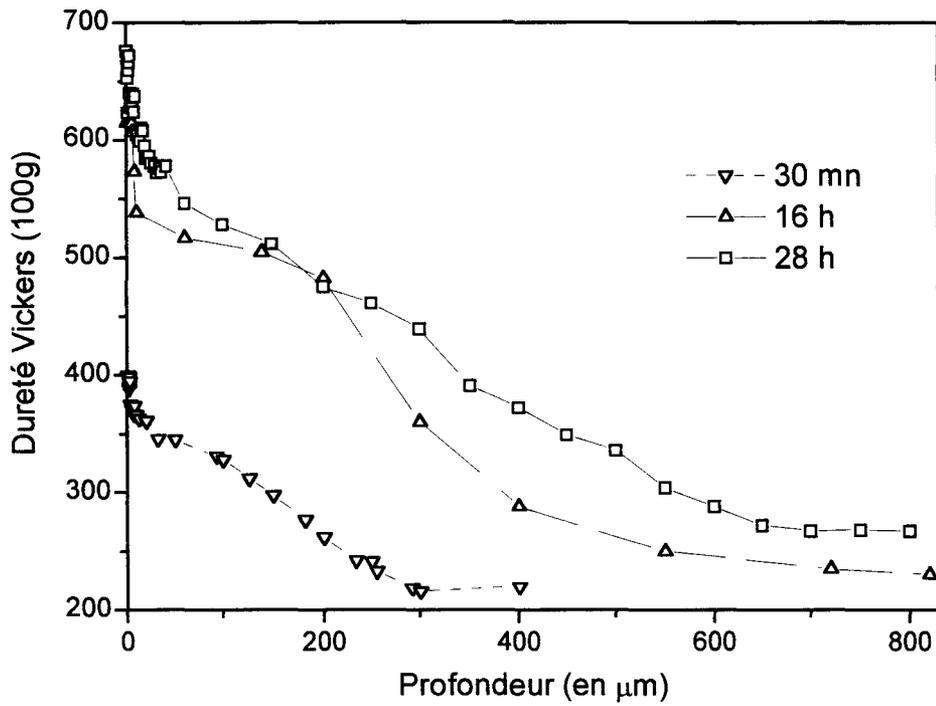
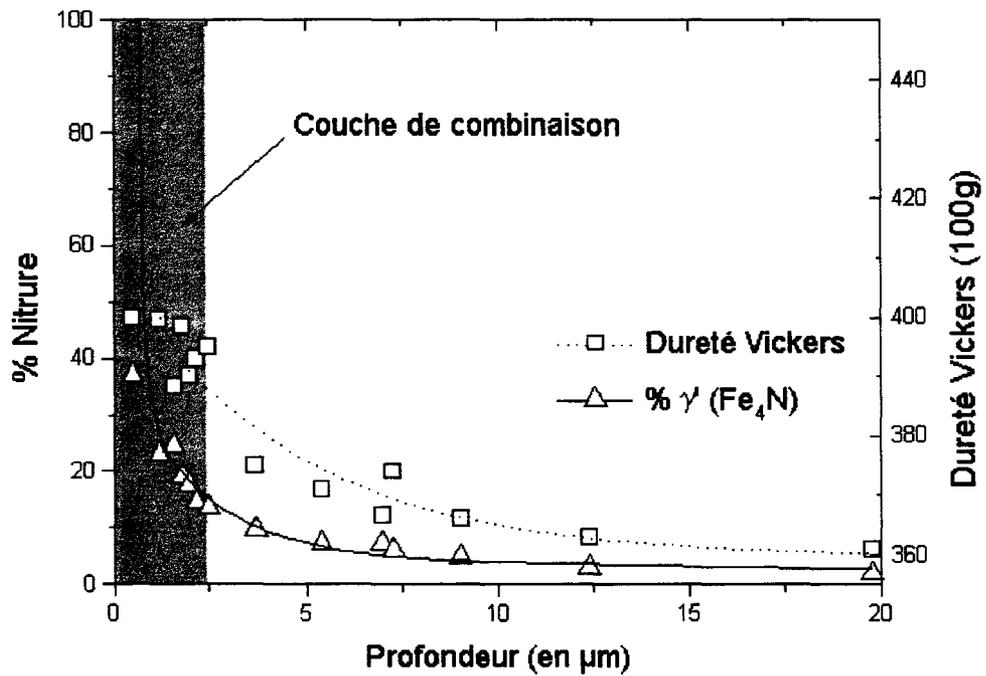
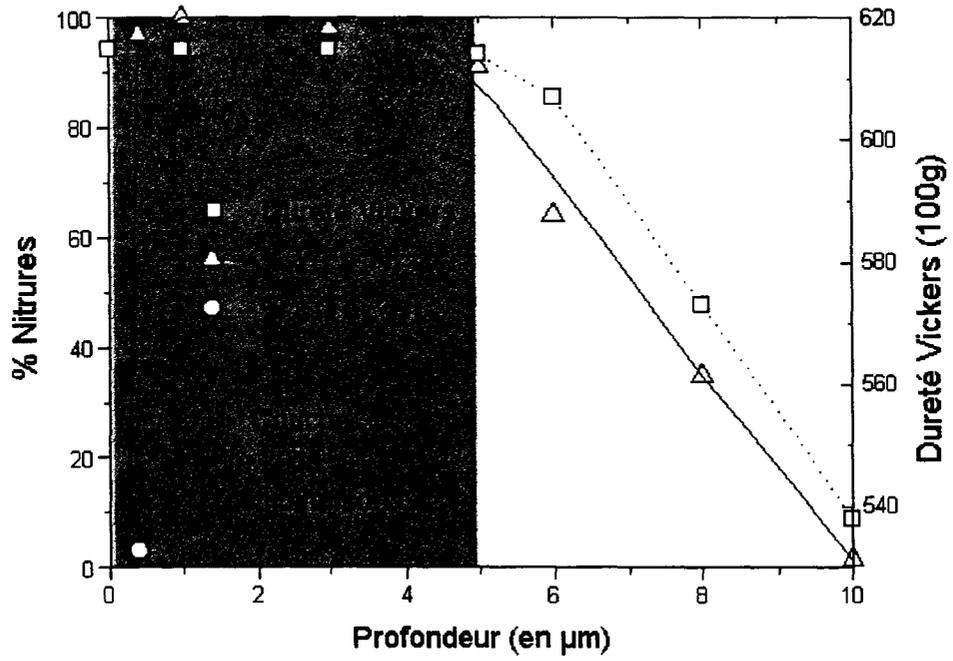


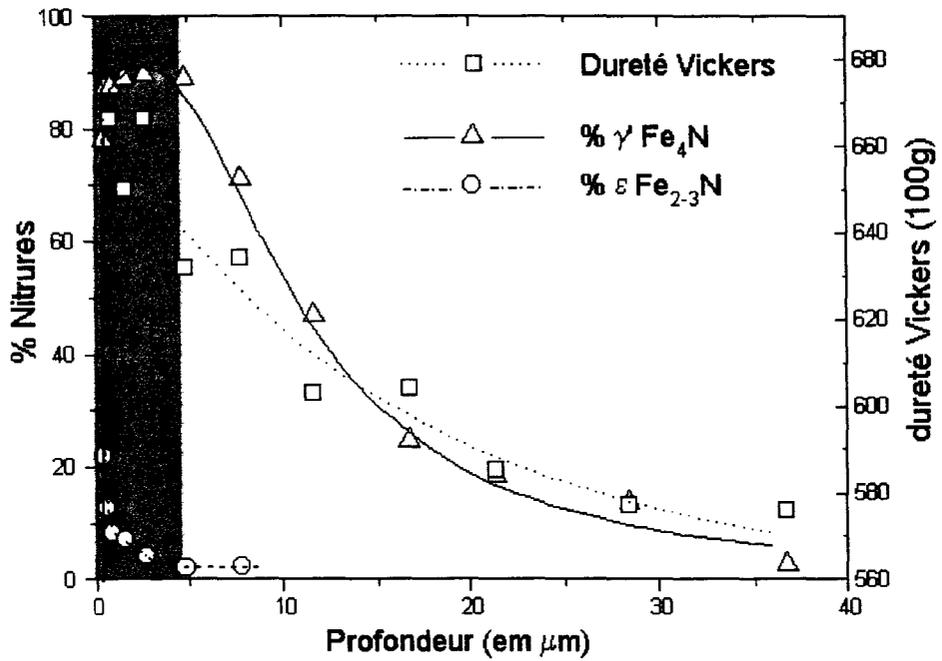
Figure II.11 : Dureté (100 g) des couches nitrurées en fonction de la profondeur pour différentes durées de traitement.



a) durée de nitruration : 30 mn



b) durée de nituration : 16 h



c) durée de nituration : 28 h

Figure II.12 : Dureté et profils de fractions volumiques de nitrures γ' (Fe_4N) et ε (Fe_{2-3}N).

La figure II.12 qui présente la fraction volumique des nitrures et la dureté en fonction de la profondeur permet d'expliquer la première zone.

Dans cette zone, le profil de dureté suit la même évolution que la fraction volumique du nitrure γ' que l'on peut donc rendre essentiellement responsable du niveau de dureté atteint.

L'étude des zones II et III est plus difficile car les nitrures, si ils existent, ne sont pas en quantité suffisante pour être détectés par les rayons X. Néanmoins, on peut penser que le niveau de dureté atteint dans cette zone devrait se traduire par un niveau de microdéformations élevé. Celles-ci peuvent être évaluées à partir de l'élargissement des raies de diffraction lié à la modification du réseau de dislocations.

Deux paramètres principaux peuvent être déduits de l'étude de la forme des pics de diffraction. Il s'agit de D , représentant la taille des domaines cohérents de diffraction ou cristallites constitués d'empilements réguliers de mailles cristallines élémentaires et de $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ représentatif des microdéformations des cristallites. L'annexe I décrit les théories mathématiques qui permettent de déterminer ces paramètres.

Parmi les différentes possibilités, nous avons choisi la méthode de Warren basée sur l'analyse de Fourier effectuée sur deux pics de diffraction. Le synoptique de la méthode utilisée est représenté sur la figure II.13.

Cette dernière méthode est quantitative mais il est possible d'estimer qualitativement les microdéformations à partir de la largeur intégrale (LI) d'un pic de diffraction obtenue en faisant le quotient de l'aire du pic sur son intensité.

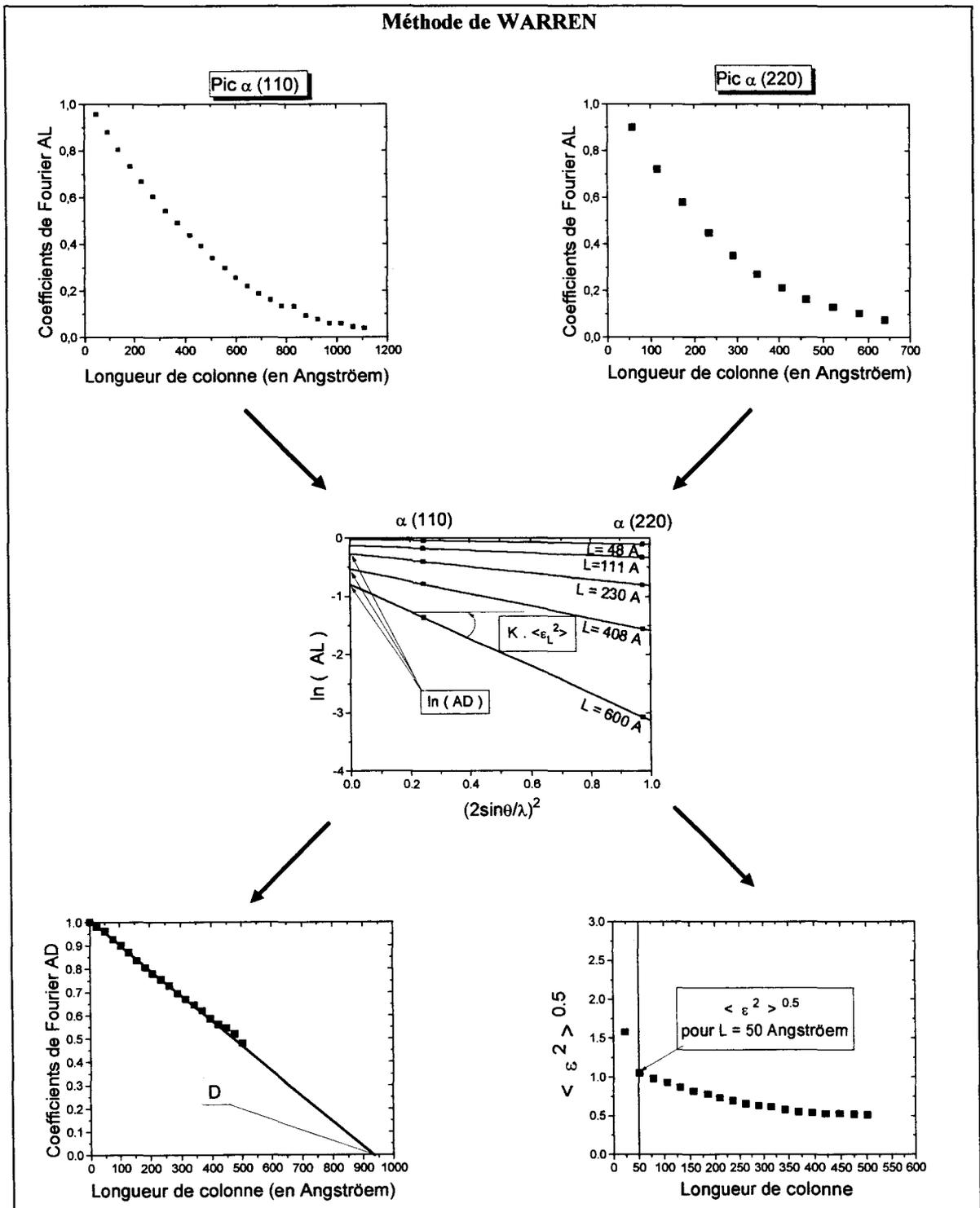
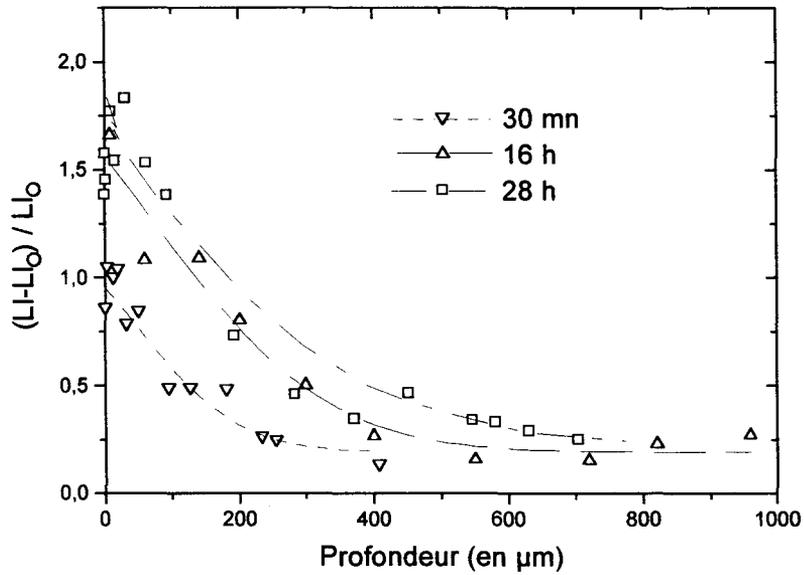
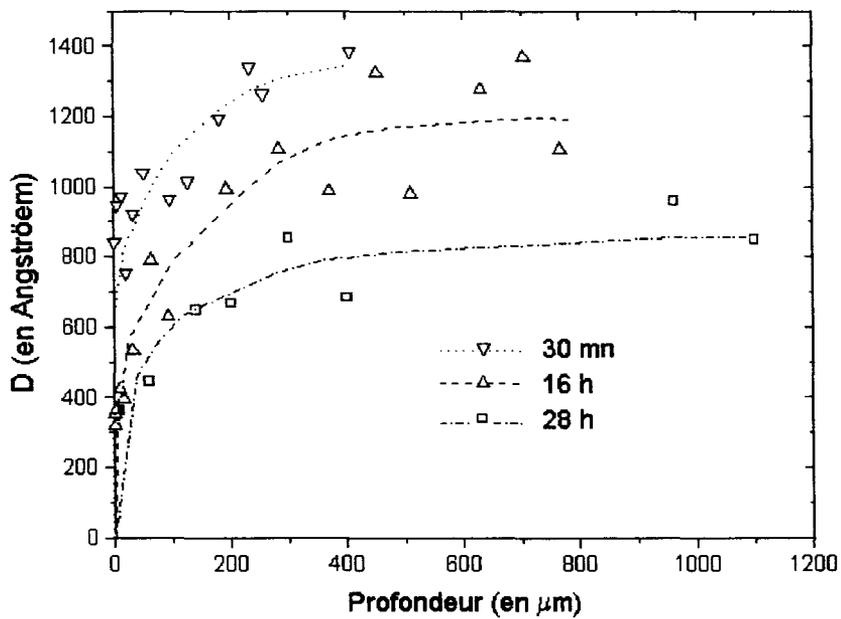


Figure II.13 : Détermination de D et $\langle \epsilon_i^2 \rangle$ par l'analyse de Fourier sur 2 pics de diffraction.

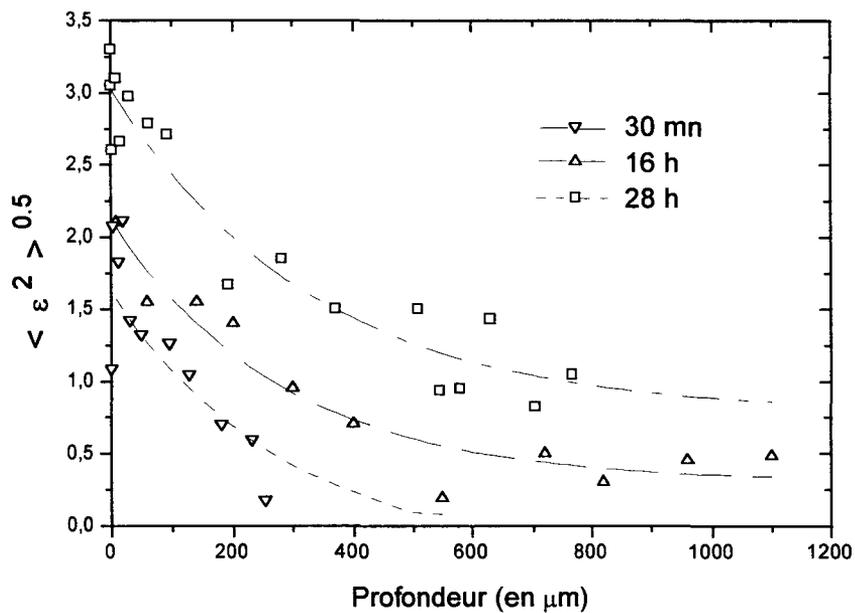
La figure II.14 rassemble, pour les trois durées de nitruration étudiées, la variation de la largeur intégrale (courbe a), la taille des domaines cohérents (courbe b) et la moyenne quadratique des microdéformations (courbe c) en fonction de la distance à la surface des échantillons.



a) : Variation relative de la Largeur Intégrale.



b) Taille des domaines cohérents.



c) Microdéformations.

Figure II.14 : Evolution de la largeur intégrale (a) de la taille des domaines cohérents (b) et des microdéformations (c) en fonction de la profondeur.

On peut constater que les trois figures permettent de retrouver les évolutions constatées lors des mesures de dureté. En particulier les profondeurs où les microdéformations et les largeurs intégrales deviennent constantes sont en bon accord avec les profondeurs durcies (Tableau II.5).

durée de nitruration		30 mn	16 h	28 h
profondeur de la couche durcie (en μm)	Dureté	300	600	650
	Taille des domaines cohérents	300	450	450
	Microdéformations	300	500	600
	Largeur intégrale	300	550	700

Tableau II.5 : Comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes.

Ainsi, il existe une forte corrélation entre la dureté et la variation de dimensions des pics de diffraction. Pour mettre en évidence cette relation nous représentons figure II.15 la variation relative de la largeur intégrale (L.I.R.) en fonction de la variation relative de dureté (HVR) référence étant faite aux largeur intégrale et dureté mesurées au coeur du matériau.

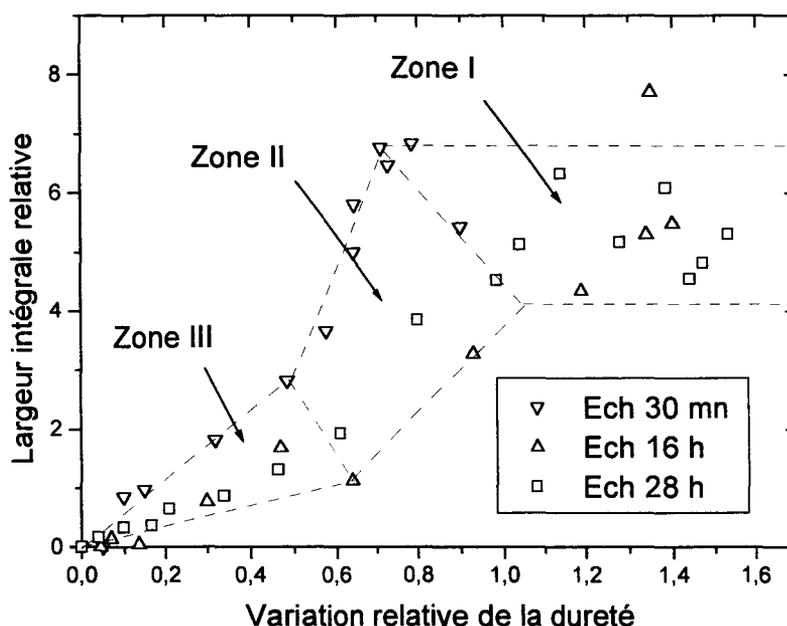


Figure II.15 : Interactions dislocations / dureté.

Cette représentation met en évidence 3 zones similaires à celles observées par Barralis et al [23] pour un acier 32CDV13 nitruré :

- La zone I correspond à la couche de combinaison et / ou à la présence de nitrures de fer décelables par diffraction X. Elle se caractérise par une stabilité du paramètre L.I.R. alors que la dureté augmente. Cette augmentation est donc due essentiellement à la dureté intrinsèque des nitrures et à l'évolution de leur proportion.
- Dans la zone III, le durcissement est provoqué par le piégeage et l'accumulation des dislocations dus aux atomes d'azote diffusant en position interstitielle.
- La zone II, intermédiaire à ces deux zones, présente un accroissement rapide du paramètre L.I.R. en fonction de la dureté. Cet accroissement ne peut être dû au seul piégeage des dislocations par les interstitiels. On peut penser que l'écart de dureté correspond, d'une part, au piégeage des dislocations par des clusters d'atomes précédant la formation des nitrures ainsi que l'a mis en évidence Jack [23] et, d'autre part, à la présence de précipités en trop faible

quantité ou présentant des caractéristiques radio-cristallographiques rendant difficile leur détection par diffraction X. Ces précipités pourraient être en particulier des nitrures de manganèse puisque les travaux de Sato [3] ont bien montré que cette précipitation était possible.

4.2. Contraintes résiduelles.

La nitruration a aussi pour conséquence l'introduction d'un champ de contraintes résiduelles. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe I.B, ces contraintes résiduelles proviennent principalement [7, 24] :

- de la modification de la composition chimique et de la formation de précipités dans la zone de diffusion,
- de la différence des coefficients de dilatation thermique entre la matrice et les nitrures.

Les méthodes de mesure des contraintes résiduelles peuvent être classées en deux catégories : les méthodes destructives et non destructives. Dans la première catégorie, les méthodes de la flèche [25] et du trou incrémentale [26] sont les plus utilisées. Parmi celles classées dans la deuxième catégorie, on peut citer les méthodes par ultrasons [27] et par diffraction des rayons X [28]. Cette dernière méthode est particulièrement intéressante pour l'étude des contraintes introduites lors de la fabrication, du traitement thermique ou pendant le service des pièces. Cette technique autorise également des mesures locales de contrainte en raison de la faible pénétration des rayons X. C'est cette méthode que nous avons choisie pour déterminer le profil de contraintes dans les couches nitrurées. Le principe de la méthode par diffraction X étant développé en annexe I, nous ne présenterons que la procédure expérimentale et les résultats obtenus.

4.2.1. Choix des paramètres expérimentaux et résultats.

Le calcul des contraintes résiduelles a été effectué sur le pic {220} de la Ferrite et sur le pic {222} du nitrure γ (Fe_4N). Pour améliorer la précision, il est généralement recommandé de choisir un pic de diffraction dont l'angle de Bragg 2θ est supérieur à 140° [28]. Le canon à

rayons X ne permettant pas de travailler sur des positions angulaires aussi élevées $2\theta_{\alpha(220)} = 124,05^\circ$ et $2\theta_{\gamma'(222)} = 109,5^\circ$, onze positions angulaires de ψ ($-45^\circ, 36^\circ, 27^\circ, 18^\circ, 9^\circ, 0^\circ, -9^\circ, -18^\circ, -27^\circ, -36^\circ, -45^\circ$) ont été retenues. De plus, pour obtenir une bonne résolution des pics de diffraction, le temps d'acquisition est de 1500 s pour les échantillons bruts et de 3600 s pour les échantillons nitrurés.

Pour chaque angle ψ , la position du pic est déterminée semi-automatiquement à l'aide du logiciel Stressinel par la procédure suivante :

- Le bruit de fond est lissé par une droite d'ajustement des moindres carrés et est ensuite soustrait de chaque point du pic étudié. Ceci permet de limiter les phénomènes de troncature du profil liés à une surévaluation du bruit de fond. Enfin, après les corrections des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption appelées correction L.P.A. (voir annexe I) point par point, la position du pic est obtenue par la méthode du centre de gravité [28].

- Pour les échantillons nitrurés et les échantillons bruts, la représentation de la différence des positions angulaires des pics de diffraction ($2\theta_{00} - 2\theta_{\phi\psi}$) en fonction de $\sin^2 \psi$ donne une droite (Figure II.16). Ceci signifie que l'état des contraintes résiduelles mesurées est biaxial. L'équation (I.19) de l'annexe I peut ainsi être appliquée pour déterminer la contrainte σ_ϕ .

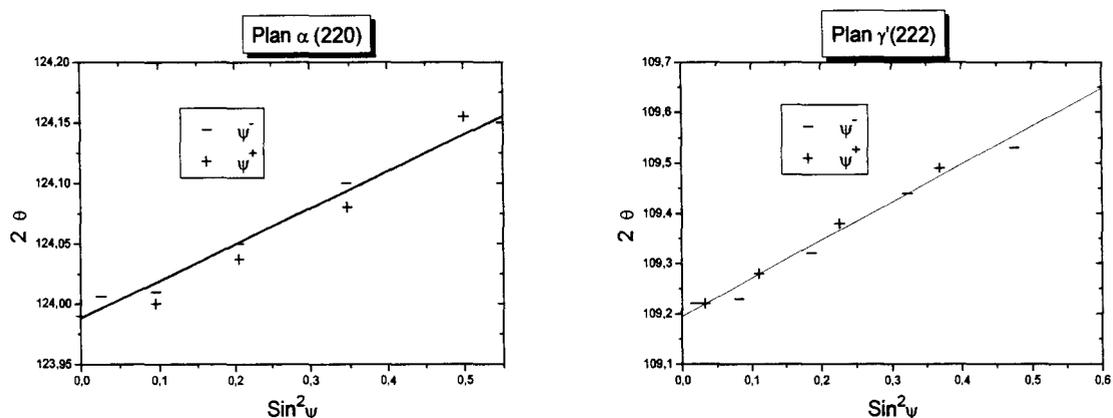


Figure II.16 : Exemple de représentation de la différence des positions angulaires ($2\theta_{00} - 2\theta_{\phi\psi}$) en fonction de $\sin^2 \psi$ des pics de diffraction $\{220\}$ de la Ferrite et $\{222\}$ du nitrure $\gamma'(Fe_4N)$, pour un échantillon nitruré.

Les valeurs des constantes élastiques radio-cristallographiques sont :

- pour la famille de plans {220} de la ferrite

$$\frac{1}{2} s_{2hkl} = 5,91 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$$

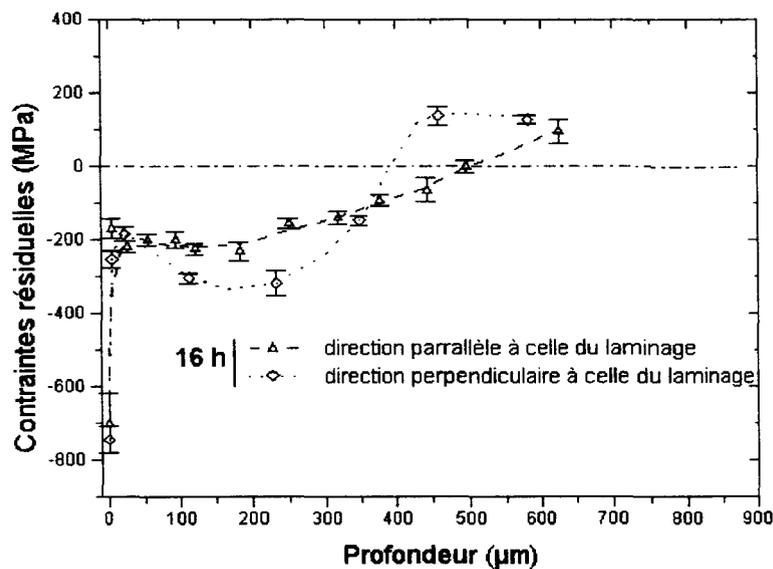
- pour la famille de plans {222} du nitrure γ' :

Le nitrure γ' cristallise dans le même type de réseau que l'austénite, c'est à dire Cubique à Faces Centrées. D'après Rozendaal et Al [29], on peut assimiler les constantes radio-cristallographique des plans {222} du nitrure γ' à celles de l'austénite, soit :

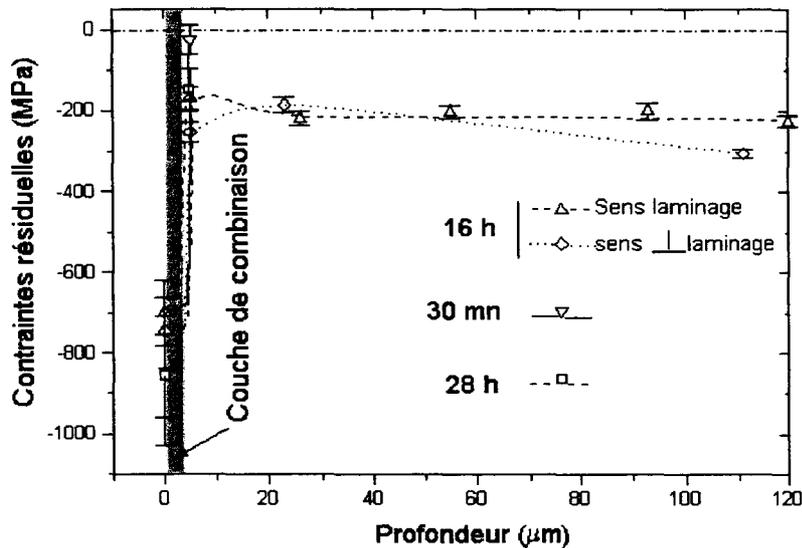
$$\frac{1}{2} s_{2hkl} = 5,63 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$$

Pour établir le profil des contraintes résiduelles, les valeurs expérimentales sont corrigées à l'aide du calcul développé par Moore et Evans [30]. En effet, la modification de l'équilibre mécanique du fait des polissages électrolytiques successifs des couches superficielles doit être prise en compte.

La figure II.17 (a) montre les profils des contraintes résiduelles dans le matériau nitruré pendant 16 heures mesurées dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de laminage. La figure II.17 (b) compare les valeurs des contraintes résiduelles en surface des échantillons nitrurés pendant 30 mn, 16 h et 28 h.



(a)



(b)

Figure II.17 : *Contraintes résiduelles en fonction de la profondeur.*

a) *profil des contraintes résiduelles dans le matériau nitruré pendant 16 h.*

b) *profil des contraintes résiduelles dans le matériau nitruré pendant 16 h dans les régions proches de la surface et valeurs des contraintes résiduelles en surface des échantillons nitrurés pendant 30 mn et 28 h.*

4.2.2. Discussion.

Au contraire de la cémentation pour laquelle l'établissement d'un champ de contraintes résiduelles de compression dans la couche durcie résulte essentiellement des variations locales de volume dues à la transformation martensitique au refroidissement, les contraintes résiduelles dans la couche nitrurée proviennent essentiellement de la précipitation des nitrures à la température de traitement et de la contraction différentielle entre chaque point de la couche au cours du refroidissement. A partir de mesures in situ par diffraction X, l'étude récente de Kreft et al [31] montre que les contraintes résiduelles de compression sont plus intenses dans la couche de nitrure que dans la ferrite. Au cours du refroidissement, les contraintes de compression augmentent fortement dans la couche de combinaison alors qu'elles diminuent légèrement dans la zone de diffusion.

Ce comportement provient de la différence marquée entre les coefficients de dilatation

de la couche de combinaison et de l'acier de base. Pour la zone de diffusion, les contraintes résiduelles de compression consécutives à la précipitation seraient en partie compensées par des contraintes résiduelles de traction dues à la contraction différentielle. Ces observations concordent avec nos mesures présentées figure II.17 a. Nous avons vu au paragraphe 2.1. que l'acier présente une structure ferrite perlite en bandes, caractéristique du laminage. Au cours de la nitruration, cette structure persiste et influence l'arrangement et la composition des nitrures. C'est pourquoi les contraintes mesurées dans le sens du laminage diffèrent de celles mesurées dans le sens perpendiculaire. Il n'en est pas de même dans la couche de combinaison qui, homogène dans les deux directions, présente des contraintes identiques (figure II.17 b). Pour les trois durées de traitement, les contraintes résiduelles de compression dans la couche de combinaison sont très voisines et laissent supposer que la répartition des contraintes résiduelles suit une allure générale analogue.

5. CONCLUSION.

La nitruration ionique par plasma d'ions de l'acier API X65L a pour conséquence la formation rapide d'une couche de combinaison en surface reposant sur une zone de diffusion de l'azote.

La couche de combinaison est composée essentiellement du nitrure γ' (Fe_4N) qui a tendance à se transformer en nitrure ε (Fe_{2-3}N) lorsque la durée de nitruration augmente. Cette décomposition a lieu en extrême surface et s'accompagne d'une porosité et d'une stabilisation de l'épaisseur de la couche de combinaison (5 μm). Dans cette couche, les contraintes résiduelles de compression sont principalement générées par la présence des nitrures et par la différence des coefficients de dilatation entre la couche de combinaison et le coeur du matériau.

Dans la couche de diffusion, l'accroissement des caractéristiques mécaniques, en particulier la dureté, s'explique par la présence des nitrures juste sous la couche de combinaison et par la présence d'un réseau de dislocations plus profondément dans la couche. La faible quantité d'éléments d'addition ainsi que la faible proportion des nitrures dans cette zone conduit à un faible niveau de contraintes.

