

N° d'ordre : 2943

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière,
du Rayonnement et de l'Environnement
UFR de PHYSIQUE

Pour obtenir le Titre de

DOCTEUR

Discipline : Sciences des Matériaux

par

Yobiris RIGUAL SUCRE

Ingénieur Métallurgiste de l'Université Centrale du Vénézuéla

FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE
D'ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES
ALLIES A L'AZOTE

Soutenue à Lille le 11 mai 2001 devant la Commission d'Examen :

J. FOCT	Professeur, USTL	Président
J. DEBUIGNE	Professeur, INSA Rennes	Rapporteur
A. HENDRY	Professeur, Univ. of Strathclyde UK	Rapporteur
J.-B. VOGT	Professeur, ENSCL	Directeur de thèse
A. IOST	Professeur, ENSAM	Directeur de thèse

Discipline : Sciences des Matériaux

Nom/Prénom du candidat : RIGUAL SUCRE, Yobiris N° d'ordre : 2943

Membres du Jury :

-Président :

-Directeurs : J.-B. VOGT Professeur, USTL

A. IOST Professeur, ENSAM

-Rapporteurs : J. DEBUIGNE Professeur, INSA Rennes

A. HENDRY Professeur, Univ. of Strathclyde Glasgow UK

-Examineurs : J. FOCT Professeur, USTL

Titre :

FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE D'ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES ALLIES A L'AZOTE

Résumé :

La recherche d'aciers toujours plus performants a incité le développement d'aciers inoxydables alliés à l'azote. Deux nuances sont considérées dans cette étude : des polycristaux FeCrMn alliés au nickel ou à l'azote et des monocristaux FeCrNi avec ou sans azote.

Les propriétés mécaniques de ces aciers peuvent se dégrader quand ils sont exposés simultanément à une sollicitation mécanique et à un environnement hydrogéné (Fragilisation par l'Hydrogène). L'étude de ce phénomène constitue l'objet principal de ce travail. Le rôle de l'azote comme élément d'alliage et l'endommagement produit par l'hydrogène en surface et en volume sont étudiés.

L'azote favorise la diffusion de l'hydrogène dans le cristal. La profondeur de la zone affectée par l'hydrogène est de 30 μm et 25 μm pour les monocristaux FeCrNi avec et sans azote respectivement, tout autre paramètre expérimental étant égal par ailleurs. L'hydrogène produit une augmentation de la dureté intrinsèque du matériau et de la variation de la dureté avec la charge en raison de la transformation de la phase austénitique γ et/ou des contraintes résiduelles qu'il induit (pression hydrostatique de l'ordre de 3,4 GPa).

Des transformations et précipitations de nouvelles phases de type hydrure γ_{H} , austénite dilatée γ_{E} et martensites ϵ et α' ont été observées lors de l'addition d'hydrogène. La cinétique et la réversibilité dépendent de la composition chimique : l'azote stabilise la phase γ , retarde la formation de la phase ϵ mais la stabilise une fois formée.

La ductilité au cours d'essais de traction est réduite par l'addition d'hydrogène. Pour les polycristaux FeCrMn, ce phénomène est d'autant plus important que : l'azote est présent, la taille de grain est plus faible et/ou le matériau avec azote est à l'état vieilli. Pour les monocristaux FeCrNi, la chute de ductilité est accompagnée d'une augmentation de résistance mécanique quand le préchargement cathodique en hydrogène est effectué à 70°C.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE	1
 CHAPITRE I : L'AZOTE COMME ELEMENT D'ALLIAGE DANS LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES	
I.1. INTRODUCTION DU CHAPITRE I.....	7
I.2. CONTEXTE DES MATERIAUX ETUDIES	8
I.3. CONCEPTS THEORIQUES.....	17
I.4. FABRICATION DES ALLIAGES A L'AZOTE.....	22
I.5. EFFET DE L'AZOTE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	
DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES (aspect théorique)	24
I.6. CARACTERISTIQUES DES ALLIAGES ETUDIES.....	30
I.7. EVALUATIONS PRELIMINAIRES	34
I.8. EFFET DE L'AZOTE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES	
(aspect expérimental)	41
I.9. CONCLUSION DU CHAPITRE I.....	65
I.10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I.....	67
 CHAPITRE II : ENDOMMAGEMENT SURFACIQUE D'ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES DÛ A L'ADDITION D'HYDROGENE	
II.1. INTRODUCTION DU CHAPITRE II	77
II.2. CONTEXTE DU PROCESSUS DE CORROSION ETUDIE	78
II.3. CARACTERISATION ELECTROCHIMIE DES ACIERS ETUDIES	89
II.4. ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES MONOCRISTALLINS FeCrNi	95
II.5. ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES POLYCRISTALLINS FeCrMn 122	
II.6. CONCLUSIONS DU CHAPITRE II.....	142
II.7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II	145
 CHAPITRE III : ENDOMMAGEMENT EN VOLUME D'ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES PAR L'ADDITION D'HYDROGENE	
III.1. INTRODUCTION DU CHAPITRE III	157
III.2. LA CORROSION SOUS CONTRAINTE (CSC) ET LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE (FPH).....	158
III.3. EFFET CONJOINT AZOTE-HYDROGÈNE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	168
III.4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE III	204
III.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III	205
CONCLUSIONS GENERALES	211
ANNEXES	217

INTRODUCTION GENERALE

Le développement des aciers inoxydables austénitiques est lié à la recherche de nuances d'aciers, toujours plus performants en terme de propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion. Les nuances FeCrNi possèdent une résistance à la corrosion élevée mais de faibles caractéristiques mécaniques. La grande quantité de nickel permet de conserver à température ambiante une structure austénitique. Afin de diminuer les coûts de production, d'augmenter la résistance mécanique tout en conservant une résistance à la corrosion élevée et une structure austénitique, un élément de substitution a été recherché pour remplacer le nickel. Les aciers inoxydables austénitiques FeCrMn, avec une substitution partielle ou totale du Ni par le Mn sont alors apparus sur le marché.

La recherche de performances toujours plus élevées est aussi la raison du développement d'aciers inoxydables austénitiques à très forte teneur en azote, y compris des alliages dont la teneur en azote dépasse largement la limite de solubilité. Ceci est lié au caractère très prometteur de leurs comportements mécaniques et physico-chimiques.

C'est dans ce contexte que se situe notre étude des matériaux suivants :

- 1) Monocristaux FeCrNi et FeCrNi-N, élaborés au Laboratoire de Physique à l'Université de Tomsk (Sibérie) en Russie.
- 2) Polycristaux FeCrMn-Ni et FeCrMn-N élaborés par *Vereinigte Schmiedwerke GmbH* (VSG) en Allemagne.

Les propriétés des ces aciers peuvent se dégrader quand ils sont exposés simultanément à une sollicitation mécanique et à un environnement d'hydrogène, processus dénommé Fragilisation par Hydrogène (FPH). Dans le cas de notre étude, l'hydrogène est produit par polarisation cathodique dans une solution d'acide sulfurique.

