



**HAL**  
open science

# Modélisation de la formation des décohésions dues à l'hydrogène dans l'acier 18MND5

Jean-Gabriel Sezgin

► **To cite this version:**

Jean-Gabriel Sezgin. Modélisation de la formation des décohésions dues à l'hydrogène dans l'acier 18MND5. Autre. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSEM006 . tel-01665179

**HAL Id: tel-01665179**

**<https://theses.hal.science/tel-01665179v1>**

Submitted on 15 Dec 2017

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

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



N° d'ordre NNT : 2017LYSEM006

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de

**l'Ecole des Mines de Saint-Etienne**

**Ecole Doctorale N° 488**

**Sciences, Ingénierie, Santé**

**Spécialité Sciences et Génie des Matériaux**

Soutenue publiquement le 24/02/2017, par :

**SEZGIN Jean-Gabriel**

---

# **Modélisation de la formation des décohésions dues à l'hydrogène dans l'acier 18MND5**

---

Devant le jury composé de :

Pardoen Thomas,	Professeur	Université Catholique de Louvain	Rapporteur
Feugas Xavier,	Professeur	Université de La Rochelle	Rapporteur
Andrieu Eric,	Professeur	CIRIMAT-ENSIACET	Examineur
Roch François,	Docteur-ingénieur	AREVA NP	Examineur
Perrin Gilles,	Directeur scientifique d'Areva NP	AREVA NP	Examineur
Montouchet Aurore,	Docteur-ingénieur	AREVA Creusot Forge	Examineur
Wolski Krzysztof,	Directeur de recherche EMSE	Mines Saint-Etienne	Directeur de thèse
Bosch Cédric	Enseignant-Chercheur	Mines Saint-Etienne	Encadrant

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX MECANIQUE ET INGENIERIE GENIE DES PROCEDES SCIENCES DE LA TERRE SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	K. Wolski Directeur de recherche S. Drapier, professeur F. Gruy, Maître de recherche B. Guy, Directeur de recherche D. Graillet, Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES INFORMATIQUE IMAGE, VISION, SIGNAL GENIE INDUSTRIEL MICROELECTRONIQUE	O. Roustant, Maître-assistant O. Boissier, Professeur JC. Pinoli, Professeur X. Delorme, Maître assistant Ph. Lalevée, Professeur

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

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





---

## Résumé

*Mots-clés :*

*Diffusion d'hydrogène solubilité d'hydrogène, loi d'Abel-Noble, hydrogène gazeux, alliage hétérogène, méthode des différences finies, mécanique de la rupture, effet d'environnement, fragilisation par l'hydrogène, FPH, décohésions dues à l'hydrogène, DDH*

Les viroles en acier microallié 18MND5 destinées aux générateurs de vapeur, issus de lingots excédant 80 tonnes, présentent une composition hétérogène à plusieurs échelles. En cas d'écart aux conditions nominales du forgeage et du traitement thermique, en particulier pour une teneur en hydrogène excédant un seuil critique, des cavités peuvent se former et conduire à la formation des Décohésions Dues à l'Hydrogène (DDH ou de manière générique « Hydrogen Induced Cracks »). Ces défauts résultent de la diffusion-désorption de l'hydrogène interne pendant la phase de refroidissement jusqu'à la température ambiante. La redistribution de l'hydrogène et la pression interne n'étant pas mesurables par les techniques expérimentales, leur quantification requiert une modélisation de l'ensemble des phénomènes physiques. Afin de préciser les mécanismes sous-jacents, il est proposé dans cette thèse un scénario de formation de ces défauts s'appuyant conjointement sur l'expertise des DDH d'une virole rebutée et la modélisation des processus de diffusion-désorption-propagation associés. La caractérisation du matériau et l'expertise du défaut ont mis en évidence une corrélation entre la formation de ces défauts, les zones ségréguées et les amas de sulfures de manganèse (MnS), ces derniers constituant des sites d'initiation préférentiels. Un modèle de diffusion dans un milieu hétérogène a été proposé afin d'évaluer la pression interne en s'appuyant sur le modèle de gaz réel d'Abel-Noble et sa version optimisée issue des travaux de cette thèse. La confrontation des simulations avec les observations expérimentales a permis de discriminer l'étape critique du traitement thermique industriel. La pression maximale associée se situe ainsi autour de 8600 bar. Le couplage de ce modèle de diffusion-désorption à une procédure issue de la mécanique de la rupture a permis de quantifier l'évolution des paramètres relatifs à la propagation (pression interne, vitesse, taille finale ...). Un scénario de formation des DDH au cours du cycle thermique a été formulé et validé. Un premier modèle de propagation, admettant l'amorçage sur une nappe submillimétrique des MnS a permis, sur la base d'une étude paramétrique, de retrouver la taille finale des DDH, de l'ordre d'une vingtaine de millimètres en deux mois de propagation à température ambiante. Bien que les simulations préliminaires corroborent le retour d'expérience, un modèle plus élaboré, intégrant le gonflement élastique de la cavité sous pression et son alimentation par l'hydrogène en 3D a été développé et implémenté dans le code de calcul. Afin d'affiner les prédictions issues de ce second modèle, des évolutions traduisant le caractère multi-fissuré des amas des MnS (homogénéisation des propriétés mécaniques) ainsi que la définition d'un critère de rupture à une échelle locale a été proposées. Le code de calcul issu de cette thèse est ainsi opérationnel pour tester divers scénarii de formation de DDH, notamment en conditions anisothermes sur le matériau hétérogène, *i.e.* contenant des veines sombres. Les principales limitations viennent

---

aujourd'hui des incertitudes sur les diffusivités et les solubilités de l'hydrogène en dessous de 100°C, zone de températures où des pressions critiques peuvent être atteintes en cas de surconcentration en hydrogène.

---

## Abstract

*Keywords:*

*Hydrogen diffusion, hydrogen solubility, Abel-Noble equation of state, gaseous hydrogen, heterogeneous alloy, finite difference method, fracture mechanics, environment assisted fracture, hydrogen embrittlement, HE, hydrogen induced cracking, HIC*

Heat generators are manufactured from ingots of 18MND5 (A508 C13) low alloy steel exceeding 80t, which result in composition heterogeneities observable at different scales. Under specific conditions (mainly non-respect of process guidelines or high initial content of hydrogen), Hydrogen Induced Cracks (HIC) may result from diffusion-desorption of internal hydrogen during cooling down to room temperature. Since neither hydrogen redistribution nor its internal pressure within cavities could be measured by experimental techniques, quantitative investigation is based on the modeling of related physical phenomena. A scenario of HIC formation under process conditions, based on industrial feedback and mass diffusion-desorption-propagation coupled model, has been proposed. A correlation between these defects, segregated areas as ghost lines and clusters of manganese sulfides (MnS) has been revealed by both alloy characterization and expertise of HIC. It was concluded that cracks were initiated at alloy-MnS non-coherent interface as a very thin penny-shaped sub millimeter cracks. A model of diffusion in heterogeneous alloys has therefore been proposed to assess the maximal pressure of dihydrogen reachable in such defects. Simulation has discriminated the critical step in the industrial thermal cycle, where internal pressures above 860MPa are reached by considering an optimized Abel-Noble real gas behavior. The aforementioned diffusion-desorption model has then been coupled to a failure mechanics procedure to characterize and quantify the crack growth parameters (internal pressure, crack growth rate and its final length ...). Based on a parametric study, a scenario of HIC formation during the cooling has been proposed in accordance with industrial process. Although results from preliminary simulations matched with feedback, the refined model based on the pressure induced elastic deformation of HIC and 3D hydrogen diffusion has been developed but provided an underestimated kinetic of crack propagation. Consequently, the multi-cracked nature of MnS clusters (homogenization of mechanical properties) and the updated failure criterion (now locally defined) have been then demonstrated to be a viable path to adjust predictions issued from this second model. A complete simulation code, integrating all above mentioned ingredients, has been developed and implemented for the quantitative analysis of hydrogen induced crack propagation, in particular in a heterogeneous material containing ghost lines and under anisothermal conditions. Today's main limitations come from uncertainties on numerical values of hydrogen diffusivities and solubility's in such heterogeneous materials under 100°C, a temperature range where hydrogen overconcentration can lead to critical pressure and HIC propagation.

---

---

## Remerciements

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à toutes les personnes impliquées dans l'encadrement de cette thèse. Tout d'abord à mon directeur de thèse, Krzysztof WOLSKI, qui m'a fait l'honneur de superviser le travail réalisé. Sa vision très large de la problématique scientifique & industrielle et son implication sans faille ont permis de faire avancer ce projet en bonne intelligence. Je tiens ensuite à remercier Gilles PERRIN pour avoir été particulièrement moteur en apportant son expertise pointue et son expérience au cours des diverses réunions d'avancement de projet. Mes remerciements s'adressent ensuite à Cédric BOSCH pour son support concernant les divers aspects expérimentaux concernant la fragilisation par hydrogène. Je remercie également Aurore MONTOUCHET pour l'encadrement de ce travail du point de vue industriel.

Je tiens également à témoigner mon profond respect aux divers membres du jury qui m'ont accordé le privilège d'évaluer ce travail. Je les remercie donc pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail ainsi que pour les discussions particulièrement constructives qui ont suivies la soutenance de thèse.

J'adresse également mes remerciements à tout le personnel du laboratoire des Mines de St Etienne impliqué dans cette thèse car ils m'ont tour à tour enseigné les diverses techniques expérimentales que j'ai mises en œuvres et contribué à ma montée en compétence, en particulier à :

- Gilles BLANC, pour son savoir-faire en métallographie
- Claire ROUME pour m'avoir fait partager son savoir concernant les essais mécaniques (y compris *in situ*)
- Sergio SAO-JOAO et Marilynne MONDON pour leur support au MEB
- Yoann GARNIER et Delphine JUHEM pour leur soutien multi domaine
- l'atelier pour avoir usiné les diverses éprouvettes

Une pensée va également à Almahdi REMMAL, doctorant Areva NP DTIM & Université Pierre et Marie Curie pour la vérification des ordres de grandeurs pour le calcul de l'inclusion de MnS.

J'adresse ensuite une pensée à tous mes collègues et amis doctorants du K4 : Guillaume, Clément, Robin, David, Etienne, Matthieu, Lisa, Mélanie, Loïc, Grégoire, Elia (et à tous les autres bien sûr ...). Nous avons partagé d'excellents moments d'échanges professionnels et extra professionnels.

Enfin, je remercie ma famille, mes parents et mes frères et sœurs qui m'ont soutenu tout au long de mes 3 ans de thèse et qui m'ont toujours encouragé à dépasser mes limites. Ils m'ont permis

---

d'être en équilibre tout au long de mon travail, je les remercie pour cela et les remercie par avance pour leur soutien futur.

Merci à tous !