Cette étude a permis de caractériser la microstructure et les propriétés mécaniques des couches nitrurées. Le prochain chapitre a pour objet d'étudier leur rôle dans la perméation de l'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **LESAGE (J.).**
Nitruration-Nitrocarburation. 1^{ère} Partie : Principes et Applications.
Revue Française des Métallurgistes, (Dec. 1993), pp. 53-56.
- [2] **ROZENDAEL (H. C. F.), MITTEMEIJER (E. J.), COLIJIN (P. F.), VAN DER SCHAAF (P. J.)**
The Development of Nitrogen Concentration Profiles on Nitriding Iron.
Metallurgical Transactions A, VOL. 14A, (Mars 1983), pp. 395-399.
- [3] **SATO (K.), TAKAHASHI (K.), INOUE (Y.), YAMAZAKI (T.), NITOH (Y.).**
Surface Layer Produced by Ion Nitriding of austenitic Fe-Mn-Al Alloys and the Effects on Hardness and Corrosion Resistance.
Journal of Materials Science, Vol. 23, (1988), pp. 4445-4449
- [4] **CHYOU (S. D.), SHIH (H.C.).**
Structure and Electrochemical Properties of Plasma-Nitrided Low Alloy Steel.
Materials Science and Engineering, Vol. A129, (1990), pp. 109-117.
- [5] **LAMPE (T.), EISENBERG (S.), LAUDIEN (G.).**
Compound Layer Formation during Plasma nitriding and Plasma Nitrocarburising.
Surface Engineering, Vol. 9, N° 1, (1993), pp. 69-76.
- [6] **MALISKA (A. M.), KLEIN (A. N.), de SOUZA (A. R.).**
Microstructural Characterization of Plasma Nitriding Surface of Sintered Steels Containing Si.
Surface and Coating Technology, Vol. 70, (1995), pp. 175-179.
- [7] **MITTEMEIJER (E. J.).**
The Relation Between Residual Macro- and Microstresses and Mechanical Properties of Case-hardened Steels.
Proceeding of Heat Treatment 83, (1983), pp. 161-187.
- [8] **MAEDER (G.), LEBRUN (J. L.), SPRAUEL (J. M.).**
Caractérisation Mécanique des Surfaces.
Matériaux et Technique, (Avril-Mai 1981), pp. 135-149.
- [9] **WARREN (B. E.).**
X-Ray Diffraction.
Addison Wesley, (1969).
- [10] **LIEURADE (H. P.).**
Effet des Contraintes résiduelles sur le Comportement à la Fatigue des Pièces et des Structures Industrielles.
Traitement Thermique, Vol. 218, (1988), pp. 15-27.
- [11] **ZAMPRONIO (M.A.).**
Revestimentos em Aços para Limitar a Contaminação por Hidrogênio.
Thèse de doctorat en Ingénieries Métallurgiques et des Matériaux, U.F. Rio de Janeiro, (1995),.
- [12] **METIN (E.), INAL (O. T.).**
Formation and Growth of Ion Nitrides during Ion-Nitriding.
Journal of Materials Science, Vol. 22, (1987), pp. 2783-2788.
- [13] **KUWAHARA (H.), MATSUOKA (H.), TAMURA (I.), TAKADA (J.), KIKUCHI (S.), TOMII (Y.).**
Effect of Plasma on Nitriding of Fe-18-Cr-9Ni alloy.
Journal of Materials Science, Vol. 27, (1992), pp. 637-640.
-

- [14] GERARDIN (D.), MICHEL (H.), MORNIROLI (J. P.), GANTOIS (M.).
Etude Microstructurale des Couches Nitrurées du Fer Pur obtenues par Bombardement Ionique.
Mémoires Scientifiques Revue Métallurgie, (Juillet-Août 1977), pp. 457-467.
- [15] ROZENDAAL (H. C. F.), COLIJIN (P. F.), MITTEMEIJER (E. J.).
Surface Engineering, Vol. 1, (1985), p. 30.
- [16] BILLON (B.), HENDRY (A.).
Surface Engineering, Vol. 1, (1985), p. 114.
- [17] ROZENDAAL (H. C. F.), COLIJIN (P. F.), MITTEMEIJER (E. J.).
Proceeding Heat Treatment '84 (The Metals Society, London, 1984), pp. 31.1-31.16. Cité dans la référence 5.
- [18] JENTSCH (W. D.).
Mathematische Modellierung der Ausbildung von Stickstoffkonzentrationsprofilen und des Wachstums der γ' -Phase (Fe,N) Während der Nitrierung von Eisen in NH_3/H_2 -Gemischen.
Dissertation, Bergakademie Freiberg, Germany, (1976). Cité dans la référence 5.
- [19] SOMERS (A. J.), MITTEMEIJER (E. J.).
Formation de la Couche de Combinaison de Carbonitrides de Fer lors d'une Nitrocarburation Gazeuse ou en bain de Sel.
Traitement Thermique, Vol. 270, (1994), pp. 27-31.
- [20] LIGHTFOOT (B.J.), JACK (D. H.).
Kinetics of Nitriding with and without White-Layer formation.
Heat Treatment'73 (Metals Society, London, 1975), pp. 59-65.
- [21] STRAVER (W. T. M.), ROZENDAAL (H. C. F.), MITTEMEIJER (E. J.).
Consequence of the Heterogeneous Nitriding of α -Iron : Dislocation production and oriented precipitation.
Metallurgical Transactions A, Vol. 15A, (Avril 1984), pp. 627-637.
- [22] BARRALIS (J.), CASTEX (L.), CHAIZE (J. C.).
Influence des Conditions de Traitement sur la Distribution des Phases et des Contraintes Résiduelles dans les Couches Nitrurées.
Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de métallurgie, (Dec. 1986), pp. 629-641.
- [23] JACK (K. H.).
Nitriding.
Proceedings of Heat treatment 73, The Metals Society, (1975), pp. 39-50.
- [24] OETTEL (H.), SCHREIBER (G.).
Nitrieren und Nitrocarburiereen.
Edit. Mittemeijer (E.J.) and Grosch (J.), Vol. 139, (1991), Wiesbaden, Arbeitsgemeinschaft Wärmbehandlung und Werkstofftechnik. Cité dans la référence 31.
- [25] FLAVENOT (J. F.), NIKU LARI (A.).
La Mesure des Contraintes Résiduelles- Méthode de la Flèche.
Les Mémoires Techniques du CETIM, N° 31, (septembre 1977).
- [26] LU (J.), NIKU LARI (A.), FLAVENOT (J. F.).
Mesure de la Distribution des Contraintes Résiduelles en Profondeur par la Méthode du Trou Incrémental.
Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, (Février 1985), pp. 69-81.
- [27] K. GOEBBELS (K.), HIRSEKORN (S.).
A New Ultrasonic for Stress Determination in Textured Materials.
NDT International, Vol. 17, N° 6, (Déc. 1984), pp. 337-341

- [28] SAINT ETIENNE (A.), LECROISEY (F.), MIEGE (B.).
La Mesure des Contraintes Résiduelles- Méthode par Diffraction des Rayons X.
Les Mémoires Techniques du CETIM, N°. 33, Mars 1978.
- [29] ROZENDAAL (H. C. F.), COLIJIN (P. F.), MITTEMEIJER (E. J.).
Morphology, Composition and Residual Stresses of Compound Layers of Nitrocarburized Iron and Steels.
Proceeding Heat Treatment '84 (The Metals Society, London 1984), pp. 31.1-31.16.
- [30] MOORE (M. G.), EVANS (W. P.).
Residual Stress Measurement by X-Ray Diffraction.
SAE Transactions, N°. 66, (1958), pp. 340-395.
- [31] KREFT (U.), HOFFMAN (F.), HIRSCH (T.), MAYR (P.).
Formation of Residual Stresses in Compound Layer during gas Nitriding Measured by in Situ Technique.
Surface Engineering, Vol. 11, N°. 1, (1995), pp. 61-65.

- CHAPITRE III -

Contamination par l'hydrogène :

Rôle des couches nitrurées



- SOMMAIRE -

1. INTRODUCTION.	101
2. DESCRIPTION DES ESSAIS ELECTROCHIMIQUES.	101
2.1. Essais de polarisation potentiodynamique.	101
2.2. Essais de perméation de l'hydrogène.	103
3. CONDITIONS EXPERIMENTALES.	105
4. ROLE DE BARRIERE A L'ENTREE DE L'HYDROGENE DES COUCHES NITRUREES.	106
5. ROLE DES COUCHES DE DIFFUSION ET DE COMBINAISON.	108
6. INFLUENCE DE L'EPAISSEUR ET DE LA NATURE DE LA COUCHE DE COMBINAISON.	112
7. CONCLUSION.	113
8. BIBLIOGRAPHIE.	114

1. INTRODUCTION.

Nous avons vu au chapitre I.C que les propriétés mécaniques des métaux peuvent être altérées au contact de l'hydrogène. Cette altération est appelée fragilisation par l'hydrogène. Les différentes hypothèses présentées dans la bibliographie pour expliquer le rôle de l'hydrogène s'accordent sur le fait que l'accumulation d'hydrogène en des sites préférentiels est la cause de la fragilisation.

Pour éviter l'introduction d'hydrogène dans le matériau, l'idée développée ici est de mettre en oeuvre un traitement thermochimique de nitruration pour constituer une barrière métallurgique à la pénétration. Les microstructures qui peuvent être obtenues par ce traitement sont variées. Dans le but d'optimiser les propriétés mécaniques et la résistance à l'introduction de l'hydrogène, il est nécessaire d'étudier les effets de la microstructure sur la pénétration. Les trois durées de traitement étudiées conduisent aux microstructures que nous avons décrites dans le chapitre précédent. Le comportement de l'hydrogène dans ces trois situations est étudié dans la suite par des essais de polarisation potentiodynamique et de perméation d'hydrogène.

On peut penser que la nature et la présence ou non d'une couche de combinaison jouent un rôle essentiel sur la pénétration de l'hydrogène. C'est pourquoi, à titre de comparaison, l'étude portera aussi sur l'acier de base non nitruré et sur l'acier nitruré après élimination de la couche de combinaison.

2. DESCRIPTION DES ESSAIS ELECTROCHIMIQUES.

Nous avons vu que l'introduction d'hydrogène dans des aciers résulte de la capacité qu'a l'atome d'hydrogène de libérer un électron pour le céder à un atome de fer. Ce mouvement d'électron peut être décrit par une réaction électrochimique où le fer joue le rôle d'oxydant et l'hydrogène le rôle de réducteur. C'est pourquoi des essais électrochimiques sont utilisés pour étudier la sensibilité d'un matériau à la pénétration de l'hydrogène.

2.1. Essais de polarisation potentiodynamique.

Cet essai permet de déterminer les potentiels correspondants à l'oxydation et à la réduction d'un matériau. Il consiste à mesurer le courant induit par l'application d'une rampe

linéaire de différence de potentiel (d.d.p.) entre l'électrode de travail (ET : *échantillon*) et la contre-électrode (CE) plongées dans une solution électrolytique (Figure 3.1).

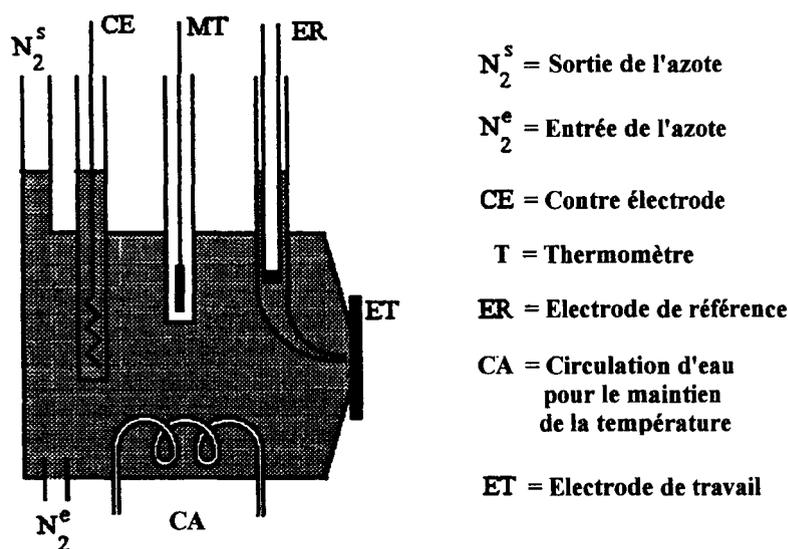


Figure 3.1 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique utilisée lors de tests de polarisation potentiodynamique.

Le point de départ de la rampe de d.d.p. correspond au potentiel mesuré en circuit ouvert entre l'échantillon et l'électrode de référence (ER). Si on applique une différence de potentiel, entre la contre-électrode et l'électrode de travail, supérieure au potentiel d'équilibre, on obtient une réaction d'oxydation en surface de l'échantillon caractérisée par la perte d'électrons. Dans le cas contraire, il y a réaction de réduction et l'échantillon gagne des électrons. C'est cette dernière réaction qui permet d'étudier la susceptibilité d'un matériau à la contamination par l'hydrogène [1].

En effet, dans ces conditions, le courant généré correspond à un mouvement d'électrons de l'échantillon vers la contre-électrode. Ces électrons proviennent de la réaction électrochimique qui a lieu dans l'électrolyte à l'interface échantillon / solution. Comme cette réaction s'accompagne d'une production d'hydrogène protonique (H^+), l'échantillon va jouer le rôle d'une pompe à hydrogène et provoquer la diffusion de l'hydrogène vers le coeur du matériau. La quantité d'hydrogène introduite dans le matériau est, de ce fait, proportionnelle à l'intensité du courant établi entre la contre-électrode et l'échantillon. Ainsi, pour une même différence de potentiel, plus l'intensité du courant généré est grande, plus la concentration en hydrogène est élevée.

2.2. Essais de perméation de l'hydrogène.

Les essais de perméation d'hydrogène, ou essais électrochimiques double-potentiostatique, permettent de calculer la solubilité et le coefficient de diffusion de l'hydrogène du matériau étudié [2]. Le calcul théorique de ces paramètres est développé dans l'annexe III de ce mémoire. Le principe de cette méthode repose sur l'établissement d'un flux d'hydrogène protonique à travers l'échantillon. L'essai est réalisé à l'aide de deux cellules électrochimiques (Figure 3.1) placées de part et d'autre de l'échantillon (Figure 3.2).

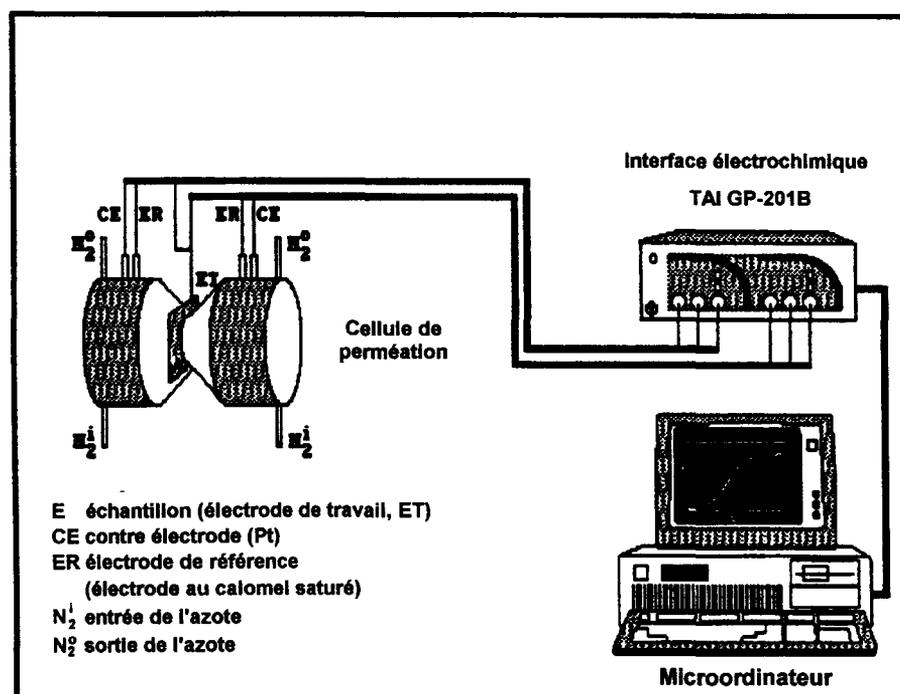


Figure 3.2 : Montage expérimental des essais de perméation de l'hydrogène.

Une des cellules est utilisée pour la génération d'hydrogène due à l'application d'une différence de potentiel, entre la contre-électrode et l'électrode de travail, calculée à partir des courbes de polarisation. En effet, la production d'hydrogène protonique est régie par le même processus que celui de l'essai de polarisation potentiodynamique. A l'autre extrémité de l'échantillon est placée une cellule fonctionnant en mode inverse dans laquelle la différence de potentiel appliquée est celle mesurée en circuit ouvert. Dans ces conditions, le sens du courant est inversé et les électrons sont captés par l'hydrogène protonique à la surface de l'échantillon. Ainsi, l'intensité du courant mesurée dans la cellule de détection (i_s), proportionnelle au flux d'électrons, est directement liée à la quantité d'hydrogène sortant du matériau. La Figure 3.3

représente schématiquement l'évolution de l'intensité de courant de sortie (i_s) en fonction du temps et met en évidence trois stades.

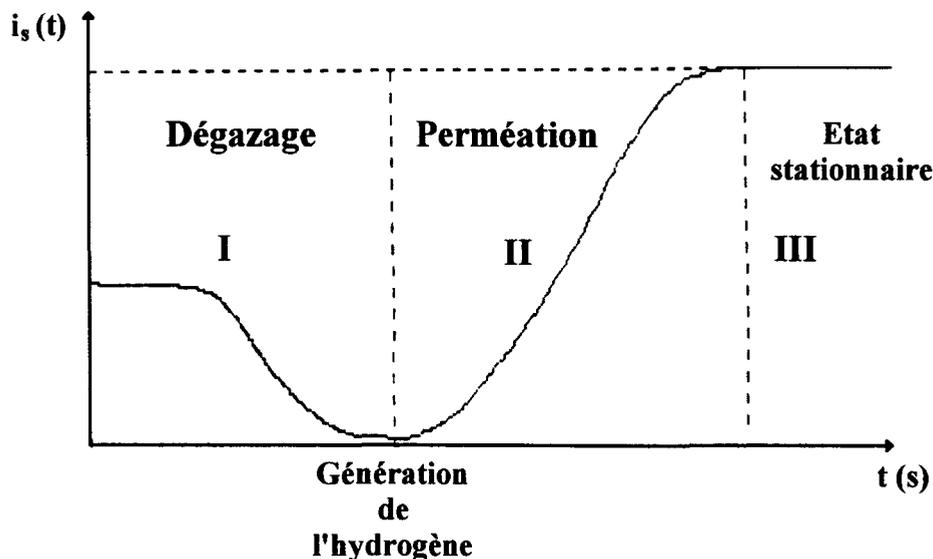


Figure 3.3 : Variation de l'intensité de courant de sortie (i_s) en fonction du temps (t) mesurée dans la cellule de détection de l'hydrogène.

I : Etape de dégazéification.

II : Courbe de perméation.

III : Etat stationnaire.

La première étape correspond au dégazage préalable de l'échantillon lorsque celui-ci a été contaminé par l'hydrogène au cours de son élaboration ou de sa fabrication. Cette opération de dégazage est effectuée lorsque la cellule de génération est à l'arrêt, la cellule de détection jouant le rôle de pompe à hydrogène. Lorsque l'intensité du courant de sortie est nulle, on considère que la quantité d'hydrogène susceptible de diffuser est nulle. L'étape suivante consiste à générer de l'hydrogène et à enregistrer l'évolution de l'intensité avec le temps appelée « courbe de perméation ». Pendant cette étape, l'hydrogène diffuse à travers l'échantillon et une partie est captée par les sites de piégeage. Lorsque tous les pièges à hydrogène dans le matériau sont occupés, tout l'hydrogène produit dans la cellule de génération traverse l'échantillon. Le système fonctionne alors en régime stationnaire (étape III).

3. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Les échantillons utilisés pour les tests électrochimiques sont prélevés dans des barres pour former des pastilles de section carrée (12 mm) et d'épaisseur 1 mm. Les grandes faces des pastilles sont d'abord fraisées puis rectifiées. Ensuite, un polissage au papier abrasif précède un polissage à la pâte diamant jusqu'au grade 1 μm . Pour les échantillons nitrurés, seule l'une des faces est nitrurée. La Figure 3.4 montre la direction de prélèvement des échantillons par rapport au sens de laminage.

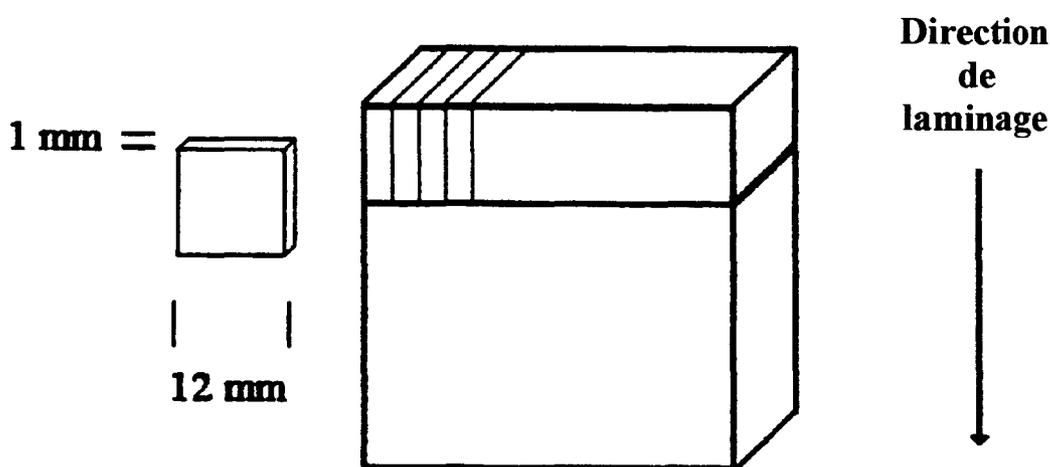


Figure 3.4 : Direction de prélèvement des échantillons.

Les essais électrochimiques sont réalisés à la température de 50 °C dans une solution électrolytique NaOH titrée à 0,1N. Cette solution basique présente l'avantage de limiter la recombinaison des atomes d'hydrogène et les problèmes d'oxydation. La solution est également désaérée à l'azote pour éviter la contamination par l'oxygène.

Pour les essais de polarisation potentiodynamique, la rampe de différence de potentiel est de 600 mV/h. Les potentiels de génération de l'hydrogène pour les essais de perméation sont respectivement de - 1,375 V pour l'acier brut et de - 1,5 V pour l'acier nitruré. Ces valeurs sont choisies 20 % supérieures aux valeurs de différence de potentiel nécessaires à la réduction de l'hydrogène. L'appareillage informatique développé spécifiquement pour le test de perméation a été conçu par la TAI au Brésil [3] et autorise un contrôle précis de la température (0,1 °C).

4. ROLE DE BARRIERE A L'ENTREE DE L'HYDROGENE DES COUCHES NITRUREES.

Pour montrer l'efficacité d'un traitement de nitruration face à la contamination par l'hydrogène d'un matériau, nous comparons les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues pour l'acier brut et l'acier nitruré pendant 16 heures. La figure 3.5 montre l'évolution de la différence de potentiel appliquée entre la contre-électrode et l'échantillon en fonction du logarithme de la densité de courant pour les deux cas.

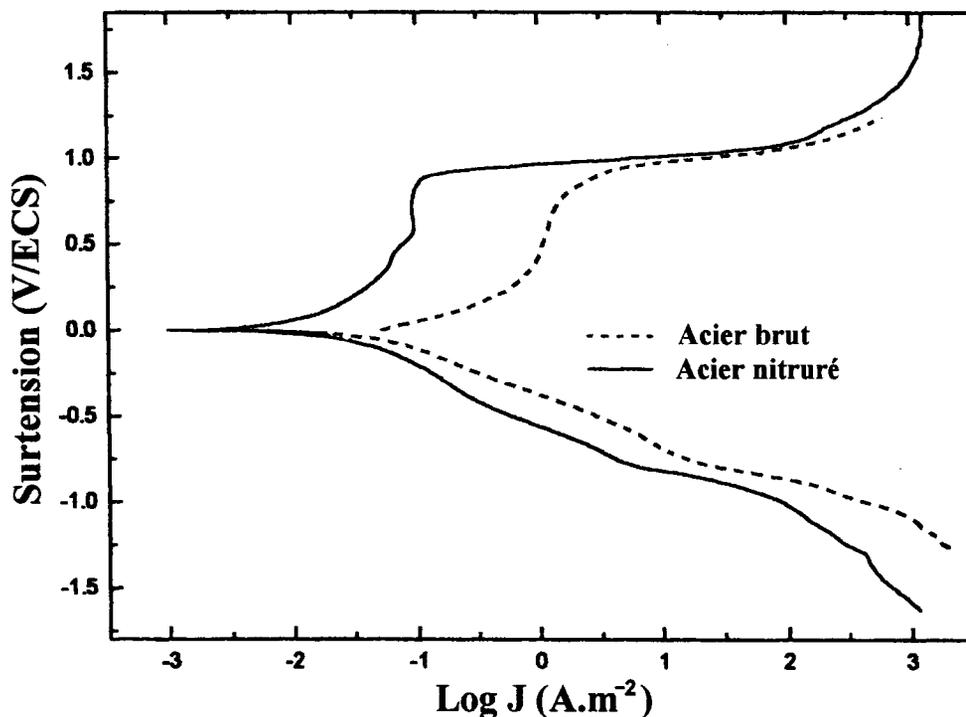


Figure 3.5: Courbes de polarisation de l'acier brut et de l'acier nitruré ioniquement pendant 16 heures.

Dans le domaine de réduction de l'hydrogène représenté sur la Figure 3.5, on constate que, pour une même différence de potentiel, la densité de courant est plus faible pour l'échantillon nitruré que pour l'échantillon brut. Ce résultat implique que l'acier nitruré absorbe moins d'hydrogène et confirme le rôle de barrière des couches nitrurées pour l'entrée de l'hydrogène.

Lorsqu'un atome d'hydrogène est absorbé en surface des matériaux, il a tendance à diffuser vers le coeur. Le processus de diffusion dépend du coefficient de diffusion et de la solubilité de l'hydrogène dans le matériau. La mesure de la perméabilité, qui correspond au

produit de la solubilité par le coefficient de diffusion, permet de comparer les flux d'hydrogène dans différentes situations. La Figure 3.6 montre les courbes de perméation de l'hydrogène obtenues pour l'acier brut (P_S) et pour l'acier nitruré pendant 16 heures (P_{CDS}). Pour ce dernier, la face nitrurée est placée vers la cellule de génération de l'hydrogène. Les indices S, D et C représentent respectivement le substrat, la couche de diffusion et la couche de combinaison. Lorsque la face nitrurée est placée vers la cellule de détection de l'hydrogène aucun flux d'hydrogène ne peut être détecté au cours de l'essai de perméation. Ceci indique donc la faible perméabilité de l'hydrogène dans ces conditions.

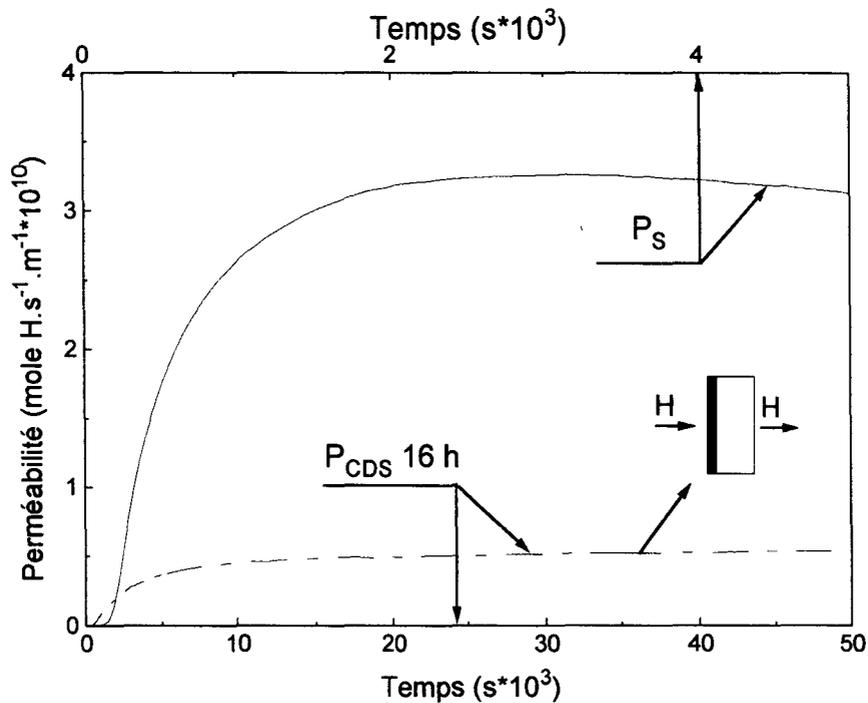


Figure 3.6 : Courbes de perméation de l'acier brut (P_S) et de l'acier nitruré pendant 16h (P_{CDS}).

Lorsque la face nitrurée est placée vers la cellule de génération de l'hydrogène, on constate que la perméabilité en régime stationnaire de l'échantillon brut est 6 fois plus élevée que celle de l'échantillon nitruré, soient respectivement $3,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol H m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $5,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol H m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. D'autre part, le régime stationnaire est atteint plus rapidement pour l'échantillon brut du fait de l'accroissement de la mobilité de l'hydrogène. L'ensemble de ces résultats montre d'une part que le traitement de nitruration augmente la résistance à la pénétration de l'hydrogène dans un matériau et d'autre part que la perméabilité est réduite lorsque l'acier est

nitruré. Un matériau nitruré possède généralement une couche de combinaison reposant sur une couche de diffusion d'azote. Il est important de connaître le rôle de chacune des couches dans la résistance à la pénétration de l'hydrogène. C'est l'objet de l'étude suivante.

5. ROLE DES COUCHES DE DIFFUSION ET DE COMBINAISON.

Pour étudier séparément l'influence de la couche de combinaison et de la zone de diffusion de l'azote sur la perméabilité de l'hydrogène, des essais de perméation électrochimiques sont réalisés sur l'acier nitruré 16 heures avec puis sans couche de combinaison. Les résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus pour le matériau brut. La Figure 3.7 rassemble les courbes de perméation de l'hydrogène dans les trois cas étudiés.

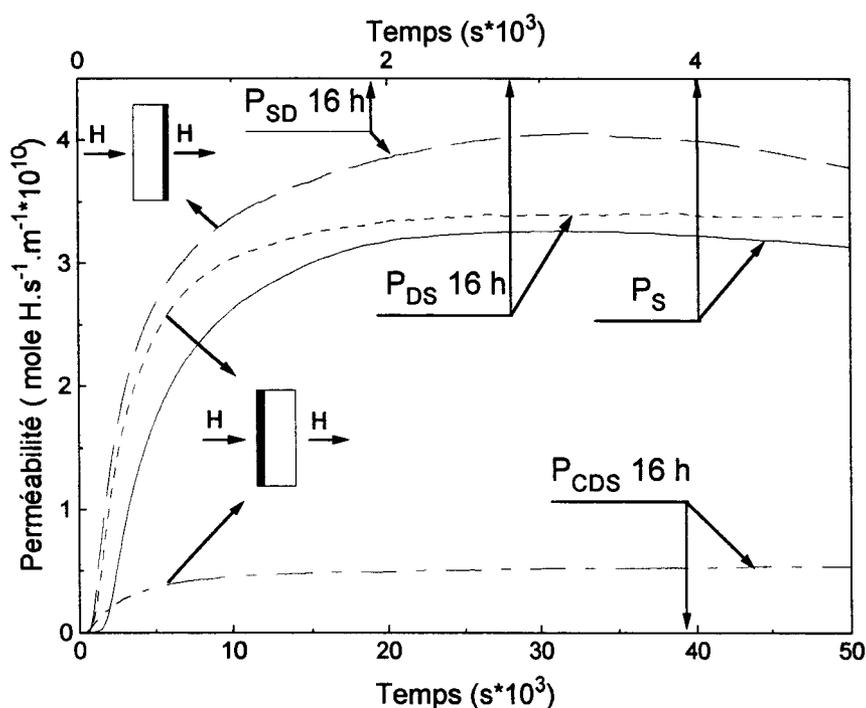


Figure 3.7 : Courbes de perméation de l'hydrogène pour l'acier nitruré avec (P_{CDS}) et sans couche de combinaison (P_{SD} , face nitrurée placée du côté de la cellule de détection de l'hydrogène; P_{DS} , face nitrurée placée du côté de la cellule de génération de l'hydrogène) et pour l'acier brut (P_S).

Quelque soit la position de la couche de diffusion de l'azote par rapport aux cellules électrolytiques, l'échantillon nitruré pour lequel la couche de combinaison est éliminée par

polissage présente une vitesse de perméation de l'hydrogène (P_{DS} , P_{SD}) supérieure à celles du matériau nitruré (P_{CDS}) et du matériau brut (P_S). De toute évidence, seule la couche de combinaison joue le rôle de barrière contre la contamination par l'hydrogène. La couche de diffusion, quant à elle, favorise l'introduction de l'hydrogène dans le matériau. Comme la perméabilité englobe les effets de solubilité et de diffusion, il n'est pas possible d'affecter une valeur précise à l'un ou à l'autre de ces paramètres.

Cependant, les travaux de Sugisaki et al [4] sur l'absorption de l'hydrogène dans un matériau implanté ioniquement conduisent à des observations similaires. En effet, la diminution de l'absorption lorsque la couche de combinaison est présente est reliée à la faible solubilité de l'hydrogène dans les nitrures par rapport à la microstructure du substrat. L'augmentation constatée en l'absence de la couche de combinaison est attribuée aux distorsions de la maille cristalline.

Ces résultats ne peuvent cependant expliquer entièrement les différences de valeurs de perméabilité puisque celle-ci est aussi fonction du coefficient de diffusion. C'est pourquoi nous proposons de calculer les coefficients de diffusion et la solubilité apparents de l'hydrogène dans les couches de combinaison et de diffusion.

Ces calculs sont simples lorsqu'ils s'appliquent à des matériaux homogènes. Pour un matériau nitruré, la présence de couches de nature différente nécessite l'utilisation des modèles développés pour les matériaux composites. En faisant l'hypothèse simplificatrice que les coefficients de diffusion de l'hydrogène sont constants dans la couche de combinaison, la zone de diffusion de l'azote et le substrat, il est possible d'utiliser les modèles proposés par Ash, Barrer et Palmer [5] et par Miranda et Fassini [6] (voir Annexe III).

Les résultats des calculs sont rassemblés dans le Tableau III.1 où sont volontairement séparés les résultats dus à Ash d'une part et Miranda d'autre part.

Les épaisseurs des différentes couches déduites des observations microstructurales (Chapitre II) sont :

$$l = 1 \text{ mm}$$

$$l_S = 495 \text{ } \mu\text{m}$$

$$l_D = 500 \text{ } \mu\text{m}$$

$$l_C = 5 \text{ } \mu\text{m}$$

	Méthode de détermination du coefficient de diffusion	Coefficient de diffusion apparent (D) (m ² /s)	Solubilité apparente (S) (mol H.m ⁻³)	Perméabilité à l'état stationnaire (P _∞) (mol H.m ⁻¹ .s ⁻¹)
Substrat	classique	D _S = 3,1.10 ⁻¹⁰	S _S = 1,06	P _{∞S} = 3,3.10 ⁻¹⁰

	Méthode de détermination du coefficient de diffusion	Courbes de perméation utilisées	Coefficient de diffusion apparent (D) (m ² /s)	Solubilité apparente (S) (mol H.m ⁻³)	Perméabilité à l'état stationnaire (P _∞) (mol H.m ⁻¹ .s ⁻¹)
Couche de diffusion	Ash	P _{DS}	D _D = 4,3.10 ⁻¹⁰	S _D = 0,94	P _{∞D} = 4,04.10 ⁻¹⁰
Couche de combinaison	Barrer et Palmer	P _{DS} puis P _{CDS}	D _C = 1,35.10 ⁻¹⁵	S _C = 215	P _{∞C} = 2,9.10 ⁻¹³
Couche de diffusion		P _{SD}	D _D = 1,9.10 ⁻⁹	S _D = 0,75	P _{∞D} = 1,42.10 ⁻⁹
Couche de combinaison		P _{SD} puis P _{CDS}	D _C = 1,26.10 ⁻¹⁵	S _C = 230	P _{∞C} = 2,9.10 ⁻¹³

	Méthode de détermination du coefficient de diffusion	Courbes de perméation utilisées	Coefficient de diffusion apparent (D) (m ² /s)	Solubilité apparente (S) (mol H.m ⁻³)	Perméabilité à l'état stationnaire (P _∞) (mol H.m ⁻¹ .s ⁻¹)
Couche de diffusion	Miranda et Fassini	P _{DS} et P _{SD}	D _D = 4,7.10 ⁻¹⁰	S _D = 0,9	P _{∞D} = 4,23.10 ⁻¹⁰

Tableau III.1 : Paramètres de perméation de l'hydrogène dans le substrat (P_{∞S}, D_S, S_S), dans la zone de diffusion de l'azote (P_{∞D}, D_D, S_D), et dans la couche de combinaison (P_{∞C}, D_C, S_C) de l'échantillon nitruré pendant 16 h.