La FPH est en général analysée en effectuant des essais mécaniques en milieux aqueux, mais une analyse préalable du rôle de l'azote comme élément d'alliage et de la modification que produit l'hydrogène à la surface du matériau est nécessaire pour aborder ensuite l'endommagement en volume. Ainsi, ce travail de thèse est articulé autour de trois chapitres :

Le **Chapitre I** porte sur l'évaluation de l'effet durcissant de l'azote comme élément de solution solide interstitielle. Deux types d'essai ont été utilisés : la dureté Vickers et l'érouissage monotone (traction lente). La maîtrise de l'orientation cristallographique des monocristaux a été

bénéfique lors de l'emploi de certaines techniques expérimentales. Par exemple, la détermination de l'orientation cristallographique à partir de l'essai de dureté et de l'essai de traction nous a permis de nous affranchir de l'influence des joints de grains. Pour le cas des alliages FeCrMn, deux variables complètent l'analyse de l'effet de l'échange du nickel par de l'azote : la taille de grain et le vieillissement à haute température, situations correspondant à des conditions d'utilisation en service.

L'analyse de l'endommagement surfacique d'aciers inoxydables austénitiques résultant de l'addition d'hydrogène, et l'étude de l'influence de l'azote sur ce phénomène sont considérées au **Chapitre II**. Pour atteindre ces objectifs, deux techniques sont utilisées : la dureté et la diffraction des rayons X. L'essai de dureté nous a permis principalement d'évaluer l'amplitude de l'endommagement ainsi que la profondeur de la zone affectée par l'hydrogène. La technique de diffraction des rayons X, permettra d'observer la déstabilisation de la phase austénitique, car l'hydrogène induit une transformation vers des phases du type hydrures et/ou martensitiques.

En particulier, la caractéristique monocristalline des alliages FeCrNi nous a permis de calculer les contraintes résiduelles induites par l'hydrogène à travers la diffraction de rayons X selon une technique propre aux monocristaux. Pour les polycristaux, deux variables sont prises en considération : la durée de la polarisation cathodique en hydrogène et la réversibilité des transformations après le vieillissement à température ambiante.

Le **Chapitre III** est consacré à l'endommagement volumique des aciers inoxydables austénitiques FeCrNi et FeCrMn dans un environnement hydrogéné. Cet effet est évalué par le couplage d'essais de traction lente, à l'analyse fractographique des faciès de rupture. Pour les polycristaux, l'étude est centrée sur l'effet de l'échange du nickel par l'azote (effet de la composition chimique), la taille de grain et le vieillissement à haute température. Cette dernière variable présente un intérêt particulier car ce traitement thermique peut induire des précipités à l'intérieur ou aux joints de grains qui agissent comme des sites de piégeage de l'hydrogène avec des conséquences importantes lors de la sollicitation mécanique. Pour les monocristaux, le rôle de l'azote dans l'essai de traction lente est étudié, ainsi que l'effet de la température de polarisation cathodique.

Chaque chapitre comporte les éléments bibliographiques, procédures expérimentales, résultats et discussion des résultats relatifs aux situations étudiées.

SOMMAIRE - CHAPITRE I

L'AZOTE COMME ELEMENT D'ALLIAGE DANS LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

I.1.	INTRODUCTION DU CHAPITRE I.....	7
I.2.	CONTEXTE DES MATERIAUX ETUDIES	8
	I.0.1. Développement des aciers inoxydables.....	8
	i.) Aciers ferritiques	8
	ii.) Aciers martensitiques	9
	iii.) Alliages base Ni (NiCrFe).....	10
	iv.) Aciers inoxydables austénitiques.....	10
	v.) Acier inoxydable austénitique 316L.....	11
	vi.) Aciers duplex.....	12
	vii.) Alliages FeCrMn-Ni	13
	viii.) Alliages FeCrMn-N	14
	I.0.2. Structure de l'acier en fonction de la composition chimique..	14
	I.1. CONCEPTS THEORIQUES.....	17
	I.0.1. Solubilité de l'azote	17
	I.0.2. Distribution des atomes d'azote dans l'austénite	18
	I.0.3. Importance de l'azote comme élément d'alliage.	20
	i.) Elargissement du domaine austénitique à haute température.....	20
	ii.) L'azote comme élément d'alliage économique capable de stabiliser l'austénite à température ambiante.	20
	I.2. FABRICATION DES ALLIAGES A L'AZOTE.....	22
	i.) Fours à induction sous pression.....	22
	ii.) Fours à plasma.....	22
	iii.) Fours électriques de refusion sous laitier à haute pression.....	23
I.3.	EFFET DE L'AZOTE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES	24
	I.0.1. Effet de l'azote sur la résistance mécanique.....	24
	i.) Durcissement par solution solide	25
	ii.) Durcissement dû aux joints de grains	26
	iii.) Le durcissement par précipitation à partir du vieillissement à haute température.....	26
	iv.) Haute capacité de déformation à froid.....	27
	I.0.2. Effet de l'azote sur d'autres propriétés mécaniques	28
	i.) Haute ténacité (K_{IC}) et haute limite d'élasticité ($R_{e0.2}$).	28
	ii.) Résistance au fluage à haute température.....	29
	iii.) Déformation à chaud.....	29
	iv.) Résistance en fatigue.	30

v.)	Rôle de l'azote sur la corrosion des aciers.	30
I.4.	CARACTERISTIQUES DES ALLIAGES ETUDIES	30
I.0.1.	Composition chimique.....	30
i.)	Alliages polycristallins du type FeCrMn.	30
ii.)	Alliages monocristallins du type FeCrNi.	31
I.0.2.	Préparation des échantillons	33
i.)	Traitements thermiques	33
ii.)	Préparation de la surface.	33
I.5.	EVALUATIONS PRELIMINAIRES	34
I.0.1.	Effet de l'addition d'azote sur le paramètre de maille.....	34
i.)	Aciers inoxydables austénitiques type FeCrMn.	35
ii.)	Aciers inoxydables austénitiques type FeCrNi.	36
I.0.2.	Orientation cristallographique de la surface essayée pour les monocristaux FeCrNi	37
i.)	Méthode basée sur l'essai de dureté Vickers.....	37
ii.)	Méthode basée sur la technique EBSD.....	40
I.6.	EFFET DE L'AZOTE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES	41
I.0.1.	Conditions initiales de dureté.	41
i.)	Relations importantes.	41
ii.)	Conditions d'essai.	42
iii.)	Résultats pour les polycristaux type FeCrMn.....	42
iv.)	Résultats pour les monocristaux type FeCrNi.	43
v.)	Discussion. 44	
I.0.2.	Résistance mécanique des aciers inoxydables austénitiques FeCrMn	46
i.)	Relations importantes	46
ii.)	Effet de l'azote sur l'érouissage monotone.	46
iii.)	Effet de la taille de grain sur l'érouissage monotone	50
iv.)	Effet du vieillissement à haute température sur l'érouissage monotone.	52
I.0.3.	Résistance mécanique des aciers inoxydables austénitiques FeCrNi	56
i.)	Relations importantes	56
ii.)	Monocristaux du type FeCrNi. Résultats.	56
iii.)	Monocristaux du type FeCrNi - (éprouvettes type lamelle). Résultats	60
I.7.	CONCLUSION DU CHAPITRE I.....	65
I.8.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I	67
I.10.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE I	