---

## Sommaire

Résumé .....	i
Abstract .....	iii
Remerciements .....	v
Sommaire .....	vii
Chapitre I - Contexte & objectifs .....	1
I.1 - Position du problème .....	1
I.2 - Procédé de fabrication des pièces d'intérêt .....	3
I.2.1 - Elaboration du lingot .....	3
I.2.2 - Forgeage de la virole .....	4
I.2.3 - Traitement thermique.....	6
I.2.4 – Traitement de qualité .....	7
I.2.5 - Contrôle qualité .....	7
I.3 - Objectifs de la thèse.....	7
Chapitre II - Revue bibliographique.....	9
II.1 – Les nuances 16-20MND5 .....	9
II.2 – Diffusion dans les aciers.....	18
II.2.1 – Modélisation de la diffusion de l'hydrogène dans les aciers.....	19
II.2.1.a    Diffusion à l'échelle atomique dans les aciers.....	19
II.2.1.b    Approche phénoménologique de la diffusion dans les solides .....	20
II.2.1.c    Notion d'interface .....	21
II.2.1.d    Résolution par modèles numériques .....	22
II.2.2 – La solubilité de l'hydrogène dans les aciers.....	23
II.3 – Comportement physique du dihydrogène.....	24
II.3.1 – Equation d'état.....	24
II.3.2 - Modèles des gaz réels.....	25
II.4 – Fragilisation par hydrogène .....	29
II.5 – Chargement d'un métal en hydrogène par voie électrochimique .....	33
II.6 – Eléments de mécanique de la rupture .....	34
II.6.1 – Propagation d'un défaut pré existant .....	34
II.6.2 – Déformations induites par la pressurisation .....	34
II.6.3 – Homogénéisation d'un matériau multi fissuré.....	37
II.6.3.a    Cas de microfissures interagissantes.....	37
II.6.3.b    Cas de microfissures non interagissantes.....	39
Chapitre III – Caractérisation de l'alliage étudié .....	41
III.1 - Matériau de l'étude .....	41
III.1.1 – Aspects microstructuraux .....	41
III.1.2 – Propriétés mécaniques.....	45

---

III.1.2.a	Essais de traction lente.....	45
III.1.2.b	Essais de dureté.....	47
III.2	– Investigations autour de ce type de défaut .....	48
III.2.1	– Retour d’expérience .....	48
III.2.2	– Observations sur le défaut .....	50
III.2.2.a	Sections polies et microstructure avoisinante .....	50
III.2.2.b	Analyse du chemin de propagation des DDH.....	52
III.2.2.b.i	Observations sur sections polies .....	52
III.2.2.b.ii	Observations du faciès de rupture de la DDH prélevée dans la virole VB 395	56
III.3	- Evolution morphologique des surfaces libres en cours de traitement thermique .....	64
III.3.1	– Objectifs.....	64
III.3.2	- Prétraitement de fragilisation.....	66
III.3.3	– Quantification de l’émoussement à différentes températures .....	67
III.3.3.a	Traitement à 950°C – 3h.....	67
III.3.3.b	Traitement thermique de 625°C à 825°C par plateau de 4h avec observations intercalées 70	
III.4	- Sensibilité de l’alliage vis-à-vis de l’hydrogène.....	78
III.4.1	– Essais de traction lente .....	79
III.4.1.a	Protocole expérimental .....	79
III.4.1.b	Résultats d’essais <i>in situ</i> pour l’état bainitique.....	80
III.4.1.b.i	Courbes de traction .....	80
III.4.1.b.ii	Dosage d’hydrogène par catharométrie .....	82
III.4.1.b.iii	Faciès de rupture.....	83
III.4.1.c	Résultats d’essais <i>in situ</i> pour la microstructure Ferrito-Perlitique .....	87
III.4.1.c.i	Objectif et caractérisation préliminaire .....	87
III.4.1.c.ii	Courbes de traction .....	88
III.4.2	– Essais de ténacité.....	89
III.4.2.a	Objectifs.....	89
III.4.2.b	Protocole expérimental .....	91
III.4.2.c	Détermination du $K_{IH}$ .....	93
III.4.2.c.i	Faciès de rupture .....	93
III.4.2.c.ii	Courbe de traction et exploitation de l’essai.....	97
III.5	- Effets des sulfures de manganèse sur le comportement de l’alliage.....	98

---

III.5.1 – Création d’interfaces non cohérentes .....	98
III.5.2 – Interactions de l’hydrogène dans le système Fe - MnS.....	100
III.6 – Conclusions portant sur la caractérisation expérimentale de l’alliage étudié .....	101
Chapitre IV – Modélisation de la diffusion.....	103
IV.1 - Modèle de diffusion dans les milieux hétérogènes avec transformation de phases $\gamma \rightarrow \alpha$ .....	103
IV.1.1 – Propriétés diffusionnelles et métallurgiques de l’alliage .....	103
IV.1.1.a - Diffusivité et solubilité .....	103
IV.1.1.a.i Diffusivité .....	103
IV.1.1.a.ii Solubilité.....	104
IV.1.1.b Transformation métallurgique.....	106
IV.1.1.c Données effectives .....	108
IV.1.2 – Modèle physique de redistribution.....	110
IV.1.3 – Modèle numérique associé.....	111
IV.1.3.a Conditions aux limites et conditions initiales .....	112
IV.1.3.b Conditions d’interface.....	112
IV.1.3.b.i Matrice-Microségrégation .....	113
Interface diffuse .....	113
Interface discrète.....	115
Equivalence des approches .....	116
IV.1.3.b.ii Interface solide-gaz .....	117
IV.1.4 – Application au refroidissement de la virole à 200°C .....	119
IV.1.4.a Refroidissement en peau .....	120
IV.1.4.b Refroidissement au cœur.....	121
IV.1.4.c Estimation de la pression maximale atteignable à 200°C.....	123
IV.2 – Evaluation de la pression interne maximale et affinement de la description du gaz ....	125
IV.2.1 – Description alternative de l’hydrogène considéré comme un gaz réel .....	125
IV.2.1.a Définition de la fugacité de l’hydrogène .....	125
IV.2.1.b Raffinement de l’équation d’état pour des pressions inférieures à 20 kbar ....	128
IV.2.1.b.i Données thermodynamiques de l’hydrogène gazeux .....	128
IV.2.1.b.ii Expression du covolume molaire .....	130
IV.2.2 - Pressurisation d’une cavité préexistante en cours de traitement thermique .....	132
IV.2.2.a Présentation du cas de charge .....	132
IV.2.2.b Adaptation du modèle de diffusion.....	133

---

---

IV.2.2.c	Désorption dans la cavité : effet du raffinement des lois des gaz réels usuelles 134	
IV.2.2.d	Effets d'une zone ségréguée sur les pressions d'équilibre.....	136
IV.2.3	- Discussion.....	138
IV.2.3.a	Validation du modèle numérique par bilan de masse .....	138
IV.2.3.b	Effet de la solubilité sur la pression d'équilibre .....	140
IV.2.3.c	Conséquence du caractère non linéaire de cette description.....	142
IV.2.4	- Conclusion .....	142
IV.3	- Conclusions sur la modélisation de la diffusion-désorption .....	143
Chapitre V	- Modélisation de la propagation du défaut .....	145
V.1	- Modèle initial de propagation de fissure.....	145
V.2	- Prise en compte du gonflement élastique .....	152
V.2.1	- Ajustement du modèle de diffusion-désorption .....	152
V.2.2	- Ajustement du modèle de propagation .....	158
V.3	- Application du modèle en rapport avec la problématique industrielle .....	163
V.3.1	- Modèle initial de propagation.....	164
V.3.2	- Prise en compte des évolutions du modèle.....	167
V.4	- Raffinement de l'approche mécanique dans le cas d'un matériau multi fissuré .....	172
V.4.1	- Homogénéisation des propriétés mécaniques.....	172
V.4.2	- Incidence sur la redistribution de l'hydrogène .....	174
V.4.3	- Evolution du modèle mécanique vers une approche locale .....	176
V.5	- Formation des DDH au cours du procédé industriel .....	178
Chapitre VI	- Conclusions et perspectives.....	183
VI.1	- Conclusion générale.....	183
VI.2	- Perspectives.....	186
Références bibliographiques	.....	189
Annexes	.....	i
A.1.	- Homogénéisation d'un matériau multifissuré contenant un fluide compressible .....	i
A.2.	- Interactions Fe-H-MnS et cinétique de désorption.....	v
	Interface Fe-MnS.....	v
Abstract	.....	xiii
Résumé	.....	xiv

---



## Chapitre I - Contexte & objectifs

### I.1- Position du problème

Les deux tiers des réacteurs en exploitation à travers le monde sont des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) ou Pressurized Water Reactor (PWR) en anglais. Ce type de réacteur s'oppose au Réacteur à Eau Bouillante (BWR en anglais) qui est une technologie très largement localisée au Etats-Unis et au Japon. Les réacteurs PWR ont pour particularité de transmettre l'énergie résultant de la réaction de fission nucléaire par le biais de deux circuits d'eau : le circuit primaire et le circuit secondaire. Dans le but de fournir la vapeur permettant d'actionner la turbine et l'alternateur, l'eau à 330°C est pressurisée à 155 bar, et transite à l'état liquide par un générateur de vapeur. Les générateurs de vapeur, sont des équipements faisant l'interface entre les circuits primaires et secondaires comme illustré Figure 1. La structure de ce type d'équipement, en incluant la cuve, est constituée de viroles forgées assemblées les unes aux autres par soudage. L'acier utilisé pour forger ces viroles appartient à la famille des 16-20MND5. Ce sont des aciers faiblement alliés dont les grades et propriétés mécaniques attendues sont normalisés par les codes de construction (*e.g.* RCC-M [1]). Les générateurs de vapeurs ainsi que les cuves, sont constituées d'un fond, d'une superposition de viroles et d'enveloppes, surmontées d'un couvercle (Figure 1). Les viroles sont des pièces massives forgées dont la paroi interne peut-être beurrée d'une couche en acier inoxydable afin de protéger la structure de la corrosion; soudé après assemblage des viroles.

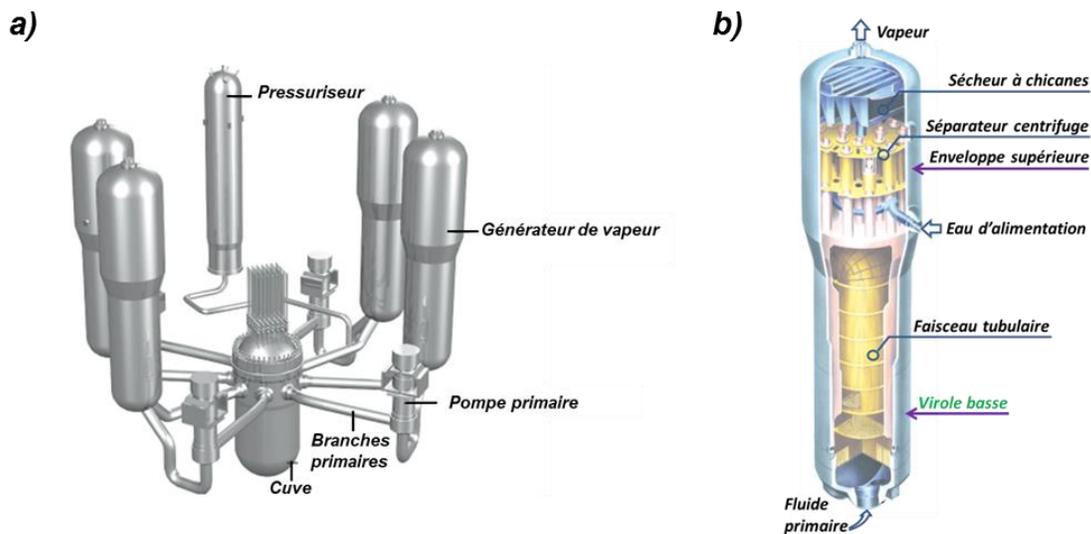
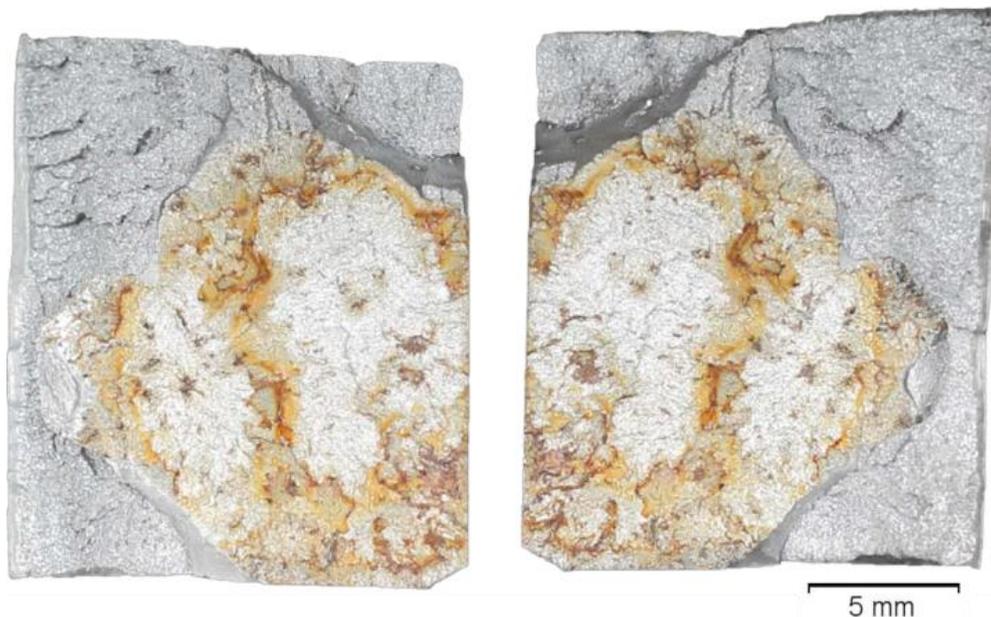