Quelque soit le modèle utilisé, les valeurs des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la couche de diffusion calculées à partir des courbes de perméation sur le matériau pour lequel la couche de combinaison a été éliminée sont à peu près similaires. L'ensemble des résultats obtenus, permet de classer les coefficients de diffusion apparents des différentes couches dans l'ordre suivant :

$$D_C < D_S < D_D$$

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la couche de combinaison est plus faible que celui dans le substrat. Deux effets peuvent être invoqués pour expliquer ce phénomène. D'une part, la structure cubique à faces centrées du nitrure γ' présente une distance interstitielle plus élevée que dans la ferrite et donc l'énergie nécessaire pour passer d'un site interstitiel à l'autre est plus grande [104 de 7]. D'autre part, la présence de pores au voisinage de la surface augmente la solubilité apparente de l'hydrogène et affecte le processus de diffusion. La diffusion, plus aisée dans la couche de diffusion que dans le matériau de base, est liée à la multiplication des dislocations provoquée par l'apport d'azote (voir Chapitre II). En effet, Le Claire et Rabinovitch [8] ont montré que l'énergie d'activation le long des lignes de dislocations et le long des joints de grains est plus faible qu'au travers de la maille cristalline et la diffusion est donc plus rapide. La Figure 3.8 montre que la taille de grain est réduite dans la zone proche de la couche de combinaison. Le nombre de sites de diffusion aisée est donc augmenté à cet endroit ce qui se traduit par une augmentation du coefficient de diffusion apparent.

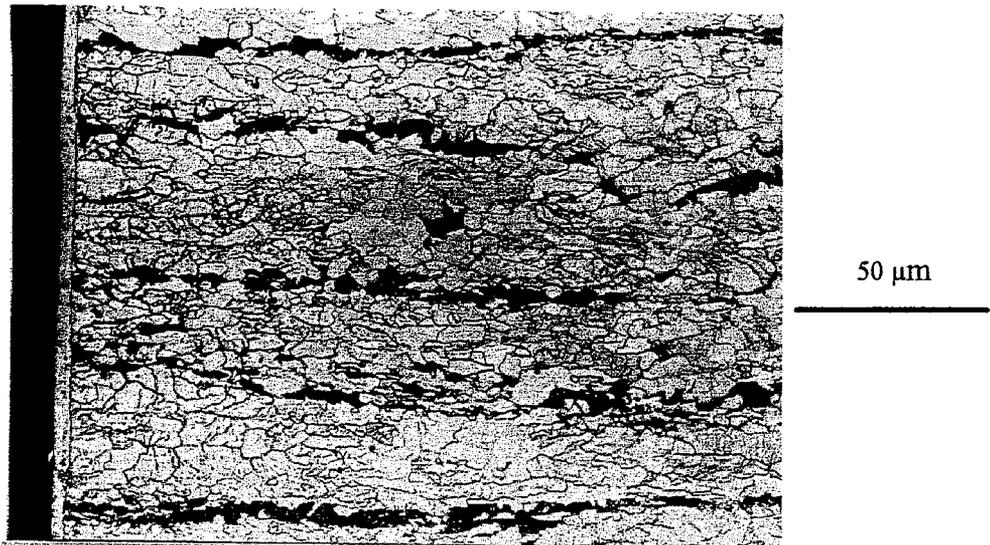


Figure 3.8 : *Micrographie de la couche de combinaison et de la zone de diffusion de l'azote de l'échantillon nitruré pendant 16 heures.*

Nous avons montré ici le rôle primordial de la couche de combinaison en tant que barrière à l'entrée de l'hydrogène dans le matériau. Il est raisonnable de penser que l'efficacité de cette barrière doit dépendre de la nature des nitrures présents dans la couche et de son épaisseur. Dans la suite, l'effet d'épaisseur est étudié en comparant la résistance à la

pénétration de l'hydrogène des échantillons 0,5 et 28 h et l'effet de la nature des nitrures en comparant les échantillons 16 et 28 h.

6. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR ET DE LA NATURE DE LA COUCHE DE COMBINAISON.

Les courbes de perméabilité de l'hydrogène pour les matériaux nitrurés pendant 0,5 h, 16 h et 28 h sont comparées, Figure 3.9, à celle obtenue pour le matériau brut.

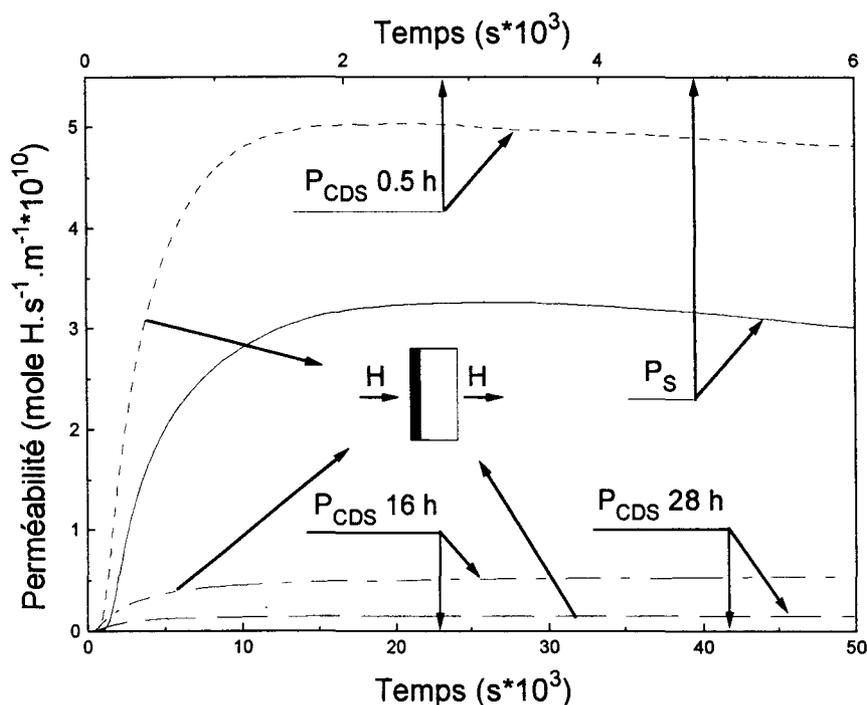


Figure 3.9 : *Perméabilité de l'hydrogène dans le substrat et dans les matériaux nitrurés pendant 0,5, 16 et 28 h, lorsque l'hydrogène est introduit par la face nitrurée.*

L'examen de la Figure 3.9 permet d'affirmer qu'il existe une épaisseur critique de la couche de combinaison pour limiter la perméabilité de l'hydrogène. Lorsqu'elle est trop faible (2,5 μm pour une durée de traitement de 0,5 h), son rôle de barrière est négligeable alors que la couche de diffusion d'azote accélère le processus de diffusion d'hydrogène.

Pour les échantillons nitrurés pendant 16 h ou 28 h, les épaisseurs de couche de combinaison sont très voisines (5 μm) mais celle de l'échantillon 28 h est plus efficace sur

l'abaissement de perméabilité. Ceci est dû à l'augmentation de la quantité de pores et à la présence du nitrure ϵ pour lequel la solubilité et le coefficient de diffusion de l'hydrogène sont plus faibles que pour le nitrure γ' .

7. CONCLUSION.

La diminution de la perméabilité de l'hydrogène dans le matériau nitruré est due à la présence de la couche de combinaison où le piégeage de l'hydrogène est lié à l'existence des pores et au coefficient de diffusion réticulaire faible. Au contraire de la couche de nitrures, la zone de diffusion joue le rôle d'accélérateur pour la diffusion d'hydrogène. En effet, les dislocations en densité élevée et les grains de petite dimension sont autant de courts circuits de diffusion.

A cause de l'effet antagoniste de ces deux zones sur la perméabilité de l'hydrogène, il existe une épaisseur critique de couche de combinaison en dessous de laquelle la cinétique de perméation de l'hydrogène dans le matériau nitruré augmente et au dessus de laquelle elle diminue par rapport à celle du substrat. Pour nos essais, cette épaisseur est comprise entre 2,5 et 5 μm . D'autre part, la cinétique de perméation de l'hydrogène diminue d'autant plus que la fraction volumique du nitrure $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$, la porosité et la profondeur où le nitrure $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ précipite sont élevées.

Pour limiter la pénétration de l'hydrogène dans le matériau, des durées de nitruration de 16 h ou 28 h conviennent. Les chapitres suivants sont consacrés à la comparaison du comportement en traction et en fatigue de l'acier nitruré pendant 16 h, en présence ou non d'hydrogène, à celui de l'acier brut.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **ZAMPRONIO (M.A.).**
Revestimentos em Aços para Limitar a Contamination por Hidrogenio.
Thèse de doctorat en Ingénieries Métallurgiques et des Matériaux, U.F. Rio de Janeiro, (1995),.
- [2] **BOES (N.), ZÜCHNER (H.).**
Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals.
Journal of Less Common Metals, VI. 49, (1976), pp. 223-240.
- [3] Interface électrochimique GALVPOT GP-201H.
manuel d'utilisation, version 2.1, TAI (Technologie appliquée à l'industrie), Rio de Janeiro, (1995).
- [4] **SUGISAKI (Y.), YASUNAGA (T.), SATOH (H.).**
Effect of Ion Beam Modification on Hydrogen Absorption by Metals.
Surface and Coatings Technology, Vol. 65, (1994), pp. 40-44.
- [5] **ASH (R.), BARRER (R. M.), PALMER (D. G.).**
Diffusion in Multiple laminates
Brit. J. Appl. Phys., Vol. 16, (1965), pp. 873-884.
- [6] **MIRANDA (P. E. V.), FASSINI (F. D.).**
New methodology for the Determination of Hydrogen permeation Parameters in Layered Materials.
Journal of Materials Science, Vol. 28, (1993), pp. 5148-5154.
- [7] **BRICOUT (J. P.).**
Contribution à l'Etude de la Fragilisation par L'hydrogène des Aciers Inoxydables Austénitiques instables.
Thèse de Doctorat d'Etat en Sciences Physiques, Université de Valenciennes, (1984).
- [8] **LE CLAIRE (A. D.), RABINOVITCH (A.).**
Diffusion in crystalline Solids.
Edts Graeme E. Murch and Arthur S. Nowick, Academic Press, (1984).

- CHAPITRE IV -

**Influence de l'hydrogène sur le
comportement mécanique des aciers
brut et nitruré :
Cas de l'essai de traction**

- SOMMAIRE -

1. INTRODUCTION.	117
2. PROCEDURE EXPERIMENTALE.	117
2.1. Hydrogénation des échantillons.	117
2.2. Conditions expérimentales de l'essai de traction.	119
3. ESSAI DE TRACTION UNIAXIAL.	120
3.1. Propriétés mécaniques conventionnelles.	120
3.2. Etude de la déformation plastique.	127
4. CONCLUSION.	140
5. BIBLIOGRAPHIE.	141

1. INTRODUCTION.

Les processus physiques mis en jeu au cours de la déformation plastique sont liés à la modification du réseau de dislocations. La caractérisation microstructurale développée dans le chapitre II a permis de mettre en évidence que le durcissement observé et la création d'un état de contraintes résiduelles dans le matériau nitruré résultent essentiellement de la précipitation de nitrures en surface et de la création / multiplication de dislocations plus profondément dans la couche. Ainsi, l'écart de comportement en traction observé entre le matériau brut et le matériau nitruré doit être attribué à la différence d'état microstructural.

L'influence de l'hydrogène sur le comportement en traction peut être étudiée de deux manières : soit l'essai de traction est effectué dans une atmosphère hydrogénée, soit les éprouvettes sont préalablement chargées en hydrogène. Le rôle de barrière à l'introduction de l'hydrogène de la couche de combinaison, mis en évidence par les essais de perméation (voir chapitre III), doit naturellement diminuer l'effet de l'hydrogène. C'est pourquoi nous avons choisis d'effectuer les essais de traction dans le cas le plus défavorable, c'est à dire lorsque les éprouvettes sont préalablement chargées en hydrogène de manière à obtenir une concentration constante en tout point du matériau.

Les résultats obtenus permettent aussi de discuter de l'influence de l'hydrogène sur les mécanismes conduisant à la rupture en traction et plus particulièrement de l'interaction atomes d'hydrogène-dislocations.

2. PROCEDURE EXPERIMENTALE.

2.1. Hydrogénation des échantillons.

L'hydrogénation des échantillons est obtenue par électrolyse comme pour les essais de perméation.

La Figure IV.1 représente schématiquement la cellule électrolytique utilisée lors de ces essais.

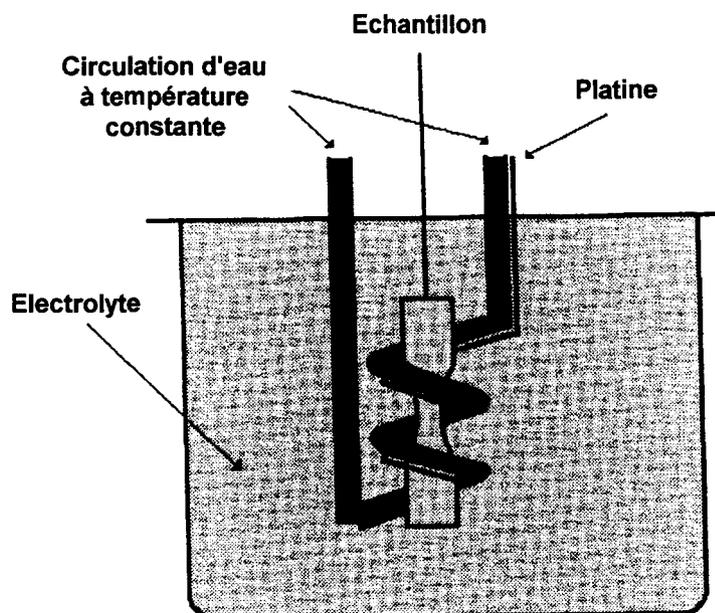


Figure IV.1 : Schéma de la cellule électrolytique utilisée pour l'hydrogénation des échantillons testés en traction et en Fatigue.

Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le tableau IV.1.

	Courant I (en mA)	temps (en heures)
Echantillon brut	180	2,5
Echantillon nitruré	200	24

Tableau IV.1 : Conditions d'hydrogénation des matériaux brut et nitruré.

La durée d'hydrogénation est calculée à partir des coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène dans le matériau de manière à obtenir un profil de concentration constant en hydrogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon. L'intensité du courant appliqué est déduite des courbes de polarisation.

Pour limiter la perte en hydrogène au cours de l'essai de traction, les éprouvettes sont immergées, pendant quelques secondes, dans une solution de sulfate de cuivre pour créer un film protecteur.

2.2. Conditions expérimentales de l'essai de traction.

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés sur une machine mécanique INSTRON à la vitesse de déformation imposée de $3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Ce faible taux de déformation est retenu afin d'accentuer l'effet de l'hydrogène sur le matériau [1]. La forme et les dimensions des éprouvettes de traction sont indiquées sur la Figure IV.2.

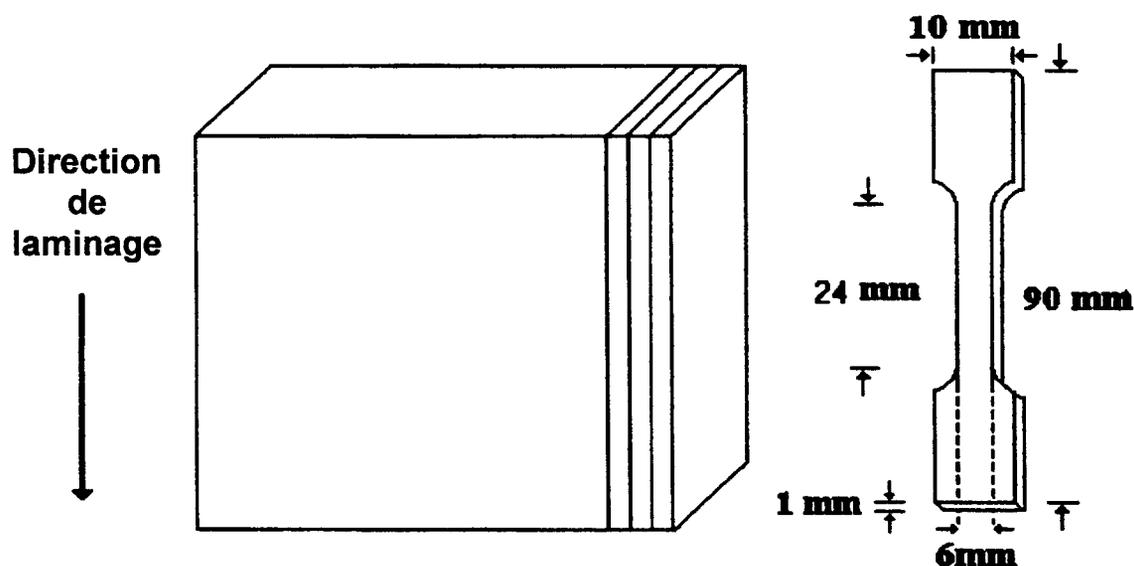


Figure IV.2 : Forme et dimensions des échantillons de traction.

Pour l'essai de traction des échantillons nitrurés, nous avons retenu la nitruration d'une durée de 16 h correspondant aux conditions de nitruration généralement utilisées par la société IONAR (Argentine). D'autre part, cette durée de traitement assure l'efficacité de la nitruration face à la perméation d'hydrogène.

La faible épaisseur des éprouvettes (1 mm) est choisie pour accentuer l'influence du comportement en traction des couches nitrurées.

Les matériaux bruts ont subi un recuit à 550°C pendant 16 h correspondant aux température et durée de traitement de nitruration de manière à comparer avec le comportement des matériaux nitrurés.

3. ESSAI DE TRACTION UNIAXIAL.

3.1. Propriétés mécaniques conventionnelles.

Dans son principe, l'essai de traction consiste à imposer une déformation croissante jusqu'à rupture de l'éprouvette en enregistrant simultanément la variation de l'effort appliquée. Les courbes conventionnelles de traction obtenues représentent l'évolution de la charge unitaire R exprimée en MPa (rapport de la force sur la section initiale de l'éprouvette) en fonction de l'allongement A ($(L-L_0)/L_0$). La Figure IV.3 rassemble les courbes de traction du matériau étudié pour les quatre conditions d'essai : (1) acier brut; (2) acier brut hydrogéné; (3) acier nitruré; (4) acier nitruré hydrogéné.

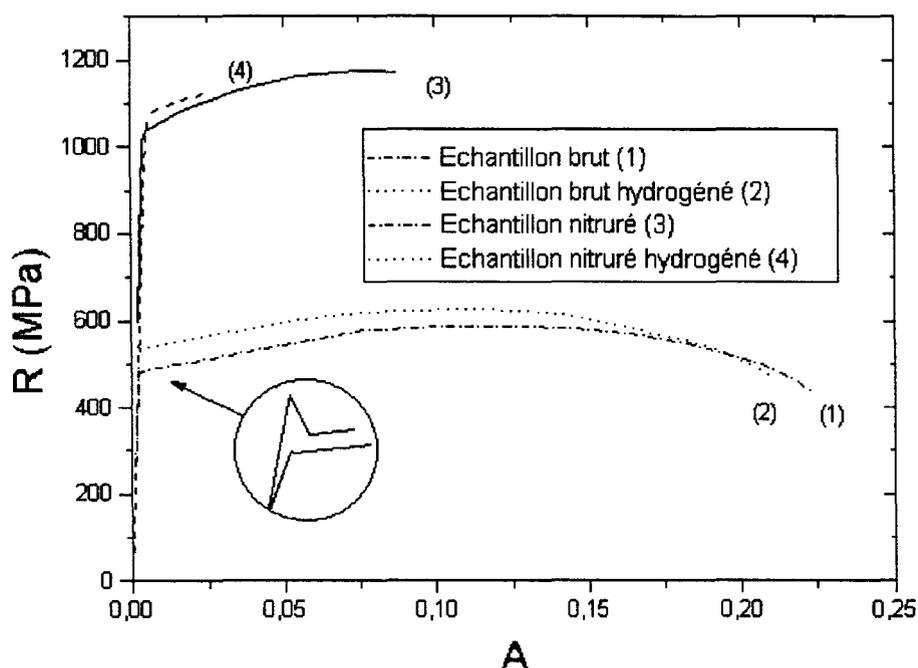


Figure IV.3 : Courbes conventionnelles de traction.

Les principales caractéristiques mécaniques classiques déduites d'un essai de traction, c'est à dire la limite apparente d'élasticité (R_e), la résistance à la traction (R_m) et l'allongement (A_R) sont rassemblées dans le Tableau IV.2.

Echantillon	Re (MPa)	Rm (MPa)	A _R (%)
Acier brut	488	587	22,6
Acier brut hydrogéné	Re _H = 553 Re _L = 536	624	21
Acier nitruré	1042	1149	8,7
Acier nitruré hydrogéné	1064	1132	2,8

Tableau IV.2 : Propriétés mécaniques de l'acier brut et nitruré avec ou sans hydrogène.

La valeur élevée de l'étendue du domaine plastique ou encore de l'allongement à la rupture traduit le caractère ductile du matériau brut. La ductilité est aussi mise en évidence par la présence de cupules bien visibles sur le faciès de rupture observé par Microscopie Electronique à Balayage (Figure IV.4).

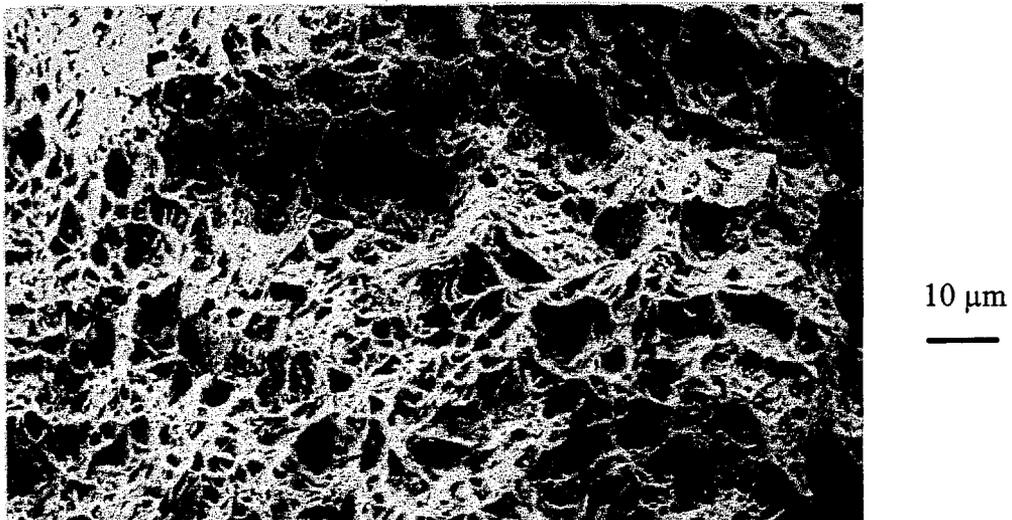


Figure IV.4 : *Faciès de rupture de l'acier brut (observation par M.E.B).*

L'influence fragilisante de l'hydrogène sur les courbes de traction du matériau brut se traduit par une augmentation significative des caractéristiques mécaniques (R_e , R_m) et par une diminution de l'allongement à la rupture (A_R).

L'observation de la zone de transition entre le domaine élastique et le domaine plastique pour le matériau brut apporte aussi quelques enseignements sur l'effet de l'hydrogène.

Pour le matériau brut, la transition apparaît sous la forme d'un palier pendant lequel la déformation s'accroît à contrainte quasi-constante tandis qu'en présence d'hydrogène le palier est précédé d'un crochet.

Avec ou sans crochet, la présence d'un palier est reconnue classiquement comme le résultat d'une localisation de la déformation qui apparaît généralement près d'une des têtes de l'éprouvette du fait de la concentration de contraintes à cet endroit, puis s'étend progressivement à l'ensemble de l'éprouvette sous la forme de bandes de plastification appelées bandes de Piobert Lüders.

D'après Adda [2], le crochet se produit lorsque la densité initiale des dislocations mobiles est faible parce que les dislocations sont ancrées par exemple par des précipités ou par des atomes étrangers qui ont migré vers le coeur des dislocations. Pour le matériau hydrogéné, les atomes d'hydrogène contribuent à l'ancrage des dislocations. De ce fait, il est nécessaire de développer un supplément de contrainte (ici, $\Delta\sigma = R_{eH} - R_{eL} = 17$ MPa) nécessaire au désancrage des dislocations.

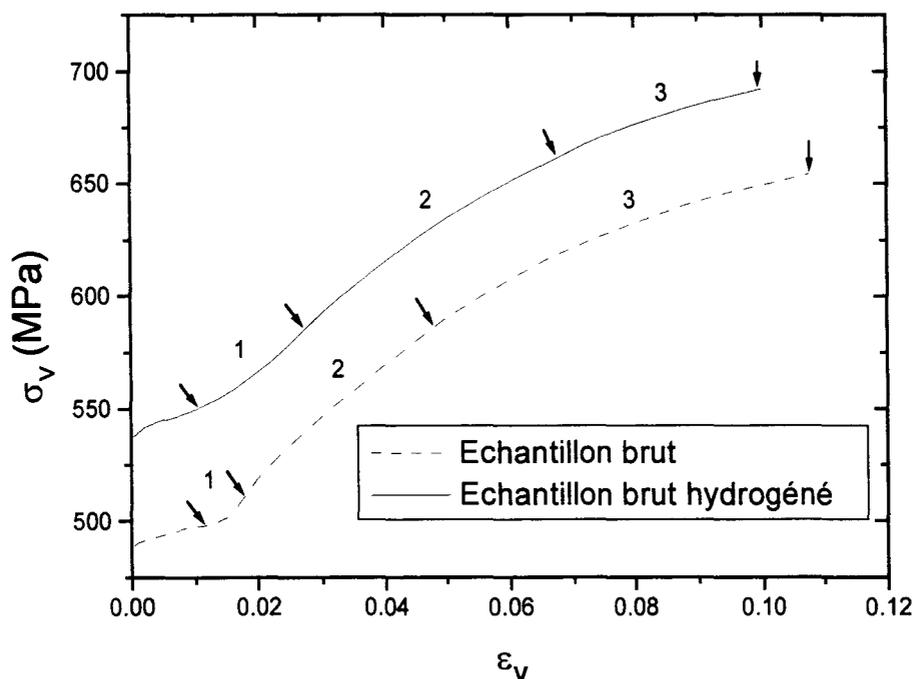
Lorsque la limite d'élasticité supérieure est franchie, la contrainte s'équilibre à la valeur nécessaire à la propagation de la plasticité (limite d'élasticité inférieure) correspondant au franchissement des joints de grains par les dislocations.

La présence du crochet et l'augmentation de la limite élastique du matériau hydrogéné par rapport à celle du matériau brut confirment donc que l'hydrogène entrave la mobilité des dislocations [3-5].

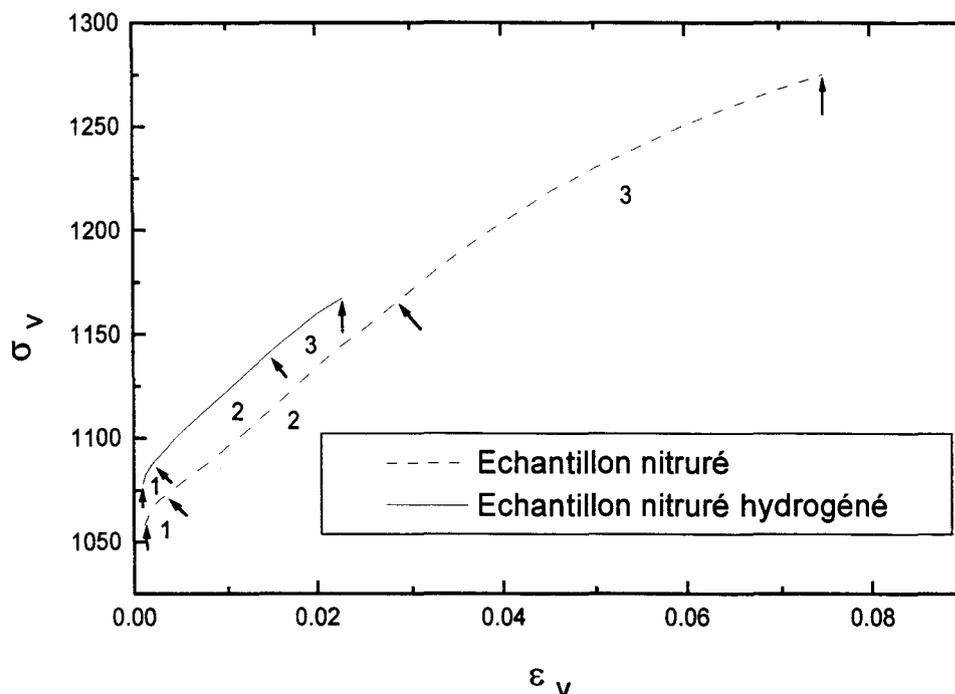
Comme nous l'avons constaté dans le chapitre II de ce mémoire, le traitement de nitruration a pour conséquence l'augmentation sensible du nombre des dislocations. Celles-ci, disponibles en grand nombre pour participer au processus de déformation vont autoriser une plastification homogène de toute l'éprouvette qui va se traduire par l'absence de palier sur la courbe de traction.

L'augmentation des caractéristiques mécaniques du matériau nitruré a été argumentée dans le Chapitre « caractérisation microstructurale et mécanique des aciers nitrurés ». L'effet fragilisant de l'hydrogène se traduit ici par une diminution de l'allongement à la rupture.

Pour expliciter plus avant l'effet de l'hydrogène, il est plus réaliste de représenter l'évolution de la contrainte vraie σ_v (rapport de l'effort instantané sur la section vraie de l'éprouvette) en fonction de la déformation vraie ou logarithmique ε_v avec $\varepsilon_v = \ln(1 + A)$. Les courbes obtenues sont dites rationnelles et sont présentées Figure IV.5.a et b pour les quatre conditions d'essai.



a) Acier brut chargé ou non en hydrogène.



b) Echantillon nitruré chargé ou non en hydrogène.

Figure IV.5 : Courbes rationnelles de traction.

Pour apprécier l'influence de l'hydrogène, Miranda [6] utilise un indice de fragilisation IF calculé à partir des déformations vraies déduites du point d'instabilité des courbes conventionnelles (relation IV.1).

$$IF (\%) = \frac{\epsilon_u^{NH} - \epsilon_u^H}{\epsilon_u^{NH}} \times 100 \quad (IV.1)$$

où ϵ_u^{NH} est la déformation vraie à la striction du matériau non hydrogéné et ϵ_u^H celle du matériau hydrogéné.

La perte de ductilité due à la présence d'hydrogène peut aussi être estimée par la variation de l'allongement à la rupture [3], référence étant faite au matériau non-hydrogéné, selon la relation :

$$\Delta A_R (\%) = \frac{A_R^{NH} - A_R^H}{A_R^{NH}} \times 100 \quad (IV.2)$$

où A_R^{NH} correspond à l'allongement à la rupture du matériau non hydrogéné et A_R^H à celui du matériau hydrogéné.

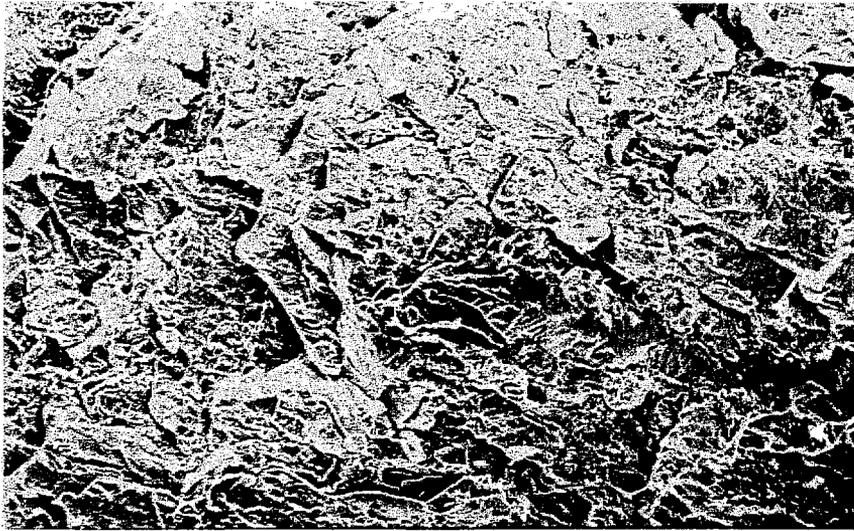
Le tableau IV.3 rassemble les valeurs des allongements à la rupture et des déformations vraies à la striction nécessaires aux calculs des pertes de ductilité.

	A_R (%)	ε_u (%)	ΔA_R (%)	IF (%)
Echantillon brut	22,6	10,8	7,1	7,4
Echantillon brut hydrogéné	21	10		
Echantillon nitruré	8,7	7,5	67,8	69,3
Echantillon nitruré hydrogéné	2,8	2,3		

Tableau IV.3 : Perte de ductilité et indice de fragilisation des matériaux brut et nitruré après chargement en hydrogène.

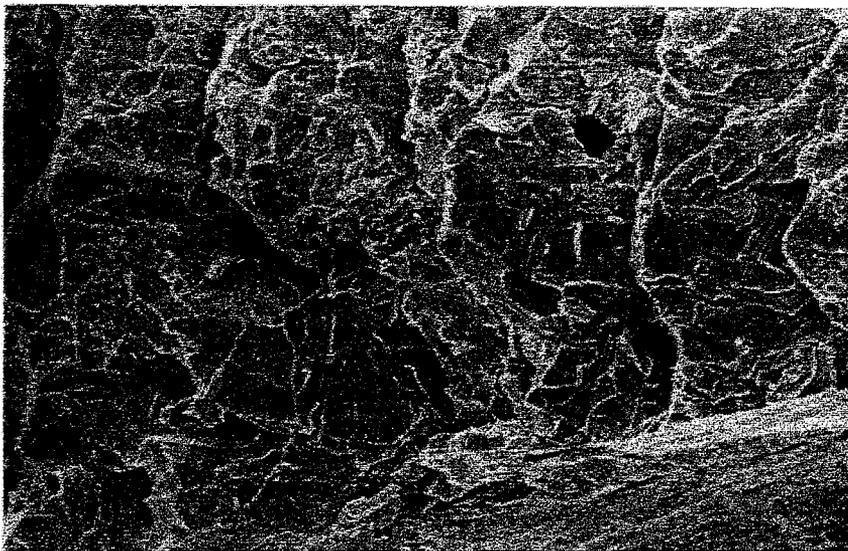
Pour le matériau brut, la perte de ductilité, voisine de 7%, confirme la bonne tenue du matériau de base face à la fragilisation par l'hydrogène. Dans le cas de l'acier nitruré, l'indice de fragilisation est beaucoup plus élevé ($\cong 70\%$). Maurer [7] attribue cette augmentation au fait que la quantité d'hydrogène nécessaire à l'activation de la fragilisation est plus faible pour un matériau à haute résistance.

On trouve confirmation de l'accroissement de la fragilité en observant les faciès de rupture par Microscopie Electronique à Balayage. Au contraire du matériau brut pour lequel aucune influence significative de l'hydrogène n'apparaît sur les fractographies, on note une différence entre les faciès de rupture du matériau nitruré (Figure IV.6.a) et du matériau nitruré hydrogéné (Figure IV.6.b).



50 μm

a) Matériau nitruré.



50 μm

b) matériau nitruré hydrogéné.

Figure IV.6 : *Faciès de rupture de l'acier nitruré (a) et nitruré hydrogéné (b) obtenus par Microscopie Electronique à Balayage.*

La diminution du nombre de rivières, jonction entre plans de clivage, ainsi que l'augmentation de la taille des facettes de clivage montre que la décohésion est plus facile pour le matériau hydrogéné (Figure IV.6.b) que pour le matériau non hydrogéné (Figure IV.6.a).

Pour des aciers sollicités en traction, des auteurs [7-9] n'ont observé l'influence de l'hydrogène que dans le domaine de striction. Ceci est en désaccord avec nos propres observations puisque l'indice de fragilisation calculé dans le domaine de déformation plastique est très élevé. L'influence de l'hydrogène intervient donc dès les premiers stades de la déformation. Pour suivre l'évolution des phénomènes se produisant durant la déformation plastique, une des voies possibles consiste à étudier les relations qui représentent l'allure parabolique des courbes de traction [10-14]. C'est cette approche qui est développée et discutée dans le prochain chapitre afin de préciser le rôle de l'hydrogène.