1. Sedriks, A., *Stress-corrosion cracking of stainless steels*. Stress Corrosion Cracking, Russell H. Jones Editor. ASM International USA (1992) pp. 91-130
2. Matériaux métalliques. Les référentiels DUNOD (1996) pp. 4-1-1/20
3. Armenet, F., Davidson, J.H. , *Résistance à la corrosion à haute température des aciers inoxydables et alliages réfractaires*. Les aciers inoxydables. Les Editions de Physique. (1990) pp. 449-489
4. Metals Handbook Édition 8, Edité par American Society of Metals Vol.8 (1973) p. 304
5. Rouby, M., *Aciers et alliages inoxydables pour applications particuliers*. Les aciers inoxydables. Les éditions de physique (1990) pp. 921-930
6. Lula, R.A. *The economics of the replacement of nickel by manganese in austenitic stainless steels*. Proceedings of Conference on High Manganese High Nitrogen Austenitic Steels. ASM international. Edité par Lula, R. (1992) pp. 229-231
7. Wang, J., Uggowitzer, P.J., Magdowski, R., Speidel, M.O., *Nickel-free duplex stainless steels*, Scripta Materialia. Vol. 41 N 1. (1999) pp. 123-129
8. Vogt, J-B., Massol, K., Foct, J., *Low cycle fatigue of high nitrogen duplex stainless steels*, Materials Science Forum, Vols. 318-320 (1999) pp. 811-816
9. Metals Handbook Édition 8, Edité par American Society of Metals Vol.8 (1973). p. 425
10. Lula, R., *High manganese austenitic steels : past, present and future*. Proceedings of Conference on High Manganese High Nitrogen Austenitic Steels. Edité par Lula, R., ASM international. USA, (1992) pp. 1-10
11. Lacombe, P., Béranger, G., *Structures et diagrammes d'équilibre des divers nuances d'aciers inoxydables. Conséquences sur leurs traitements thermiques*. Les aciers inoxydables. Les Editions de Physique. (1990) pp. 13-58
12. Speidel, M, Uggowitzer, P. *High manganese, high nitrogen austenitic stainless steel : their strength and toughness*. Proceedings of Conference on High Manganese High Nitrogen Austenitic Steels. Edité par Lula, R., ASM international. USA, (1992) pp.135-141
13. Suutala, N., *Effect of manganese and nitrogen on the solidification mode in austenitic stainless steel welds*. Metallurgical Transactions A, Vol. 13A, (1982) pp. 2121-2130
14. Feichtinger, H.K., *Concepts of nitrogen solubility*. HNS 93/1. Edité par Gavriljuk, V. et Nadutov, V., (1993). pp. 45-53
15. Feichtinger, H.K., Stein, G. *Melting of high nitrogen*. Materials Science Forum Vols. 318-320 (1999) pp. 261-270
16. Ustinovshikov, Y., Ruts, A., Bannykh, O., Binov, V., *The microstructure of Fe-18%Cr alloys with high N contents*. Acta Materialia Vol. 44 No. 3 (1996) pp. 1119-1125

17. Sozinov, A.L., Balanyuk, A.G., Gavriljuk, V.G., *N-N interaction and nitrogen activity in the iron base austenite*. Acta Materialia. Vol. 47, No. 3, (1999) pp. 927-935
18. Foct, J., Cordier-Robert, C., Rochegude, P., Hendry, A., *Nitrogen atom distribution and redistribution during aging of Fe-N martensite and austenite studied by Mossbauer spectroscopy and electron microscopy*. HNS 88 Edité par J. Foct et A. Hendry, The Institute of Metals (1989) pp. 102-107
19. Metals Handbook Édition 8, Edité par American Society of Metals Vol.8 (1973). p. 422
20. Stein, G., Menzel, J., Hörr, H. *Industrial manufacture of massively nitrogen alloyed steels*. HNS 88 Edité par J. Foct et A. Hendry, The Institute of Metals,(1989) pp. 32-38
21. Holzgruber, W., *Process technology for high nitrogen steels*. HNS 88 Edité par J. Foct et A. Hendry, The Institute of Metals, (1989) pp. 39-48
22. Rashev, T. *Big-size steel bath-process for large-scale industrial production of high-nitrogen steels*. HNS 93/2, Edité par Gavriljuk, V. et Nadutov, V., (1993) pp. 541-553
23. Wang, L., Xu, X., Yu, Z., Hei, Z., *Low pressure plasma arc source ion nitriding of austenitic stainless steels*. Surface and Coatings Technology. 124 (2000) 93-96
24. Menzel, J., Stein, G. *The PESR-Process - A way of producing HNS-Steels on an Industrial Scale*. HNS 93/2 Edité par Gavriljuk, V. et Nadutov, V., (1993), pp. 572-579
25. Speidel, O.M. *Properties of high nitrogen steels*. HNS 90 Edité par Stein, G., et Wilsuki, H., (1990) pp. 129-131
26. Uggowitzer, P.J., Harzenmoser, M., *Strengthening of austenitic stainless steels by nitrogen*. HNS 88 Edité par J. Foct et A. Hendry, The Institute of Metals (1989) pp. 174-179
27. Yong Jun Oh., Jun, Hwa Hong. *Nitrogen effect on precipitation and sensitization in cold worked type 316L(N) stainless steels*. Journal of Nuclear Materials 278 (2000) pp. 242-250
28. Gavriljuk, V.G., Berns, H., *Grain boundary strengthening in austenitic nitrogen steels*. Materials Sciences Forum. Vols. 318-320 (1999) pp. 455-460.
29. Soussan, A., Degallaix, S., Foct, J. *Combined influence of nitrogen and grain size on the flow stress in type AISI 316L-316LN austenitic stainless steels*. HNS 90 Edité par Stein, G., et Wilsuki, H., (1991) pp. 67-71
30. Stein, G., Lueg, J., *High Nitrogen Steels - Applications in present and future*. HNS 93/1 Edité par Gavriljuk, V. et Nadutov, V., (1994) pp. 31-42
31. Yong Jun Oh., Jun, Hwa Hong. *Nitrogen effect on precipitation and sensitization in cold worked type 316L(N) stainless steels*. Journal of Nuclear Materials 278 (2000) pp. 242-250.
32. Shankar, P., Shaikh, H., Sivakumar, S., Venugopal, S., Sundararamam, D., Khatak, H.S., *Effect of thermal aging on the room temperature tensile properties of AISI type 316LN stainless steel*.