Figure 1 – a) Détail des équipements composant le circuit primaire [2]  
b) Schéma structural d'un générateur de vapeur [3]

Au cours du procédé de fabrication de ces pièces de forge, des Décohésions Dues à l'Hydrogène (désignées par la suite par DDH) peuvent se former. Les DDH correspondent à des cavités formées par des mécanismes de diffusion, de piégeage et de désorption de l'hydrogène sur des

sites particulier de la microstructure. Bien qu'exceptionnelle, la présence de ces défauts est jugée critique et conduit automatiquement au rebut de la dès lors qu'un seul défaut de dimension supérieure à celle autorisée est détecté par CND aux ultrasons. Il a été constaté que dans le cas de pièce affectée par des DDH, ces défauts peuvent être détectés par centaines. La procédure conduit alors à l'arrêt de la production de forgés, le redémarrage ne s'effectuant qu'après autorisation de l'Autorité de Sureté Nucléaire (ASN). De fait, un effort est fourni par l'industriel, ici AREVA, pour mieux comprendre les mécanismes de formation de ces défauts, et pour se doter d'un outil de simulation permettant d'appréhender les conditions favorables et d'éviter leur formation. Le retour d'expérience montre que ces défauts se forment généralement lorsque les conditions de fabrication s'écartent du procédé normal. Le nombre relativement important d'indications révélées par ultrasons lors du contrôle qualité des viroles dans la chaîne de fabrication attestent de la présence de ces DDH ; leur diamètre équivalent pouvant aller jusqu'à 12mm (Figure 2). Ces défauts sont en forme de flocons. Ils sont causés par la diffusion et la désorption de l'hydrogène interne, et présentent des faciès de rupture particuliers comme le montre la Figure 3. La micrographie a) met en évidence plusieurs types de faciès fragiles ainsi qu'un certain émoussement de la surface témoignant des effets du traitement thermomécanique appliqué lors de la fabrication de la pièce. La micrographie b) montre de manière plus détaillée l'émoussement situé en bordure de la décohésion. Les zones de quasi clivage que l'on observe également sont créées a posteriori, après ouverture. Une expertise plus poussée de ces DDH sera présentée au Chapitre III.



**Figure 2 – Macrographie d'une DDH d'un diamètre équivalent de l'ordre de 15mm après ouverture sous azote liquide ; les surfaces sont marquées par oxydation superficielle due à la méthode de préparation de l'échantillon [4].**

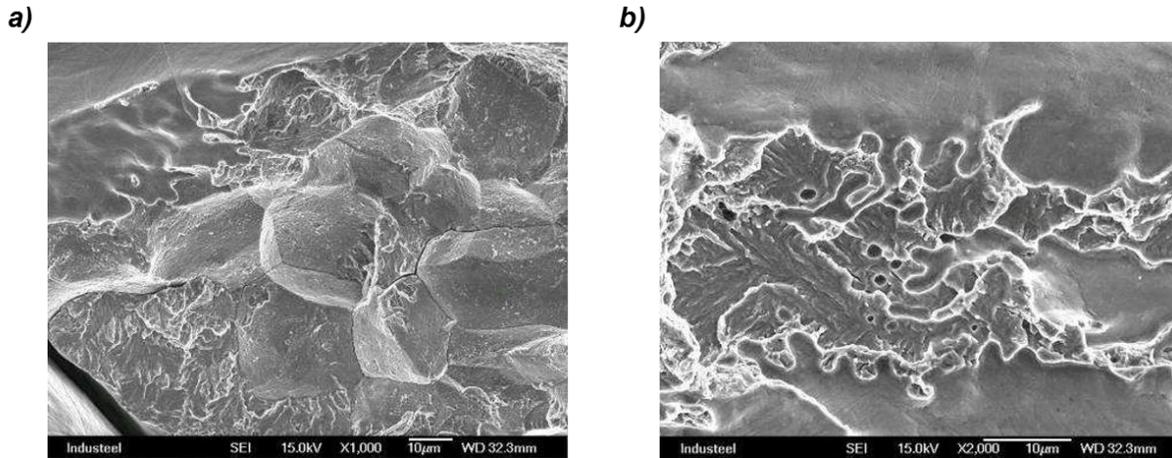


Figure 3 - Observation d'une DDH ouverte pour expertise [5].

- a) Trois morphologies sont distinguables sur cette surface de rupture : un faciès transgranulaire (en bas à gauche), un faciès intergranulaire (au centre), ces deux morphologies sont issues de la rupture dans l'azote liquide donc non-représentatives d'une DDH, et enfin une surface très émoussée (en haut à gauche)
- b) Emoussement observé en bordure de la DDH, le quasi clivage frais est issu de l'ouverture sous azote liquide.

## ***I.2- Procédé de fabrication des pièces d'intérêt***

Les méthodes d'élaboration de ces composants massifs vont désormais être explicitées. Celles-ci peuvent se scinder en quatre sous-groupes : L'élaboration du lingot, la mise en forme du lingot, le traitement thermique, l'usinage et le contrôle qualité. On évoque ici le cas d'une virole issue d'un Lingot Conventionnel sous vide (LCOSV).

### **I.2.1- Elaboration du lingot**

L'élaboration du lingot est en général effectuée de manière conjointe avec une aciérie afin de respecter un cahier des charges préalablement établi. Les contraintes d'élaboration ont pour principal but d'assurer la composition nominale du matériau tout en contrôlant la propreté inclusionnaire. Ces contraintes conditionnent en partie la méthode de coulée du lingot. Concernant la propreté inclusionnaire, des mesures complémentaires au contrôle de la composition peuvent être prises afin de réduire la population de certaines inclusions, telles que la coulée sous poche dolomie en présence de SiCa (désulfuration) ou l'addition de CaO (déphosphoration) par exemple. Cependant, certains phénomènes demeurent difficilement contrôlables compte tenu des dimensions du lingot. En effet, celles-ci introduisent une certaine dynamique du champ de température aboutissant ainsi à une structure hautement hétérogène.

Au cours de la coulée du lingot, un certain nombre d'éléments non présents initialement peuvent entrer en solution. Par exemple, l'hydrogène issu de l'environnement ambiant (humidité de l'air), peut pénétrer dans le bain de fusion et ainsi perturber significativement la composition de la totalité du lingot. Afin de résoudre ce problème, la solution adoptée pour réduire efficacement la teneur en hydrogène interne au lingot est la coulée du lingot sous vide. Cette technique consiste en l'élaboration d'une poche de coulée assimilable à un creuset, dans laquelle, un vide est

réalisé ; la qualité du vide associée est de l'ordre de 0.2 Torr (soit 0.267 mbar, la valeur limite n'excédant pas usuellement le Torr). Par ailleurs, le métal liquide est coulé à l'aide d'une buse permettant la pulvérisation de ce dernier. Le phénomène est accentué par le dégazage du CO. Ainsi la présence de fines gouttelettes associées au vide permet un dégazage efficace de l'hydrogène. Tandis que le vide a pour effet d'imposer une concentration faible en peau et de déplacer ainsi l'équilibre à l'interface entre la goutte et l'atmosphère environnante vers un dégazage, la taille réduite des gouttelettes permet de s'affranchir des effets cinétiques liés à la diffusion d'hydrogène, permettant ainsi un dégazage optimal dans le temps imparti (défini par la descente de la goutte en chute libre dans la poche). Afin d'illustrer ce phénomène, deux tailles extrêmes de gouttelettes ont été considérées avec une teneur initiale de l'ordre de 6 ppm afin de borner l'influence de cette technique sur la teneur en hydrogène qu'il reste après ce dégazage. Pour une goutte de 2mm de rayon, la concentration serait réduite de 70% lors d'une chute de 2s. En revanche, pour une goutte de 100µm de rayon, la concentration finale serait de l'ordre du demi-ppm pour une chute de 0.005 s. On voit bien l'avantage produit par la dispersion du jet en fines gouttelette à cette étape de l'élaboration de l'acier.

Au cours de cette étape du procédé de fabrication de la pièce, les précautions concernant l'élaboration sont : la pression dans la poche de coulée, la taille des gouttelettes de métal, et la teneur initiale en hydrogène. Ces améliorations en matière de procédé de coulée de lingot ont permis d'atteindre une teneur en hydrogène de l'ordre de 1ppm sur les lingots récents tout en améliorant drastiquement la propreté inclusionnaire de ces alliages.

Toutefois, cette technique ne peut être utilisée pour la fabrication de viroles puisque celles-ci sont élaborées à partir de lingots creux et non pas de lingot conventionnel. La teneur en hydrogène doit donc être minimale et ne peut être réduite au cours de l'élaboration du lingot.

### **I.2.2- Forgeage de la virole**

Au terme de son élaboration, le lingot est ensuite transmis à la forge afin d'être mis en forme. Il est important de noter que celui-ci est maintenu à une température relativement élevée lors du transfert pour des raisons que l'on développera dans les prochains paragraphes.

L'intégration de la gamme de forgeage standard au sein de l'ensemble du processus de conception-fabrication des viroles est illustrée Figure 4. La gamme de mise en forme à chaud d'une virole est subdivisée en quatre étapes élémentaires: le bloomage, le chutage, l'étirage sur mandrin et le bigornage.

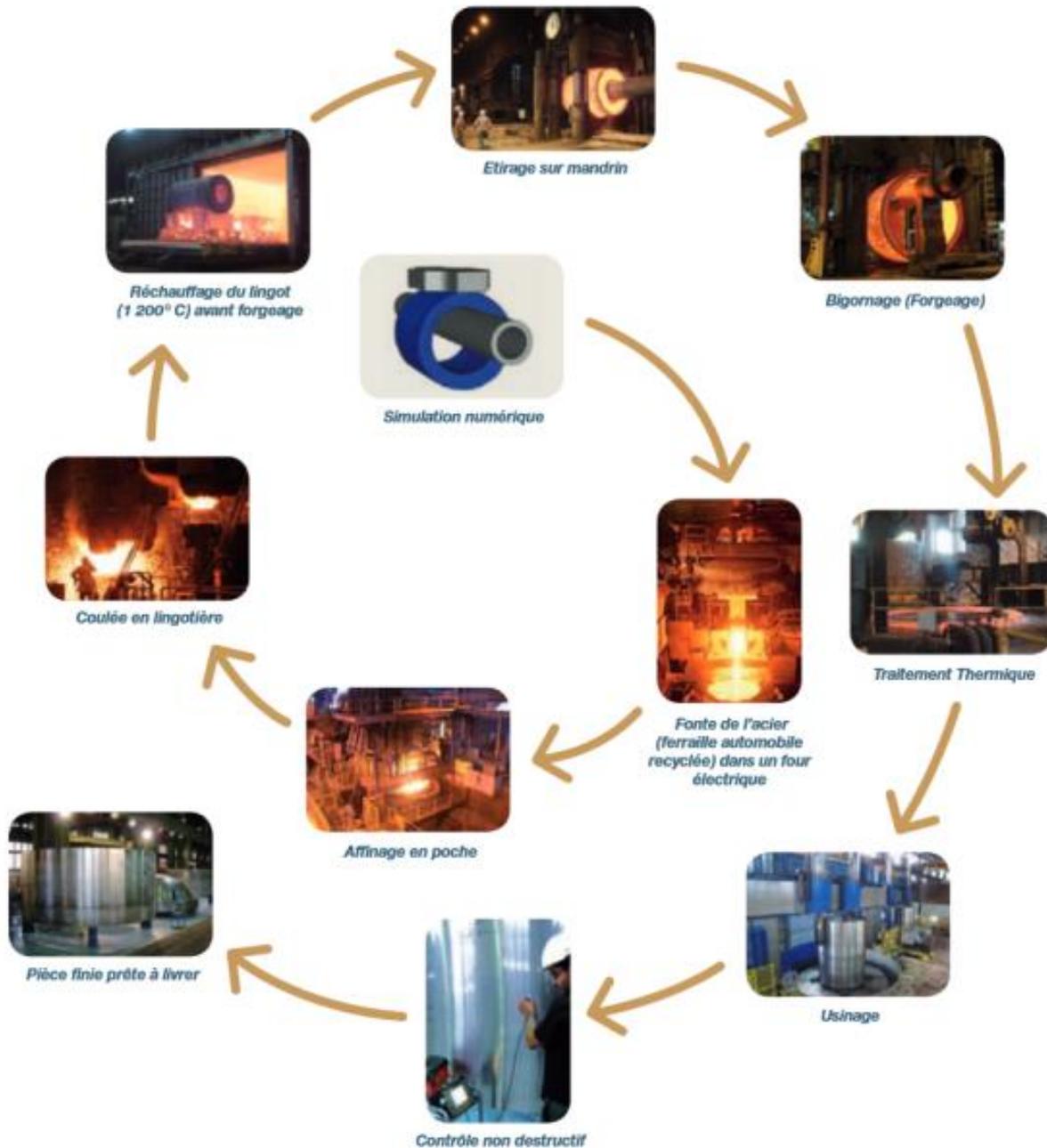


Figure 4- Schéma du forgeage d'un lingot creux [10]