3.2. Etude de la déformation plastique.

Parmi les relations disponibles dans la bibliographie, les plus utilisées pour décrire la consolidation d'un matériau soumis à des efforts de traction sont dues à Hollomon [15], Ludwik [16] et Swift [17]. Ces relations sont les suivantes :

- loi de Hollomon,

$$\sigma_v = K_H \varepsilon_v^{n_H} \quad (\text{IV.3})$$

- loi de Ludwick,

$$\sigma_v = \sigma_0 + K_L \varepsilon_v^{n_L} \quad (\text{IV.4})$$

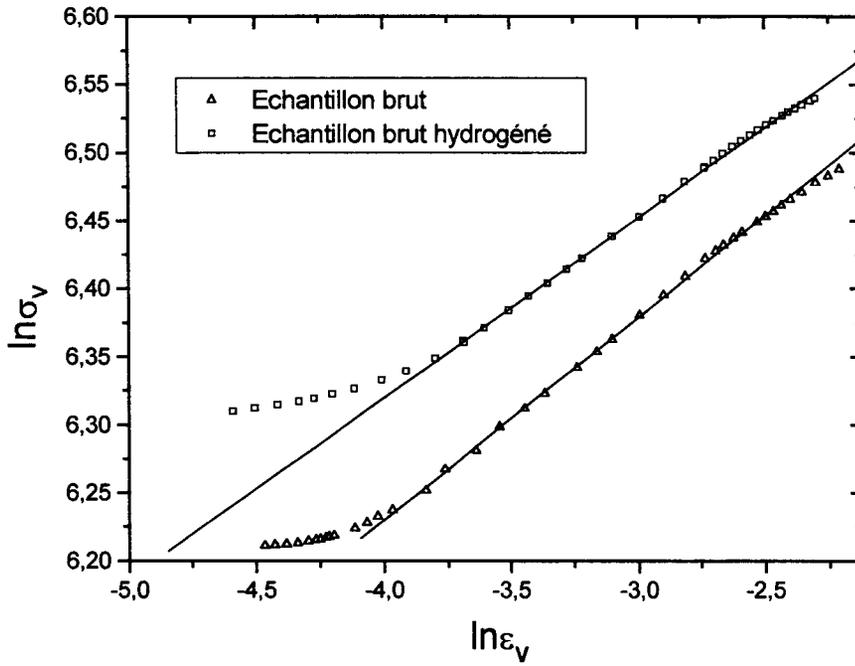
- loi de Swift,

$$\sigma_v = K_s (\varepsilon_0 + \varepsilon_v)^{n_s} \quad (\text{IV.5})$$

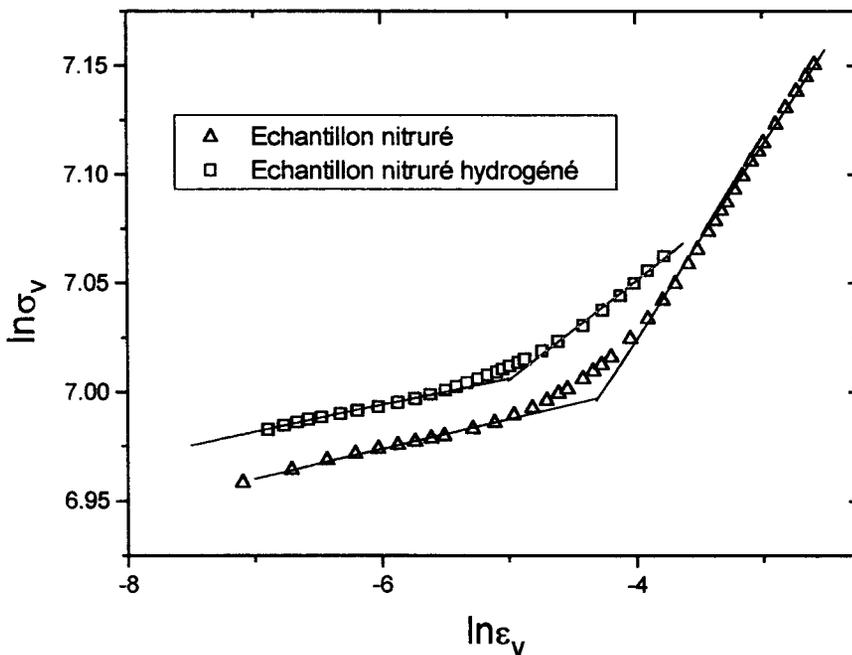
où σ_v et ε_v représentent respectivement la contrainte vraie et la déformation vraie et σ_0 , ε_0 , K_i et n_i sont des constantes.

Les constantes K_i , coefficient de résistance plastique, et n_i , coefficient d'écrouissage, sont généralement utilisées pour caractériser la consolidation d'un matériau. La représentation en coordonnées bilogarithmiques de σ_v en fonction de ε_v permet, dans la plupart des cas, leur détermination.

Cette représentation, Figure IV.7.a et b, est utilisée pour décrire les évolutions dans le domaine plastique.



a) Matériau brut chargé ou non en hydrogène.



b) Matériau nitruré chargé ou non en hydrogène.

Figure IV.7 : Contrainte vraie en fonction de la déformation vraie en représentation bilogarithmique.

Pour le matériau brut (Figure IV.7.a), la relation linéaire est vérifiée pour les déformations élevées dans un large domaine de déformation. L'écart observé pour les plus faibles niveaux de déformation est dû à la transition du domaine élastique au domaine plastique (palier de traction).

Pour le matériau nitruré (Figure IV.7.b), la représentation en coordonnées bilogarithmiques fait apparaître deux stades de consolidation. Dans ce cas, la loi de Hollomon ne peut être appliquée puisqu'à chaque stade de déformation on peut associer un couple n , K différent. La continuité de la dérivée des courbes contraintes-déformation ne peut être respectée ainsi que l'a démontré Monteiro [18].

L'article récent de Sundaram et Al [19] résume bien l'état actuel des connaissances sur la déformation des matériaux cristallins.

La présence de multiples stades de déformation plastique est reconnue, dans le cas des monocristaux, comme le résultat de changements dans le processus de déformation : glissement simple, glissements multiples ou revenu dynamique [2].

Comme nous l'avons dit plus haut, la consolidation des matériaux polycristallins est généralement décrite par une loi puissance à un seul exposant n . Pour autant, de nombreux auteurs font état de plusieurs stades de consolidation, correspondants à des descriptions en loi puissance faisant intervenir deux n ou trois n différents [10-13,18,19].

Il n'existe pas à l'heure actuelle de théorie universelle expliquant ce phénomène puisque plusieurs mécanismes sont proposés. Par exemple, pour des échantillons ferritiques présentant deux stades de consolidation, les explications mettent en avant la formation d'une structure cellulaire spécifique, le revenu dynamique par glissement dévié, l'ancrage des dislocations par les atomes de carbone ou d'azote ségrégués ou encore le développement et la saturation d'une contrainte en retour associée à l'incompatibilité de la déformation à l'interface ferrite-cémentite [19].

L'apparition d'un troisième stade de déformation a aussi été observée en relation avec le niveau de déformation [18] ou le développement d'une contrainte latérale due à la géométrie de l'éprouvette [19].

Dans la suite, nous cherchons à caractériser les deux stades de déformation observés pour l'acier nitruré. Le but poursuivi étant de déterminer la représentation permettant d'explicitier au mieux le mode de déformation du matériau et l'effet de l'hydrogène. L'une des possibilités est d'utiliser la relation d'Hollomon si un terme de déviation est introduit pour les faibles valeurs de déformation [20].

$$\sigma = K_H \varepsilon^{n_H} + \Delta \quad (\text{IV.6})$$

où Δ est un terme de déviation positif qui diminue lorsque la déformation augmente. Ce terme prend la forme décrite par Ludwigson [20] :

$$\Delta = K_D \exp(n_D \varepsilon_v) \quad (\text{IV.7})$$

où K_D et n_D sont des constantes.

Appliquée au matériau nitruré hydrogéné ou non, cette relation décrit correctement l'écart de l'écoulement plastique pour les faibles déformations (Figure IV.8).

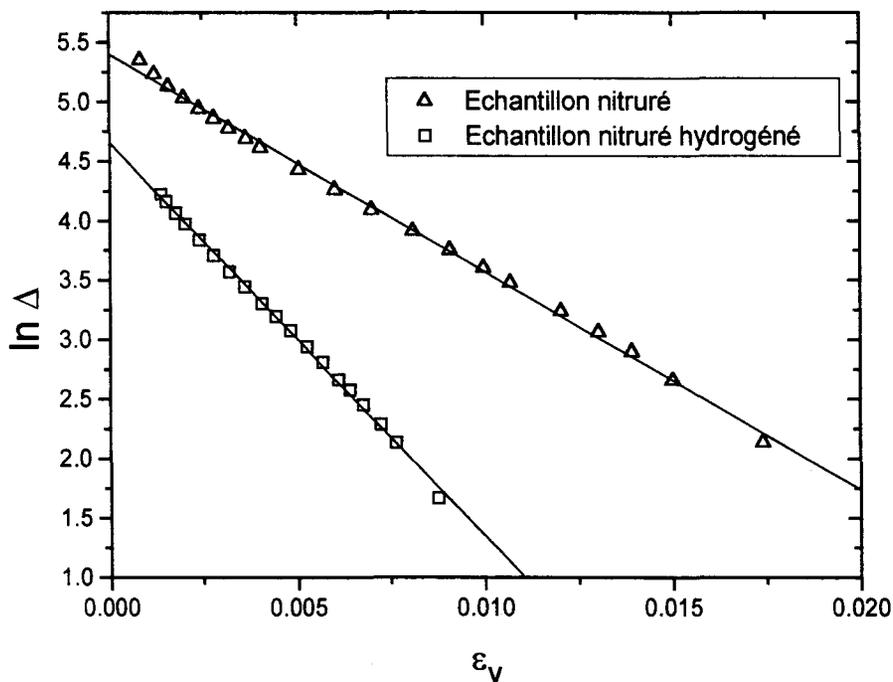


Figure IV.8 : Relation entre le terme de déviation (Δ) et la déformation vraie (ε) dans le domaine des faibles déformations des matériaux nitrurés hydrogéné ou non.

Lorsque le terme de déviation (Δ) devient négligeable devant le terme de Hollomon les valeurs de σ et ε tendent vers le point de transition (ε_T, σ_T) entre les deux domaines. Les valeurs des coordonnées du point de transition (σ_T, ε_T) ainsi que des coefficients n_H, K_H déduits de la loi d'Hollomon et des coefficients n_D, K_D du terme de déviation sont rassemblées dans le Tableau IV.4.

	Hollomon		Ludwigson			
	n_H	K_H (MPa)	n_D	K_D (MPa)	ε_T	σ_T (MPa)
Echantillon brut	0,15	927	-	-	-	-
Echantillon brut hydrogéné	0,134	948	-	-	-	-
Echantillon nitruré	0,093	1626	-183	221	0,021	1135
Echantillon nitruré hydrogéné	0,05	1410	-331	155	0,011	1125

Tableau IV.4 : Valeurs des coefficients n_i, K_i des relations de Hollomon et de Ludwigson et des coordonnées du point de transition.

Avant d'examiner en détail les valeurs obtenues pour les paramètres d'Hollomon et de Ludwigson nous allons nous intéresser à d'autres types de représentation qui permettent d'affiner l'observation des changements de mode de déformation au cours de la consolidation [12].

Pour mettre en évidence l'existence ou non des différents stades de la déformation plastique, Crussard et Jaoul [21,22] et Swift [17] proposent respectivement les représentations mettant en jeu le taux de consolidation $d\sigma / d\varepsilon$:

$$\ln \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right) = f(\ln \varepsilon) \quad (\text{IV.8})$$

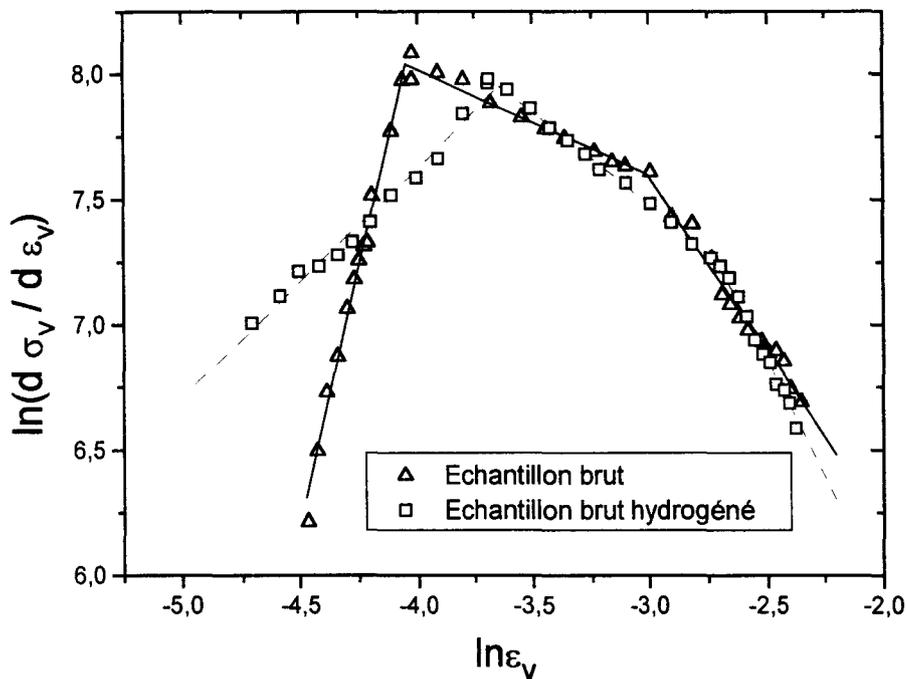
$$\ln \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right) = f(\ln \sigma) \quad (IV.9)$$

Associées respectivement aux lois de Ludwik et Swift, ces représentations s'écrivent :

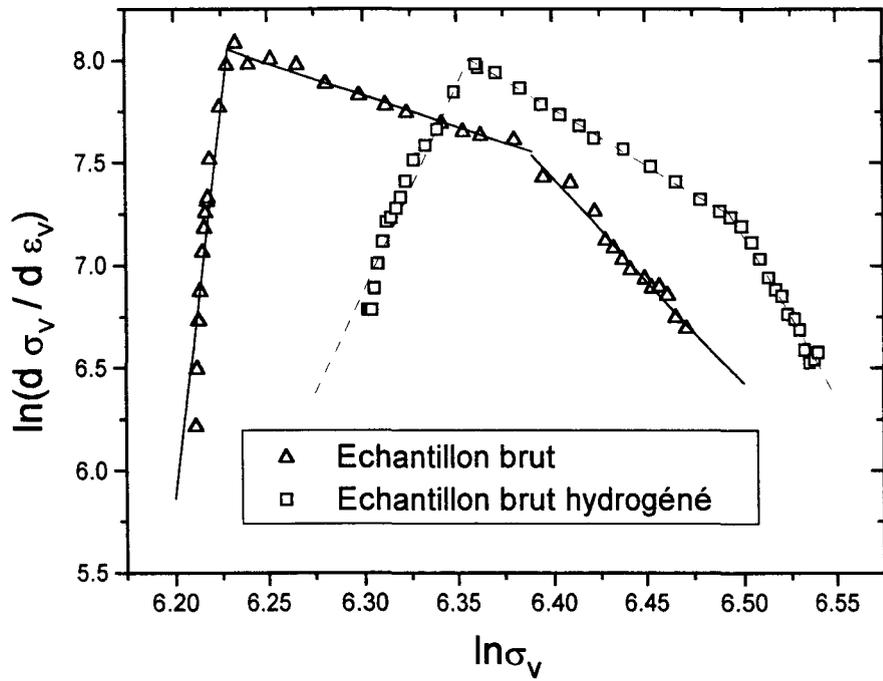
$$\ln \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right) = \ln(n_L K_L) + (n_L - 1) \ln \varepsilon \quad (IV.10)$$

$$\ln \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right) = \frac{1}{n_S} \ln K_S + \ln n_S + \left(\frac{n_S - 1}{n_S} \right) \ln \sigma \quad (IV.11)$$

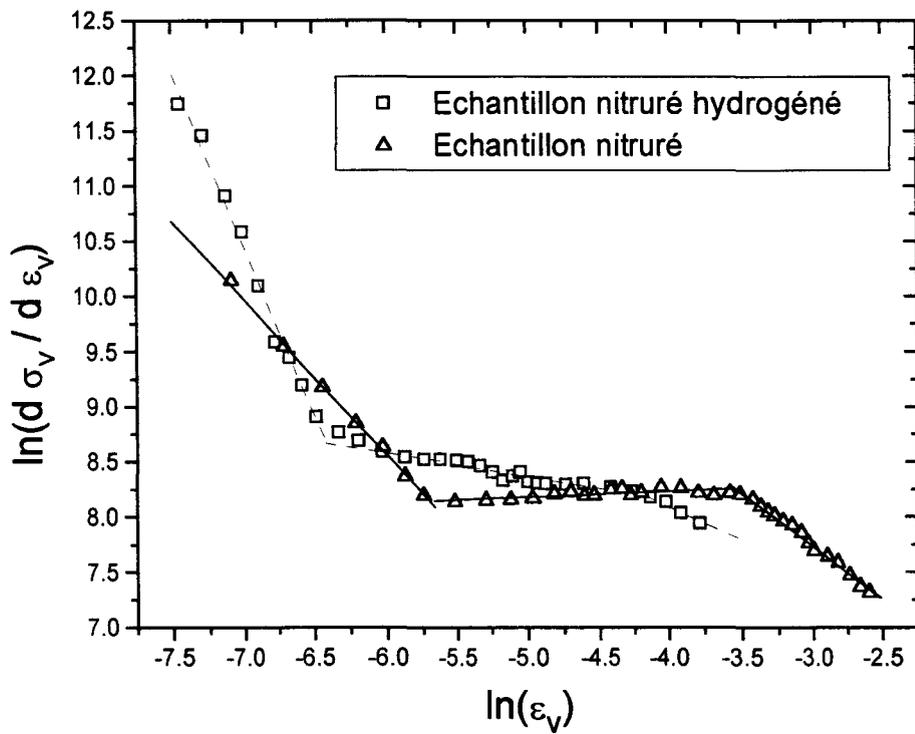
La Figure IV.9 montre les différentes représentations pour l'ensemble des conditions d'essai :



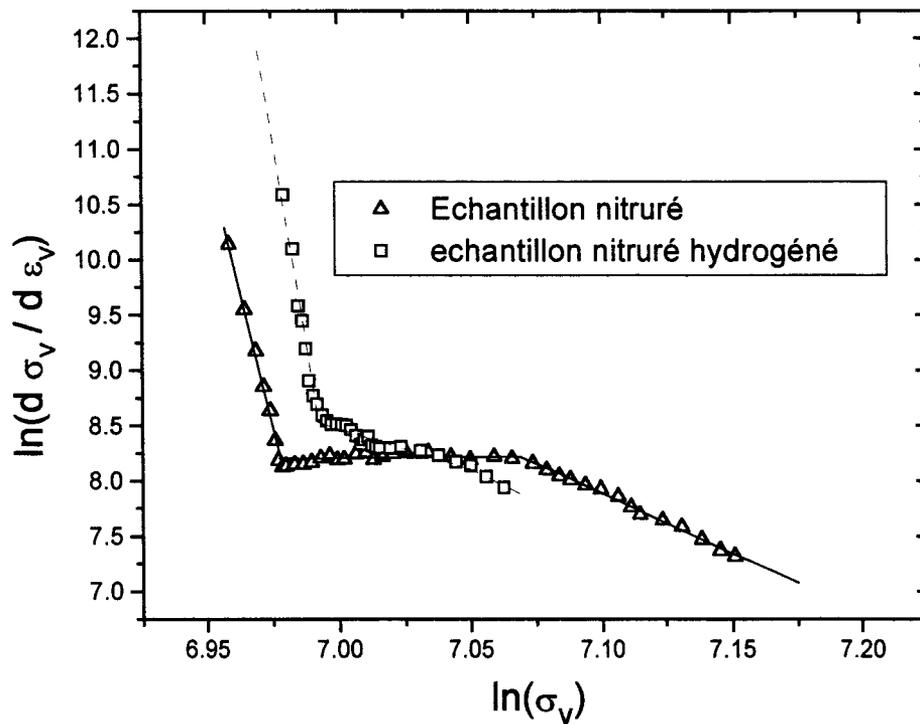
a) Matériau brut (loi de Ludwik).



b) Matériau brut (loi de Swift).



c) Matériau nitruré (loi de Ludwik).



d) Matériau nitruré (loi de Swift).

Figure IV.9 : Représentation de $\ln(d\sigma / d\varepsilon)$ en fonction de $\ln \varepsilon$ ou $\ln \sigma$ pour les différentes conditions d'essai.

Comme le souligne Paruz [12], les représentations dues à Crussard et Jaoul et à Swift sont plus sensibles à l'existence des différents stades par rapport à la représentation d'Hollomon. Appliquées à nos conditions d'essais, ces deux représentations mettent en évidence un stade supplémentaire pour les matériaux bruts et nitrurés.

Pour les matériaux bruts, le premier stade est dû à l'existence du palier de Piobert Lüders et ne peut être comparé au premier stade de déformation des matériaux nitrurés puisqu'il correspond au passage du domaine élastique au domaine plastique. Dans ces conditions, le matériau brut présente seulement deux stades paraboliques correspondant à la consolidation dite normale des matériaux de structure cubique centrée.

Pour le matériau nitruré, la représentation de Crussard et Jaoul (Figure IV.9.c) et celle de Swift (Figure IV.9.d) montrent trois stades de déformation observés pour les matériaux de structure cubique à faces centrées.

Le Tableau IV.5 rassemble l'ensemble des constantes des lois de Ludwik et de Swift calculées à partir des relations IV.10 et IV.11 ainsi que les valeurs des déformations correspondant aux transitions entre les différents stades.

$\ln\left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right) = f(\ln \varepsilon)$				Echantillon brut	Echantillon brut hydrogéné	Echantillon nitruré	Echantillon nitruré hydrogéné
L	Stade	1	n_L	-	-	-0,41	-1,33
			K_L	-	-	-2,556	-0,002
			σ_0	-	-	1099	1094
U	Transition	ε_T		0,017	0,026	0,0033	0,0016
D	Stade	2	n_L	0,58	0,25	1,05	0,785
			K_L	968	742	4406	1862
			σ_0	420	283	1060	1073
K	Transition	ε_T		0,049	0,065	0,027	0,013
W	Stade	3	n_L	-0,38	-0,85	0,038	0,396
			K_L	-81	-11	3349	739
			σ_0	844	770	-1760	1003

(a)

$\ln \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right) = f(\ln\sigma)$			Echantillon brut	Echantillon brut hydrogéné	Echantillon nitruré	Echantillon nitruré hydrogéné	
S	Stade	1	n_s	-	-	0,01	0,0066
			K_s	-	-	1192	1174
			ε_0	-	-	-0,00055	-0,0007
	Transition	ε_T		0,017	0,025	0,0036	0,0024
W	Stade	2	n_s	0,24	0,153	1,25	0,12
			K_s	1646	1338	2850	2209
			ε_0	0,023	0	0,363	0,02
T	Transition	ε_T		0,052	0,068	0,032	0,013
I	Stade	3	n_s	0,09	0,06	0,084	0,0787
			K_s	1018	968	1965	1865
			ε_0	-0,023	-0,038	-0,0045	0,011

(b)

Tableau IV.5 : Valeurs des paramètres des relations de Ludwick (a) et de Swift (b) et de la déformation lors de la transition entre les différents stades.

Pour les matériaux nitrurés, les valeurs des déformations correspondant à la transition du stade II au stade III déduites de Crussard et Jaoul et de Swift (Tableau IV.5) sont comparables aux valeurs obtenues à partir de la représentation de Ludwigson (Tableau IV.4). Ainsi que l'observe Monteiro [18] pour le fer α , le stade supplémentaire mis en évidence par la représentation du taux de consolidation en fonction de la déformation et de la contrainte correspond aux faibles déformations.

Généralement, l'écroûissage d'un matériau est caractérisé par le coefficient n des lois de Hollomon, Ludwik ou Swift. Nous avons vu, cependant que l'examen du taux de consolidation permet de mieux décrire le comportement. C'est pourquoi la discussion portera sur celui-ci.

Au cours du premier stade de déformation des matériaux nitrurés, le taux de consolidation diminue rapidement à partir d'une valeur initiale élevée (Figure IV.9.c et d).

Cette diminution rapide est observée par Schmitt [23] lors d'un rechargement en traction d'aciers pré-déformés et par Paruz [12] dans le cas d'essais de traction de matériaux duplex. C'est à dire pour des matériaux présentant une densité de dislocations élevée. Schmitt [23] et Monteiro [18] attribuent ce stade à un réarrangement du réseau des dislocations initiales. De plus, Monteiro [18] vérifie que les valeurs de n_L (Ludwik) sont négatives lors de ce stade en accord avec les valeurs du Tableau IV.5.

Ainsi, pour les aciers nitrurés pour lesquels le traitement de nitruration ionique conduit à la création d'un grand nombre de dislocations (voir Chapitre II), le stade I serait dû à un pré-arrangement de la structure de dislocations. Cette modification de l'état de dislocations peut résulter d'une multiplication rapide des dislocations mobiles puis de leur ancrage par des précipités par exemple. A la fin du stade I, la contrainte atteinte est suffisante pour désancrer les dislocations et provoquer leur mouvement.

Au cours du stade II, le taux de consolidation varie peu avec la déformation (Figure IV.9.c et d), c'est à dire que le coefficient n_L est proche de 1 (relation IV.10 et Tableau IV.5). Le matériau se déforme uniformément [18]. Pendant cette période, les dislocations préalablement désancrées sont mobiles. Au cours de leur déplacement, les obstacles rencontrés par les dislocations entraînent une déviation du glissement caractéristique du durcissement linéaire des matériaux de structure cubique à faces centrées. En effet, le glissement dévié génère la multiplication des dislocations.

Lorsque leur nombre atteint une valeur critique [2], on observe un réarrangement complet du réseau au cours du dernier stade. Ce stade est appelé stade de revenu dynamique puisque le réarrangement des dislocations est principalement associé à l'annihilation partielle des dislocations.

INFLUENCE DE L'HYDROGENE SUR LA DEFORMATION PLASTIQUE :

Quelque soit le mode de représentation de la déformation plastique adopté, excepté pour le dernier stade (stade III) du matériau nitruré, le chargement en hydrogène conduit à une diminution du coefficient d'érouissage (Tableaux IV.4 et IV.5) et corrélativement à une diminution plus rapide du taux de consolidation (Figure IV.9).

Pour le premier stade de la consolidation normale des matériaux bruts et de la déformation plastique des matériaux nitrurés, les atomes d'hydrogène participent à l'ancrage des dislocations ce qui a pour conséquence d'augmenter la contrainte d'écoulement (Tableau IV.2). Du fait de l'intensité plus élevée de la contrainte nécessaire au désancrage des dislocations, leur mobilité entre deux points d'ancrage est augmentée. Ainsi, la contamination par l'hydrogène conduit à une variation du taux de consolidation plus rapide dans le stade I. A une valeur donnée de la déformation, la contrainte d'écoulement des échantillons hydrogénés est supérieure à celle des échantillons non contaminés. La variation du taux de consolidation pour chaque stade de la déformation plastique est de ce fait toujours plus rapide.

De plus, la Figure IV.5 sur laquelle sont reportés les différents stades de la déformation montre que l'hydrogène affecte l'étendue des stades. Par la suite, nous appellerons E_i l'étendue relative du stade i par rapport au domaine entier de déformation plastique. Ce terme est défini par la relation :

$$E_i = \frac{\varepsilon_{Fi} - \varepsilon_{li}}{\varepsilon_T} \quad (IV.12)$$

où ε_{Fi} et ε_{li} correspondent respectivement aux déformations finales et initiales du stade i , ε_T est la déformation totale du domaine plastique homogène.

Les valeurs des étendues relatives déduites des représentations de Ludwik, Swift et Ludwigson sont rassemblées dans le Tableau IV.6.

		Echantillon brut	Echantillon brut hydrogéné	Echantillon nitruré	Echantillon nitruré hydrogéné
1 ^{er} stade	Ludwik	-	-	3 %	3 %
	Swift	-	-	3 %	6 %
2 ^{ème} stade	Ludwik	35 %	53 %	32 %	52 %
	Swift	39 %	57 %	39 %	49 %
3 ^{ème} stade	Ludwik	65 %	47 %	65 %	45 %
	Swift	61 %	43 %	58 %	45 %
1 ^{er} et 2 ^{ème} stade	Ludwigson	-	-	28 %	46 %
3 ^{ème} stade	Ludwigson	-	-	72 %	54 %

Tableau IV.6 : Répartition des étendues des différentes stades de la courbe de consolidation des matériaux bruts et nitrurés : influence de l'hydrogène.

La lecture du tableau IV.6 montre que l'étendue relative du stade I du matériau nitruré n'est pas affectée par l'hydrogène. L'hydrogène influe donc essentiellement sur la valeur de la contrainte d'écoulement mais peu sur le pré-arrangement des dislocations au cours de ce stade.

L'observation de la Figure IV.5 associée au Tableau IV.6 montre que l'hydrogène affecte davantage le dernier stade et que l'augmentation de l'étendue relative constatée dans le stade intermédiaire n'est qu'une conséquence du rétrécissement du dernier stade. Ceci est confirmé par le fait que le stade intermédiaire est augmentée en taille pour l'échantillon brut et diminué pour l'échantillon nitruré.

Ainsi, l'influence de l'hydrogène plus marquée dans le stade de déformation précédant la striction pourrait être due au réarrangement des dislocations plus difficile en présence d'atomes d'hydrogène. Ce phénomène est aussi observé par Miranda [10] dans le cas d'essais de traction d'aciers austénitiques.

4. CONCLUSION.

Dans ce chapitre nous avons montré que les représentations classiques, permettant de relier par une loi puissance la déformation à la contrainte appliquée sont insuffisantes pour décrire correctement les modes de déformation observés expérimentalement pour l'acier brut comme pour l'acier nitruré. L'utilisation de représentations basées sur le taux de consolidation $d\varepsilon_v/d\sigma_v$ mesuré dans le domaine plastique permet la mise en évidence d'un stade supplémentaire de déformation et autorise une meilleure comparaison entre les matériaux brut ou nitruré et les matériaux chargés en hydrogène.

Deux conclusions essentielles peuvent être tirées de cette comparaison. Nous montrons d'abord que la totalité du domaine plastique est concernée par la fragilisation due à l'hydrogène contrairement à l'idée répandue que seul est concerné le stade ultime de déformation. D'autre part, celle-ci nous permet de proposer une interprétation basée sur un processus d'ancrage et de désancrage des dislocations à partir des sites enrichis en hydrogène. Ce modèle présente l'avantage de concilier les théories anciennes sur le piégeage des dislocations par les atomes d'hydrogène avec les théories plus récentes sur l'accélération du mouvement des dislocations.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **MAIER (H.J.), POPP (W.), KAESCHE (H.).**
Effects of Hydrogen on Ductile Fracture of a Spheroidized Low Alloy Steel.
Materials Science and Engineering, vol. A191, (1995), pp. 17-26.
- [2] **ADDA (Y.), DUPOUY (J. M.), PHILIBERT (J.), QUERE (Y.).**
Éléments de Métallurgie Physique, Vol. 5.
Editions CEA INSTN, Collection Enseignement, (1991).
- [3] **REDDY (K.G.), ARUMUGAM (S.), LAKSHMANAN (T.S.).**
Hydrogen Embrittlement of maraging Steel.
Journal of Materials Science, Vol. 27, (1992), pp. 5159-5162.
- [4] **MATSUI (H.), KIMURA (H.), MORIYA (S.).**
The effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of High Purity Iron. I. Softening and Hardening of High Purity Iron by Hydrogen Charging during Tensile Deformation.
Materials Science and Engineering, Vol. 40, (1979), pp. 207-216.
- [5] **MIRANDA (P.E.V.), LELE (M.V.).**
Fragilização e encruamento do Aço Inoxidável AISI 304 Hidrogenado.
Metalurgia-ABM, Vol. 40, N° 325, (Dec. 1984). pp. 673-678.
- [6] **MIRANDA (P. E. V.).**
Efeitos Mecânicos-Metalúrgicos do Hidrogênio no Aço Inoxidável Austenítico.
Thèse de doctorat, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, (1987).
- [7] **MAURER (K.L.), SCHEIDL (H.), WALDMILLNER (G.).**
The Influence of Hydrogen on the Mechanical Properties and Fracture Structures of Plain Carbon Steels.
Prakt. Metallogr., Vol. 30, N° 6, (1993), pp. 270-286.
- [8] **ULE (B.), VODOPIVEC (F.), VEHOVAR (L.), ZVOLELJ (J.), KOSEC (L.).**
Evaluation of threshold Stress Intensity in High strength Hydrogen Charged Steel in Low Strain Rate tension Tests.
Materials Science and Technology, Vol. 9, (Nov. 1993), pp.1009-1013.
- [9] **GARBER (R.), BERNSTEIN (M.), THOMPSON (A.W.).**
Hydrogen Assisted Ductile Fracture Spheroidized Carbon Steels.
Metallurgical Transactions A, Vol. 12A, (Fev. 1981), pp. 225-233.
- [10] **MIRANDA (P. E. V.).**
Efeitos do Hidrogenio em Aços Inoxidáveis Austeníticos.
Gases en Metais e Ligas, Editorat Didatica e cientifica, Rio de Janeiro, (1994), p. 294.
- [11] **FAWZY (H. S.).**
Tensile Stress-Strain Analysis of Dual-Phase Structure in an Mn-Cr-Si Steel.
Materials Science and Engineering, Letter, Vol. 92, (1987), L1-L4.
- [12] **PARUZ (H.), EDMONDS (D. V.).**
The Strain Hardening Behaviour of Dual-Phase Steel.
Materials Science and Engineering, Vol. A117, (1989), pp. 67-74.
- [13] **LIAN (J.), JIANG (Z.), LIU (J.).**
Theoretical Model for the Tensile Work hardening Behaviour of Dual-Phase Steel.
Materials Science and Engineering, Vol. A117, (1991), pp. 55-65.

- [14] **SOUSSAN (A.), DEGALLAIX (S.), MAGNIN (T.).**
Work-Hardening Behaviour of Nitrogen-Alloyed Austenitic Stainless Steels.
Materials Science and Engineering, Vol. A142, (1991), pp. 169-176.
- [15] **HOLLOMON (J. H.).**
Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. 162, (1945), pp. 268-290. Cité dans la référence 12.
- [16] **LUDWIK (P.).**
Elemente der Technologischen Mechanik, Springer, Berlin, (1909), p. 32. Cité dans la référence 12.
- [17] **SWIFT (H. W.).**
J. Mech. Phys. Solids, Vol. 1, (1952), pp. 1-18. Cité dans la référence 12.
- [18] **MONTEIRO (S. N.), REED-HILL (R. E.).**
Análise da Forma das Curvas de Tensão-Deformação plástica de Metais Policristalinos.
Metalurgia, Vol. 28, N° 179, (Octobre 1972), pp. 741-749.
- [19] **SUNDARAM (P. A.), VALKONEN (A. E.), HIRTH (J. P.).**
Effect of Specimen Geometry on the Multiple n Behaviour of an AISI 1090 Spheroidized steel.
Acta Metall. Mater., Vol. 43, N° 2, (1995), pp. 587-591.
- [20] **LUDWIGSON (D. C.).**
Metall. Trans., Vol. 2, (1971), pp. 2825. Cité dans la référence 14.
- [21] **JAOUL (B.).**
J. Mech. Phys. Solids, Vol. 5, (1957), pp. 95-114. Cité dans la référence 12.
- [22] **CRUSSARD (C.).**
Rev. Metall., Vol. 10, (1953), pp. 697-710. Cité dans la référence 12.
- [23] **SCHMITT (J. H.), FERNANDES (J. V.), GRACIO (J. J.).**
Plastic Behaviour of Cooper Sheets during Sequential tension Tests.
Materials Science and Engineering, Vol. A147, (1991), pp. 143-154.