Journal of Nuclear Materials 264 (1999) pp. 29-34

33. Jiang, B., Qi, X., Weiming, Z., Xi, Z., *The effect of nitrogen on shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys*. Scripta Materialia Vol. 34 No. 9 (1996), pp. 1437-1441
34. Yakubtsov, I.A., Ariapour, A., Perovic, D.D., *Effect of nitrogen on stacking fault energy of F.C.C. iron-based alloys*. Acta materialia, Vol. 47, No. 4, (1999) pp. 1271-1279
35. Speidel, M.O., *Properties of high nitrogen*. HNS 90 Edité par Stein, G., et Wilsuki, H., (1991) pp. 128-131
36. Speidel, M.O., *Properties and applications of high nitrogen*. HNS 88 Edité par J. Foct et A. Hendry, The Institute of Metals (1989) pp.92-96
37. Pickering, F.B., *Some beneficial effects of nitrogen in steel*. HNS 88 Edité par J. Foct et A. Hendry, The Institute of Metals (1989) pp.10-31
38. Degallaix, S., Dickson, J.I., Foct, J., *Effect of nitrogen on fatigue and creep-fatigue behaviour of austenitic stainless steels*. HNS 88 Edité par J. Foct et A. Hendry, The Institute of Metals (1989) pp. 380-386
39. Degallaix, S., Vogt. J.-B., Foct,J., *Low cycle fatigue life enhancement of 316L stainless steel by nitrogen alloying*. International Journal of Fatigue Vol. 6 No.4 (1984) pp. 211-215
40. Kikuchi, M., Tanaka, T., Hamagami, K., Ogura, Y., Tanaka, R., *Lattice dilatation of 25Cr-28Ni and 25Cr-28Ni2Mo Austenitic Stainless Steels by dissolved Nitrogen*. Metallurgical Transactions A, Vol. 7A (1976) pp. 906-908
41. Cheng, L., van der Pers, N., Böttger, A., Keijser, Th., Mitteeijer, E., *Lattice Changes of iron-Nitrogen Martensite on aging at room temperature*. Metallurgical Transactions A, Vol. 21A (1990) pp. 2857-2867
42. Chang, S.C., Chen, H.C., *The determination of F.C.C. crystal orientation by indentation*. Acta Metallurgica and Materialia. Vol. 43, No. 6, (1995) pp. 2501-2505
43. Iost, A., Vogt, J.-B., *Hardness variation in a cathodic hydrogen-charged austenitic stainless steel*. Scripta Materialia, Vol. 37, No. 10, (1997) pp. 1499-1504
44. Iost, A., Bigot, R., *Reply to Comment on indentation size effect: reality or artifact?*. Journal of Materials Science Letters, No. 17, (1998) pp. 1889-1891
45. Iost, A., Bigot,R., Bourdeau, L., *L'essai de dureté Vickers : Applications et influence de la charge*. Matériaux & Techniques No. XII (1995) pp. 31-42
46. Bolshakov, A., Olivier, W.C., Pharr, G.M., *Influence of stresses on the measurements of mechanical properties using nanoindentation : part II. Finit element simulation*. Journal of Materials Research, 11,3, (1996) pp. 760-768
47. Simmons, J.W., *Strain hardening and plastic flow properties of nitrogen-alloyed Fe-17Cr-(8-*

- 10) *Mn-5Ni austenitic stainless steels*. Acta Materialia Vol. 45, N° 6, (1997) pp. 2467-2475.
48. Soussan, A, Degallaix, S., Magnin, T., *Work-hardening behaviour of nitrogen-alloyed austenitic stainless steels*. Materials Science and Engineering A142, (1991) pp.169-176.
49. Rhodes, C., Thompson, A. *The composition dependence of stacking fault energy in austenitic stainless steels*. Metallurgical Transactions A. Vol. 8A, (1977) pp. 1901-1906
50. Uggowitzer, P., Harzenmoser, M., *Strengthening of austenitic stainless steels by nitrogen*, HNS 88 Edité par J. Foct et A. Hendry, The Institute of Metals, pp. 174-179
51. Werner, E., *Solid solution and grain size hardening of nitrogen-alloyed austenitic steels* . Materials Science and Engineering A101, (1988) pp 93-98.
52. Taillard, R., Vaderschaeve, F., Foct, J., *Mechanical behaviour of aged and not prestrained high nitrogen austenitic stainless steels*. Materials Science Forum. Vols. 318-320 (1999) pp. 413-420
53. Shankar, P., Sundararaman, D., Ranganathan, S., *Clustering and ordering of nitrogen in nuclear grade 316LN austenitic stainless steel*. Journal of Nuclear Materials 254 (1998) pp. 1-8
54. Chumlyakov, Yu.I., Kireeva, I.V., Sehitoglu, H., Litvinova, E.I., Zaharova, E.G., Luzginova, N.V. *High-strength single crystal of austenitic stainless steels with nitrogen content : Mechanisms of deformation and fracture*. Materials Science Forum Vols. 318-320 (1999) pp. 395-400

SOMMAIRE - CHAPITRE II

ENDOMMAGEMENT SURFACIQUE D'ACIERS INOXYDABLES AUSTENITQUES DÛ A L'ADDITION D'HYDROGENE

II.1.	INTRODUCTION AU CHAPITRE II	77
II.2.	CONTEXTE DU PROCESSUS DE CORROSION ETUDIE	78
II.0.1.	Types de corrosion	78
II.0.2.	Corrosion sous contrainte et fragilisation par hydrogène.....	79
II.0.3.	Sources d'hydrogène	81
II.0.4.	Diffusion de l'hydrogène dans le métal.....	82
II.0.5.	Piégeage de l'hydrogène dans le métal.....	83
II.0.6.	Courbes électrochimiques	84
II.0.7.	Transformation de la phase austénitique due à l'addition d'hydrogène	85
i.)	Transformation $\gamma_{\text{fc}} \rightarrow \epsilon_{\text{hcp}}$	85
ii.)	Transformation $\gamma_{\text{fc}} \rightarrow \alpha'$	87
iii.)	Bilan des recherches effectuées	87
II.3.	CARACTERISATION ELECTROCHIMIE DES ACIERS ETUDIES ..	89
II.0.1.	Conditions des essais électrochimiques	89
i.)	Conditions de l'environnement	89
ii.)	Mise au point de cellules d'essai	90
II.0.2.	Influence de l'azote sur le comportement électrochimique ..	91
i.)	Procédure expérimentale.	91
ii.)	Résultats - potentiel libre	91
iii.)	Résultats - courbes potentiodynamiques.	92
iv.)	Discussion - courbes potentiodynamiques.....	92
v.)	Résultats - Contrôle de la densité de courant.....	94
II.4.	ACIERS INOXYDABLES AUSTENITQUES MONOCRISTALLINS FeCrNi	95
II.0.1.	Influence de l'hydrogène sur la dureté et réversibilité du processus	95
i.)	Objectif. 95	
ii.)	Procédure expérimentale.	95
iii.)	Résultats et discussion.	95
II.0.2.	Epaisseur de la surface affectée par l'hydrogène	99
i.)	Modèle du composite.	99
ii.)	Profil de dureté.	101
iii.)	Observation au MEB des surface de rupture.	104
I.0.3.	Stabilité de la phase austénitique.....	105

i.)	Objectif.	105
ii.)	Procédure expérimentale.	106
iii.)	Résultats et discussion.	106
II.0.4.	Influence de l'hydrogène sur la dureté et réversibilité du processus	113
i.)	Objectif.	113
ii.)	Procédure expérimentale.	113
iii.)	Résultats.	113
iv.)	Discussion.	117
v.)	Relation dureté (pente B) et contraintes résiduelles	119
II.5.	ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES POLYCRISTALLINS	
	FeCrMn	122
II.0.1.	Durée de la polarisation cathodique	122
i.)	Objectif.	122
ii.)	Procédure expérimentale.	123
iii.)	Résultats.	123
II.0.2.	Influence du vieillissement à température ambiante sur la stabilité de la phase austénitique	127
i.)	Objectif.	127
ii.)	Procédure expérimentale.	127
iii.)	Résultats.	127
iv.)	Discussion.	129
II.0.3.	Effet du vieillissement sur l'apparition de nouvelles phases.	130
i.)	Objectif.	130
ii.)	Procédure expérimentale.	130
iii.)	Résultats et discussion.	130
II.0.4.	Quelques considérations sur la transformation martensitique	136
II.0.5.	Effet de l'orientation cristallographique sur l'endommagement surfacique. Dureté - inspection de la surface	137
i.)	Procédure expérimentale.	138
ii.)	Résultats et discussion.	139
II.6.	CONCLUSIONS DU CHAPITRE II	142
II.7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II	145