Tout d'abord, le bloomage consiste en la mise au rond du lingot initialement conique. Un corroyage est appliqué au cours de cette étape induisant ainsi une réduction de section. Le chutage permet de s'assurer de la conformité de la composition du lingot en s'affranchissant de la masselotte côté Tête et d'une zone pied, soit des zones de ségrégation excessives. L'écrasement est spécifique aux pièces à section variable et donc n'intervient pas directement dans le procédé de fabrication des viroles puisqu'elle consiste à marquer la variation de section en ébauchant un épaulement. Dans le cas de lingots conventionnels, le perçage à chaud, permet l'ablation de la zone majeure ségrégée et par-dessus tout de créer la géométrie ciblée en générant une géométrie

torique. Les points restant permettent de mettre aux côtes la virole, puisque la morphologie du lingot est proche de la géométrie cible. L'étirage sur mandrin et le bigornage permettent respectivement d'adapter le diamètre extérieur en maintenant le diamètre intérieur constant puis de mettre aux côtes l'ensemble des dimensions restantes (diamètre intérieur, extérieur, épaisseur et longueur).

### I.2.3- Traitement thermique

Afin de garantir la tenue en service de la virole et donc ses propriétés mécaniques, la microstructure de l'acier doit être modifiée. La certification de la pièce en accord avec le code de construction impose une microstructure bainitique qui permet un bon compromis entre résistance mécanique et ductilité du matériau. Un traitement thermique de la pièce est donc appliqué pour satisfaire ces exigences.

Le cycle thermique théorique relatif aux viroles est donné Figure 5. Usuellement, ce traitement thermique se scinde en trois parties. Tout d'abord, le traitement de dégazage permet d'abaisser la teneur en hydrogène dans la pièce forgée. A la suite de ce traitement, la pièce est autorisée à être entreposée à température ambiante puisque la désorption de l'hydrogène interne a été assurée par le dégazage mais d'un point de vue industriel il est préférable d'enchaîner directement sur les traitements suivants dont la finalité est l'ajustement de la microstructure de l'alliage afin d'en assurer les propriétés mécaniques finales, conformément aux exigences. Le traitement thermique de précaution permet d'assurer une microstructure bainitique tandis que le traitement thermique de qualité permet l'optimisation et le raffinement de cette même microstructure dans le but d'obtenir les propriétés mécaniques requises.

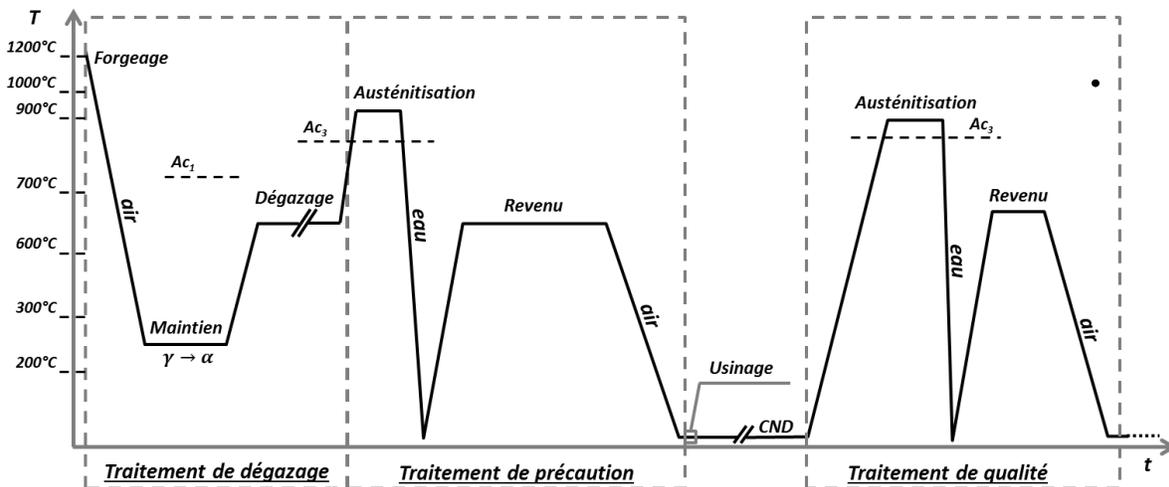


Figure 5 - Cycle thermique théorique d'une virole suite au forgeage : Le traitement de dégazage comporte une phase de maintien à une température ne pouvant pas descendre en dessous de 200°C environ mais suffisamment basse pour garantir la transformation en phase alpha et réduire le temps de dégazage ; le traitement de précaution permet d'obtenir la structure souhaitée ; le contrôle CND et enfin le traitement de qualité permettent d'optimiser la microstructure et les propriétés mécaniques.

Afin d'optimiser le dégazage de la virole forgée, un palier aux alentours de 200°C-250°C est appliqué afin d'achever la transformation ferritique. En effet, les coefficients de diffusion en phase ferritique y sont environ 100 fois supérieures comparées à la phase austénitique et ce, quels que soient les niveaux de ségrégation rencontrés. La mobilité de l'hydrogène en solution dans la virole est alors augmentée. L'acier étant totalement en phase ferritique, un maintien en dessous de la température de transformation austénitique est appliqué afin de réduire la teneur en hydrogène. Cette température correspond à la température maximale à laquelle l'acier demeure en phase ferritique ; la diffusion étant un phénomène thermiquement activé, le coefficient de diffusion augmente donc avec la température. La pression partielle en hydrogène dans l'atmosphère ambiante étant proche de zéro, l'équilibre de désorption est déplacé en faveur du dégazage. Cela revient donc à considérer une concentration nulle aux bords de la virole, ce qui provoque un abaissement de la concentration totale en hydrogène dans la virole. Le temps de dégazage est donné par les abaques en fonction de la teneur initiale en hydrogène afin de garantir une teneur de 1 ppm massique environ en fin de traitement de dégazage.

### **I.2.4 - Traitement de qualité**

Ce traitement thermique de qualité consiste en la répétition du traitement thermique de précaution. Ce traitement a pour but de conférer à l'alliage une microstructure plus fine afin d'assurer les propriétés mécaniques requises. La microstructure résultante sera également bainitique mais celle-ci possèdera une taille de grain plus faible. Cet usinage préalable au traitement est également nécessaire pour la qualité de la trempe du Traitement de Qualité.

### **I.2.5 - Contrôle qualité**

A l'issue du traitement thermique, un contrôle qualité est réalisé afin de veiller au respect des exigences préalablement établie (*i.e.* certification de la pièce). Des essais mécaniques sur des rondelles d'essais (tests de résilience par exemple) sont alors réalisés selon les normes en vigueur ainsi qu'un contrôle ultrasons. Le transducteur nécessitant une surface lisse, la virole est préalablement usinée afin de garantir l'état de surface et la pertinence des mesures. Des contrôles non destructifs peuvent être effectués à titre interne entre les deux traitements thermiques comme indiqué sur la Figure 5.

## ***I.3- Objectifs de la thèse***

L'objectif principal de cette thèse est de proposer un scénario cohérent et vraisemblable quant à la formation des DDH dans les pièces de forge en 18MND5. Un mécanisme de formation sera donc proposé au regard du retour d'expérience, des étapes du procédé de fabrication, des observations expérimentales et des expertises menées sur des spécimens issus d'une virole rebutée. La pertinence de ce mécanisme sera par la suite évaluée par le biais de modèles physiques et leurs résolutions numériques.

Le manuscrit s'articule ainsi autour de quatre chapitres après celui-ci. Tout d'abord, une revue bibliographique présentera au Chapitre II à la fois l'état de l'art sur la métallurgie de ces aciers faiblement alliés, et les différents concepts physiques généraux relatifs à la diffusion, la solubilité et les équilibres chimiques concernant l'hydrogène dans les aciers que l'on utilisera dans cette étude.

Dans un second temps, une étape de caractérisation du matériau sera conduite au Chapitre III afin de définir et d'identifier les données manquantes concernant les états de référence et de préciser la portée de l'étude (III.1). Une expertise du défaut sera menée en III.2. Cette section inclura l'ensemble des données concernant les DDH (morphologie, fractographie, interactions avec les hétérogénéités et les amas de MnS...) et, par extension, l'ensemble des données expérimentales requises à la modélisation associée à la formation de ces défauts.

Dans un troisième temps, un modèle permettant de clarifier les mécanismes de formation des défauts sera proposé. Le Chapitre IV se focalisera sur la modélisation des phénomènes de diffusion et désorption de l'hydrogène dans le milieu hétérogène constitué par ce type d'alliage en cours de traitement thermique. Ce chapitre permettra d'évaluer, entre autres, la pression maximale atteignable dans un défaut préexistant selon sa position vis-à-vis des hétérogénéités.

Le Chapitre V se concentrera sur les aspects mécaniques liés à la pressurisation de ce défaut jusque-là assimilé à une cavité et à son extension. L'ensemble des résultats issus des techniques expérimentales et de la modélisation seront discutés et confrontés au cas industriel au cours du paragraphe V.3 afin de proposer un mécanisme vraisemblable de formation de ces défauts en cours de procédé.

Enfin, les conclusions générales et perspectives seront formulées au Chapitre VI.

## Chapitre II - Revue bibliographique

### II.1 – Les nuances 16-20MND5

Cette section a pour but d'introduire un certain nombre de propriétés concernant la métallurgie des aciers en général et plus particulièrement des aciers faiblement alliés. Les deux aciers 16 et 18MND5 étudiés dans cette thèse seront présentés plus en détails dans le Chapitre III – Caractérisation de l'alliage étudié.

Les aciers utilisés pour les viroles sont des aciers faiblement alliés appartenant à la famille des nuances 16-20MnNiMo5, désignée 16-20MND5 par la norme AFNOR. La teneur nominale massique en carbone est comprise entre 0,16% et 0,20%, et les principaux éléments d'alliage sont le manganèse, à hauteur de 1,25% massique, le nickel et le molybdène. Le Tableau 1 donne les teneurs visées pour les autres éléments d'alliage dans le cas des deux nuances étudiées, le 16MND5 et le 18MND5.

Tableau 1 – Composition à la coulée des aciers 16MND5 et 18MND5

	C	Mn	Ni	Mo	Cr	Si	Cu	Al	V	Sn	S	P
<b>16MND5</b>	0,165	1,376	0,707	0,505	0,158	0,199	0,031	0,012	0,002	0,003	0,0006	0,004
<b>18MND5</b>	0,181	1,458	0,724	0,501	0,254	0,173	0,052	0,015	0,005	0,004	0,0002	0,0055
<b>16MND5</b> [1]	≤0,22	1,15 – 1,60	0,50 – 0,80	0,48 – 0,67	≤0,25	0,10 – 0,30	≤0,20	≤0,040	≤0,010	≤0,008	≤0,005	≤0,009
<b>18MND5</b> [11]	≤0,20	1,15 – 1,65	0,50 – 0,80	0,45 – 0,55	≤0,25	0,10 – 0,30	-	-	≤0,003	-	≤0,012	≤0,015

La fabrication de grosses pièces de forge comme les viroles ne peut être entreprise qu'à partir de lingots de grande taille mis en forme par coulée. Ce procédé introduit des hétérogénéités de compositions telles qu'illustrées sur la Figure 6 dans le cas des lingots conventionnels et des lingots creux.