- CHAPITRE V -

**Influence de l'hydrogène sur le
comportement mécanique des aciers
brut et nitruré :
Cas de l'essai de Fatigue.**

- SOMMAIRE -

1. INTRODUCTION.	145
2. PROCEDURE EXPERIMENTALE.	145
3. EFFET DE LA NITRURATION IONIQUE.	147
3.1. Courbes de Wöhler.	147
3.2. Modifications superficielles au cours de la fatigue.	148
3.3. Evolution des contraintes résiduelles et des microdéformations au cours de la fatigue.	152
3.3.1. Matériau brut.	152
3.3.2. Matériau nitruré.	155
3.4. Etude microfractographique.	156
4. INFLUENCE DE L'HYDROGENE.	160
4.1. Courbes de Wöhler.	160
4.2. Modifications superficielles au cours de la fatigue.	161
5. CONCLUSION.	165
6. BIBLIOGRAPHIE.	167

1. INTRODUCTION.

La résistance à la fatigue de flexion dépend pour une part essentielle des propriétés et de la microstructure de la zone superficielle du matériau puisque les contraintes appliquées y sont les plus élevées. Le traitement de nitruration permet d'augmenter considérablement cette résistance en élevant localement la dureté et en provoquant l'établissement d'un champ de contraintes de compression. Le but de ce chapitre est de montrer le rôle de l'hydrogène sur les mécanismes qui conduisent à la rupture par fatigue. Pour cela, nous avons choisi d'examiner le comportement au cours de la fatigue dans le cas le plus défavorable, c'est à dire lorsque les sites accepteurs d'hydrogène sont saturés. Le comportement au cours de la fatigue ne peut s'observer qu'à l'aide d'appareillages non destructifs. Par exemple, les évolutions microstructurales et des contraintes résiduelles seront analysées par diffraction X tandis que la formation et le développement des bandes de glissement à la surface seront examinés par interférométrie de Normaski.

Après rupture, l'influence de l'hydrogène sur l'aspect de la cassure sera observée par Microscopie Electronique à Balayage.

2. PROCEDURE EXPERIMENTALE.

Les essais de fatigue ont été réalisés à l'aide d'une machine SCHENK dont le schéma de principe est présenté Figure V.1. Les éprouvettes, encastrées au bâti à une extrémité, subissent un effort purement alterné de flexion à l'autre extrémité liée à une bielle dont l'amplitude du déplacement vertical est obtenue par le réglage d'un excentrique. La fréquence d'essai est de 30 Hz. Les dimensions des éprouvettes sont définies sur la Figure V.2 où l'on peut constater que la forme de la partie utile de l'éprouvette permet d'obtenir la contrainte maximum au centre de l'éprouvette.

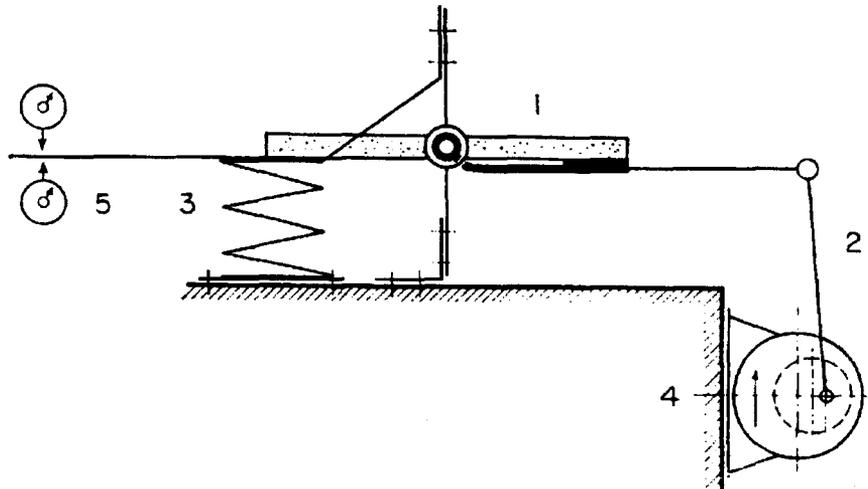


Figure V.1 : Principe de fonctionnement de la machine Schenk.

- 1 : Echantillon.
- 2 : Arbre moteur avec double excentrique.
- 3 : Ressort.
- 4 : Ajustement de la contrainte appliquée.
- 5 : Comparateur.

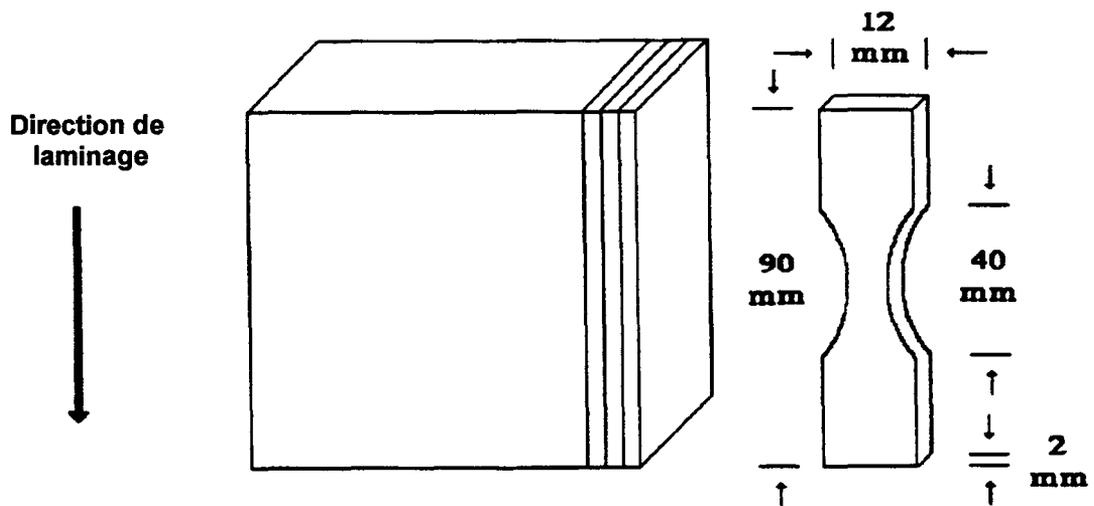


Figure V.2 : Forme et dimensions des échantillons testés en fatigue.

Comme pour les échantillons de traction, l'hydrogénation des échantillons de fatigue repose sur le principe des essais de perméation (voir Chapitre III). La cellule électrolytique utilisée est la même que celle représentée au chapitre précédent.

Les conditions expérimentales d'hydrogénation sont rassemblées dans le tableau V.1.

	Courant I (en mA)	temps (en heures)
Echantillon brut	180	4
Echantillon nitruré	200	48

Tableau V.1 : *Conditions d'hydrogénation des matériaux brut et nitruré.*

Les durées d'hydrogénation sont choisies de manière à obtenir une concentration constante en hydrogène dans toutes les couches de l'échantillon.

La détermination de la limite d'endurance σ_D à 10^7 cycles est obtenue par la méthode des K éprouvettes non rompues ($K = 2$) [1]. Des niveaux de chargement décroissants sont appliqués à des éprouvettes à partir d'un niveau initial. Les essais sont arrêtés lorsque deux éprouvettes ne se rompent pas après 10^7 cycles.

Au cours des essais de fatigue, plusieurs types d'observation sont réalisés. A chaque interruption d'essai, le microrelief de l'échantillon est observé au microscope optique par interférométrie de Normaski. Les contraintes résiduelles et les microdéformations sont quant à elles déduites de mesure par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre CPS 120 INEL et d'un tube à anticathode de Cobalt.

3. EFFET DE LA NITRURATION IONIQUE.

3.1. Courbes de Wöhler.

La Figure V.3 représente en coordonnées semi-logarithmiques la durée de vie en fatigue en flexion en fonction de la contrainte appliquée pour les échantillons brut et nitruré. Les valeurs des limites d'endurance sont de 360 MPa pour l'acier brut et de 660 MPa pour l'acier nitruré. Le décalage vers la gauche de la courbe associée à ce dernier représente le caractère plus fragile du matériau nitruré lorsque la contrainte appliquée est suffisante pour provoquer la rupture.

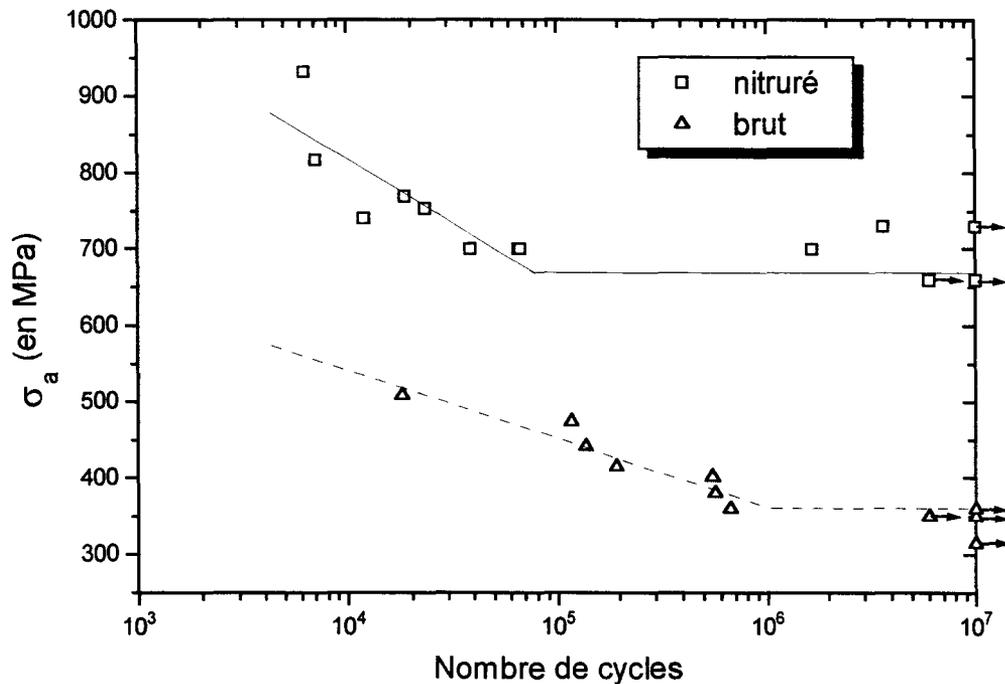


Figure V.3 : Courbes $\sigma_a - N$ des échantillons brut et nitruré.

3.2. Modifications superficielles au cours de la fatigue.

Dans l'annexe II, on trouvera une description des mécanismes généraux d'endommagement et de rupture en fatigue des matériaux ductiles. Pour ceux-ci, les modifications microstructurales résultent essentiellement du mouvement des dislocations dans des plans de glissement cristallins préférentiels. Lorsque les dislocations émergent à la surface du matériau, il y a formation de marches appelées lignes de glissement. Si elles ne peuvent être éliminées par simple polissage, elles forment des bandes de glissement persistantes (BGP). La genèse des BGP en surface s'accompagne d'intrusions et d'extrusions où peuvent s'amorcer les fissures de fatigue [2]. L'amorçage des fissures peut aussi avoir lieu dans des zones de concentrations locales de contraintes, par exemple des cavités ou joints de grains.

Pour les matériaux ductiles, les bandes de glissements apparaissent en surface dès les premiers cycles de fatigue. C'est ce que nous observons sur le matériau brut sollicité en fatigue à une contrainte supérieure de 20% à la limite de fatigue (Figure V.4) pour lequel les bandes de glissement émergent dès 10 % de la durée de vie.

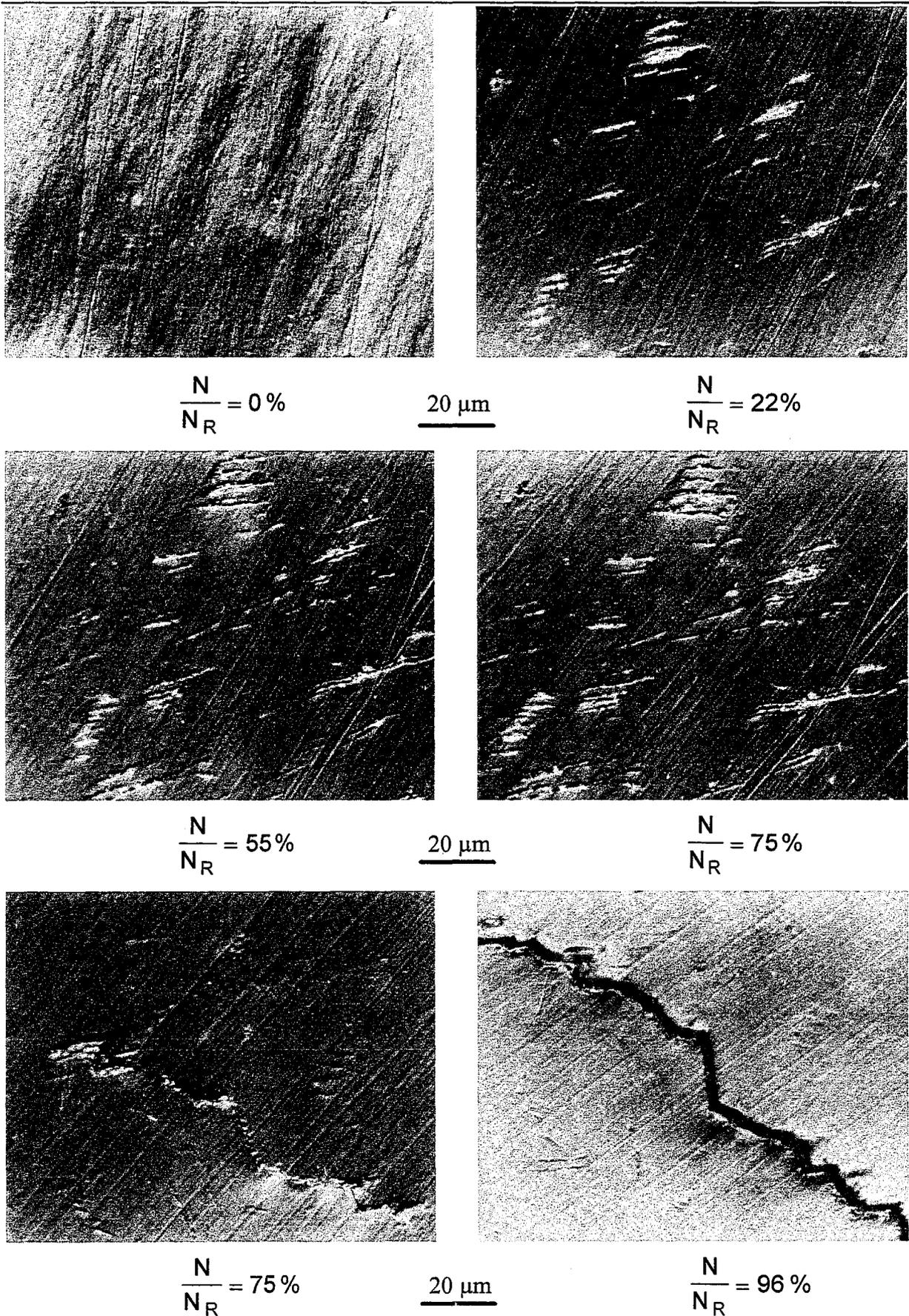


Figure V.4 : Modifications de la surface de l'acier brut au cours de la fatigue ($N_R = 2160000$ cycles).

La quantité et l'étendue des BGP augmentent avec le nombre de cycles. A partir de 75% de la durée de vie, une microfissure apparaît puis se propage pour conduire à la rupture finale du matériau.

La propagation de la fissure se fait en deux stades. Le stade I pour lequel la fissure progresse dans le plan cristallographique des bandes de glissement permanentes, généralement incliné à 45° par rapport à la direction de l'effort, puis le stade II au cours duquel la fissure se propage le long d'un plan perpendiculaire à la direction de l'effort (Figure V.5).

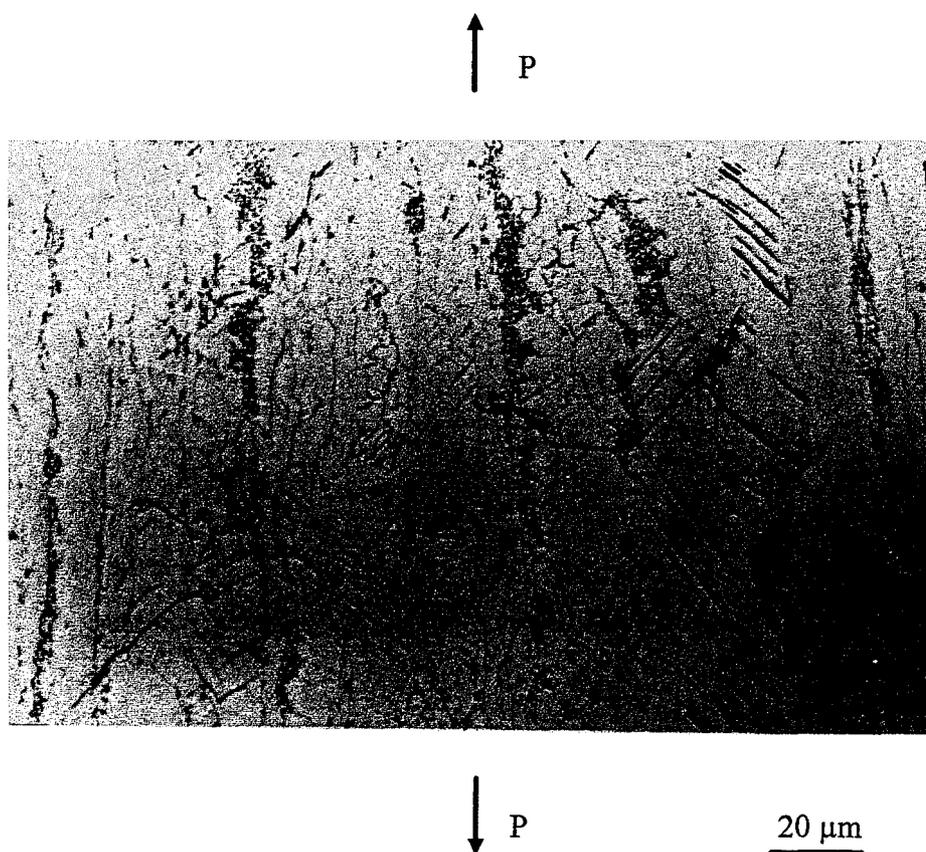


Figure V.5 : *Propagation de la fissure de fatigue dans le plan cristallographique des BGP orienté à 45° par rapport à la direction de la charge (stade I) puis le long d'un plan perpendiculaire à la contrainte appliquée (stade II).*

Lorsque le matériau est nitruré, l'observation de la surface (Figure V.6) ne révèle aucune BGP. De plus, malgré la présence de défauts en surface aucun amorçage de fissure ne peut être décelé en surface. On peut noter cependant que pour 75% de la durée de vie, la fissure responsable de la rupture conduit à la fragmentation de la couche de combinaison au voisinage d'un défaut.

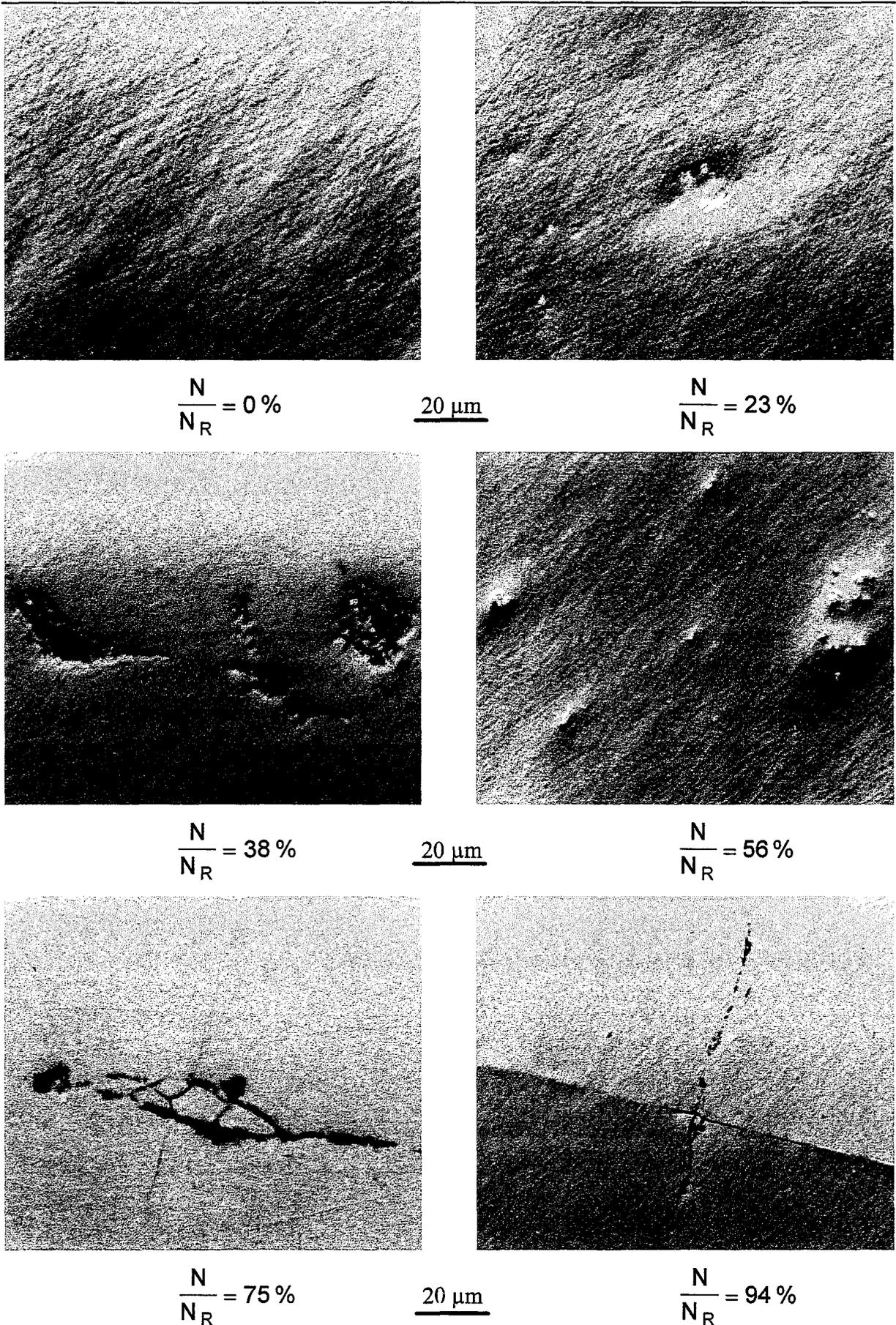


Figure V.6 : *Modifications de la surface de l'acier nitruré au cours de la fatigue*
($N_R = 50000$ cycles).

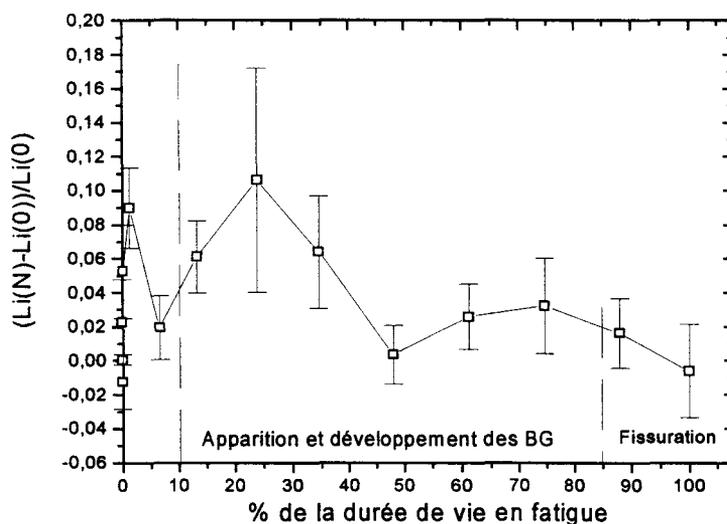
3.3. Evolution des contraintes résiduelles et des microdéformations au cours de la fatigue.

L'annexe I décrit la méthodologie adoptée pour déterminer les contraintes résiduelles et les microdéformations à partir de l'analyse des pics de diffraction X. Nous avons vu dans la partie bibliographique que les contraintes résiduelles et les microdéformations dépendent fortement de l'organisation et de la densité des dislocations.

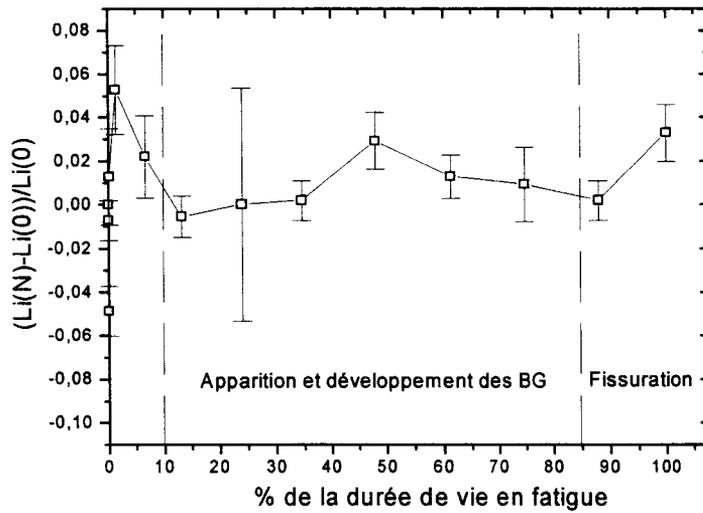
Il est reconnu que l'endommagement par fatigue a pour cause la formation de microfissures et leur coalescence pour former une fissure macroscopique qui conduit à la rupture du matériau. La création des microfissures est le résultat des modifications apportées par la sollicitation mécanique au réseau des dislocations. Ces modifications vont être analysées dans la suite pour le matériau brut puis pour la matériau nitruré.

3.3.1. Matériau brut.

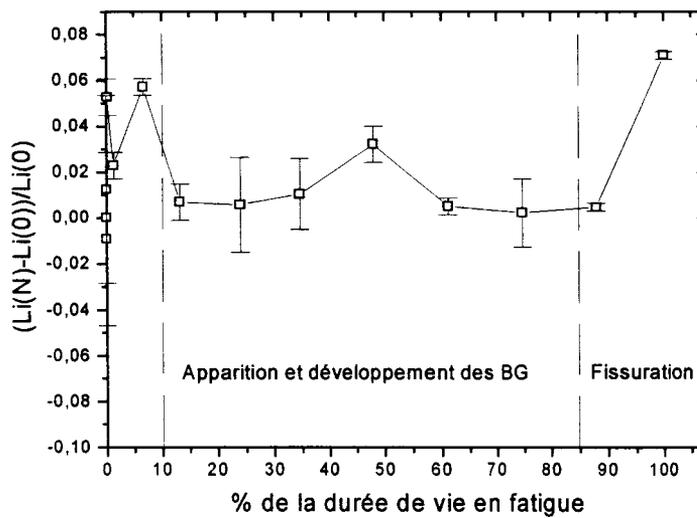
La Figure V.7 rassemble les évolutions constatées pour la Largeur Intégrale mesurée pour les pics de diffraction {110}, {211} et {220} de la ferrite au cours du cyclage.



(a) : Pic {110}



(b) : Pic {211}



(c) : Pic {220}

Figure V.7 : Evolution au cours de la fatigue de la largeur intégrale des pics de la ferrite en surface des échantillons bruts.

Sur cette Figure, on peut constater que les évolutions sont globalement les mêmes pour les familles de plans {211} et {220}. Le comportement des plans {110} est différent. Ce phénomène a été bien décrit par Magnin [3] qui précise qu'en fatigue, même lorsqu'il y a symétrie de chargement, on peut constater une asymétrie du comportement suivant le sens de sollicitation pour les plans cristallins; soit que les systèmes de glissement sont différents, soit que le glissement se produit sur des systèmes pour lesquels les deux sens de sollicitation ne sont pas énergétiquement équivalents. La Figure V.7 montre que les écarts-type sur les

mesures peuvent être assez élevés pour certains points expérimentaux. Pour discuter des évolutions constatées, la Figure V.8 présente les contraintes résiduelles mesurées à partir du déplacement du pic {220} de la ferrite et rappelle les microdéformations mesurées sur ce pic.

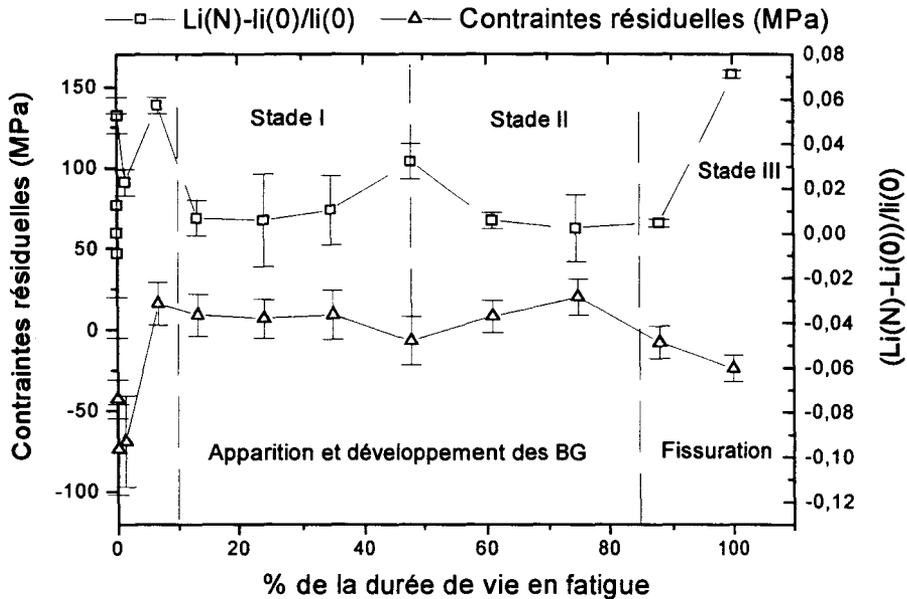


Figure V.8 : *Evolution au cours de la fatigue des contraintes résiduelles superficielles dans la ferrite mesurées à partir du déplacement du pic {220} et de la largeur intégrale de ce pic (matériau brut).*

Si on fait abstraction de la phase initiale de décroissance des microdéformations qui provient de la réorganisation des dislocations provoquées par le polissage, l'évolution des microdéformations au cours de la fatigue se décompose en trois stades précédant la rupture. Cette évolution en trois stades est confirmée par les évolutions corrélatives des contraintes résiduelles. En effet, lorsqu'il y a accroissement des microdéformations, l'intensité des contraintes résiduelles augmente en compression et diminue lorsque les microdéformations décroissent. Cette répartition en trois stades des microdéformations; déjà rencontrées par Taira [4-6], a été confirmée au laboratoire pour d'autres matériaux, d'autres traitements et d'autres types d'éprouvettes [7]. Les explications fournies par ces derniers reposent, pour le premier stade de croissance des microdéformations sur l'accumulation des dislocations en amas jusqu'à une limite que Mura [8] prévoit à partir d'un critère énergétique. Lorsque cette limite est atteinte, la contrainte locale est suffisante pour provoquer l'apparition de microfissures qui, en absorbant une partie des dislocations, conduit à la diminution des microdéformations pendant

le stade II. Lorsque la multiplication des sites de microfissuration est suffisante, les microfissures peuvent nucléer pour former une fissure macroscopique selon le modèle de Mazundar [9] pendant le stade III.

3.1.2. Matériau nitruré.

La Figure V.9 représente les résultats expérimentaux obtenus pour les microdéformations et les contraintes résiduelles dans la ferrite au cours de la durée de vie.

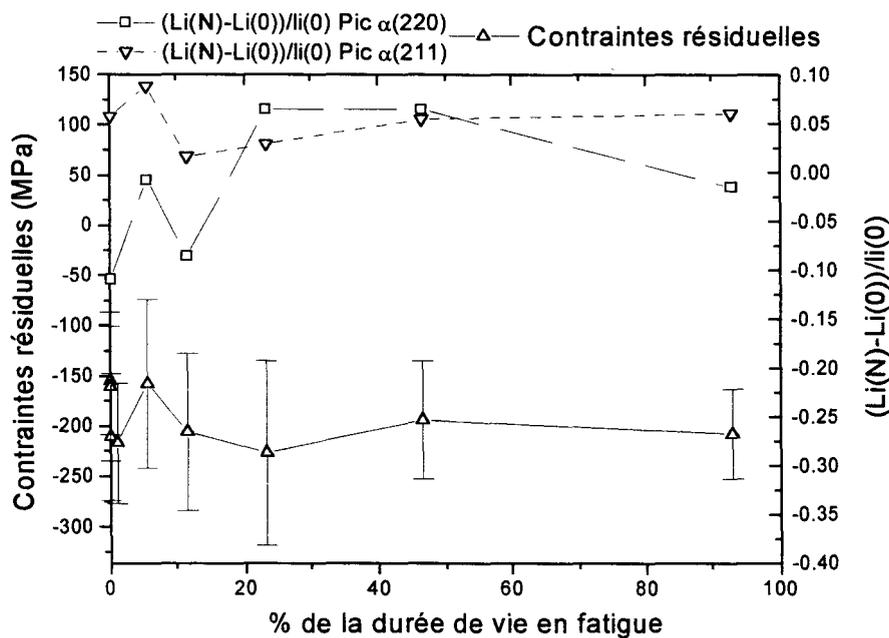


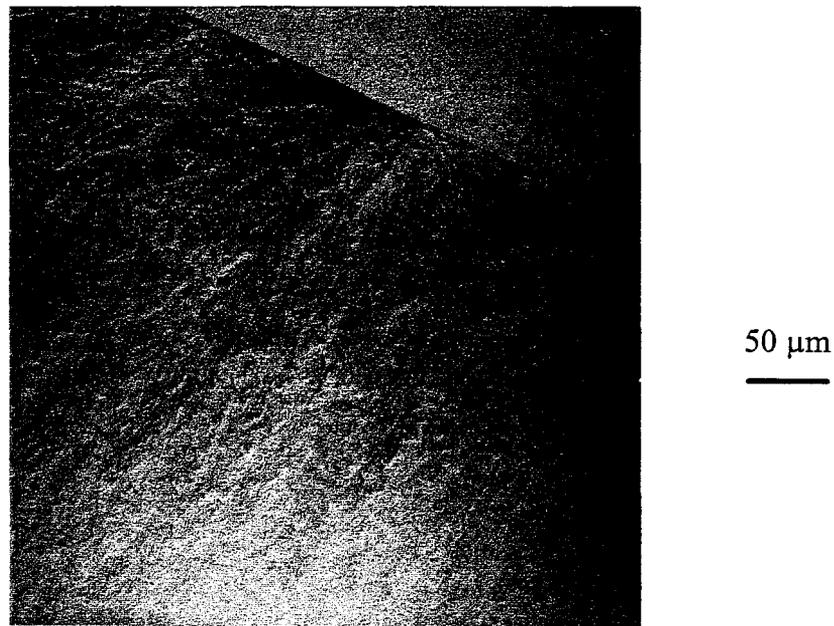
Figure V.9 : Evolution au cours de la fatigue des contraintes résiduelles superficielles dans la ferrite mesurées à partir du déplacement du pic {220} et de la largeur intégrale des pics {211} et {220} de la ferrite (matériau nitruré).

Les microdéformations sont plus difficiles à mesurer pour l'échantillon nitruré puisqu'elles s'effectuent sur la phase ferritique qui est masquée en grande partie par la couche de combinaison. D'autre part, on peut penser que les évolutions des microdéformations et des contraintes résiduelles doivent être sensiblement différentes dans le cas de l'échantillon nitruré du fait de la présence de la couche de combinaison. Le résultat qui apparaît fondamental ici est que les contraintes résiduelles n'évoluent pratiquement pas dans la ferrite au cours de la durée de vie en fatigue.