II.7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE II

1. Hänninen, H., Hakkarainen, T., *Fractographic characteristics of a H-charged AISI 316 type austenitic stainless steel*. Metallurgical Transactions A Vol. 10A (1979) pp. 1196-1199
2. Uhlemann, M., Shehata, M., Mummert, K., *Influence of hydrogen on material behaviour of high nitrogen austenitic Stainless Steel*. Materials Science Forum, Vol. 318-320 (1999) pp. 523-530
3. Chêne, J., Brass, A.M., *Interactions Hydrogène - Métal en relation avec le processus de corrosion sous contrainte*. Corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes, Edité par Desjardins et Oltra (1990) pp. 159-210
4. Thompson, A., Burnstein, I., *The role of metallurgical variables in hydrogen-assisted environmental fracture*. Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 7, Edité par M. Fontana et W. Stachle (Plenum Publishing Corp., 1980), pp. 55-147
5. De Force, B., Pickering H., *A clear view of how crevice corrosion occurs*. Journal of Materials (september 1992) pp.22-27
6. Iyer, R., Pickering, H., Zamanzadeh, M., *A mechanistic analysis of hydrogen entry into metals during cathodic hydrogen charging*, Scripta Metallurgica, 22 (1988) pp. 911-916
7. Zang, D., Mcllellan, R., *Concentration-distance profiles resulting from the hydrogen-charging of metal lattices under high fugacity conditions*. Acta Materialia. Vol. 47 No. 7 (1999) pp. 2225-2242
8. Khachaturyan, A. *Theory of structural transformations in solids*. Wiley-interscience publications (1983). p. 22
9. Thomas, B., Henry, G., *Structures et métallographie des aciers inoxydables*. Les aciers inoxydables - Les éditions de physique (1990) pp. 59-107
10. Liu, Q., Ma, Z., Gu, N., *The $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation and its reversion in the FeMnSiCrNi Shape-memory alloy*. Metallurgical and Materials Transactions A., Vol. 29A (1998) pp. 1579-1583
11. Lacombe, P., Béranger, G., *Structures et diagrammes d'équilibre des diverses nuances d'aciers inoxydables. Conséquences sur leurs traitements thermiques*. Les aciers inoxydables - Les éditions de physique (1990) pp.13-58
12. Aikawa, T., Nishino, Y., Asano, S., *Stabilization of the HCP ϵ phase in a Fe-21%Mn alloy subjected to cathodic hydrogen charging*. Scripta Metallurgica et Materialia Vol. 29 (1993) pp. 135-137
13. Aikawa, T., Nishino, Y., Asano, S., *Preferential absorption of hydrogen into ϵ phase in Fe-Mn alloys*. Journal of Japan Institut of Metals, Vol. 57, No. 4 (1993), pp. 384-388
14. Bentley, A., Smith, G., *Phase transformation of austenitic stainless steels as a result of cathodic hydrogen charging*. Metallurgical transacions A, Vol. 17A (1986) pp. 1593-1599

15. Chen, S., Gao, M., Wei, R., *Hydride formation and decomposition in electrolytically charged metastable austenitic stainless steels*. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A (1996) pp. 29-40
16. Gavriljuk, V., Hänninen, H., Tarasenko, A., Tereshchenko, A., Ullakko, K., *Phase transformations and relaxation phenomena caused by hydrogen in stable austenitic stainless steels.*, HNS 93 Edité par Gavriljuk, V. et Nadutov, V., (1993) pp.519-531
17. Hänninen, H., Hakkarainen, T., Nenonen, P., *Effect of ageing on embrittlement and microstructures in hydrogen charged thin specimens of austenitic stainless steel*, Conference proceedings : Hydrogen Effects en Metals. Edité par Bernstein, I. Et Thompson, W. - AIME (1980) pp.579-582
18. Ishikawa, S., Asano, S., *Phase transformation and internal friction in Fe-Cr-Mn alloys subjected to cathodic hydrogen charging*. Journal of Japan Institute of Metals, Vol. 57, No. 8 (1993) pp. 870-875
19. Narita, N., Altstetter, C., Birnbaum, H., *Hydrogen-related phase transformations in austenitic stainless steels*. Metallurgical Transactions A, vol. 13A (1982) pp. 1355-1365.
20. Ulmer, D., Altstetter, C., *Phase in the hydrogen-austenite system*. Acta Metallurgica Materialia, Vol. 41, No. 7, (1993) pp. 2235-2241
21. Usui, M., Asano, S. *Phase transformation and internal friction in hydrogen-charged high manganese austenitic stainless steel*. Journal of Japan Institute of Metals Vol. 49, No. 11 (1985) pp. 945-951
22. Vogt, J-B., *Hydrogen-induced phase transformation in a high nitrogen austenitic stainless steel*. Corrosion Science 41 (1999) pp. 519-528
23. Yang, Q., Qiao, L., Chiovelli, S., Luo, J., *Critical hydrogen charging conditions for martensite transformation and surface cracking in type 304 stainless steel*. Scripta Materialia, Vol. 40 No. 11, (1999) pp. 1209-1214
24. Messai, A., *Analyse fractographique de la rupture fragile d'un acier austénitique très chargé en azote*. Thèse de Doctorat, Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux - Université de Sciences et Technologies de Lille (1996)
25. Truman, J., *Effects of nitrogen alloying on corrosion behaviour of high alloy steels*. HNS 88 Edited by J. Foct et A. Hendry, The Institute of Metals (1989) pp. 225-237
26. Olejford, I., Wegrelius, L., *The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels*. Corrosion Science, Vol. 38, No. 7 (1996) pp. 1203-1220
27. Kamachi, U., Dayal, R., Gnanamoorthy, J., Rodriguez, P., *Pitting corrosion studies on nitrogen-bearing austenitic stainless steels*, Materials Transactions, JIM, Vol. 37, No. 10 (1996) pp. 1568-1573
28. Hartline, A., *The effect of nitrogen additions upon the pitting resistance of 18 pct Cr, 18 pct Mn*