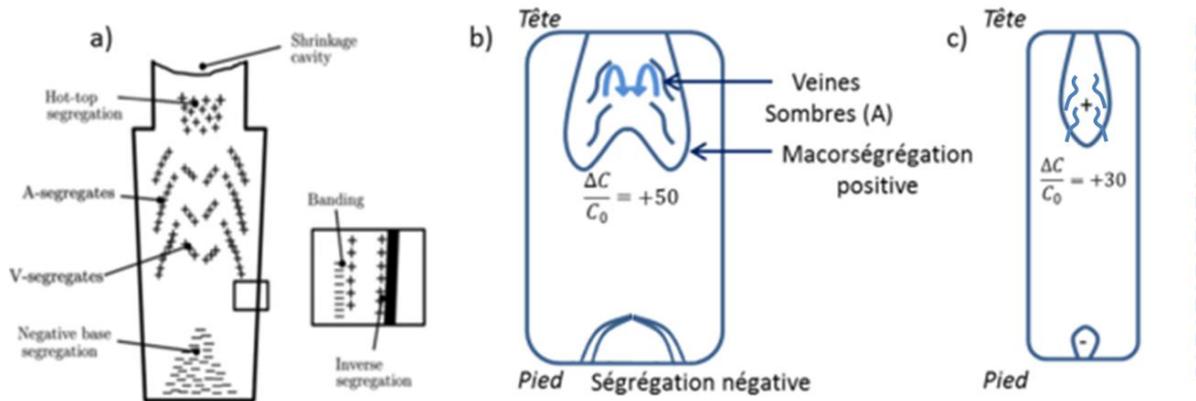


Figure 6 - Ségrégation de carbone au sein des lingots industriels

a) Ségrégations multi-échelle pour un lingot conventionnel [6]

b) Principales ségrégations pour un lingot conventionnel

c) Principales ségrégations pour un lingot creux (la ligne en pointillés représente l'axe de symétrie, les veines sombres sont positionnées dans les  $\frac{3}{4}$  côté tête)

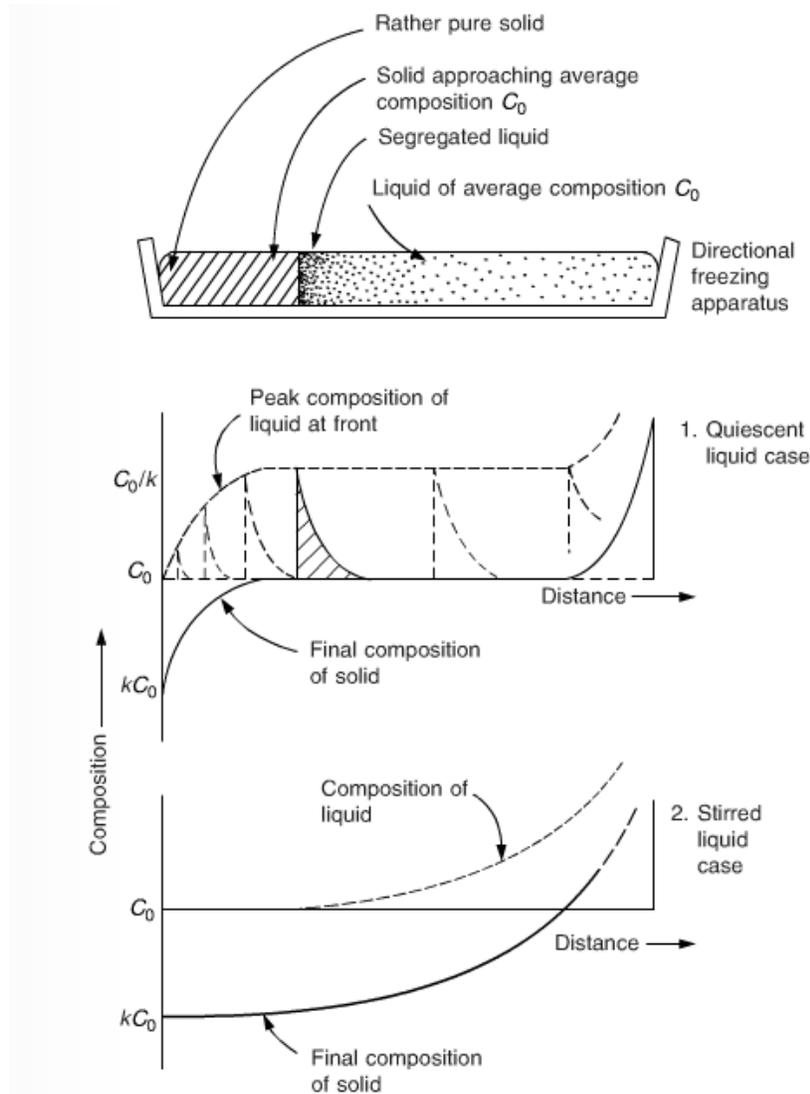
Le lingot conventionnel consiste en la coulée de l'acier dans une lingotière de forme conique. Ce type de lingot concentre la majeure partie de ses ségrégations en son centre. Les lingots creux quant à eux ont pour avantage de refermer une ségrégation plus limitée toujours localisée dans la mi-épaisseur. Les bénéfices de ce type de lingot sont principalement dus à sa géométrie optimisée pour le forgeage de viroles. Enfin, la troisième catégorie est les lingots à solidification dirigée. Ces derniers possèdent l'avantage de contrôler au maximum l'ensemble des processus de ségrégation en cours de solidification mais ils ne s'inscrivent pas dans le contexte de notre étude. Les phénomènes de ségrégation sont principalement dus à la cinétique de refroidissement des lingots massifs. En effet, les viroles usinées possédant des dimensions finales de l'ordre de 4 m pour un diamètre de 4 m et une épaisseur de 200mm, les lingots ont donc une masse initiale bien supérieure à 80 tonnes (compte tenu des chutes diverses liées au procédé de fabrication). Les phénomènes de ségrégation seront détaillés sur l'exemple du lingot conventionnel mais ceux-ci peuvent être aisément extrapolés au lingot creux. En cours de coulée, un gradient de température s'installe au sein de la lingotière générant ainsi une dynamique de solidification. Du point de vue macroscopique, cela se traduit par un front de solidification radial centripète qui justifie la localisation des hétérogénéités au centre du lingot. Par ailleurs, certains éléments (le carbone principalement) sont plus solubles dans l'acier en fusion comparé à l'acier solide. Par conséquent, la concentration y sera plus élevée, l'acier en fusion accueillant au fur et à mesure une quantité plus importante de carbone. Ce phénomène est par ailleurs amplifié par la convection résultante du gradient de température. Ceci explique sommairement la localisation préférentielle de la ségrégation au centre du lingot. Cette ségrégation est usuellement nommée Zone Majeure Ségrégée. En parallèle, un front de solidification axial ascendant génère de manière analogue une ségrégation en éléments d'alliage en tête du lingot. Deux conséquences directes de ce phénomène sont ainsi observables. D'une part, la tête du lingot possède une composition très différente de la composition nominale, ce qui entraîne une propreté inclusionnaire diminuée. Cette zone, nommée

masselotte, ne vérifie pas le cahier des charges et est donc inutilisable pour la virole finale. D'autre part, le pied du lingot possède par opposition une ségrégation négative complémentaire (*i.e.* appauvrie en éléments d'alliage, principalement carbone).

De manière plus précise, les hétérogénéités de composition sont visibles à plusieurs échelles, signifiant ainsi que des phénomènes annexes se superposent à la tendance précédente. En effet, l'augmentation de la concentration en éléments d'alliage au sein de l'acier liquide induit une variation des propriétés physiques de celui-ci (*e.g.* point de fusion ...). Couplée à des phénomènes de convection, il en résulte la présence de « rubans » de ségrégation, plus communément appelés Veines Sombres. Les valeurs typiques de l'épaisseur de ces veines sombres sont de l'ordre du centimètre [7] [8].

A une échelle plus fine (microscopique), il est possible d'observer des ségrégations de plus faible taille réparties dans tout le volume de la virole. Dans le cas général, les mécanismes permettant d'illustrer la genèse de cette texturation à plus faible échelle sont schématisés en détail dans le cas d'un front plan par la Figure 7. De par la différence de solubilité des éléments d'alliages en phase liquide et solide, le front de solidification se chargera progressivement en éléments d'alliage (principalement carbone). Cet enrichissement entraîne ainsi une modification locale de la composition chimique et donc des propriétés métallurgiques de l'alliage (principalement un abaissement de son point de fusion dans la zone ségrégée). Le champ de température n'étant que très peu modifié par cette variation de composition, des zones ségrégées seront ainsi créées au terme de la solidification du lingot, celles-ci ayant tendance à persister à l'état liquide comparé à la matrice.

En extrapolant ce raisonnement, il est désormais plus aisé de justifier que la présence de ces microségrégations est très étroitement liée à la croissance dendritique ayant lieu dans le milieu en cours de refroidissement. Plus précisément, lors de la croissance du tronc de la dendrite, une partie des éléments sont rejetés de celle-ci dû au fait que ces éléments sont plus solubles en phase liquide. Ce phénomène est par ailleurs amplifié par la croissance des branches augmentant ainsi la surface de contact entre les milieux solides et liquides et favorisant ainsi l'enrichissement du liquide à l'interface. Cela explique la présence de ces microségrégations de taille plus fine. Par ailleurs, compte tenu du caractère très localisé de ce phénomène, les distances caractéristiques associées ne sont pas toujours négligeables par rapport à la distance caractéristique de diffusion. Par conséquent, les écarts de compositions ne sont pas aussi prononcés que dans le cas de la veine sombre ou de la zone majeure ségrégée située en cœur de lingot.



**Figure 7 - Différentes morphologies de ségrégations pour un front de solidification plan illustré pour deux cas: avancée calme et effets de convection [9]**

Compte tenu de ces informations, trois compositions différentes seront considérées selon l'hétérogénéité considérée. Une analyse de la composition chimique a permis par le passé d'élaborer trois coulées synthétiques relatives à ces hétérogénéités pour l'acier 16MND5. Ces coulées désignées par 290, 291 et 292, dont les compositions sont répertoriées dans le Tableau 2, ont pour but de modéliser les comportements respectifs de la matrice, des microségrégations et de la zone majeure ségrégée. En comparant les compositions 290 et 292, la surconcentration en carbone peut ainsi atteindre +75% localement.

Tableau 2 - Composition des coulées synthétiques 290, 291, 292

	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Sn	Al
<b>290</b>	0,165	0,0003	0,004	0,199	1,376	0,707	0,158	0,505	0,002	0,031	0,003	0,012
<b>291</b>	0,211	0,0080	0,013	0,324	1,590	0,947	0,275	0,923	0,003	0,064	0,007	0,023
<b>292</b>	0,289	0,0100	0,031	0,384	1,870	0,975	0,355	1,620	0,007	0,067	0,024	0,024

Comme évoqué précédemment, ces écarts de composition entraîneront une variation des propriétés diffusionnelles de l'hydrogène et modifieront les températures de transformation des phases. A titre d'exemple, des relations empiriques (II.1.1) et (II.1.2) permettant d'estimer la gamme de températures pour la transformation austénitique ont été données par Andrews & Eldis [12]. Ainsi, en considérant les compositions 290 (16MND5), 292 et la composition à la coulée du 18MND5, les températures de transformation austénitiques au chauffage sont respectivement  $[576^{\circ}\text{C}; 829^{\circ}\text{C}]_{290}$ ,  $[527^{\circ}\text{C}; 803^{\circ}\text{C}]_{292}$  et  $[568^{\circ}\text{C}; 824^{\circ}\text{C}]_{18\text{MND5}}$ .

$$A_{c_1} = 727 - 10,7 (\%Mn) - 16,9 (\%Ni) + 29,1 (\%Si) + 16,9 (\%Cr) + 6,4 (\%W) \quad (\text{II.1.1})$$

$$A_{c_3} = 871 - 254,4 (\%C) - 14,2 (\%Ni) + 51,7 (\%Si) \quad (\text{II.1.2})$$

Ces différences de température s'expliquent par la présence d'éléments dits alphagènes et gammagènes. Les effets antagonistes de ces éléments ont pour conséquence la stabilisation ou pas de la phase  $\gamma$  à haute température en modifiant les températures  $A_{c_3}$  et  $A_{c_1}$  bornant le domaine austénitique ; par exemple le manganèse, élément gammagène, est utilisé pour favoriser la trempabilité de l'alliage.