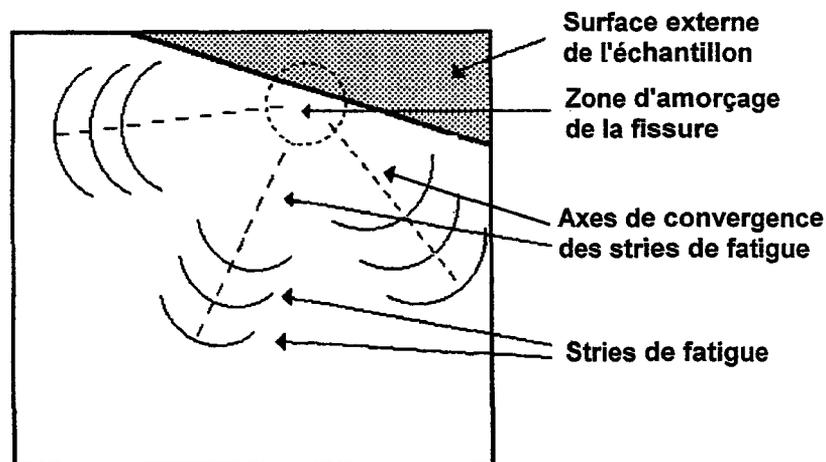
3.4. Etude microfractographique.

L'objectif de l'examen par Microscopie Electronique à Balayage du faciès de rupture après fatigue est de compléter les observations par microscopie optique de Normanski effectuées au cours de la durée de vie en renseignant sur la position du site d'amorçage de la macrofissure et sur la manière dont celle-ci se développe pour conduire à la rupture finale.

Pour le matériau brut, le site d'amorçage est déduit des observations illustrées par la Figure V.10. Cet amorçage a lieu en surface du fait que la contrainte appliquée y est maximum.



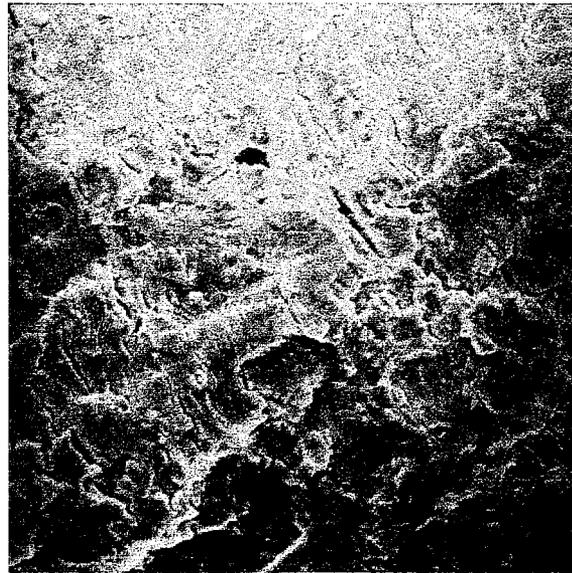
a) *Zone d'amorçage de la fissure de fatigue pour l'acier brut.*



b) *Représentation schématique du faciès de rupture de l'acier.*

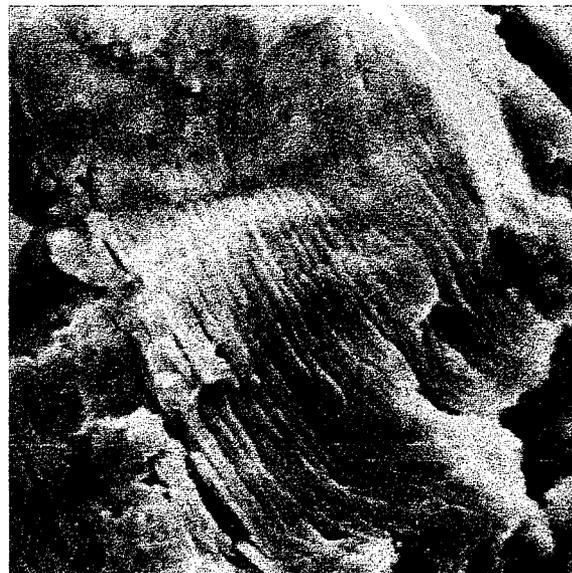
Figure V.10 : *Faciès de rupture en fatigue de l'échantillon brut.*

La propagation de la fissure à partir du site d'amorçage s'effectue suivant un processus classique pour les matériaux ductiles caractérisé par une densité élevée de microfissures (Figure V.11.a) et localement par la présence de stries de fatigue (Figure V.11.b).



10 μm

(a)



2 μm

(b)

Figure V.11 : *Faciès de rupture par fatigue de l'acier brut : (a) fissures secondaires, (b) stries de fatigue.*

Pour le matériau nitruré, l'amorçage s'effectue sous la surface comme on peut le constater sur la Figure V.12 où la photographie du site d'amorçage et le schéma correspondant sont présentés.

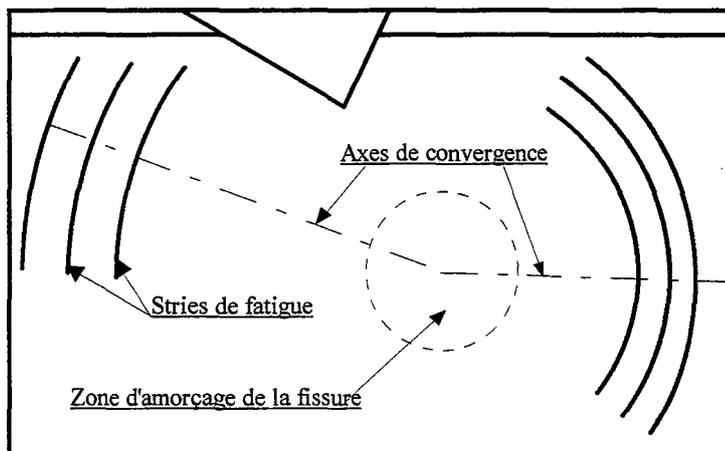
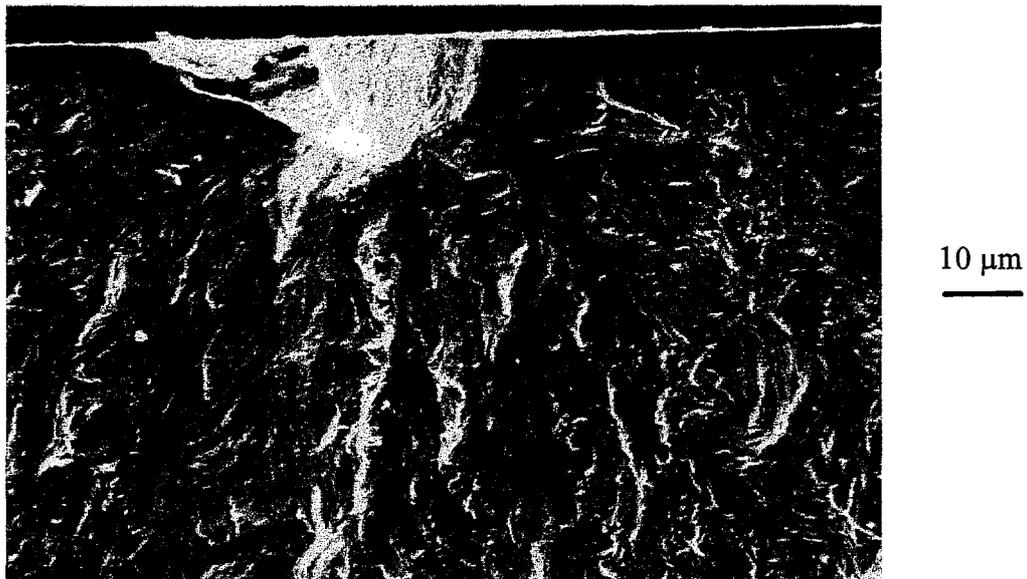


Figure V.12 : *Microscopie Electronique à Balayage et schématisation de la zone d'amorçage de la rupture par fatigue de l'échantillon nitruré.*

L'amorçage sous la surface est le résultat de la superposition des contraintes appliquée et résiduelles qui donne lieu à l'existence de la contrainte maximum sous la surface (Figure V.13).

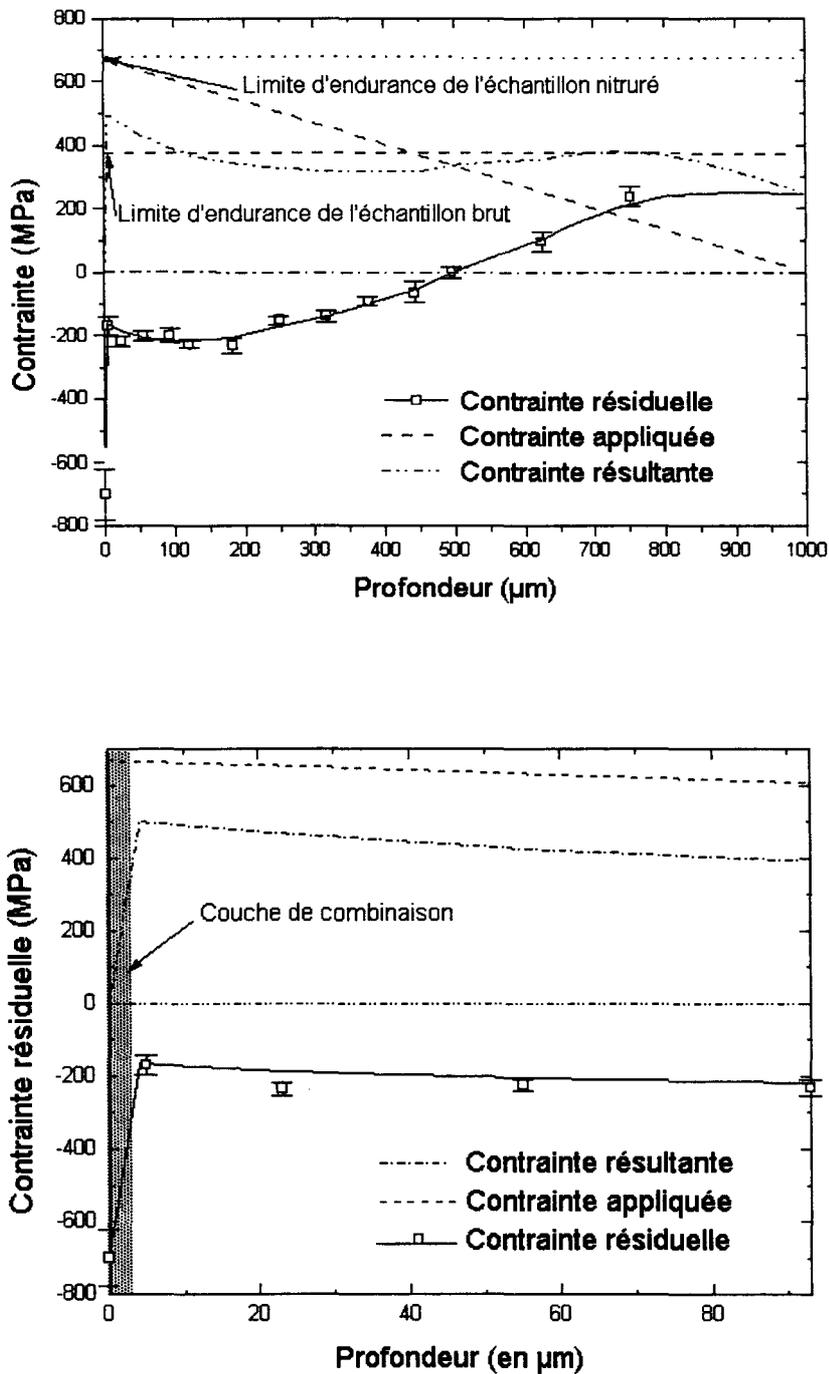


Figure V.13 : Superposition de la contrainte appliquée à la contrainte résiduelle en fonction de la profondeur.

La fissuration macroscopique du matériau nitruré est très particulière puisqu'elle se traduit par endroit à un délaminage de la couche de combinaison au cours de la fatigue (Figure V.14).

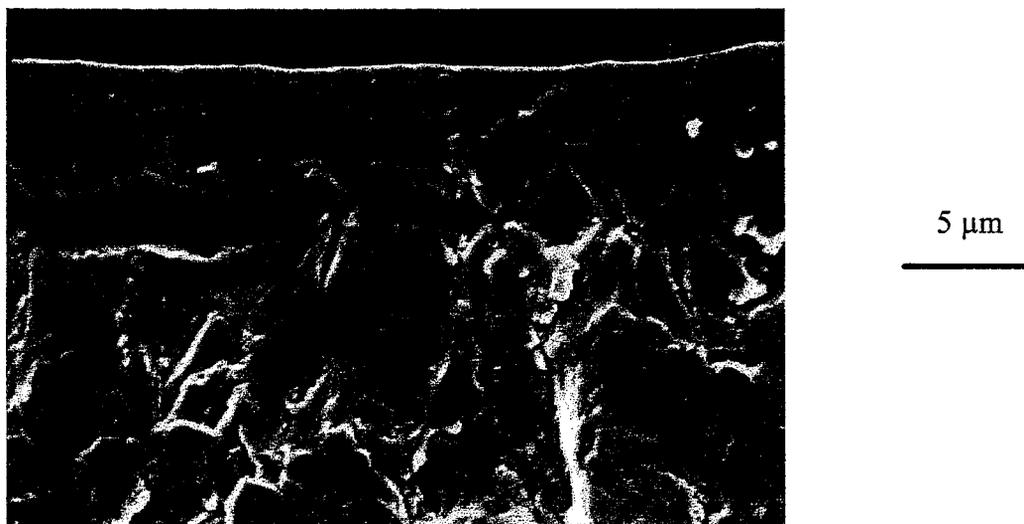


Figure V.14 : *Décohésion à l'interface couche de combinaison-zone de diffusion de l'azote.*

Lors de l'observation en microscopie de Normaski de la surface de l'éprouvette, aucune apparition de bandes de glissement ni de microfissuration n'a pu être décelée. On peut donc admettre que la présence de la couche de combinaison empêche l'émergence des bandes de glissement en entraînant par endroit la fissuration à l'interface couche de combinaison - zone de diffusion.

L'étude par microscopie optique et l'étude fractographique ont permis de préciser l'effet d'un traitement de nitruration sur le mode de rupture par fatigue et de démontrer que ce comportement est fortement lié au réseau des dislocations et à la manière dont elles s'organisent au cours de la sollicitation de fatigue. Dans la bibliographie, nous avons vu que les dislocations sont des sites privilégiés où l'hydrogène peut diffuser ou s'accumuler. On peut donc s'attendre à ce que l'introduction d'hydrogène dans le matériau entraîne une modification de la durée de vie en fatigue. C'est ce que nous allons examiner dans le chapitre suivant.

4. INFLUENCE DE L'HYDROGENE.

4.1. Courbes de Wöhler.

La courbe de Wöhler permet de représenter l'effet de la contrainte appliquée sur la durée de vie en fatigue. La Figure V.15 montre que la contamination par l'hydrogène a pour conséquence la diminution de la limite d'endurance en fatigue pour l'acier brut et nitruré.

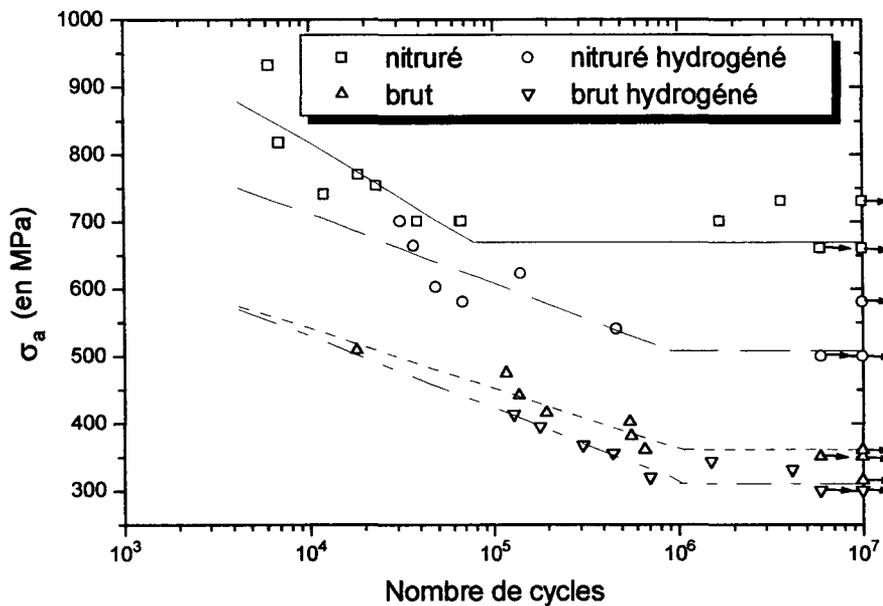


Figure V.15 : Courbe $\sigma_a - N$ des échantillons (1) brut, (2) brut hydrogéné, (3) nitruré et (4) nitruré hydrogéné.

Sur cette Figure, on peut voir que la diminution de la limite d'endurance pour le matériau nitruré en présence d'hydrogène est plus forte que celle observée pour le matériau brut. Néanmoins, il convient de rappeler que les matériaux sont testés à saturation d'hydrogène et que dans les conditions normales d'utilisation, la présence de la couche de combinaison constitue une barrière à l'entrée de l'hydrogène. De plus, même dans les conditions d'hydrogénation extrêmement défavorables étudiées ici, le matériau nitruré hydrogéné présente une limite d'endurance supérieure à celle du matériau brut hydrogéné.

4.2. Modifications superficielles au cours de la fatigue.

La baisse de la durée de vie constatée pour les échantillons hydrogénés et de manière plus sensible pour le matériau nitruré que pour la matériau brut doit se traduire par une modification dans le régime d'amorçage et de propagation des fissures.

Pour le matériau brut, on n'observe pas de modifications significatives dans la fréquence d'apparition des bandes de glissement (Figure V.16).

Pour le matériau nitruré aucune bande de glissement n'est visible quelque soit la fraction de durée de vie étudiée (Figure V.17).

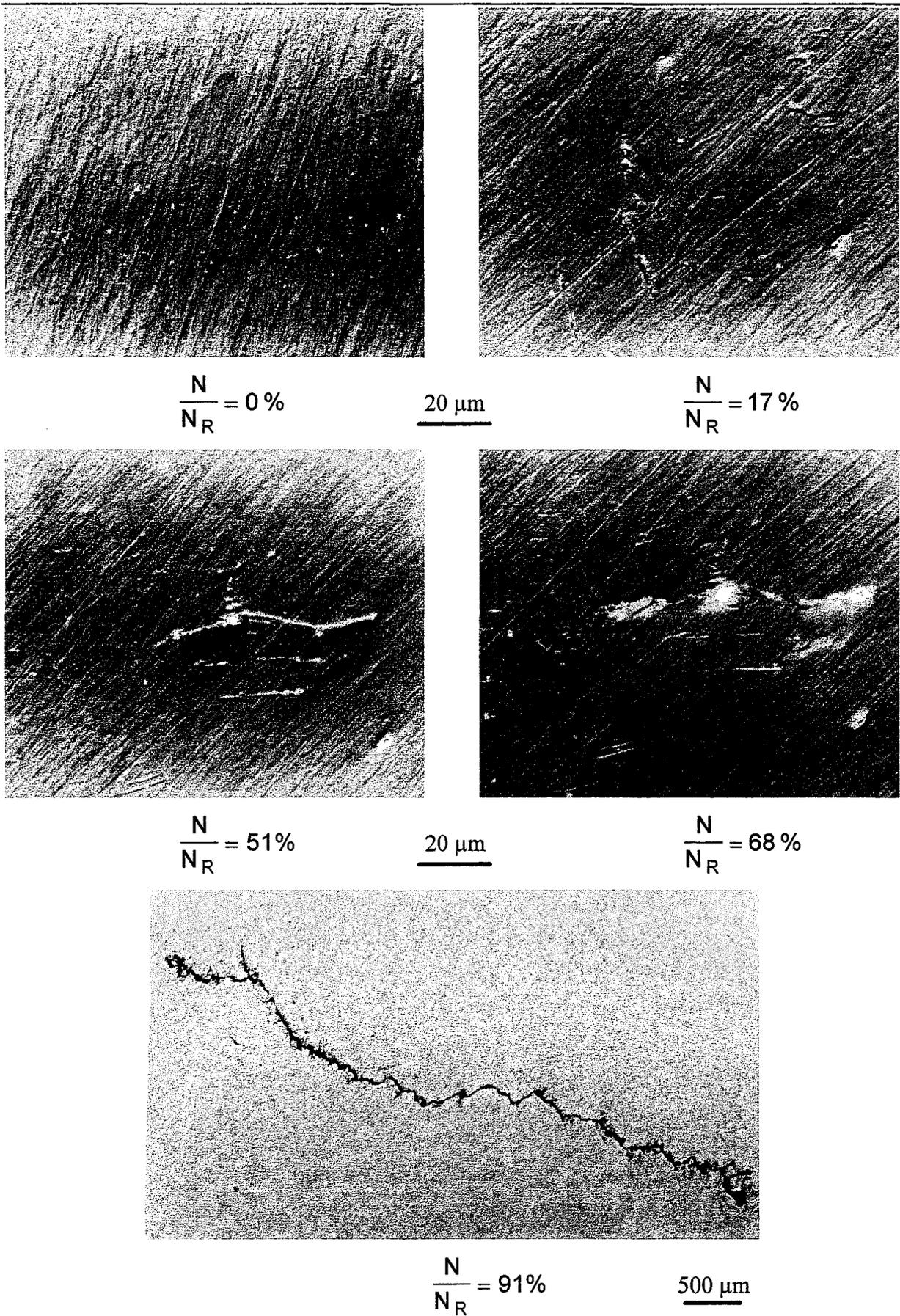


Figure V.16 : BGP et fissuration à la surface de l'acier brut hydrogéné au cours de la fatigue ($N_R = 352300$ cycles).

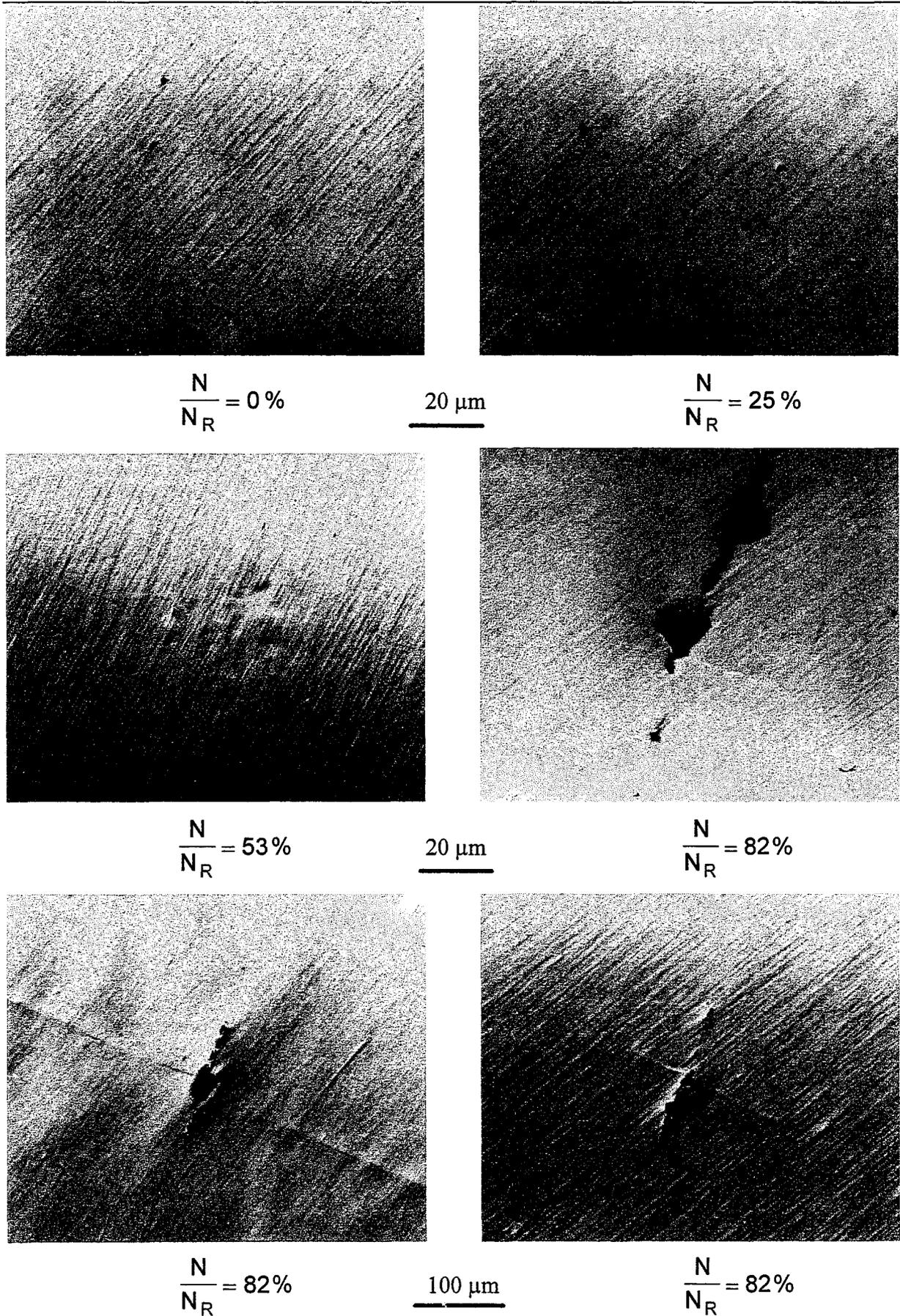
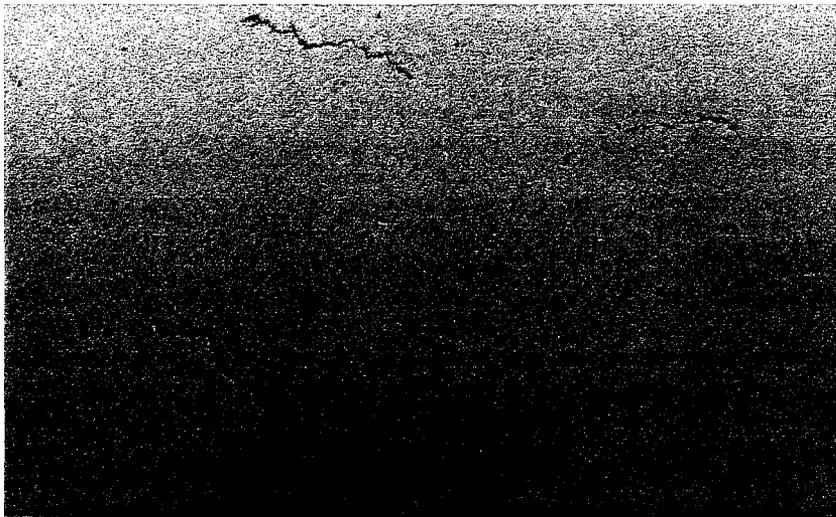


Figure V.17 : *Modifications de la surface de l'acier nitruré hydrogéné au cours de la fatigue.*
($N_R = 25000$ cycles).

L'effet de l'hydrogène se manifeste seulement par l'augmentation du nombre des microfissures observables, par exemple sur la Figure V.17 pour le matériau nitruré et sur la Figure V.18 pour le matériau brut



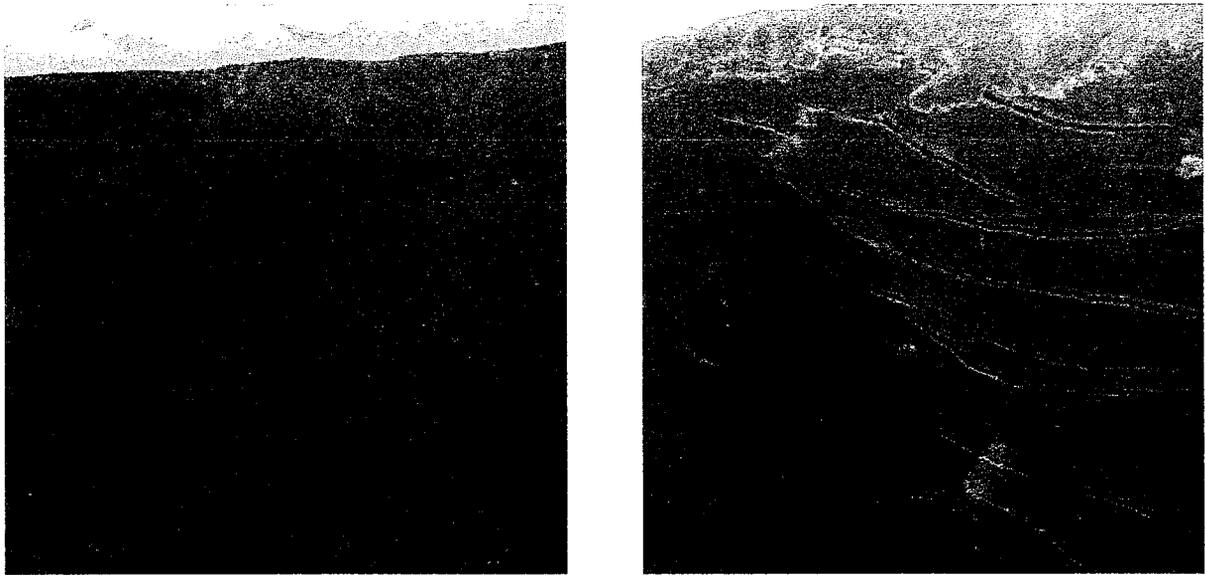
$$\frac{N}{N_R} = 91\%$$

200 μm

Figure V.18 : *Modifications de la surface de l'acier brut hydrogéné au cours de la fatigue ($N_R = 352300$ cycles).*

Le caractère fragilisant de l'hydrogène est donc, du point de vue de sa manifestation, représenté par une nucléation plus facile des microfissures en accord avec les observations de Tromans [10]. La présence d'hydrogène dans le matériau, en diminuant l'énergie superficielle, autorise la multiplication des microfissures selon le modèle de Petch et Stables [11].

Du point de vue de la fissuration macroscopique, l'effet fragilisant peut encore être illustré sur la Figure V.19 sur laquelle on peut constater l'apparition d'un réseau de fissures secondaires au moment de la rupture finale du matériau.



20 μm

a) *Echantillon nitruré.*

b) *Echantillon nitruré hydrogéné.*

Figure V.19 : *Surface latérale des échantillons nitruré hydrogéné ou non.*

5. CONCLUSION.

L'endommagement par fatigue d'un matériau est lié au réseau de dislocations et à la manière dont elles s'organisent au cours du cyclage. L'étude des modifications microstructurales par diffraction des rayons X au cours de la fatigue a montré, pour l'échantillon brut, que l'endommagement a lieu en trois stades. Le stade I correspond à une augmentation du nombre des dislocations jusqu'à une densité critique qui entraîne localement un dépassement de la contrainte de rupture et l'apparition de microfissures (stade II). Dans le stade III, la coalescence de certaines microfissures conduit à la fissure principale responsable de la rupture. Pour le matériau nitruré, la relaxation des contraintes résiduelles et l'évolution des microdéformations sont peu marquées du fait des propriétés mécaniques élevées du matériau et de la microstructure capable de bloquer le mouvement des dislocations [12].

Pour les matériaux brut et nitruré, l'effet fragilisant de l'hydrogène se traduit ici par une baisse significative de la limite d'endurance. L'influence de l'hydrogène se manifeste aussi par une augmentation notable des microfissures secondaires observées par Normaski et M.E.B.

qui se développe parallèlement à la fissure principale dans le dernier stade de la fatigue. Ainsi, bien que le nombre des BGP soit sensiblement identique pour le matériau brut hydrogéné ou non, le nombre de microfissures visibles est plus élevée, ce qui tendrait à démontrer que l'hydrogène favorise la propagation des microfissures plutôt que le nombre de sites d'amorçage.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **BRAND (A.), FLAVENOT (J. F.), GREGOIRE (R.), TOURNIER (C.).**
Données Technologiques sur la Fatigue.
Publication du CETIM, Mécanique et matériaux, (1992).
- [2] **MAGNIN (T.).**
Développements Récents en Fatigue Oligocyclique sous l'angle de la Métallurgie Physique.
Revue de Métallurgie, Mémoires et Etudes Scientifiques, (1991), pp. 33-47.
- [3] **MAGNIN (T.), DRIVER (J.), LEPINOUX (J.), KUBIN (L. P.).**
Aspects Microstructuraux de la Déformation Cyclique dans les Métaux et Alliages C.C. et C.F.C. I. - Consolidation cyclique.
Revue de Physique Appliquée, Tome 19, N° 7, (Juillet 1984), pp. 467-482.
- [4] **TAIRA (S.).**
Metal Science, Vol. 8, (1974), pp. 234-236.
- [5] **TAIRA (S.).**
Trans. Japan. Soc. of Mech. Eng., 28, (1962), pp. 1335-1343.
- [6] **TAIRA (S.), KAMACHI (K.).**
Proc. 23 Sagamore Army Mat; Research Conf. on the Non Destructive Characterization of materials, (1976), pp. 21-54.
- [7] **LESAGE (J.), CHICOT (D.), PEREZ (P.), CHATELET (J. M.).**
X-Ray Diffraction Study of Microstructural Modifications During fatigue.
Conference Proceedings Euro. Mat., Vol. 2, (1994), pp. 616-620.
- [8] **MURA (T.).**
A Theory of Fatigue Crack Initiation.
Materials Science and Engineering, Vol. A176, (1994), pp. 61-70.
- [9] **MAZUNDAR (P. K.).**
A Model for High Cycle Fatigue
Engineering Fracture Mechanics, Vol. 41, N° 6, (1992), pp. 907-917.
- [10] **TROMANS (D.).**
On Surface Energy and the Hydrogen Embrittlement of Iron and Steels.
Acta Metall. Mater., Vol. 42, N° 6, (1994), pp. 2043-2049.
- [11] **PETCH (N. J.), STABLES (P.).**
Delayed Fracture of Metals Under Static load.
Nature, Vol. 169, (1952), pp. 842-843.
- [12] **LIEURADE (H. P.).**
Effet des Contraintes Résiduelles sur le Comportement à la Fatigue des Pièces et des Structures Industrielles.
Traitement Thermique, Vol. 218, (1988), pp. 15-27.

- CONCLUSION -

A l'heure actuelle, les traitements utilisés pour constituer une barrière à l'introduction de l'hydrogène sont des procédés physiques ou chimiques de dépôts de films minces qui n'altèrent ni n'améliorent les propriétés mécaniques du matériau de base. Le but poursuivi ici est d'associer l'effet de barrière à l'augmentation des propriétés mécaniques par nitruration par plasma d'ions de l'acier API X65.

Concernant l'effet de barrière, des essais de polarisation potentiodynamique montrent que la nitruration limite la pénétration de l'hydrogène et des essais de perméation permettent d'affirmer que la présence de la couche de combinaison est essentielle quelque soit la nature du nitrure formé.

Pour le comportement en traction, nous montrons, au contraire de certains auteurs, que la fragilisation par l'hydrogène apparaît dès les premiers stades de déformation plastique. En effet, la présence d'un crochet de traction rend nécessaire l'apport d'une contrainte supplémentaire pour provoquer le désancrage des dislocations. De plus, cet apport d'énergie supplémentaire permet l'accélération du mouvement des dislocations entre deux sites d'ancrage et corrélativement une variation plus rapide du taux de consolidation. Les théories de la fragilisation par l'hydrogène sont très nombreuses. Les hypothèses proposées ici présentent l'avantage de concilier des théories apparemment contradictoires sur le comportement des dislocations en présence d'hydrogène.

La technique de diffraction X utilisée aussi bien pour l'étude des microstructures que pour l'étude des contraintes et des microdéformations confirme le rôle des dislocations dans le processus d'endommagement par fatigue. Pour celui-ci, la présence de la couche de combinaison est fondamentale puisqu'elle empêche l'émergence des bandes de glissement permanentes et en présence d'hydrogène limite la possibilité de courts circuits de diffusion à la surface.

D'un point de vue pratique, un traitement de nitruration devrait être utilisé de préférence pour la résistance à la fatigue puisque, soumise à l'usure, la couche de combinaison disparaîtrait. Dans ces conditions, la pénétration de l'hydrogène serait de nouveau possible.

De plus, en service, l'entrée d'hydrogène conduit à l'établissement progressif d'un gradient de concentration en hydrogène. Du fait que, pour la nitruration, le site d'amorçage de la fissure de fatigue est situé sous la surface, la quantité d'hydrogène concernée est faible et la fragilisation est retardée.