stainless steel. Metallurgical Transactions A, Vol. 5A (1974) pp. 2271-2276

29. Fourie, J., Bentley, A., *The effect of variations in alloying content on the corrosion resistance of Fe-Cr-Mn stainless steels*. Proceedings of the Conference High Manganese High Nitrogen Stainless Steels, Edité par Lula (1990) pp. 111-118
30. Tsai, W.T., Reynders, B., Stratmann, M., Grabke, H.J., *The effect of applied potential on the stress corrosion cracking behaviour of high nitrogen steels*. Corrosion Science, Vol. 34, No. 10 (1993) pp. 1647-1656
31. Grabke, H.J., *The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels*. ISIJ International, Vol. 36 No. 7 (1996) pp. 777-786
32. Bückle, H., *Science of hardness testing and its research applications*. J.H. Westbrook and H. Conrad, eds., ASM, Metals Park, OH, (1971), pp. 453-494
33. Jönsson, B., Hogmark, S., *Hardness measurements of thin films*. Thin Solid Films, 114 (1984) pp. 257-269
34. Iost, A., Bigot, R., *L'essai de dureté Vickers : Application aux revêtements*. Matériaux & Techniques - N hors série Juin (1996) pp.31-42
35. Rigual, Y., Iost, A., Vogt, J.-B., Najjar, D., Chumlyakov, Y., *Mechanical Properties of austenitic stainless steel single crystals : Influence of nitrogen and hydrogen content*. Metallurgical and Materials Transactions A Vol. 31A (2000) pp. 155-161
36. Stelmashenko, N., Walls, M., Brown, L., Milman, Y., *Microindentations on W and Mo oriented single crystals : an STM study*. Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 41 (1993) pp. 2855-2865
37. Ansari, N., Balasubramaniam, R., *Determination of hydrogen diffusivity in nickel by surface microhardness profiling*. Materials Science and Engineering A293 (2000) pp. 292-295
38. Roy, T.K., Balasubramaniam, R., Ghosh, A., *Determination of oxygen and nitrogen diffusivities in titanium aluminides by subscale microhardness profiling*. Scripta Materialia, 34/9 (1996) pp. 1425-1430
39. Herms, H., *Etude fractographique de la fragilisation par l'hydrogène de l'acier Z2CND 17-12 (AISI 316L)*. Ann. Chim. Sci. Mat. 24 (1999) pp. 275-280
40. Gergaud, P., Dour, G., Inal, K., Lebrun, J.L., *X-ray determination of stresses distribution in a coarse grained silicon billet*. Advances in X-Ray Analysis, Vol. 39 (1997)
41. Mcirdi, L., Inal, K., Lebrun, J.L., *Analysis by diffraction of the mechanical behaviour of austenitic and ferritic phases of a duplex stainless steel*. Advances in X-Ray Analysis, Proceedings of the 47th Annual Denver X-Ray Conference. (1998)
42. Makoto, U., Shigeru, A., *on the phase transformation of type 304 stainless steel caused by cathodic hydrogen charging*. Scripta Metallurgica et Materialia 31 (1994) pp. 445-447
43. Pontini, A., Hermida, J., *X-ray diffraction measurement of the stacking fault energy reduction*

induced by hydrogen in an AISI 304 steel. Scripta Materialia Vol. 37 No 11 (1997) pp. 1831-1837

- 44.** Hermida, J., Roviglione, A., *Stacking fault energy decrease in austenitic stainless steels induced by hydrogen pairs formation. Scripta Materialia*, Vol. 39, No. 8. (1998) pp. 1145-1149

SOMMAIRE - CHAPITRE III

ENDOMMAGEMENT EN VOLUME D'ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES PAR L'ADDITION D'HYDROGENE

III.1.	INTRODUCTION.....	157
III.2.	LA CORROSION SOUS CONTRAINTE (CSC) ET LA FRAGILISATION PAR HYDROGENE (FPH).....	158
III.0.1.	Considérations théoriques générales.	158
III.0.2.	Fragilisation par l'hydrogène (mécanismes)	162
i.)	Formation d'hydrures par la contrainte appliquée et le clivage.	162
ii.)	La réduction des forces de cohésion.....	165
iii.)	L'amélioration de la plasticité locale dû à l'hydrogène	165
iv.)	Mécanisme par glissement localisé.....	167
III.3.	EFFET CONJOINT AZOTE-HYDROGÈNE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	168
III.0.1.	Fragilisation par hydrogène des aciers polycristallins du type FeCrMn.	168
i.)	Procédure expérimentale.	168
ii.)	Résultats. 170	
iii.)	Discussion des résultats.....	179
III.0.2.	Effet du vieillissement sur la fragilisation par hydrogène des polycristaux.	187
i.)	Procédure expérimentale.	188
ii.)	Résultats. 188	
iii.)	Discussion des résultats.....	191
III.0.3.	Fragilisation par hydrogène des aciers inoxydables austénitiques monocristallins FeCrNi - Effet de la température.	192
i.)	Procédure expérimentale	193
ii.)	Résultats. 195	
iii.)	Discussion des résultats.....	200
III.4.	CONCLUSIONS DU CHAPITRE III	204
III.5.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III	205

III.6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE III

1. Corrosion Vol. 1 : Metal/environment reactions. Edited by Shreir, L., Jarman, R. et Burstein, G., Butterworth Heinemann 3^{ème} edition U.K. (1994) pp.1: 36
2. Marek, M., Hochman, R., Corrosion, 26, 5, 1970 cité par Herms, E., *Etude fractographique de la corrosion sous contrainte et de la fatigue-corrosion d'alliages austénitiques : indice sur l'expertise et les mécanismes*. Thèse de Doctorat Université de Bordeaux I (1999) p. 22
3. Baroux, B., Lemaitre, C., Dabosi, F., *Corrosion par piqûres et corrosion caverneuse*. Les aciers inoxydables, Les éditions de physique (1990) pp.307-332
4. Chêne, J., Brass, A.M., *Interactions Hydrogène - Métal en relation avec le processus de corrosion sous contrainte*. Corrosion Sous Contrainte: Phénoménologie et Mécanismes, Bombanes (France), Edité par Desjardins et Oltra Eds. de Physique (1990) pp. 159-210
5. Marsh, P., Gerberich, W., *Stress-Corrosion Cracking of high-Strength Steels (Yield Strengths Greater Than 1240 MPa)* Stress Corrosion Cracking. ASM international pp. 63-90
6. Staehle, R., *Understanding Situation-Dependent Strength : A fundamental Objective in Assessing the History of Stress Corrosion Cracking* Proceedings of Environment-Induced Cracking of Metals Conference. NACE (1990) pp. 561-609
7. Corrosion - Metal/Environment Reactions Volume 1. Edited by L. Sheir, R. Jarman, G. Burstein. Butterworth - Heinemann U.K. (1994) pp. 8:84-8:104
8. Combrade, P., *La corrosion sous contrainte des aciers inoxydables*. Corrosion Sous Contrainte: Phénoménologie et Mécanismes, Bombannes (France), Edité par Desjardins et Oltra Eds. de Physique (1990) pp. 539-622
9. Lynch, S., *Environmentally assisted cracking : overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process*. Acta Metallurgica. Vol. 36 N 10 (1988) pp. 2639-2661
10. Chambreuil-Paret, J., Chateau, J., Magnin, T., *Influence of the slip conditions on the stress corrosion cracking microprocesses in FCC materials*. Scripta Materialia Vol. 37 N 9 (1997) pp. 1337-1343
11. Birnbaum, H., Robertson, I., Sofronis, P., Teter, D., *Mechanisms of hydrogen related fracture - A review*. Proceedings of the Second International Conference on Corrosion - Deformation Interactions CDI'96. The Institute of Materials. France (1997) pp. 172-195
12. Takano, S., Suzuki, T., *An electron-optical study of b-hydride and hydrogen embrittlement of vanadium*. Acta Metallurgica 22 (1974) pp. 265-254
13. Flannagan, T., Mason, N., Birnbaum, H., *The effect of stress on hydride formation*, Scripta Metallurgica 15 (1981) pp. 109-112
14. Rozenak, P., Robertson, I., Birnbaum, H., *HVEM studies of the effects of hydrogen on the deformation and fracture of AISI type 316 austenitic stainless steel*. Acta Metallurgica et Materialia. Vol. 38, No. 11 (1990) pp. 2031-2040