La structure de l'acier est à l'origine de ses propriétés mécaniques. A haute température, l'acier cristallise en austénite sous la structure cubique à faces centrées. En se refroidissant, l'austénite se décompose en plusieurs autres phases. Il existe trois transformations différentes pour expliquer cette décomposition : deux transformations diffusives, dites perlitique et bainitique, et une transformation displacive, dite martensitique. La transformation perlitique consiste en un déplacement des atomes activé thermiquement, de manière aléatoire et indépendante. Les atomes diffusent et se réarrangent pour former un nouveau réseau cristallin. La décomposition de l'austénite peut mener à la formation de ferrite massive, et de perlite selon la teneur en carbone de l'acier. Sous la température  $A_{c_1}$ , c'est principalement la ferrite qui cristallise et rejette le carbone en excédent qui forme les carbures de fer ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

La transformation bainitique s'opère à plus basse température, lorsque la mobilité des atomes est plus faible. Elle s'accompagne d'une diffusion des atomes sur de courtes distances, et concerne les plus légers, notamment le carbone. Les atomes des métaux lourds se déplacent peu. La formation de la bainite, par décomposition de l'austénite, suit cette transformation. Cependant certains auteurs expliquent aussi la formation de la bainite par une transformation displacive [13].

La surconcentration en carbone dans la maille cubique faces centrées (CFC) crée un champ de contrainte locale de cisaillement entraînant un réarrangement des atomes à courte distance, ce qui expliquerait les orientations préférentielles observables dans les structures bainitiques comme expliqué par [14], [15], [17], [18], [19]. Selon cette théorie, les mécanismes de diffusion interviendraient uniquement à la suite de la formation de ces « lattes ». Les structures bainitiques pourraient être ainsi obtenues par transformation reconstructive qui signifie que la structure finale serait obtenue par une diffusion du carbone à courtes distances et est ainsi liée à la statistique de saut intersites du carbone [20], [21].

Enfin, la transformation martensitique est une transformation sans diffusion (« displacive transformation »). Cette microstructure est obtenue au terme d'un refroidissement rapide et forme une microstructure aciculaire. Elle est proche de la transformation précédente dans le sens où c'est le réseau cristallin qui se déforme. Cependant, elle démarre à plus basse température (notée  $M_s$ ) et il n'y a aucune diffusion des atomes.

Lors de la fabrication de l'acier, la vitesse de refroidissement, en plus de la proportion des éléments d'alliage, détermine quelle microstructure se forme au cours du refroidissement.

Ceci est schématisé par les diagrammes de transformations en refroidissement continu (TRC) tracés pour les deux alliages Figure 8 (pour un grade équivalent au 16MND5) et Figure 9 (18MND5). Ces diagrammes indiquent un ordre de grandeur des vitesses de trempe envisageables au cours du procédé de fabrication permettant d'obtenir la microstructure bainitique requise pour les viroles.

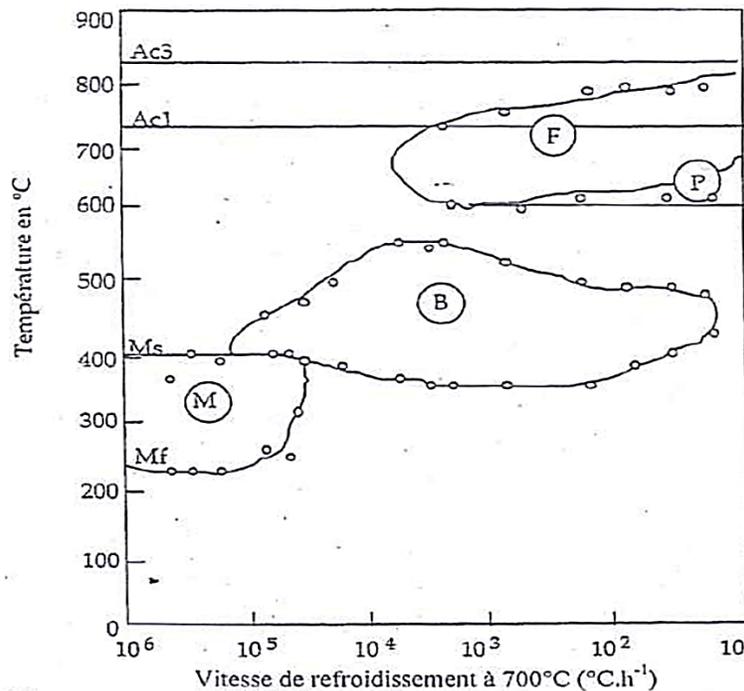


Figure 8 - Diagramme TRC de l'ASME SA508 classe 3 obtenu suite à une austénitisation à 900°C -1h [22]

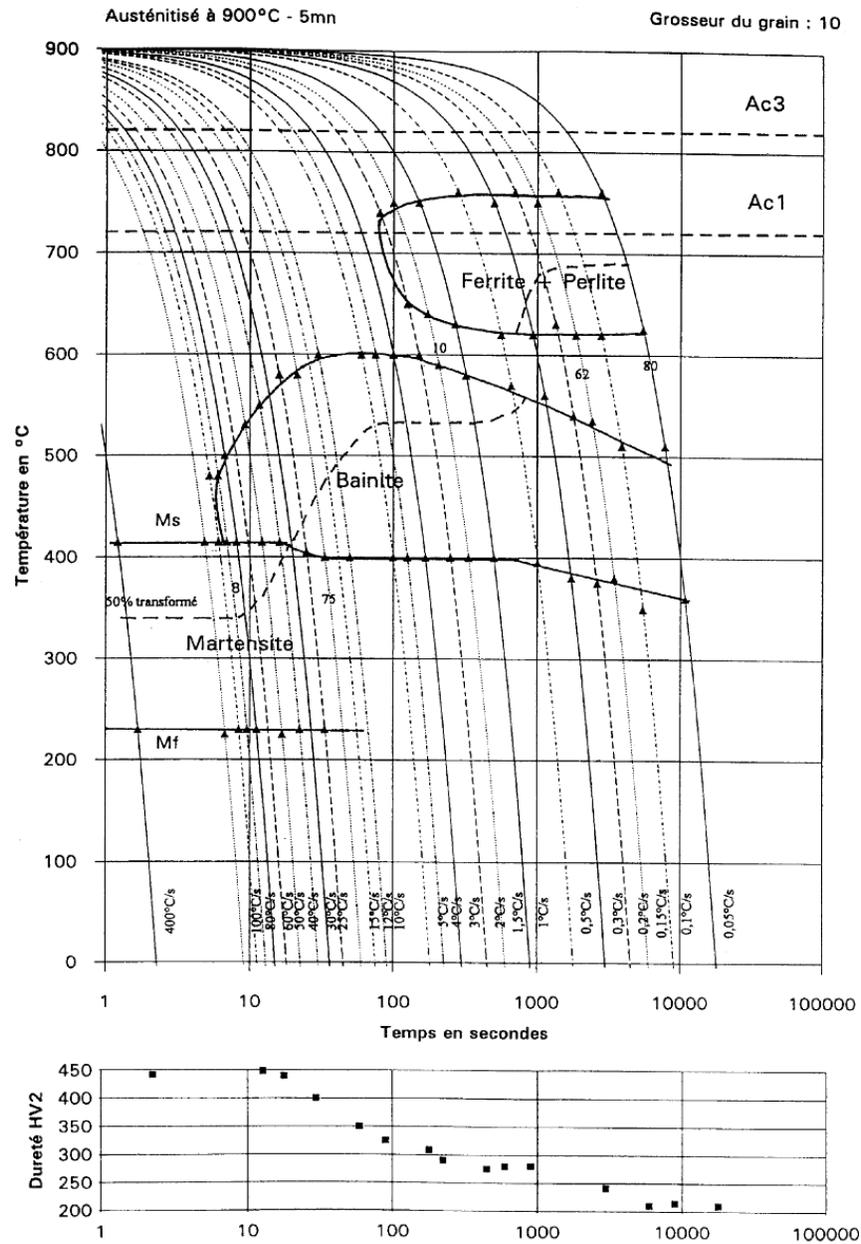


Figure 9 - Diagramme TRC du 18MND5 [12]

La bainite est une phase qui se forme lorsque la vitesse de refroidissement est trop lente pour former de la martensite et trop rapide pour former de la perlite. Elle confère au matériau une grande dureté. Il existe deux types de bainite selon les conditions de refroidissement appliquées: la bainite supérieure et la bainite inférieure (voir Figure 10). Cette Figure montre différents types de bainites (au moins 3, compte tenu de la composition légèrement différente de cet acier). Cette figure montre néanmoins que la bainite supérieure (ou Bainite I) se forme par maintient (ou refroidissement lent) dans la partie haute du domaine de transformation bainitique. La bainite supérieure présente une microstructure de fines plaquettes de ferrite parallèles, regroupées sous forme de paquets. Le carbone diffuse depuis les anciens grains d'austénite, et précipite en

cémentite au niveau des joints de grains d'austénite, entre les plaquettes de ferrite. Au contraire, la bainite inférieure (ou Bainite II) se forme à température plus basse et pour une vitesse de refroidissement plus rapide. Elle se présente sous la même microstructure, excepté le fait que la cémentite se forme en plus à l'intérieure des plaquettes de ferrite, de manière désordonnée. Ces observations corroborent les mécanismes proposés par [15] et illustrés Figure 11. La précipitation de la cémentite bien plus fine dans la bainite inférieure a tendance à améliorer la résilience et à accroître la limite d'élasticité en comparaison avec la bainite supérieure ; dont la précipitation plus grossière favorise la présence de fissures [24].