- ANNEXE I -

DIFFRACTION DES RAYONS X

- | | |
|---|--------|
| 1. GENERALITES. | A.I.2 |
| 2. DOSAGE DE PHASES. | A.I.5 |
| 3. DETERMINATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES. | A.I.7 |
| 4. DETERMINATION DES MICRODEFORMATIONS ET
DES TAILLES DE DOMAINES COHERENTS. | A.I.12 |
| 5. BIBLIOGRAPHIE. | A.I.20 |

1. GENERALITES

Un métal est un édifice cristallin formé d'une association de grains monocristallins [1]. Chaque monocristal est le résultat d'un empilement de plans atomiques contenant une répartition régulière d'atomes. Les plans sont repérés dans l'espace par les indices de Miller (hkl) et caractérisés par une distance interréticulaire d_{hkl} . Les plans dont les distances interréticulaires sont identiques sont classés dans une famille de plans. Sous l'incidence d'un faisceau de rayons X, les plans atomiques se comportent comme des « miroirs » et donnent lieu à diffraction si les faisceaux diffractés sont en phases. La Figure A.I.1 résume les éléments de calcul de la diffraction d'une famille de plans {hkl}.

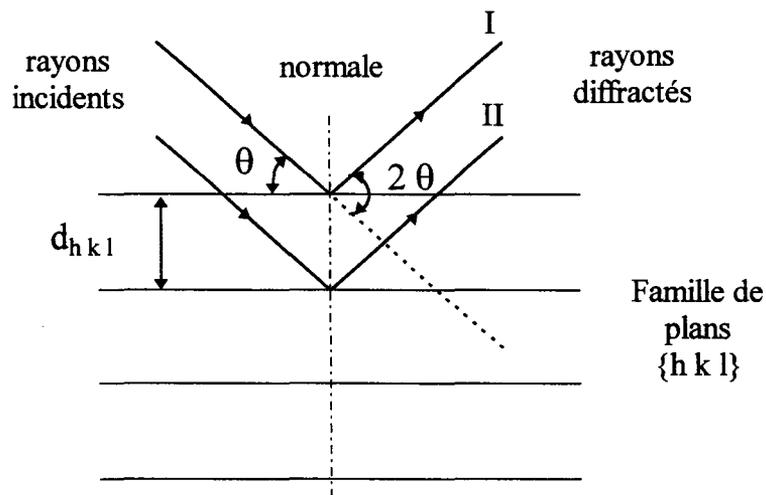


Figure A.I.1 : Schéma de la diffraction d'une famille de plans {hkl} par Bragg.

Pour que les rayons diffractés I et II soient en phase, il faut que la différence de marche soit un nombre entier de longueur d'onde du faisceau de rayons X et doit vérifier la relation A.I.1 suivante :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (n \text{ entier}) \quad (\text{A.I.1})$$

avec d_{hkl} = distance interréticulaire fonction des indices de Miller,
 θ_{hkl} = angle de Bragg,
 λ = longueur d'onde monochromatique des rayons X,
 n = ordre de la diffraction.

qui est la relation de Bragg mettant en évidence la notion de réflexion sélective et permettant de calculer les angles de Bragg.

La relation de Bragg peut aussi s'écrire :

$$2 \left(\frac{d_{hkl}}{n} \right) \sin \theta = \lambda \quad (\text{A.I.2})$$

et une réflexion du n ème ordre peut être interprétée comme une réflexion du premier ordre de la famille de plans $\{nh, nk, nl\}$ fictifs contenant le plan d'indices $(h k l)$ de distance interréticulaire d_{hkl} / n . Nous utiliserons la relation de Bragg, avec la remarque précédente, sous sa forme :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (\text{A.I.3})$$

où l'ordre de la diffraction est implicitement introduit par les indices de Miller.

La distance interréticulaire est reliée aux indices du plan mais aussi aux paramètres de maille de la structure cristalline. Ainsi, la connaissance des angles de Bragg permet de définir la structure du matériau étudié.

D'un point de vue expérimental, la détermination des angles θ est faite en détectant la position des faisceaux diffractés soit par la méthode photographique de Debye Scherrer (Figure A.I.2) soit à l'aide d'un diffractomètre (Figure A.I.3).

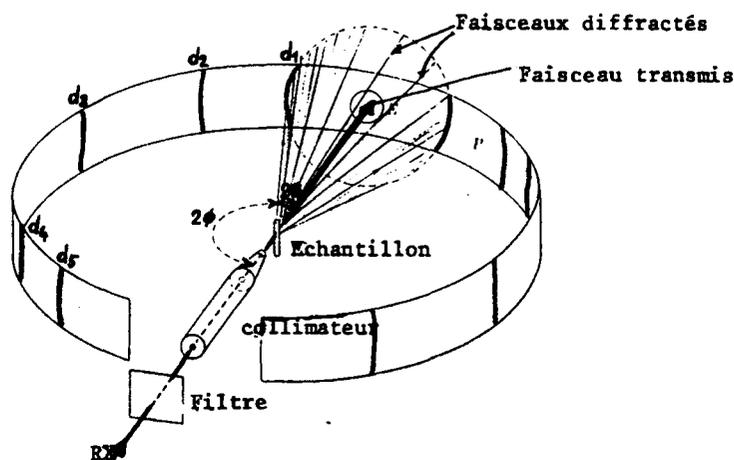


Figure A.I.2 : Schéma d'une chambre de Debye Scherrer.

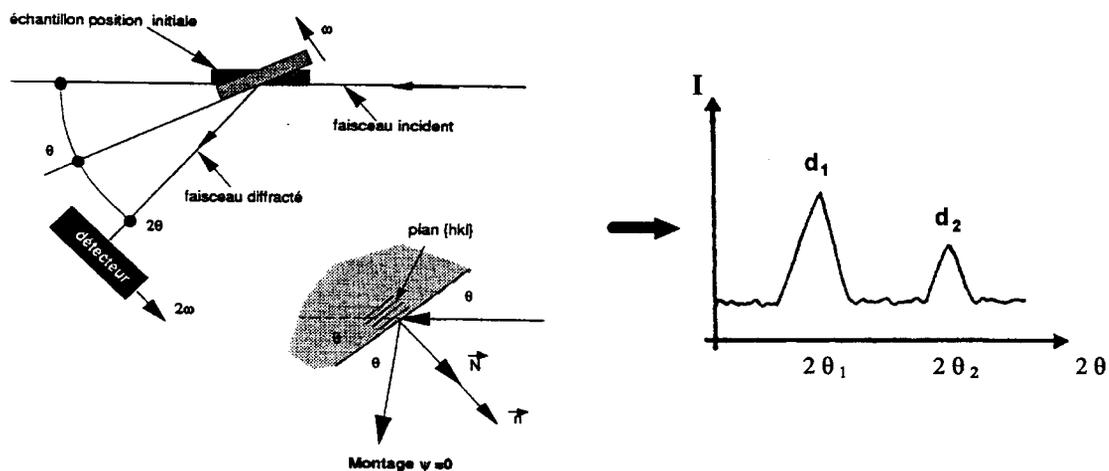


Figure A.I.3 : Schéma d'un diffractomètre.

De part leur histoire métallurgique, les matériaux métalliques ne sont jamais parfaits. Il en résulte une certaine hétérogénéité à l'échelle macro ou microscopique. Par exemple, pour un matériau polyphasé, chaque phase est constituée de grains considérés comme un ensemble d'empilements réguliers d'atomes délimités par un réseau de dislocations (appelé domaine cohérent de diffraction). Le tableau A.I.1 résume l'influence des paramètres agissant sur la diffraction des rayons X.

NATURE	SCHEMATISATION	PARAMETRES
matériaux		<ul style="list-style-type: none"> - composition chimique, - traitements thermique, chimique ou mécanique.
phases		<ul style="list-style-type: none"> - composition chimique, - proportion, - structure, - limites de phases.
grains		<ul style="list-style-type: none"> - taille, - orientation cristallo. - joints de grain.
domaine cohérent de diffraction		<ul style="list-style-type: none"> - moyenne quadratique de ϵ - mur et réseau de dislo. - réseau cristallin.
cellules		<ul style="list-style-type: none"> - distance interréticulaire, - défauts ponctuels.

Tableau A.I.1 : Paramètres agissant sur la diffraction (d'après [2]).

Sur un diffractogramme, l'influence de ces paramètres se traduit par une modification de la forme ou de la position du pic de diffraction. Ainsi, une analyse approfondie d'un pic de diffraction permet d'identifier, de quantifier les phases présentes mais aussi d'accéder aux contraintes résiduelles, aux microdéformations et aux tailles des domaines cohérents.

2. DOSAGE DE PHASES.

Pour un matériau polyphasé, la méthode de diffraction des rayons X permet, par la mesure de l'aire des pics de diffraction, d'accéder à la fraction volumique des phases. En effet, l'intensité I_{ij} (ou aire A_{ij}) d'un pic de diffraction de la famille de plans $\{hkl\}_i$ de la phase j est reliée à la fraction volumique V_j de la phase considérée par la relation :

$$I_{ij} = G \cdot K_{ij} \cdot V_j \quad \text{avec} \quad \sum V_i = 1 \quad (\text{A.I.4})$$

où G est un paramètre lié aux conditions expérimentales et au coefficient d'absorption du mélange et K_{ij} est lié à la structure cristallographique de la phase considéré.

Les fractions volumiques sont calculées à partir du rapport des intensités. Le paramètre G s'élimine et seul la connaissance du facteur K_{ij} est nécessaire.

La forme générale de K_{ij} est donnée par la relation suivante :

$$K_{ij} = \left| F_{hkl} \right|^2 \cdot M \cdot LP \cdot A \cdot \exp(-2m) \cdot V_{\text{maille}}^{-2} \quad (\text{A.I.5})$$

où :

- F_{hkl} est le facteur de structure prenant en compte les interférences entre les faisceaux diffractés par un famille de plans $\{h, k, l\}$ et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_{\text{sur } r} f_r \exp \left[-2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r) \right]$$

et f_r , le facteur de diffusion atomique de l'atome r , $\{h, k, l\}$ les indices de Miller de la famille de plans diffractants et (x_r, y_r, z_r) les coordonnées de la position de l'atome r dans la maille.

Pour les structures les plus souvent rencontrées, ce facteur s'écrit :

- structure C.C. : $|F_{hkl}|^2 = 4f^2$
- structure C.F.C. : $|F_{hkl}|^2 = 16f^2$
- structure H.C. : $|F_{hkl}|^2 = 4f^2 \cos^2 \left(\pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right)$

- **M** est le facteur de multiplicité et correspond au nombre de plans appartenant à la même famille, c'est à dire au nombre de plans ayant même distance interréticulaire et donnant lieu à diffraction au même angle de Bragg.

- **LP** est le facteur de Polarisation de Lorentz

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta \cdot (1 + \cos^2 \alpha)}$$

avec α , l'angle du monochromateur et θ l'angle de Bragg du pic étudié.

- **A** est le coefficient d'absorption

$$A = 1 - \operatorname{tg} \psi \cdot \operatorname{cotg} \theta \text{ lorsque le montage du diffractomètre est de type } \Omega.$$

Ce facteur est constant pour $\psi = 0$ et s'élimine dans le rapport des facteurs K_{ij} .

$$A = 1 \text{ lorsque le montage du diffractomètre est de type } \psi.$$

- $\exp(-2m)$ est le facteur thermique tenant compte de la vibration thermique des particules constituant la structure (ions, atomes) avec :

$$m = \frac{B_r \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

avec B_r , le facteur de Debye de l'atome r et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

- V_{maille} est le volume de la maille élémentaire.

Du point de vue pratique, le calcul des fractions volumiques des phases nécessite au minimum un pic de diffraction par phase. Il convient d'utiliser les pics de diffraction d'intensité suffisante et les plus proches possible en angle de Bragg de manière à limiter les effets éventuels de texture.

Pour augmenter la précision, on peut utiliser plusieurs pics pour chaque phase. Par cette méthode le seuil de détection d'une phase dans un mélange est de l'ordre de 1 à 2% en volume.

3. DETERMINATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES.

3.1. Généralités.

Les contraintes résiduelles sont les contraintes multiaxiales statiques en équilibre mécanique qui existent dans un système isolé des actions extérieures [1]. D'un point de vue cristallographique, l'effet des contraintes résiduelles se traduit par une modification de la distance interréticulaire des plans en fonction de leurs orientations par rapport à la direction des contraintes. De ce fait, l'application de la loi de Bragg implique une modification de l'angle de Bragg. La figure (A.I.4) représente schématiquement l'influence des contraintes résiduelles sur d'une part la distance interréticulaire et d'autre part la position des pics de diffraction.

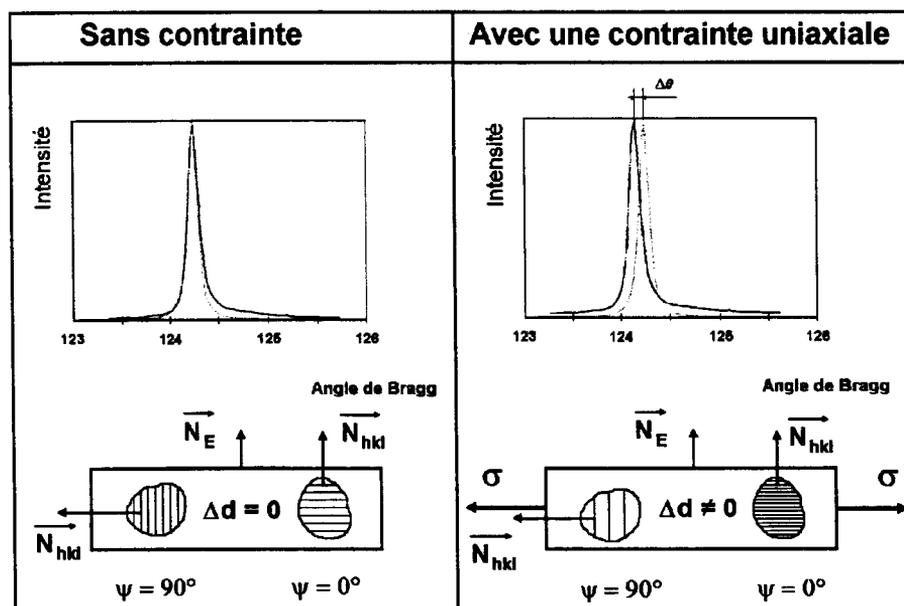


Figure A.I.4 : Influence des contraintes résiduelles sur d_{hkl} et θ .

Le principe de la méthode de détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X est de prendre la distance interréticulaire d_{hkl} comme jauge de déformation. Le calcul des déformations est obtenu en différenciant la loi de Bragg :

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0} = -\cotg\theta \cdot \Delta\theta \quad (\text{A.I.6})$$

Le processus expérimental consiste à amener sous l'incidence de Bragg, par différentes rotations de l'échantillon, des grains dont l'orientation est connue et à déterminer avec précision la position du pic de diffraction correspondant à l'angle θ_{hkl} . De manière générale, la méthode conduit à l'établissement du tenseur des déformations $\bar{\varepsilon}$ en un point quelconque. Ceci ne fait appel à aucune hypothèse particulière mais nécessite une définition rigoureuse du repère dans lequel on a accès aux angles ϕ , ψ et θ (Figure A.I.5).

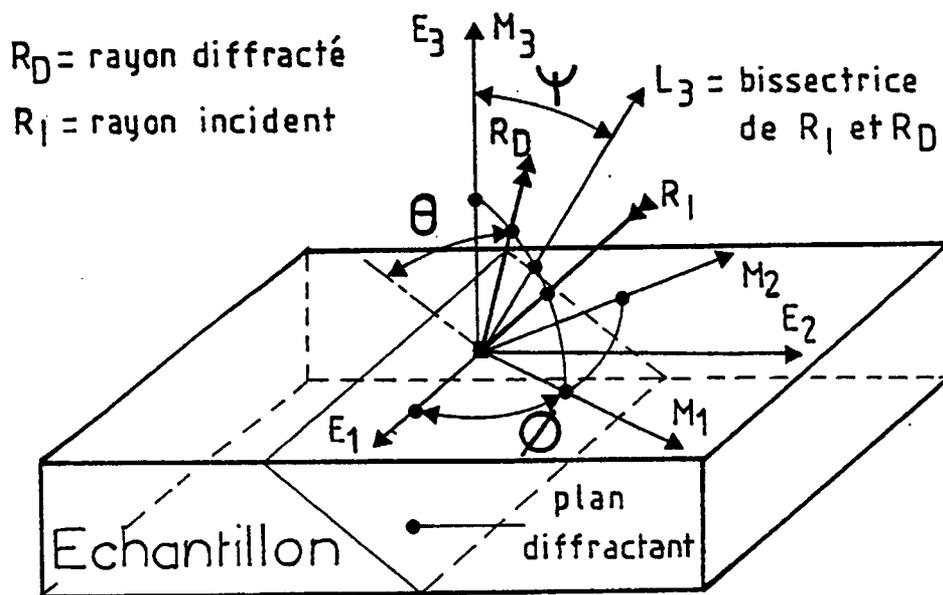


Figure A.I.5 : Définition des repères et des différents angles.

Dans le repère de l'échantillon (base $\{E_i\}$), l'expression générale de la déformation dans la direction $\bar{N}_{\phi\psi}$ (normale aux plans diffractants dépendant de ϕ , ψ) est:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \left[\varepsilon_{11} \cos^2 \phi + \varepsilon_{12} \sin 2\phi + \varepsilon_{22} \sin^2 \phi - \varepsilon_{33} \right] \sin^2 \psi + \left[\varepsilon_{13} \cos \phi + \varepsilon_{23} \sin \phi \right] \sin 2\psi + \varepsilon_{33} \quad (\text{A.I.7})$$

$$\text{avec } \varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} \quad (\text{A.I.8})$$

où $d_{\phi\psi}$ est la distance interréticulaire entre plans diffractants dans la direction $\bar{N}_{\phi\psi}$ et d_0 la distance interréticulaire entre plans de la même famille calculée en l'absence de toute contrainte. Pour la direction particulière $\phi = 0$ et $\psi = 0$, la relation (A.I.7) se réduit à :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{00} - d_0}{d_0} = \varepsilon_{33} \quad (\text{A.I.9})$$

En différenciant les relations (A.I.8) et (A.I.9), on peut écrire :

$$\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{33} = \frac{d_{\phi\psi} - d_{00}}{d_0} \quad (\text{A.I.10})$$

La détermination d_0 se heurte à des problèmes expérimentaux. Il est généralement admis que le remplacement de d_0 par d_{00} n'introduit pas d'erreurs élevées dans le calcul des déformations. La relation (A.I.10) s'écrit alors :

$$\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{33} = \frac{d_{\phi\psi} - d_{00}}{d_{00}} \quad (\text{A.I.11})$$

En s'appuyant sur la théorie de la mécanique des milieux continus **isotropes et homogènes** (loi de Hooke généralisée), la relation contrainte - déformation s'écrit :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\left(\frac{1}{2} s_{2_{hkl}}\right)} \left[\varepsilon_{ij} - \delta_{ij} \cdot s_{1_{hkl}} \cdot \frac{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})}{\left(\frac{1}{2} s_{2_{hkl}} + s_{1_{hkl}}\right)} \right] \quad (\text{A.I.12})$$

où $s_{2_{hkl}}$ et $s_{1_{hkl}}$ sont les constantes élastiques radiocristallographiques liées à la famille de plans diffractants et à la nature cristallographique du matériau étudié.

La relation entre la déformation mesurée $\varepsilon_{\phi\psi}$ et les contraintes, appelée loi des $\sin^2\psi$ et des $\sin 2\psi$, est la suivante :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\phi\psi} = & \frac{1}{2} s_{2hkl} [\sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{12} \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi - \sigma_{33}] \sin^2 \psi \\ & + \frac{1}{2} s_{2hkl} [\sigma_{13} \cos \phi + \sigma_{23} \sin \phi] \sin 2\psi + \frac{1}{2} s_{2hkl} \sigma_{33} + s_{1hkl} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \end{aligned} \quad (\text{A.I.13})$$

Pour appliquer cette méthode, les hypothèses suivantes doivent être vérifiées :

- le cristallite doit posséder un comportement mécanique linéaire élastique (loi de Hooke),
- le matériau polycristallin doit être quasi-isotrope ce qui impose une taille de cristallite suffisamment faible pour qu'un grand nombre d'entre eux diffracte et que leurs positions soient aléatoires,
- l'état microscopique des contraintes et des déformations doit être homogène dans le volume irradié.

3.2. Etat de contrainte triaxial.

Pour un état de contrainte triaxial, l'utilisation de la relation (A.I.7) avec les valeurs positives et négatives de l'angle ψ permet d'accéder aux déformations. Dans ce cas, nous obtenons une ellipsoïde des déformations (Figure A.I.6) qui se linéarise par addition ou soustraction des déformations $\varepsilon_{\phi\psi^+}$ et $\varepsilon_{\phi\psi^-}$.

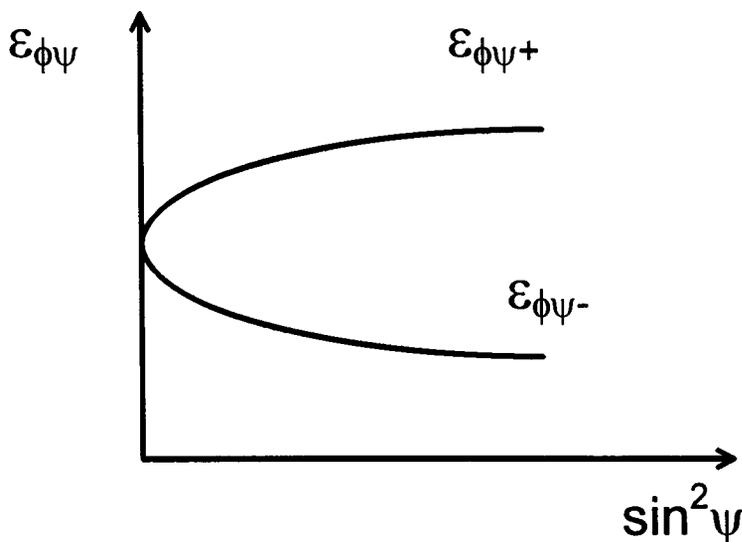


Figure A.I.6 : Ellipsoïde des déformations.

Les composantes du tenseur des déformations peuvent ainsi être déterminées en considérant les relations suivantes :

$$\frac{1}{2}(\varepsilon_{\phi\psi^+} + \varepsilon_{\phi\psi^-}) = [\varepsilon_{11} \cos^2 \phi + \varepsilon_{12} \sin 2\phi + \varepsilon_{22} \sin^2 \phi - \varepsilon_{33}] \sin^2 \psi + \varepsilon_{33}$$

$$\frac{1}{2}(\varepsilon_{\phi\psi^+} - \varepsilon_{\phi\psi^-}) = [\varepsilon_{13} \cos \phi + \varepsilon_{23} \sin \phi] |\sin 2\psi| \quad (\text{A.I.14})$$

En choisissant convenablement les valeurs de ψ et ϕ (3 rotations de l'angle ϕ sont suffisantes, en général les angles $\phi = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ sont choisis), et à partir des représentations graphiques des équations (A.I.14), les pentes et les ordonnées à l'origine permettent de définir entièrement le tenseur des contraintes.

3.3. Etat de contrainte biaxial.

Dans un état de contrainte biaxial, les composantes du tenseur des déformations ε_{i3} et ε_{3i} ($i \neq 3$) sont nulles. L'expression (A.I.7) devient :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = A \sin^2 \psi + B \quad (\text{A.I.15})$$

où la déformation varie linéairement avec $\sin^2 \psi$. Par un choix judicieux des angles ϕ ($\phi = 0$ et 90°), il est possible de remonter aux tenseurs des déformations puis au tenseur des contraintes par la relation (A.I.12) .

Lorsque les axes de référence sont confondus avec les axes principaux, la relation (A.I.15) s'écrit :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} s_{2hkl} [\sigma_\phi] \sin^2 \psi + s_{1hkl} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (\text{A.I.16})$$

$$\text{où } \sigma_\phi = [\sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi]$$

$$\sigma_\phi = \sigma_{11} \text{ lorsque } \phi = 0^\circ$$

$$\sigma_\phi = \sigma_{22} \text{ lorsque } \phi = 90^\circ$$

En incidence normale, c'est à dire pour $\psi = 0$, la déformation ε_{33} s'écrit :

$$\varepsilon_{33} = s_{1_{hkl}} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (\text{A.I.17})$$

D'où :

$$\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{33} = \frac{1}{2} s_{2_{hkl}} [\sigma_{\phi}] \sin^2 \psi \quad (\text{A.I.18})$$

En combinant les relations (A.I.6) et (A.I.10), la contrainte σ_{ϕ} se calcule par la relation :

$$\sigma_{\phi} = (2\theta_{00} - 2\theta_{\phi\psi}) \cdot \frac{\cotg\theta_0}{2} \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{2}{s_{2_{hkl}}} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi} \quad (\text{A.I.19})$$

où θ_0 est l'angle de Bragg du pic étudié, généralement pour $\psi = 0$.

4. DETERMINATION DES MICRODEFORMATIONS ET DES TAILLES DE DOMAINES COHERENTS.

Un domaine cohérent de diffraction (ou cristallite) correspond à un empilement régulier d'atomes délimité par un réseau de dislocations. Chaque domaine est supposé constitué d'un ensemble de colonnes de mailles caractérisées par une longueur L prise perpendiculairement aux plans réflecteurs (Figure A.I.7).

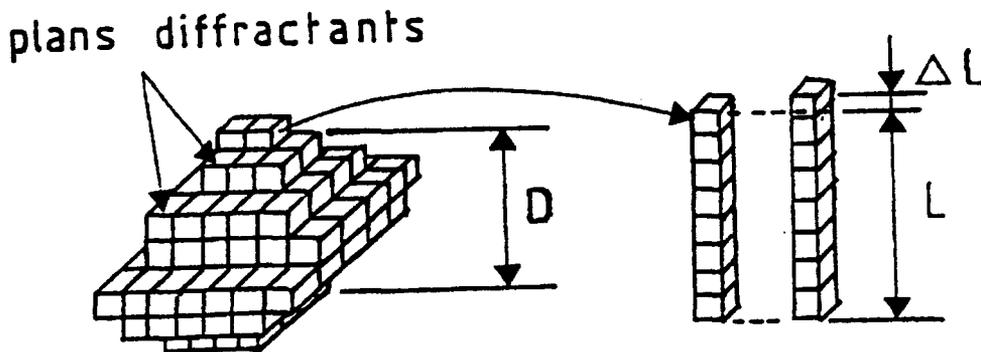


Figure A.I.7 : *Domaine cohérent de diffraction.*

Chaque élément de colonne peut être déformé d'une quantité ΔL ce qui permet d'introduire un paramètre de distorsion $\varepsilon_L = \Delta L/L$. Pour chaque cristallite, c'est à dire pour l'ensemble des colonnes, on peut définir $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{0.5}$ équivalent à la racine carrée de la moyenne quadratique de la distorsion ainsi qu'une taille de domaine cohérent de diffraction D représentée par la valeur moyenne des longueurs L . Un pic de diffraction sera d'autant plus large que les domaines cohérents seront de petites tailles et déformés.

L'élargissement du pic de diffraction, lié à la fois aux paramètres D et à $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{0.5}$, peut être étudié par une analyse de Fourier sur un ou plusieurs ordres de diffraction, par la considération de la largeur intégrale ou de la largeur à mi-hauteur.

D'un point de vue expérimental, la forme des pics de diffraction est le résultat d'un produit de convolution de trois facteurs [3] :

- l'élargissement instrumental qui doit être corrigé,
- la distribution des compositions et des déformations entre domaines cohérents. Ces effets sont appelés **effet d'ordre 2** et ne sont généralement pas pris en compte car peu de théories permettent une modélisation correcte de cette distribution,
- la taille et les déformations des domaines cohérents (**effets d'ordre 3**) que l'on cherche à mesurer.

4.1. Déconvolution des pics de diffraction

Pour séparer les différents effets responsables de l'élargissement, il est nécessaire de déconvoluer les pics de diffraction.

Cette déconvolution est obtenue après soustraction du bruit de fond, correction L.P.A (voir Chapitre A.I.2) et normalisation (division par l'intensité intégrée). Les intensités des pics de diffraction ainsi obtenues pour l'échantillon étudié et la poudre de référence (libre de toute contrainte et sans défauts) sont représentées dans le réseau réciproque par des intégrales de Fourier :

$$\text{Pour l'échantillon : } I(\mathbf{s}) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(l, \mathbf{s}_n) \cdot \exp[-2\pi i l(\mathbf{s} - \mathbf{s}_n)] dl \quad (\text{A.I.20})$$

$$\text{Pour la référence : } I_0(\mathbf{s}) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(l, \mathbf{s}_n) \cdot \exp[-2\pi i l(\mathbf{s} - \mathbf{s}_n)] dl \quad (\text{A.I.21})$$

$I(\mathbf{s})$ et $I_0(\mathbf{s})$ sont des intensités normalisées où \mathbf{s} et \mathbf{s}_n sont des paramètres liés à la position θ par :

$$\mathbf{s} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}, \quad \text{et} \quad \mathbf{s}_n = \frac{2 \sin \theta_n}{\lambda} \quad (\mathbf{s}_n \text{ est le barycentre du pic } I(\mathbf{s})),$$

θ est la position angulaire des pics de diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Les intégrales de Fourier $C(l, \mathbf{s}_n)$ et $C_0(l, \mathbf{s}_n)$ sont représentatifs de la forme des pics $I(\mathbf{s})$ et $I_0(\mathbf{s})$ et s'écrivent :

$$C(l, \mathbf{s}_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\mathbf{s}) \cdot \exp[2\pi i l(\mathbf{s} - \mathbf{s}_n)] d\mathbf{s} \quad (\text{A.I.22})$$

$$C_0(l, \mathbf{s}_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(\mathbf{s}) \cdot \exp[2\pi i l(\mathbf{s} - \mathbf{s}_n)] d\mathbf{s} \quad (\text{A.I.23})$$

L'intensité diffractée $I(\mathbf{s})$ est la convolution de la fonction étalon $I_0(\mathbf{s})$ avec le profil $I_d(\mathbf{s})$ représentatif de la microstructure de l'échantillon. $C(l, \mathbf{s}_n)$ est alors le produit de $C_0(l, \mathbf{s}_n)$ par la transformée de Fourier $C_d(l, \mathbf{s}_n)$ du profil $I_d(\mathbf{s})$:

$$C_d(l, \mathbf{s}_n) = \frac{C(l, \mathbf{s}_n)}{C_0(l, \mathbf{s}_n)} \quad (\text{A.I.24})$$

$$I_d(\mathbf{s}) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_d(l, \mathbf{s}_n) \cdot \exp[-2\pi i l(\mathbf{s} - \mathbf{s}_n)] dl \quad (\text{A.I.25})$$

Il convient de déterminer les intégrales de Fourier $C(l, \mathbf{s}_n)$ et $C_0(l, \mathbf{s}_n)$ correspondant respectivement au pic analysé et au pic de référence.

Les coefficients de Fourier $C(l, \mathbf{s}_n)$ et $C_0(l, \mathbf{s}_n)$ sont déterminés semi automatiquement par le logiciel Profilinel développé par la société INEL. Tout d'abord, le bruit de fond est lissé par une droite ajustée aux conditions expérimentales par une optimisation des moindres carrés après avoir déterminé manuellement sa hauteur de part et

d'autre du pic étudié. Cette droite de lissage est soustraite en chaque point du pic étudié. Ensuite, après correction LP.A point par point, les pics $I(\mathbf{s})$ et $I_0(\mathbf{s})$ sont construits dans le réseau réciproque et les coefficients $C(l, \mathbf{s}_n)$ et $C_0(l, \mathbf{s}_n)$ sont obtenus par calcul numérique. Enfin, après normalisation et déconvolution des coefficients $C(l, \mathbf{s}_n)$ par les coefficients $C_0(l, \mathbf{s}_n)$, les coefficients de Fourier du profil normalisé, corrigés de l'erreur instrumentale, sont obtenus.

4.3. Analyse de Fourier sur plusieurs ordres de diffraction.

L'intégrale de Fourier $C_d(l, \mathbf{s}_n)$ possède une partie réelle et une partie imaginaire [4]:

$$C_d(l, \mathbf{s}_n) = A(l, \mathbf{s}_n) + iB(l, \mathbf{s}_n) \quad (\text{A.I.26})$$

Dans le cas où le pic est symétrique $B(l, \mathbf{s}_n)$ est nul, ainsi $C_d(l, \mathbf{s}_n)$ est égal à sa partie réelle $A(l, \mathbf{s}_n)$.

Le coefficient de Fourier $A(l, \mathbf{s}_n)$ peut être considéré comme le produit d'un coefficient lié à l'effet de taille $A^D(l)$ et d'un coefficient lié à la déformation $A^\varepsilon(l, \mathbf{s}_n)$ soit :

$$A(l, \mathbf{s}_n) = A^D(l) \cdot A^\varepsilon(l, \mathbf{s}_n) \quad (\text{A.I.27})$$

L'effet de taille est défini par la valeur moyenne de la longueur L , notée D et par leur distribution $p(L)$. La fonction $A^D(l)$ est proportionnelle à la distribution des paires de mailles distantes de l et vérifie les conditions suivantes :

$$A^D(l) = \int_{l=1}^{\infty} (i-l) \cdot p(i) \cdot \frac{di}{D} \quad (\text{A.I.28})$$

$$A^D(0) = 1 \quad (\text{A.I.29})$$

$$\frac{dA^D(0)}{dl} = -\frac{1}{D} \quad (\text{A.I.30})$$

$$\frac{d^2 A^D(l)}{dl^2} = \frac{p(l)}{D} \quad (\text{A.I.31})$$

Le tracé de $A^D(l)$ en fonction de l est représenté par une courbe monotone décroissante et sans point d'inflexion ($p(l) > 0$). La tangente à l'origine de cette courbe $A^D(l)$ coupe l'axe des abscisses en $l=D$ et permet ainsi de déterminer la taille moyenne des domaines cohérents D .

La détermination du paramètre $A^\varepsilon(l, s_n)$ s'obtient par décomposition de chaque colonne diffractante en éléments E_i de longueur l située à une distance x par rapport à la base de la colonne. Chaque élément est déformé élastiquement, dans la direction normale au plan réflecteur, d'une valeur moyenne ε_{E_i} . L'effet de déformation est alors caractérisé par la moyenne quadratique $\langle \varepsilon_l^2 \rangle$ des déformations ε_{E_i} . Pour une distance l donnée, le paramètre $\langle \varepsilon_l^2 \rangle$ intègre toutes les colonnes de longueur L supérieure ou égale à l , et au sein d'une colonne, tous les éléments possibles, x variant de 0 à $L-l$:

$$\langle \varepsilon_l^2 \rangle = \int_{L=l}^{\infty} \int_{x=0}^{L-l} \frac{\varepsilon_{E_i}^2 \cdot dx \cdot p(L) \cdot dL}{\int_{L=l}^{\infty} (L-l) \cdot p(L) \cdot dL} \quad (\text{A.I.32})$$

Si la fonction de distribution des déformations ε_{E_i} obéit à une loi de type gaussienne, la fonction $A^\varepsilon(l, s_n)$ s'écrit :

$$A^\varepsilon(l, s_n) = \exp\left[-2\pi^2 l^2 s_n^2 \langle \varepsilon_l^2 \rangle\right] \quad (\text{A.I.33})$$

La relation (A.I.33) montre que le coefficient de Fourier lié aux déformations $A^\varepsilon(l, s_n)$ dépend de la diffraction S_n au contraire de l'effet de taille $A^D(l)$. L'équation (A.I.27) peut s'écrire :

$$\ln[A(l, s_n)] = \ln[A^D(l)] - 2\pi^2 l^2 \langle \varepsilon_l^2 \rangle s_n^2 \quad (\text{A.I.34})$$

Cette équation est le fondement de la séparation de l'effet de taille $A^D(l)$ et de l'effet de déformation $\langle \varepsilon_l^2 \rangle$. Ainsi, pour chaque valeur de l , la variation de $\ln[A(l, s_n)]$ en fonction

de s_n^2 est représentée par une droite. La pente de cette droite permet d'obtenir $\langle \varepsilon^2 \rangle$ en fonction de l et l'ordonnée à l'origine permet de tracer $A^D(l)$ en fonction de l , l'intersection entre la droite $A^D(l)$ avec l'axe des abscisses étant égale à D .