15. Oriani, R., *A decohesion theory for hydrogen-induced crack propagation*. Proceedings of Conference Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys Edité par National Association of Corrosion Engineers NACE - Creusot-Loire France (1973) pp. 351-358
16. Najjar, D. *Compétition entre les mécanismes de dissolution anodique de fragilisation par l'hydrogène dans le processus de fissuration par corrosion sous contrainte de l'alliage Al-Zn-Mg-Cu 7150 sollicitée en traction lente en milieu chloruré (NaCl 3%)*. Thèse de Doctorat USTL (1994)
17. Troiano, A., Trans 52 (1960) p. 54 - Cité par Najjar, D. dans référence (15) p. 59
18. Oriani, R., *Hydrogen effects in high-strength steels*. Proceedings of Environment-Induced Cracking of Metals Conference. NACE (1990) pp. 439-448.
19. Robertson, I., Tabata, T., Wei, W., Heubaum, F., Birnbaum, H., *Hydrogen embrittlement and grain boundary fracture*, Scripta Materialia 18 (1984) pp. 841-846
20. Petch, N., Phil. Mag. 1 (1956) p. 331 - Cité par Najjar, D. dans référence (15) p. 59
21. Uhlig, H., *Fundamental aspect of stress corrosion cracking*, Eds. Staehle. A. Forty, D. Van Rooyen (Houston, Tx : NACE (1969) p. 86 - Cité par Najjar, D. dans référence (15) p. 60
22. Sofronis, P., Lufrano, J., *Interaction of local elastoplasticity with hydrogen : embrittlement effects*. Materials Science and Engineering A260 (1999) pp. 41-47
23. Katz, Y., Keller, R., Huang, H., Gerberich, W., *A dislocation shielding models for the fracture of semibrittle polycrystals*. Metallurgical Transactions A, 24A (1993) pp. 343-359
24. Tien, C., Altstetter, C., *Hydrogen-enhanced plasticity of 310S stainless steel*. Proceedings of International Conference on Corrosion-Deformation Interaction CDI'92. Les Editions de Physique France (1992) pp. 355-362
25. Jiang, C., Patu, S., Lei, Q., Shi, C., *Hydrogen-enhanced dislocation velocities in Ni₃Al single crystals*. Journal Research of Materials. Vol. 15 No. 1 (2000) pp. 7-9
26. Ladna, B., Birnbaum, H., *SIMS study of hydrogen at the surface and grain boundaries of nickel bicrystals*. Acta Metallurgica 35 (1987) pp.2537-2542
27. Tabata, T., Birnbaum, H., *Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron*, Scripta Metallurgica 18 (1984) pp. 231-236
28. Gerberich, W., Marsh, P., Hoehn, J., Venkataramen, S., Huang, H., *Hydrogen/plasticity interactions in stress corrosion cracking*. Proceedings of International Conference on Corrosion-Deformation Interaction CDI'92. Les Editions de Physique France (1992) pp. 325-353
29. Coudreuse, L., *Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte*. Corrosion Sous Contrainte: Phénoménologie et Mécanismes, Edité par Desjardins et Oltra Eds. de Physique

(1990) pp. 397-424

30. Ulmer, D., Alstetter, C., *Hydrogen induced strain localisation and failure of austenitic stainless steels at high hydrogen concentrations*. Acta Metallurgica and Materialia 39 (1991) pp. 1237-1248
31. Abraham, D., Alstetter, C., *Hydrogen enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel*. Metallurgical Transactions A 26A (1995) pp. 2859-2871
32. Siriosis, E., Birnbaum, H., *Effects of hydrogen and carbon on thermally activated deformation of nickel*. Acta Metallurgica 40 (1992) pp. 1377-1385
33. Lynch, S., *Environmentally induced cleavage-like cracking in aluminium alloys*. Proceedings of International Conference on Corrosion-Deformation Interaction CDI'92. Les Editions de Physique France (1992) pp. 401-414
34. Hänninen, H, Hakkarainen, T., *Fractographic characteristics of a hydrogen-charged AISI 316 type austenitic stainless steel*. Metallurgical Transactions A., Vol. 10A (1979) pp. 1196-1199
35. Tahtinen, S., Nenonen, P., Hänninen, H., *Hydrogen-induced phase transformations in an austenitic stainless steel*, Scripta Materialia, 20 (1986) pp. 153-157
36. Herms, H., *Etude Fractographique de la fragilisation par l'hydrogène de l'acier Z2CND 17-12 (AISI 316L)* Ann. Chim. Sci. Mat, 24 (1999) pp. 275-280
37. Ludwigson, D., *Modified Stress strain relation for FCC Metals and alloys*. Metallurgical Transactions A 2 (1971) pp. 2825-2828
38. Engelmann, H., Mummert, K., Schwarz, S., Uhlemann, M., *Austenitic Stainless Steels and nickel base alloys - evaluation of their susceptibility to hydrogen induced cracking*. Corrosion-Deformation Interactions (CDI '96), EFC Publication No. 21 The Institute of Materials London, (1997) pp. 238-247
39. Gavriljuk, V., Hänninen, H., Tereshchenko, A., Tereshchenko, A., Ullako, K., *Phase transformations and relaxation phenomena caused by hydrogen in stable austenitic stainless steels*. Acta Metallurgica and Materialia, Vol. 43, No. 2 (1995) pp. 559-568
40. Speidel, M, Uggowitzzer, P. *High manganese, high nitrogen austenitic stainless steel : their strength and toughness*. Proceedings of Conference on High Manganese High Nitrogen Austenitic Steels. Edité par Lula, R., ASM international (1992) pp.135-141
41. Albrecht, J., Bernstein, I., Thompson, A., *Evidence for dislocation transport of hydrogen in aluminium*. Metallurgical Transactions A 13 (1982) pp. 811-820
42. Hirth, J, *Effects of hydrogen on the properties of iron and steel*. Metallurgical Transactions A 11A (1980) pp.861-897
43. Muraleedharan, P., Gnanamoorthy, J., Rodriguez, P., *The effect of ageing at 973 K on stress corrosion cracking of type 304 stainless steel*. Corrosion Science, Vol. 38, No. 7 (1996) pp. 1187-1201

44. Manfredi, C., *Corrosion Science* 27 (1987) pp. 887
45. Uhlemann, M., Shehata, M., Mummert, K., *Influence of hydrogen on material behaviour of high nitrogen austenitic stainless steel*. *Materials Science Forum* Vols. 318-320 (1999) pp. 523-530
46. Dieter, G., *Mechanical Metallurgy*, Second edition published par McGraw-Hill (1976) p. 340
47. Hänenen, H., Hakkarainen, T., Nenonen, P., *Effect of ageing on embrittlement and microstructures in hydrogen charged thin specimens of austenitic stainless steel*. *Proceedings of third conference on effect of hydrogen in metals*. Edité par Birnstein et Thompson (1980) pp. 575-582
48. Gojic, M., Kosec, L., *The susceptibility to the hydrogen embrittlement of low alloy Cr and CrMo steels*. *ISIJ International* Vol. 37 (1997) No. 4 pp. 412-418
49. Bertocci, U., Pugh, E., Ricker, R., *Environment-induced cracking of copper alloys*. *Proceedings of the First International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals (EICM)*. Publié par The National Association of Corrosion Engineers (1988) pp. 273-283
50. Magnin, T., Delafosse, D., *Stress Corrosion cracking mechanisms in fcc engineering materials*. *International conference on Engineering Materials Environmental Degradation*. (Poland-1999) pp. 38-53
51. Symons, D., *Hydrogen embrittlement of Ni-Cr-Fe alloys*. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 28A, (1997) pp. 655-663

CONCLUSION GENERALE

L'effet de l'azote sur le comportement mécanique d'aciers monocristallins FeCrNi ou FeCrNi-N et polycristallins FeCrMn-Ni ou FeCrMn-N a été étudié. Ces aciers inoxydables étant peu sensibles à la fragilisation par l'hydrogène de par la faible diffusion de cet élément dans ces matériaux, des conditions d'essais sévères ont été adoptées. Ces essais ont impliqué des polarisations cathodiques à forte densité de courant visant à reproduire les conditions extrêmes envisagées en fond de fissure dans le cas où l'hydrogène pourrait avoir localement un rôle fragilisant.