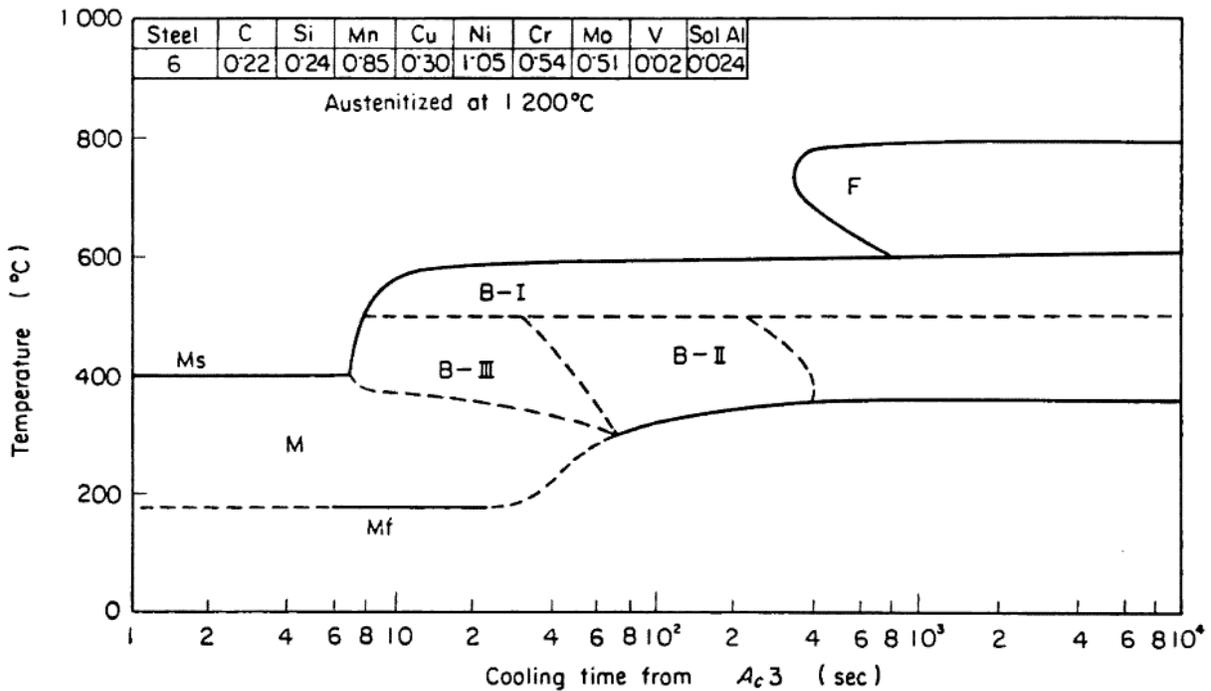
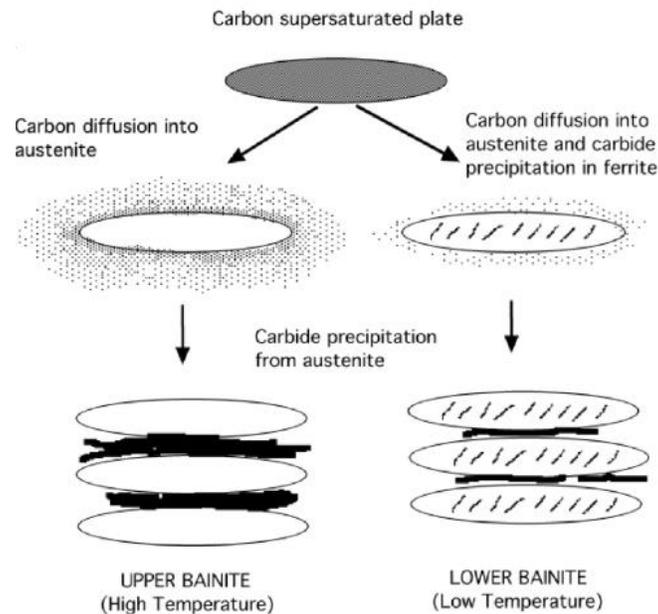


Figure 10 - Représentation schématique des gammes de températures pour lesquelles trois types de bainite sont formés suite à un refroidissement continu pour un acier Cu-Ni-Cr-Mo-V à 0,22% de carbone [23]



**Figure 11 - Formation des bainites supérieures ("upper") et inférieures ("lower") [15]**

En parallèle de la précipitation de la cémentite au cours de la transformation de phase, d'autres précipités peuvent se former aussi bien en amont qu'au cours du procédé de fabrication. Dans ce type d'alliage, les précipités usuellement rencontrés sont des carbures ( $MC$ ,  $M_2C$ ,  $M_3C$ ,  $M_7C_3$  ...), des nitrures ( $AlN$ ), des carbonitrures ( $NbCN$ ,  $CrCN$ ...) et des sulfures ( $MnS$ ...), ces derniers feront l'objet d'un intérêt particulier au cours de cette étude. Ces inclusions générées dès l'étape de solidification du lingot ne repassent jamais en solution en cours de forgeage ou à l'issue du traitement thermique de la virole puisque leur point de fusion se situe dans une gamme de température bien plus haute, comprise entre  $1280^{\circ}C$  et  $1380^{\circ}C$  selon le taux de ségrégation associé (en particulier la ségrégation en carbone). De par leur composition chimique, le comportement attendu de ces inclusions est jugé proche d'une céramique (à savoir : haute rigidité et faible allongement à rupture). Par conséquent, lors du forgeage, le fort taux de corroyage imposé à la virole entraîne une rupture de ces précipités, initialement sphériques, générant ainsi des fragments observables *in fine* sous forme d'amas elliptiques. Ces précipités sont connus pour susciter une interaction forte avec l'hydrogène et sont de fait soupçonnés de jouer un rôle majeur dans les mécanismes de formation des DDH. Ce point incluant les observations de ces précipités sera détaillé plus en détail tout au long de ce manuscrit et en particulier au Chapitre III – Caractérisation de l'alliage étudié.

Les hétérogénéités de compositions induisent donc des propriétés diffusionelles variables au sein du matériau. A ces aspects s'ajoute la modification de l'intégrité de la structure sous chargement mécanique. En effet, une variation de la ténacité dans ce type de matériau a été mise en évidence par le passé [16], cette dernière pouvant atteindre localement des valeurs extrêmement basses comparées à la ténacité nominale du matériau, comme l'illustre la Figure 12. En prenant

l'exemple des éprouvettes prélevées en veine sombre (VS) et testées à 0°C, la dispersion de ce paramètre mène à des valeurs variant du simple au double ; la valeur minimale se situant en deçà de 80 MPa.m<sup>0,5</sup>.

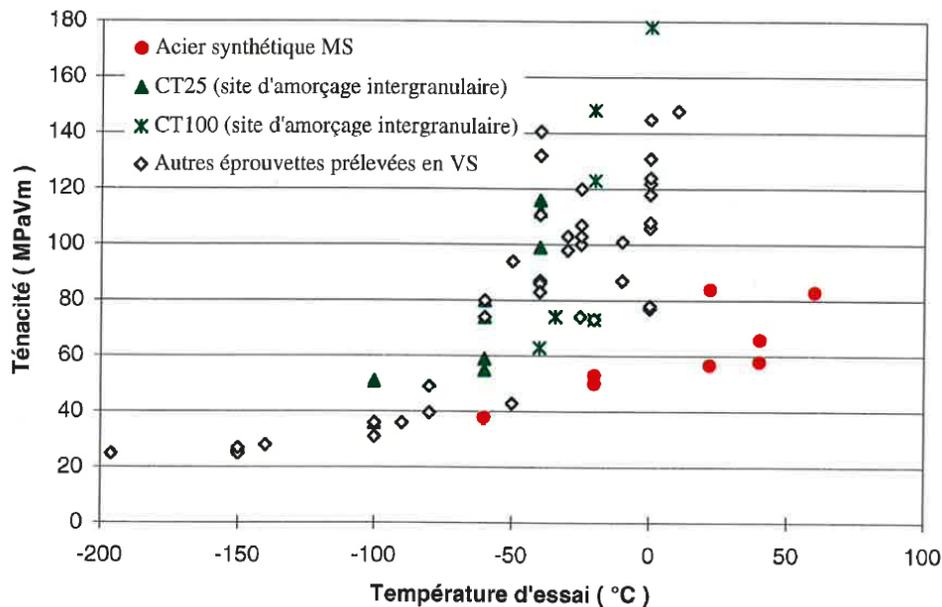


Figure 12 – Comparaison de la ténacité de l'acier MS et de l'acier de cuves en présence de veines sombres [16]. L'acier MS est similaire aux nuances 291 ou 292, cf. Tableau 1. L'acier de cuve est la nuance 16MND5. Une dispersion très forte de la ténacité notamment à 0°C est notable par ailleurs.

## II.2 – Diffusion dans les aciers

Dans cette partie sera abordée la problématique de diffusion de l'hydrogène dans les aciers ferritiques. Il a été montré précédemment que les viroles présentent des hétérogénéités à plusieurs échelles. Du point de vue de la diffusion de l'hydrogène, cela se traduit naturellement par la variation des paramètres intervenant dans le processus de diffusion. La description de la diffusion dans un solide peut se faire selon deux approches, la diffusion atomique faisant intervenir les mécanismes élémentaires de la diffusion et la diffusion macroscopique correspondant à une approche plus phénoménologique. Un bref récapitulatif des points importants concernant les mécanismes de diffusion élémentaires dans un acier sera effectué dans un premier temps. Ces processus seront ensuite décrits à travers la diffusion Fickienne de l'hydrogène dans ces milieux (approche phénoménologique et macroscopique) en explicitant le traitement aux interfaces et la résolution numérique sous-jacente. Ce paragraphe permettra également de définir les paramètres intervenant dans la montée en pression de l'hydrogène dans le DDH, de manière plus précise, la solubilité.

## II.2.1 – Modélisation de la diffusion de l'hydrogène dans les aciers

### II.2.1.a Diffusion à l'échelle atomique dans les aciers

L'hydrogène dans les matériaux métalliques et sous conditions normales d'hydrogénation est présent sous forme atomique (proton avec sa charge électronique partiellement délocalisée) au sein du réseau cristallin. Il diffuse par sauts d'un site interstitiel à un autre selon la nature cristalline. Dans le fer  $\alpha$  de structure cubique centré, le chemin de diffusion passe par les sites tétraédriques tandis que dans l'austénitique  $\gamma$  de structure cubique à faces centrées, la diffusion se produit d'un site tétraédrique à un autre en passant par un site octaédrique. Ces chemins de diffusion nécessitent ainsi le franchissement de barrières d'énergie dépendantes de la nature cristalline du matériau et qui contribuent pour partie à la différence entre les coefficients de diffusion d'une structure à l'autre. Les aciers de structure cubique centrée (CC) à température ambiante par exemple ont un coefficient de diffusion bien plus élevé que les aciers CFC ( $10^{-5}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  dans la ferrite et  $2.10^{-12}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  dans l'austénite à  $25^\circ\text{C}$ ) [25] [26] [27] [28][29].

L'hydrogène ayant une forte tendance à ségréger sur les défauts microstructuraux, les coefficients de diffusion sont naturellement très dépendants de l'état métallurgique des matériaux et de la cinétique de piégeage sur les défauts structuraux. De manière générale, ils sont bien inférieures à ceux correspondant à un régime de diffusion en l'absence de ces sites de piégeage aussi variés que les inclusions, les précipités, les joints de grains, les dislocations et les lacunes. L'équation suivante (II.2.1) où interviennent les quantités d'hydrogène interstitiel  $c_L$  et d'hydrogène piégé  $c_T$  traduit cette dépendance [30] :

$$D_{eff} = \frac{D_L}{1 + \frac{\partial c_T}{\partial c_L}} \quad (\text{II.2.1})$$

avec  $D_{eff}$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) le coefficient de diffusion effectif ou apparent,  $D_L$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) le coefficient de diffusion interstitielle,  $c_L$  la concentration en hydrogène interstitiel et  $c_T$  la concentration totale en hydrogène piégé.

La grande dispersion qui existe sur les données fondamentales telles que la solubilité et les coefficients de diffusion sur le fer pour des températures inférieures à 500 K vient en partie de la méconnaissance des états métallurgiques étudiés, que ce soit au cœur du matériau ou en surface et subsurface (densité de dislocations, texture, taille de grains, ...). Dans cette gamme de température, le phénomène de ségrégation de l'hydrogène n'est pas négligeable contrairement aux plus hautes températures où la concentration en hydrogène piégé diminue et n'affecte plus le coefficient de diffusion effectif qui peut être considéré comme une diffusion purement interstitielle, ce qui diminue largement la dispersion des valeurs expérimentales mesurées.

Considérant un volume du matériau étudié, un flux de diffusion peut alors être simplement défini dans ces conditions par la variation de la quantité de matière par unité de temps  $dt$  et par unité de surface  $S$  et en admettant que les atomes possèdent une vitesse moyenne  $\langle v \rangle$ . La variation totale  $dn$  de matière dans le volume élémentaire est donc donnée par (II.2.2) donnant ainsi une expression du flux (II.2.3) à travers une surface élémentaire.

$$dn = c \langle v \rangle S dt \quad (\text{II.2.2})$$

$$J = dn/Sdt = c \langle v \rangle \quad (\text{II.2.3})$$

Par ailleurs, il est possible de relier la vitesse moyenne des particules à la force motrice à l'aide de l'expression (II.2.4) [31].

$$\langle v \rangle = F \frac{\tau}{m} \quad (\text{II.2.4})$$

où  $\tau$  est le temps moyen entre chaque collision, et  $m$  la masse de la particule.