La fonction (A.I.34) est, en fait, déduite des intégrales de Fourier, pour au moins deux valeurs distinctes de s_n^2 , qui correspondent à la déconvolution de deux profils de diffraction $\{h_1 k_1 l_1\}$ et $\{h_2 k_2 l_2\}$ différents.

Dans le cas des systèmes cristallins anisotropes, il est nécessaire d'étudier la même famille de plans cristallographiques pour divers ordres de réflexion. En pratique dans le cas des matériaux à symétrie cubique, seuls les deux premiers ordres pourront être utilisés.

4.4. Analyse de Fourier sur un seul ordre de diffraction.

En toute rigueur, la séparation de l'effet de taille et de l'effet de déformation nécessite l'analyse des pics de diffraction pour au moins deux ordres de réflexion. Toutefois, il n'est pas toujours possible d'effectuer l'enregistrement du profil correspondant à la réflexion d'ordre 2 à cause de la limitation liée aux longueurs d'ondes disponibles.

A partir de la méthode de Gangulée [5], Mignot et Rondot [6] proposent d'utiliser un seul pic de diffraction et admettent pour les coefficients $A^D(l)$ et $\langle \varepsilon_l^2 \rangle$ une représentation mathématique simple :

$$\begin{cases} \langle \varepsilon_l^2 \rangle = a_1 + \frac{a_2}{l} \\ A^D = 1 - \frac{l}{D} \end{cases} \quad (\text{A.I.35})$$

L'équation (A.I.27) et un développement limitée de la relation (A.I.33) permettent d'écrire :

$$A(l, s_n) = 1 - \left(\frac{1}{D} + 2\pi^2 a_2 s_n^2 \right) l + 2\pi^2 s_n^2 \left(\frac{a_2}{D} - a_1 \right) l^2 + 2\pi^2 a_1 s_n^2 \frac{l^3}{D} \quad (\text{A.I.36})$$

Un ajustement de la courbe expérimentale par une fonction du 3^{ème} degré permet alors d'obtenir les coefficients a_1 , a_2 et D puis d'exprimer $\langle \varepsilon_l^2 \rangle$ en fonction de l .

Cependant, Sprael [7] en effectuant des calculs de précision sur les résultats obtenus par l'analyse de Fourier sur un seul pic de diffraction montre que la reproductibilité de cette méthode est moyenne. Pour une détermination correcte des paramètres D et $\langle \varepsilon_l^2 \rangle$ et dans la mesure du possible, il est conseillé d'utiliser la méthode sur plusieurs ordres de diffraction.

4.5. Largeur intégrale.

La largeur intégrale est définie par l'expression :

$$b(s) = \frac{\int I(s) ds}{I(s)_{MAX}} \quad I(s)_{MAX} = I(s_n) = \text{intensité maximum du pic} \quad (\text{A.I.37})$$

On montre que la largeur intégrale $b(s)$ peut se décomposer en deux termes, un relatif à la déformation ($b^\varepsilon(s)$) et l'autre à l'effet de taille ($b^D(s)$) qui s'écrivent respectivement [8]:

$$b^\varepsilon(s) = \sqrt{2\pi} \langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}} s \quad \text{où } \varepsilon^2 \text{ est une valeur moyenne constante.}$$

$$b^D(s) = \frac{1}{D} \quad (\text{A.I.38})$$

L'élargissement du pic rend compte des deux effets. Il est généralement admis que l'effet de taille sur le cristallite correspond à la contribution de Cauchy et l'effet de déformation à celle de Gauss. Warner et Aqua [9] établissent la relation :

$$\frac{b^D(s)}{b(s)} = 1 - \left[\frac{b^\varepsilon(s)}{b(s)} \right]^2 \quad (\text{A.I.39})$$

qui permet d'accéder aux valeurs de D et $\langle \varepsilon^2 \rangle$. Cependant, si on considère que ces deux effets sont représentés par la seule distribution de Gauss, on peut écrire [3] :

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4 \left\langle \varepsilon^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}} \sin \theta \quad (\text{A.I.40})$$

où β représente la probabilité d'existence d'une double faute d'empilement à l'intérieur du cristallite considéré.

4.6. Largeur de Corde à Mi-Hauteur (LCMH).

Par cette technique, les effets de taille et de déformation ne sont pas séparables, la mesure est seulement qualitative. La largeur à mi-hauteur est exprimée par l'écart en degré à mi-hauteur du pic de diffraction. Néanmoins, si les erreurs instrumentales d'élargissement sont négligeables, la Largeur de Corde à Mi-Hauteur permet d'accéder à la dimension moyenne des cristallites par la relation de Scherrer :

$$D = \frac{\lambda \cos \theta}{\text{LCMH}} \quad (\text{A.I.41})$$

où D et λ sont exprimés en Angström et **LCMH** est la largeur de corde à mi-hauteur exprimée en radian.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **MAEDER (G.).**
Mesure des Contraintes Résiduelles par Diffraction X - Applications.
Revue Française de mécanique, Vol. 82, (1982), pp. 57-70.
- [2] **MAEDER (G.), LEBRUN (J. L.), SPRAUEL (J. M.).**
Détermination par Diffraction des Rayons X des Contraintes Internes, Aspects Macro et Microscopique.
Ecole d'été, (Juin-septembre 1987), Ile d'Oléron.
- [3] **SPRAUEL (J. M.).**
Etude par diffraction X des Facteurs Mécaniques Influençant la Corrosion sous Contraintes d'Aciers Inoxydables.
Thèse, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (1988).
- [4] **WARREN (B. E.).**
X-Ray Diffraction.
Addison Wesley, (1969).
- [5] **GANGULEE (A.).**
Separation of Particle Size and Microstrain Components in the Fourier Coefficients of a single Diffraction Profile.
J. Appl. Cryst., Vol. 7, (1974), pp. 434-439.
- [6] **MIGNOT (J.), RONDOT (D.).**
Méthode de Séparation des Dimensions de Domaine Cohérent et des Microdéformations à partir des Coefficients de Fourier d'un seul Profil de Raie de Diffraction X.
Acta metallurgica, Vol. 23, (Nov. 1975), pp. 1321-1324.
- [7] **SPRAUEL (J. M.).**
Détermination des Contraintes Résiduelles par diffraction des Rayons X - Théorie Généralisée de l'Analyse.
Formation Continue de l'ENSAM - CER, Paris, (janvier 1990).
- [8] **MAEDER (G.), LEBRUN (J. L.), SPRAUEL (J. M.).**
Caractérisation Mécanique des Surfaces par Diffraction X.
Matériaux et techniques, (Avril-Mai 1981), pp. 135-149.
- [9] **WAGNER (C. N. J.), AQUA (E. N.);**
Analysis of the Broadening of Powder Pattern Peaks from Cold Worked Face Centered and Body centered Cubic metals.
Adv. in X Ray Analysis, Vol. 7, (1964), pp; 46-65.

- ANNEXE II -

FATIGUE D'UN MATERIAU DUCTILE

1. MECANISME D'ENDOMMAGEMENT D'UN MATERIAU DUCTILE. A.II.2
2. INFLUENCE DU TYPE D'ESSAI ET DE LA DIMENSION D'UN
ECHANTILLON HOMOGENE SUR SA LIMITE D'ENDURANCE
EN FATIGUE. A.II.6
3. BIBLIOGRAPHIE. A.II.7

1. MECANISME D'ENDOMMAGEMENT D'UN MATERIAU DUCTILE.

Les premières manifestations visibles de la fatigue dans les matériaux ductiles cristallins sont l'émergence des bandes de glissement (BG). Leur naissance résulte de l'arrangement de dislocations sous forme de bandes dans le matériau.

Pour un matériau donné, l'aptitude à générer des bandes de glissement dépend essentiellement de son énergie de faute d'empilement (EDE) liée à l'homogénéité des mécanismes de glissement, à la plasticité intrinsèque et aux phénomènes de durcissement (joints de grains, précipités).

Au cours du cyclage, les bandes de glissement se multiplient et se renforcent. En effet, le glissement est rendu difficile sur un plan déjà activé par rapport à un plan exempt de glissement. Certaines d'entre elles persistent, elles sont appelées Bandes de Glissement Persistantes (BGP) parce qu'elle ne disparaissent pas sous l'action d'un simple polissage ou d'un recuit. Les bandes persistantes sont caractéristiques de la fatigue. Lorsqu'elles sont présentes, le matériau a subi un endommagement irréversible.

Le glissement de plans voisins dans une bande de glissement a pour conséquence la formation d'un relief en surface. Cette rugosité peut conduire à l'apparition d'intrusions-extrusions ou encore à la naissance de microfissures.

Wood [1] suggère que la formation des microfissures en surface est simplement la conséquence géométrique des mouvements de va-et-vient des plans de glissement à l'intérieur des bandes de glissement (Figure A.I.1).

D'autres auteurs [2-5] imputent l'origine des microfissures aux intrusions-extrusions. Plusieurs modèles sont proposés pour expliquer ce phénomène.

Par exemple, d'après Cotrell et Hull [6], les intrusions-extrusions se forment à partir du glissement séquentiel de deux bandes de glissement croisées durant un cycle de chargement (Figure A.II.2).

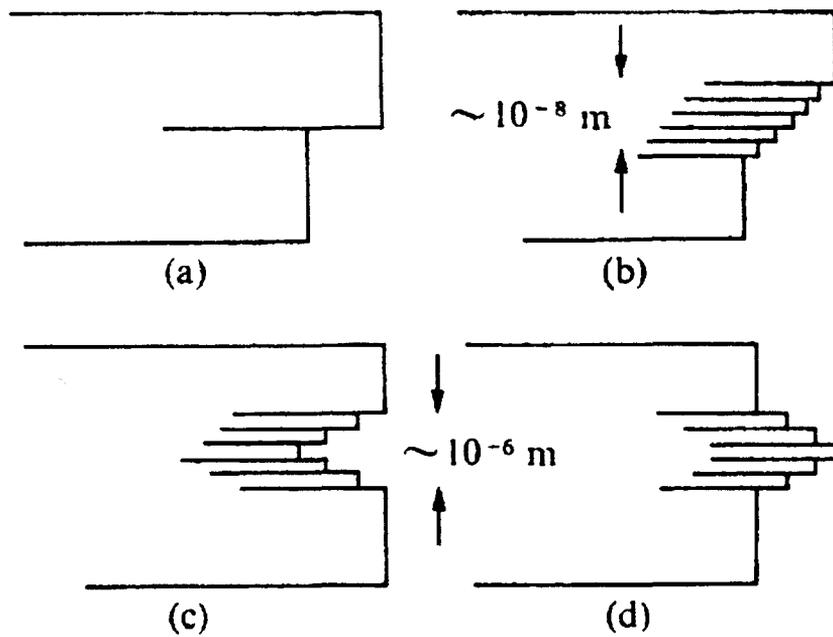


Figure A.II.1 : Formation des microfissures en surface par glissement. Formation de marches par glissement « statique » : (a) observation par microscopie optique, (b) observation par microscopie électronique. (c) formation d'une entaille ou (d) d'un pic par fatigue (d'après Wood [1]).

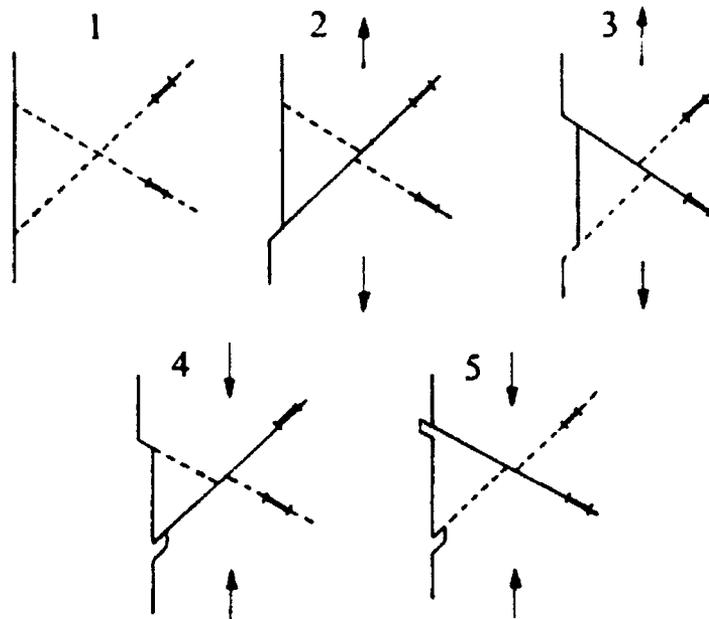


Figure A.II.2 : Modèle de formation d'intrusions-extrusions, d'après Cotrell et Hull [6].

A partir des travaux de Thompson [7] et de Mughrabi [8], Magnin [9] attribue plutôt cette apparition à « l'irréversibilité de la déformation » : l'annihilation des dislocations coins conduit à l'émergence des BGP et donc à la formation d'extrusions (Figure A.II.3) tandis que l'annihilation des dislocations vis provoque le développement d'une rugosité superficielle dans les BGP et donc à la formation d'intrusions-extrusions (Figure A.II.4).

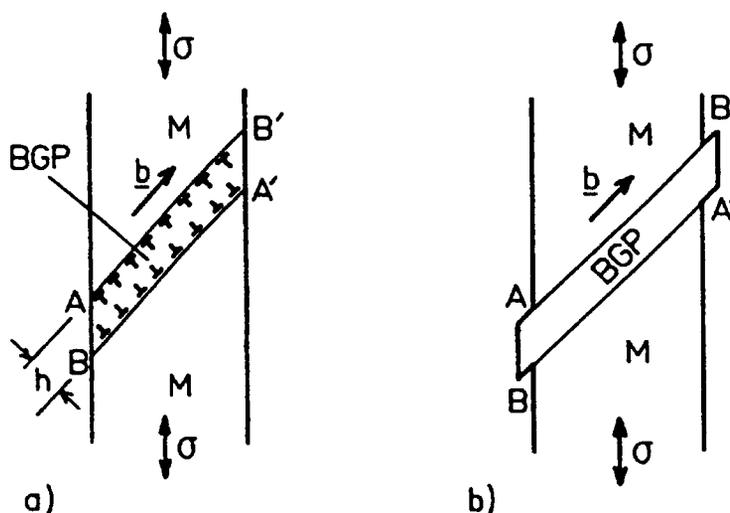


Figure A.II.3 : Formation d'extrusions par émergence des dislocations d'interface BGP/matrice. A et A' en traction, B et B' en compression (d'après Magnin [9]).

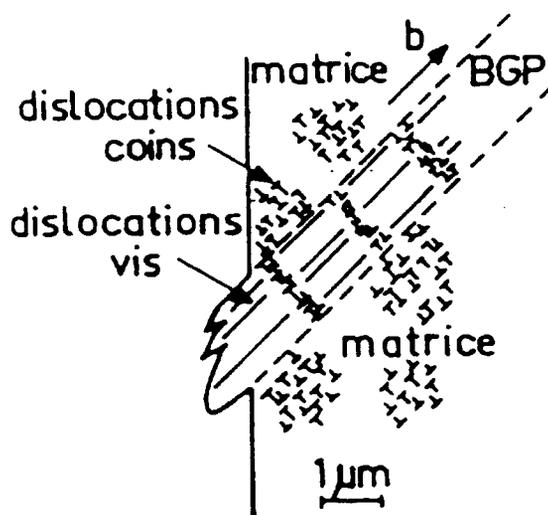


Figure A.II.4 : Développement d'une rugosité superficielle dans les BGP (d'après Magnin [9]).

L'amorçage des microfissures peut également avoir lieu dans d'autres zones où il existe une concentration de contraintes, par exemple, près des cavités, aux joints de grains ou aux interfaces.

Une microfissure peut s'amorcer à partir de ces différentes zones mais ne pas engendrer la macrofissure qui conduira à la rupture. D'après Griffith [10], une fissure se propage jusqu'à la rupture lorsqu'elle atteint une taille critique de propagation a_c égale à :

$$a_c = \frac{2 \gamma E}{\pi \sigma^2} \quad (\text{A.II.1})$$

où γ est l'énergie de surface,

E est le module d'Young,

σ est la contrainte de sollicitation cyclique.

Lorsque la contrainte de sollicitation est suffisante ou encore lorsque la taille de la microfissure le permet, la propagation d'une fissure se fait en deux étapes.

Dans le stade I, les microfissures formées dans le prolongement d'une intrusion ou dans un creux le long d'une ligne de glissement progressent dans le plan de glissement initial où elles sont apparues. La fissure reste dans la bande de glissement car celle-ci est en général adoucie par rapport à la matrice environnante. Lorsque l'extrémité de la fissure atteint une distance critique par rapport à la surface, distance qui dépend principalement de la dimension des grains, on observe un changement de la direction de glissement correspondant au stade II. En effet, les fissures quittent le plan de glissement où la scission est maximale pour se propager dans un plan où la contrainte est normale et la tension maximale. Ceci résulte d'un changement de régime de contraintes dû à la présence des contraintes résiduelles en surface. En effet, le rapport des contraintes de cisaillement sur les contraintes de traction diminue de la surface vers le coeur du matériau. On constate qu'un rapport de contraintes faible favorise le développement du stade I tandis qu'une augmentation de ce rapport favorise le stade II. En pratique, seul un très petit nombre de fissures atteint ce stade II de propagation. En effet, lorsqu'une fissure dépasse suffisamment ses voisines, elle ralentit leur progression. Dans le cas d'un matériau à grains fins, une microfissure dont le développement sera insuffisant peut ne pas conduire à une macrofissure avant d'atteindre les joints de grain. Dans ce cas, la résistance à la fatigue du matériau est augmentée.

2. INFLUENCE DU TYPE D'ESSAI ET DE LA DIMENSION D'UN ECHANTILLON HOMOGÈNE SUR SA LIMITE D'ENDURANCE EN FATIGUE.

Il est généralement admis que la limite d'endurance en fatigue d'un matériau homogène diminue lorsque les dimensions de la pièce augmentent. Ce fait est encore plus marqué dans le cas de sollicitations de flexion. Toutefois, la résistance à la fatigue est plus importante lorsque elle est déduite d'un essai de flexion comparativement à celle déduite d'un essai de traction-compression. Les principales raisons avancées, qui expliquent cette dispersion de résultats sont exprimées en terme de contraintes réelles et d'aire de surface soumise aux contraintes maximales de fatigue.

Dans le cas de l'essai de fatigue par flexion, la contrainte en surface est calculée par la théorie de l'élasticité. Si la courbe contrainte-déformation montre une boucle d'hystérésis, avant la limite d'endurance, la contrainte réelle en surface est moins élevée que celle calculée par application du moment de flexion en considérant le matériau entièrement élastique. Parce que les contraintes maximales ne sont localisées qu'en extrême surface, cette boucle d'hystérésis se produit plus facilement lors de sollicitations de flexion. Par conséquent, pour une même contrainte appliquée, la contrainte réelle maximale de flexion (en surface) est généralement plus faible que la contrainte de traction-compression (dans toute la section).

Selon la nature de l'essai, la zone de l'échantillon, pour laquelle la contrainte appliquée est maximale varie. Par exemple, dans le cas de la flexion plane alternée, seules deux lignes situées en surface et perpendiculaires à la charge sont soumises aux contraintes maximales. Pour des essais en traction-compression, toute la section perpendiculaire à la charge est sollicitée de manière équivalente. L'augmentation de la superficie de la zone soumise aux contraintes maximales élève naturellement la probabilité d'amorçage de fissure. Ainsi, pour une même intensité de contrainte, un échantillon homogène de grandes dimensions soumis à des sollicitations de traction-compression a plus de risque de se rompre en fatigue qu'un échantillon de petites dimensions soumis à des sollicitations de flexion.

Un échantillon subit généralement des opérations de mise en forme (tournage, fraisage, rectification, polissage...) et selon les besoins, des traitements de surface (nitruration,

cémentation, polissage...) ayant pour conséquence un écrouissage de la surface et une genèse de contraintes résiduelles dans les couches superficielles. Dans ces conditions, il ne peut plus être considéré comme un matériau homogène. L'étude d'un durcissement par nitruration montre que l'influence de la dimension de l'échantillon et du mode de sollicitation sur la limite d'endurance en fatigue d'un matériau est plus prononcée par rapport au matériau brut.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **WOOD (W. A.).**
Fracture.
Technology Press, Wiley, New York, (1959), p. 412.
- [2] **FORSYTH (P. J. E.).**
J. Int. Metals, Vol. 80, (Février 1951), p. 181.
- [3] **FORSYTH (P. J. E.).**
International Conference on Fatigue, institution of mechanical engineers, (1956), p. 535.
- [4] **KLESNIL (M.), LUKAS (P. J.).**
Iron Steel Inst., Vol. 203, (1965), p. 1043.
- [5] **CINA (B. J.).**
Iron Steel Inst., Vol. 194, (1960), p. 324.
- [6] **COTTRELL (A. H.), HULL (D.).**
Proc. R. Soc., Vol. A242, (1957), p. 211.
- [7] **THOMPSON (N.), WADWORTH (N. J.).**
Adv. Phys., Vol. 7, (1958), p. 72
- [8] **MUGHRABI (H.), WANG (R.), DIFFERT (K.), ESSMANN (U.).**
Fatigue Mechanisms, advances in Quantitative measurements of Physical Damage.
Lankford Ed. ASTM-STP 811, (1983), p. 160.
- [9] **MAGNIN (T.).**
Développements Récents en Fatigue Oligocyclique sous l'angle de la Métallurgie Physique.
Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de métallurgie, (janvier 1991), pp. 33-47.
- [10] **GRIFFITH (A. A.).**
The Phenomena of Rupture and Flow in Solids.
Transactions Royal Society London, Vol. 221, (1920).

- ANNEXE III -

METHODES ELECTROCHIMIQUES POUR L'ETUDE DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE

- | | |
|--|---------|
| 1. INTRODUCTION. | A.III.2 |
| 2. DIFFUSION DANS UN MATERIAU HOMOGENE. | A.III.2 |
| 3. DIFFUSION DANS UN MATERIAU COMPOSITE. | A.III.5 |
| 4. BIBLIOGRAPHIE. | A.III.9 |

1. INTRODUCTION.

Lorsque l'on introduit une plaque métallique dans une solution contenant des ions d'hydrogène, on constate une différence de potentiel électrolytique dans le système métal-hydrogène. Cette différence de potentiel conduit à un mouvement des ions d'hydrogène entre la solution et le métal jusqu'à ce que l'équilibre électrochimique soit atteint. Cet équilibre peut être exprimé par la relation :



où H_{me} est l'hydrogène dissout dans le métal.

Une modification de la concentration d'hydrogène en surface du métal entraîne une variation du potentiel électrochimique de cette surface qui peut être mesurée à l'aide d'une électrode de référence (ex : électrode au calomel saturé).

Le test de perméation de l'hydrogène nécessite l'utilisation d'une cellule électrochimique composée de deux compartiments étanches (voir chapitre III), une pour la génération, l'autre pour la détection de l'hydrogène. Lors du test double-potenstiosatique [1], l'échantillon testé est placé entre ces deux compartiments. La méthode consiste à appliquer un potentiel cathodique constant dans le compartiment de génération de la cellule d'hydrogène et d'enregistrer la variation de courant anodique avec le temps $i(t)$ dans l'autre compartiment (côté de détection). Ce courant $i(t)$ est proportionnel au flux d'hydrogène qui traverse l'échantillon (l'électrode de travail, ET). Ceci permet d'obtenir la perméabilité, la solubilité et le coefficient de diffusion apparents de l'hydrogène dans le matériau.

2. DIFFUSION DANS UN MATERIAU HOMOGENE.

Le flux d'hydrogène J (exprimé en moles $H. cm^{-2}.s^{-1}$), dans le métal le long d'un axe x variant de 0 à l (l est l'épaisseur de l'échantillon) peut être calculé en fonction du temps à partir de la première loi de Fick :

$$J(x,t) = \frac{i(x,t)}{AF} = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (\text{A.III.2})$$

- où $i(x,t)$ est la valeur de l'intensité du courant,
 D est le coefficient de diffusion de l'hydrogène,
 A est la surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte,
 F est la constante de Faraday,
 $C(x,t)$ est la concentration de l'hydrogène à la position (x) et au temps (t) .

Au cours de la diffusion, les modifications de la concentration d'hydrogène à l'intérieur d'un échantillon sont décrites par la seconde loi de Fick. Lorsque l'épaisseur de l'échantillon est très faible devant les dimensions de la surface en contact avec la solution, la seconde loi de Fick peut se mettre sous forme unidirectionnelle :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (\text{A.III.3})$$

Dans cette équation, on suppose que le coefficient de diffusion D est sensiblement constant pour les intervalles de concentration d'hydrogène étudiés. Cette équation peut être résolue pour différentes conditions initiales et aux limites.

Pour les conditions :

$$\begin{aligned} - t = 0 & \ ; \ C(x) = 0 \\ - t > 0 & \ ; \ C(0,t) = C_1 \quad \text{et} \quad C(l,t) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.III.4})$$

Crank [2] propose la solution suivante satisfaisant la seconde loi de Fick qui exprime la concentration en fonction du temps et de la profondeur :

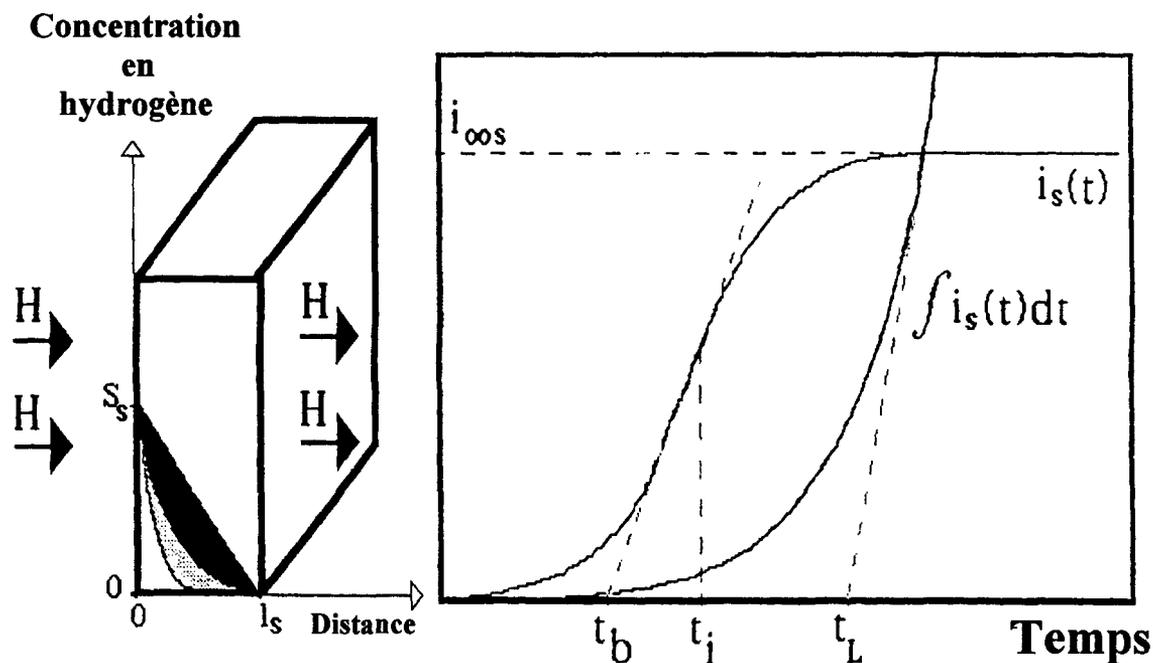
$$C(x,t) = C_1 - C_1 \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-C_1}{n} \sin \frac{n \pi x}{l} \exp \left\{ - \frac{n^2 \pi^2 t D}{l^2} \right\} \quad (\text{A.III.5})$$

En dérivant cette équation et en appliquant la première loi de Fick (équation A.III.2) on obtient :

$$i(l,t) = i_{\infty} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(\frac{-D n^2 \pi^2 t}{l^2} \right) \right] \quad (\text{A.III.6})$$

L'ajustement de cette équation aux conditions expérimentales permet de déterminer le coefficient de diffusion apparent D de l'hydrogène dans le matériau.

Ce coefficient peut aussi être déterminé en utilisant trois temps caractéristiques (t_b , t_i , t_L) [1] définis sur la figure A.III.1.



l_s = Epaisseur de l'échantillon

Figure A.III.1 : Perméation de l'hydrogène dans un matériau homogène.

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau obéit à la loi suivante :

$$D = K \frac{l^2}{t} \quad (\text{A.III.7})$$

où K dépend du temps choisi pour déterminer D. Par exemple, en utilisant le temps t_b , on obtient :

$$D = 0.5 \frac{l^2}{\pi^2 t_b} \quad (\text{A.III.8})$$

La connaissance du flux d'hydrogène à l'état stationnaire obtenu à partir de i_∞ (relevé par l'électrode de référence) par application de la loi de Faraday (équation A.III.2) permet

d'obtenir la perméabilité apparente de l'hydrogène dans le matériau à l'état stationnaire par le produit du flux avec l'épaisseur de l'échantillon (l) :

$$P_{\infty} = \frac{i(l, \infty)}{AF} l \quad (\text{A.III.9})$$

La solubilité apparente de l'hydrogène dans le matériau est déterminée par le quotient entre la perméabilité et le coefficient de diffusion apparents ($S=P/D$). La solubilité apparente de l'hydrogène dans le matériau correspond à la concentration totale de l'hydrogène introduite et piégée dans l'échantillon durant le test, que ce soit en solution solide interstitiel ou emprisonnée dans les sites microstructuraux tels que les interfaces, les défauts cristallins linéaires et ponctuels.

2. DIFFUSION DANS UN MATERIAU COMPOSITE.

Pour un matériau composite de n couches de nature différente, le flux d'hydrogène à travers la $i^{\text{ème}}$ couche est calculée à l'état stationnaire par la relation :

$$J(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} \quad (\text{A.III.10})$$

où, pour une plaque de surface unitaire, x est la profondeur.

En émettant l'hypothèse que d'une part D_i est indépendant de la concentration en hydrogène et d'autre part qu'il n'y a pas de gradient de concentration à l'interface des différentes couches du matériau composite l'équation (A.III.10) s'écrit :

$$J = \frac{D_i \Delta C_i}{r_i - r_{i-1}} \quad (\text{A.III.11})$$

où ΔC_i est la variation de concentration en hydrogène à travers la $i^{\text{ème}}$ couche, r_i et r_{i+1} sont respectivement la distance de la $i^{\text{ème}}$ et de la $i+1^{\text{ème}}$ couche par rapport à la surface d'entrée de l'hydrogène.

Après sommation de cette expression sur toute l'épaisseur du matériau composite (n couches), le flux d'hydrogène à l'état stationnaire est donné par :

$$J = \frac{\Delta C}{\sum_{i=0}^{i=n} \left(\frac{l_i - l_{i-1}}{D_i} \right)} \quad (\text{A.III.12})$$

où ΔC est la variation de concentration en hydrogène entre les extrémités du matériau composite ($\Delta C = \Delta C_1 + \Delta C_2 + \dots + \Delta C_n$).

En posant :

$$\frac{1}{\bar{D}} = \frac{l_1}{D_1} + \frac{l_2}{D_2} + \dots + \frac{l_i}{D_i} + \dots + \frac{l_n}{D_n} \quad (\text{A.III.13})$$

avec l_i = l'épaisseur de la $i^{\text{ème}}$ couche,
 l = l'épaisseur du matériau composite,
 \bar{D} = le coefficient de diffusion de l'hydrogène moyen dans le matériau composite.

L'équation A.III.12 devient :

$$J = \frac{\Delta C \bar{D}}{l} \quad (\text{A.III.14})$$

Dans le cas de l'essai double-potentiostatique utilisé dans cette étude, les conditions aux limites sont [1] :

$$C(0) = S_1 \text{ et } C(l) = 0 \quad (\text{A.III.15})$$

où S_1 est la solubilité de l'hydrogène dans la couche 1 du matériau à n couches.

L'équation (A.III.14) devient donc :

$$J = \frac{S_1 \bar{D}}{l} = \frac{\bar{P}_\infty}{l} \quad (\text{A.III.16})$$

A partir des relations A.III.13 et A.III.16 et de la courbe de perméation de l'hydrogène dans le matériau composite, deux méthodes permettent de déterminer les coefficients de diffusions D_i . La première due à Ash, Barrer et Palmer [3] permet de calculer D

à partir des valeurs déduites de l'état transitoire de la courbe de perméation de l'hydrogène. La seconde plus récente proposée par Miranda et Fassini [4] s'appuie sur la théorie de Crank qui effectue les calculs à partir de l'état stationnaire.

Méthode de Ash, Barrer et Palmer :

Pour un flux unidirectionnel, Ash, Barrer et Palmer ont proposé une relation entre le temps de retard t_l (« Time lag », voir Figure A.III.1) et les coefficients de diffusion de l'hydrogène D_i dans un matériau composite à n couches :

$$t_l = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{l_i}{D_i} \right) \right]^{-1} \left[\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{l_i^2}{2 D_i} \sum_{j=1}^n \left(\frac{l_j}{D_j} \right) - \frac{l_i^3}{3 D_i^2} \right\} + \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{l_i}{D_i} \sum_{\beta=i+1}^n \left[l_\beta \sum_{\gamma=\beta}^n \left(\frac{l_\gamma}{D_\gamma} \right) - \frac{l_\beta^2}{2 D_\beta} \right] \right\} \right] \quad (\text{A.III.17})$$

Dans le cas particulier d'un matériau composite à deux couches, la connaissance du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans une des deux couches et le calcul de t_l à partir de la courbe de perméation de l'hydrogène permet donc grâce à cette relation de déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la deuxième couche.

Méthode de Miranda et Fassini :

Miranda et Fassini ont proposé une méthodologie comportant trois étapes pour déterminer les paramètres D_i , S_i , P_{oi} de l'hydrogène dans un matériau composite à deux couches. Cette méthode est plus particulièrement destinée à l'étude de la perméation de l'hydrogène dans les matériaux revêtus ou modifiés superficiellement.

1^{ère} étape; perméation à travers le substrat :

Cette étape consiste à effectuer un essai conventionnel de perméation de l'hydrogène dans le matériau non revêtu (matériau homogène).

D_s , S_s et $P_{\infty s}$ de l'hydrogène dans le substrat se déterminent selon la méthode classique décrite par Boes et Zücker (paragraphe A.III.2).

2^{ème} étape ; perméation à travers le matériau composite :

Au cours de cette étape, la face revêtue est placée du côté du compartiment de détection de l'hydrogène de la cellule électrolytique. Ainsi, pour cette configuration l'équation A.III.16 s'écrit :

$$\bar{P}_{\infty sc} = S_s \bar{D} \quad (\text{A.III.18})$$

A partir de S_s déduit de la première étape et de la courbe de perméation de l'hydrogène à l'état stationnaire ($\bar{P}_{\infty sc}$) on obtient \bar{D} .

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la couche D_c se calcul alors par la relation :

$$D_c = \frac{I_c \bar{D} D_s}{I D_s - I_c \bar{D}} \quad (\text{A.III.19})$$

déduite de l'équation A.III.13.

3^{ème} étape; perméation à travers le matériau composite :

Dans cette étape, la face revêtue est placée vers le compartiment de génération de l'hydrogène de la cellule électrolytique. Dans ces conditions, l'équation A.III.16 s'écrit:

$$\bar{P}_{\infty cs} = S_c \bar{D} \quad (\text{A.III.20})$$

et permet de calculer S_c .

La perméabilité de l'hydrogène dans la couche de revêtement est obtenue par la relation :

$$P_{\infty c} = D_c S_c \quad (\text{A.III.21})$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **BOES (N.), ZÜCHNER (H.).**
Electochemical methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals.
Journal of Less Common Metals, VI. 49, (1976), pp. 223-240.

- [2] **CRANK (J.).**
The Mathematics of Diffusion.
Clarendon Press, London, (1975). Cité dans la référence 1.

- [3] **ASH (R.), BARRER (R. M.), PALMER (D. G.).**
Diffusion in Multiples laminates
Brit. J. Appl. Phys., Vol. 16, (1965), pp. 873-884.

- [4] **MIRANDA (P. E. V.), FASSINI (F. D.).**
New Methodology for the Determination of Hydrogen Permeation Parameters in Layered Materials.
Journal of Materials Science, Vol. 28, (1993), pp. 5148-5154.