L'interaction hydrogène-azote a été étudiée en abordant trois sujet principaux :

- **L'effet durcissant de l'azote et son influence sur le comportement mécanique (Chapitre I).**
- **L'effet de l'azote comme stabilisateur de l'austénite lors de l'addition d'hydrogène (Chapitre II).**
- **L'interaction azote-hydrogène sur les propriétés mécaniques (Chapitre III).**

Bien que ces trois points aient été étudiés séparément pour faciliter la compréhension des résultats obtenus, ceux-ci sont indissociables pour donner des interprétations de l'interaction hydrogène - azote. Les principales conclusions dégagées au cours de ce travail de thèse sont indiquées ci-dessous:

Le pouvoir durcissant de l'azote en solution solide dans la phase austénitique se traduit par une augmentation de la dureté intrinsèque du matériau (H_0). En revanche, la pente des droites de variation de la dureté avec l'inverse de la diagonale de l'empreinte qui représente l'influence de la charge appliquée sur la dureté (ISE), est inchangée.

Sur les monocristaux de type FeCrNi chargés en hydrogène, l'évaluation de la dureté du matériau avec différentes charges indique une augmentation de H_0 et un effet ISE. Une transformation de phases et des contraintes résiduelles (pression hydrostatique de 3,4 GPa) dans la phase austénitique sont déterminées comme étant les causes de l'effet de l'hydrogène sur la dureté. Cependant, l'importance de ces deux causes sont fonction de la teneur en azote : l'absence d'azote favorise la transformation vers la phase martensite ϵ_H et/ou α' , ce qui n'est pas le cas de l'acier à l'azote pour lequel l'austénite est stabilisée. L'hydrogène induit une

dilatation isotropique du cristal qui a permis d'effectuer l'étude des contraintes résiduelles.

Avec l'échange du nickel par l'azote (polycristaux), le matériau reste entièrement austénitique et monophasé, ce qui montre le caractère stabilisateur d'une forte teneur en azote. En revanche, quand une addition d'hydrogène est effectuée, l'austénite se transforme vers des phases de type hydrure et/ou martensitique en fonction de la composition chimique. Par contre, la réversibilité vers la phase γ sera totale dans le cas de l'alliage FeCrMn-Ni. L'effet de l'azote, déjà observé dans les monocristaux, est ici aussi constaté : l'azote stabilise l'austénite en évitant sa transformation vers d'autres phases, mais la martensite ϵ_H apparaît comme restant stable. Ce phénomène est possible grâce à la dilatation importante de la maille du cristal par l'azote qui favorise la diffusion d'hydrogène. Alors, la limite de solubilité est atteinte plus tardivement que pour l'acier sans azote, ce qui ralentit la formation de la martensite.

La transformation austénite-martensite est compatible avec une diminution de l'énergie de faute d'empilement puisque l'hydrogène produit une déformation homogène isotropique du cristal, puis un cisaillement des plans $\{111\}_{cfc}$ et un changement de la distance interréticulaire des plans $\{111\}$. La base du cristal hexagonal sera contenue dans les plans $\{111\}$ du cristal cfc. Cet effet a été vérifié avec l'identification des orientations relatives entre les deux phases γ et ϵ du monocristal FeCrNi chargé en hydrogène.

Renforçant l'idée que l'azote favorise la diffusion de l'hydrogène, un modèle composite de la dureté (substrat + film superficiel) a été appliqué sur les monocristaux FeCrNi et permet de déterminer une profondeur affectée par l'hydrogène plus importante dans le cas de l'alliage avec azote.

L'interaction hydrogène - azote pendant la déformation plastique a été mise en évidence en effectuant quatre types d'essais : traction à l'air ou sous potentiel cathodique sur une éprouvette avec ou sans préchargement cathodiquement.

Le glissement planaire, le crochet de traction et l'augmentation de la résistance mécanique sont les conséquences de l'addition d'azote comme élément interstitiel (essais à l'air sur une éprouvette non préchargée). En particulier, l'essai de traction monotone effectué sur lamelles monocristallines a montré une déformation hétérogène induite par la présence d'azote, dont le début de la plastification se traduit par la formation d'une bande similaire à une bande de Piobert-Lüders près des congés de l'éprouvette. Dès que l'éprouvette est recouverte de

bandes, la déformation homogène reprend jusqu'à la rupture.

L'addition d'hydrogène avant l'essai de traction produit une couche fragile qui n'affecte ni la ductilité ni la contrainte mesurés lors d'essais de traction, mais qui aura des conséquences importantes, en particulier pour les polycristaux : une rupture transgranulaire près du bord et la formation de préfissures qui seront plus abondantes pour le matériau sans azote. Ces défauts, initialement présents avant l'essai de traction, concentrent les contraintes et sont des sites susceptibles de localiser la réaction de décharge de l'hydrogène lors de l'essai sous polarisation cathodique. La densité de courant appliquée étant la même pour tous les matériaux, l'alliage contenant moins de préfissures (FeCrMn-N) est le plus sensible à la FPH en raison d'une diminution des sites possibles pour la distribution d'hydrogène.

Pour les monocristaux, la traction sur des éprouvettes d'épaisseur 250 μm préchargées cathodiquement à 70°C nous a permis d'obtenir une profondeur affectée par l'hydrogène assez conséquente par rapport au volume total de l'éprouvette. De plus l'effet durcissant de l'hydrogène a été mis en évidence par une augmentation de la résistance mécanique pour les deux nuances étudiées.

Les essais de traction sous potentiel cathodique nous ont indiqué que la fragilisation ne se manifeste pas seulement par l'apparition de faciès fragiles mais aussi par des faciès ductiles de morphologie différente (taille et densité) au dessus d'une certaine teneur critique en hydrogène.

Le vieillissement à haute température entraîne dans le cas des aciers alliés à l'azote la formation soit d'amas soit de précipités, à l'intérieur et aux joints de grains, qui vont affecter principalement le comportement mécanique du matériau dans des milieux fortement chargés en hydrogène. Ces précipités agissent comme sites de piégeage d'hydrogène qui affaiblissent les liens intergranulaires produisant le cas le plus néfaste que nous avons obtenu : une rupture intergranulaire quasiment 100% fragile lors de l'essai de traction à l'air sous potentiel cathodique.

En conclusion, les aciers inoxydables austénitiques FeCrNi et FeCrMn, ont des bonnes propriétés mécaniques qui sont améliorées par l'addition d'azote, mais ils peuvent devenir fragiles quand une addition d'hydrogène se produit. Cette considération doit être prise en compte lors de la sélection du matériau en fonction des conditions en service.