Le flux a donc pour expression (II.2.5).

$$J = cF \frac{\tau}{m} = cMF \quad (\text{II.2.5})$$

avec  $M$ , mobilité de l'hydrogène dans l'acier ; cette dernière étant reliée à la diffusivité  $D$ , correspondant à une approche macroscopique, par la relation d'Einstein (II.2.6)(II.2.15).

$$D = MkT \quad (\text{II.2.6})$$

où  $k$  est la constante de Boltzman et  $T$  la température thermodynamique.

Notons qu'un résultat similaire serait obtenu en faisant l'analogie avec la relation de Nernst-Einstein (II.2.7).

$$\langle v \rangle = \frac{DF}{kT} \quad (\text{II.2.7})$$

En outre, la force motrice dérivant du potentiel chimique  $\mu$  de l'espèce (II.2.8), on obtient la relation entre le flux de diffusion et le potentiel chimique (II.2.9).

$$F = -\frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (\text{II.2.8})$$

$$J = -cM \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (\text{II.2.9})$$

Cette expression (II.2.9) s'appuyant sur des paramètres définis à l'échelle macroscopique servira par la suite de point de départ à la définition d'un modèle de diffusion dans les milieux hétérogènes. Ce modèle sera décrit dans le détail ultérieurement au cours du Chapitre IV.

### II.2.1.b Approche phénoménologique de la diffusion dans les solides

Le phénomène de diffusion de matière sera désormais traité à une échelle macroscopique [32]. La définition du potentiel chimique (II.2.10) permet le lien avec l'activité chimique de l'hydrogène en solution.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(a) \quad (\text{II.2.10})$$

En considérant que l'hydrogène en solution solide dans l'acier est suffisamment dilué, la solution sera supposée idéale. Le flux d'hydrogène s'exprime donc en fonction de la concentration dans le milieu. Dans le cas général ce dernier est ainsi proportionnel au gradient de concentration d'hydrogène dans le milieu (II.2.11). Les grandeurs vectorielles seront notées en gras.

$$\mathbf{J}(\mathbf{X}, t) = -D \nabla c(\mathbf{X}, t) \quad (\text{II.2.11})$$

Ainsi, la diffusion sera effective jusqu'à l'homogénéisation complète du champ de concentration, ce qui correspond à un état thermodynamiquement stable, c'est-à-dire qui minimise l'énergie du système. L'équation locale de conservation de la masse vérifiant l'expression (II.2.12), il est possible d'en déduire une relation entre la variation temporelle du champ de concentration et son Laplacien (II.2.13).

$$\frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{X}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{X}, t) = 0 \quad (\text{II.2.12})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{X}, t) = \nabla \cdot (D \nabla c(\mathbf{X}, t)) \quad (\text{II.2.13})$$

Ainsi, dans le cas d'un milieu homogène, le coefficient de diffusion est constant. Dans le cas du milieu représentant les différentes zones de ségrégation dans la virole qui a été décrit dans les parties précédentes, les paramètres de diffusion peuvent être considérés comme étant constants dans chaque domaines pris séparément, d'où l'expression (II.2.14).

$$\frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{X}, t) = D \Delta c(\mathbf{X}, t) \quad (\text{II.2.14})$$

### II.2.1.c Notion d'interface

La conservation de la masse (II.2.15) au sein d'un solide de volume  $V$  peut être obtenue en intégrant sur ce volume l'expression (II.2.12) [33].

$$\int_V \frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{X}, t) dV + \int_V \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{X}, t) dV = 0 \quad (\text{II.2.15})$$

En utilisant la formule de Green-Ostrogradsky, cette relation peut se réécrire sous la forme (II.2.16).

$$\int_V \frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{X}, t) dV + \int_{\partial V} \mathbf{J}(\mathbf{X}, t) \cdot \mathbf{n} dS = 0 \quad (\text{II.2.16})$$

avec  $\mathbf{n}$  vecteur normal sortant au domaine.

Dans le cas où une interface  $\Sigma$  partitionne le solide en deux tel que  $V = V_1 + V_2$ , cette relation peut s'écrire dans chaque partition de ce domaine (II.2.17), (II.2.18).

$$\int_{V_1} \frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{X}, t) dV + \int_{\partial V_1} \mathbf{J}(\mathbf{X}, t) \cdot \mathbf{n}_1 dS = 0 \quad (\text{II.2.17})$$

$$\int_{V_2} \frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{X}, t) dV + \int_{\partial V_2} \mathbf{J}(\mathbf{X}, t) \cdot \mathbf{n}_2 dS = 0 \quad (\text{II.2.18})$$

Considérant les relations (II.2.16), (II.2.17) et (II.2.18), une condition sur le flux interfacial (II.2.19) peut ainsi être établie.

$$\int_{\Sigma_2} \mathbf{J}(\mathbf{X}, t) \cdot \mathbf{n}_2 dS + \int_{\Sigma_1} \mathbf{J}(\mathbf{X}, t) \cdot \mathbf{n}_1 dS = 0 \quad (\text{II.2.19})$$

Puisque  $n_i$  représente la normale sortante de  $i$ , alors  $n_1 = -n_2$ . Le flux normal est donc nécessairement continu pour assurer la conservation de la masse si aucun terme source ou puit n'est considéré. D'un point de vue énergétique, cela est équivalent au principe de conservation et résulte en la continuité du potentiel chimique au travers de l'interface. D'où la relation (II.2.20).

$$D(\mathbf{X}^+, t) \nabla c(\mathbf{X}^+, t) = D(\mathbf{X}^-, t) \nabla c(\mathbf{X}^-, t) \quad (\text{II.2.20})$$

Connaissant l'état initial du système et en imposant des conditions aux limites, le champ de concentration est défini à chaque instant et en tout point. Dans le cas général, il n'est pas possible de résoudre l'équation (II.2.14) analytiquement. Afin de suivre l'évolution de la concentration dans le milieu, une approche numérique sera mise en œuvre [34].

### II.2.1.d Résolution par modèles numériques

A l'exception de cas spécifiques, la résolution des problèmes de diffusion associés à l'équation (II.2.13) ne peut être conduite analytiquement. La résolution du problème se fait par des méthodes numériques (différences finies, éléments finies ...). Des modèles de diffusion-désorption s'approchant de la problématique traitée dans cette étude existent déjà dans la littérature. Un premier traite un problème de désorption d'un gaz parfait dans des porosités [35] (approche continue) ou bien dans des cavités [36], conduisant à des pressions de l'ordre du GPa, ce qui semble irréaliste dans notre cas compte tenu des propriétés mécaniques des aciers. D'autres modèles considérant le caractère non idéal du gaz existent par ailleurs [37] [38] mais, ceux-ci traitent spécifiquement du phénomène de dans les aciers blistering (*i.e.* création de porosité contenant un gaz), à température constante, et font abstraction du caractère hétérogène et de tout changement de phase du matériau.

Une approche prenant en compte les différents aspects de la problématique définie au Chapitre I doit par conséquent être mise au point ; celle-ci sera détaillée au Chapitre IV.

Cette méthode permet d'approcher le champ de concentration par un champ discret. La discrétisation de l'équation locale (II.2.14), peut être établie par différentes méthodes basées sur un schéma explicite et/ou implicite.

Le schéma explicite se caractérise par sa simplicité de mise en œuvre mais celui-ci présente l'inconvénient d'être conditionnellement stable ; la condition de stabilité, ou condition de Fourier, sur le paramètre adimensionnel  $F_0$  étant donnée par (II.2.21). Le schéma implicite, approche utilisée pour cette étude, présente l'avantage d'être inconditionnellement stable au sens de Lax. En revanche, la convergence n'étant pas assurée, la convergence des résultats de simulations doit être vérifiée a posteriori. Cette approche sera détaillée par la suite. Enfin, des schémas mixtes de types Crank-Nicholson faisant intervenir les états du système à l'instant  $t$  et  $t + dt$  permettent

une convergence du résultat avec un nombre de degré de liberté limité. Cette dernière approche ne sera pas considérée dans cette étude.

$$F_0 = \frac{Ddt}{(dx)^2} \leq \frac{1}{2} \quad (\text{II.2.21})$$

avec  $D$  diffusivité dans le matériau,  $dt$  et  $dx$  pas pour la discrétisation temporelle et spatiale respectivement.

Dans tous les cas, considérer un schéma centré permet de réduire l'erreur intrinsèque à ce type d'approche.

Le schéma implicite, à la différence d'un schéma explicite, consiste à exprimer le champ de concentration en fonction de ses successeurs. En pratique, cela consiste à exprimer la dérivée temporelle de la concentration de manière opposée. Ainsi dans un schéma implicite, en notant  $i$  l'indice spatial et  $j$  l'indice temporel, dans le cas de la diffusion fickienne classique (II.2.14), le champ de concentration est exprimé de manière continue d'une part par (II.2.22) et de manière discrète d'autre part par (II.2.23).

$$\frac{c_{j+1} - c_j}{\delta t}(X) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}(X, t + \delta t) \quad (\text{II.2.22})$$

$$c_{ij} = c_{i,j+1} - \frac{D\delta t}{\delta x^2} (c_{i+1,j+1} - 2c_{i,j+1} + c_{i-1,j+1}) \quad (\text{II.2.23})$$

L'écriture de cette relation sous forme matricielle est donnée en (II.2.24), faisant intervenir une matrice élémentaire appartenant à  $\mathcal{M}_{1,3}$  et une matrice regroupant les degrés de libertés appartenant à  $\mathcal{M}_{3,1}$

$$c_{ij} = \langle -F_0 \ 1 + 2F_0 \ -F_0 \rangle \begin{Bmatrix} c_{i-1,j+1} \\ c_{i,j+1} \\ c_{i+1,j+1} \end{Bmatrix} \quad (\text{II.2.24})$$

### II.2.2- La solubilité de l'hydrogène dans les aciers

Dans les paragraphes précédents, seul le coefficient de diffusion de l'hydrogène apparaissait comme grandeur physique dans la description des phénomènes diffusifs. Or, la diffusivité de l'hydrogène permet uniquement de rendre compte des aspects cinétiques liés à la mobilité des atomes d'hydrogène dans un alliage. Afin de prendre en compte l'affinité chimique de l'hydrogène dans un alliage, un paramètre supplémentaire est nécessaire. Dans la description macroscopique du phénomène, cette affinité est quantifiable par le paramètre solubilité.

La solubilité est le coefficient de proportionnalité liant la concentration en hydrogène dans un solide en contact avec l'hydrogène gazeux caractérisé par une fugacité [39]. Cette relation, portant également le nom de « loi de Sievert », traduit l'équilibre thermodynamique de la réaction bilan (II.2.25).



Compte tenu de la stœchiométrie de cette réaction, la relation de Sievert a pour expression (II.2.26).

$$c = S \sqrt{f_{H_2}} \quad (\text{II.2.26})$$

La solubilité est liée à la constante de Guldberg-Waage associée à cet équilibre, cette dernière suivant une loi d'Arrhenius. La dépendance en température de la solubilité peut ainsi s'écrire sous la forme (II.2.27).

$$S(T) = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta_r H}{RT}\right) \quad (\text{II.2.27})$$

avec  $S_0$  paramètre préexponentiel et  $\Delta_r H$  enthalpie de la réaction.

Ce paramètre matériau permet ainsi de prendre en considération dans les processus de diffusion les interactions entre l'hydrogène et l'acier. A une échelle plus fine, ces interactions peuvent être détaillées par les mécanismes de piégeage de l'hydrogène par les éléments de la microstructure tels que les joints de grains, les précipités ou les dislocations.

### ***II.3- Comportement physique du dihydrogène***

Les DDH étant issus de la diffusion et désorption de l'hydrogène, il est par conséquent important de connaître le comportement de l'hydrogène gazeux. Le présent paragraphe cherche ainsi à regrouper les prérequis nécessaires à l'implémentation de la loi de comportement de l'hydrogène dans le modèle.

#### **II.3.1 - Equation d'état**

L'équation d'état d'un système thermodynamique donné est une relation entre les paramètres d'état (ou intensifs) caractérisant ce système, typiquement entre la pression, température et volume molaire, évalués à un instant donné. Une telle relation permet ainsi de déterminer le comportement d'un système, la cavité contenant un fluide sous pression dans notre cas, et d'évaluer les paramètres physiques associés.

Il a été montré précédemment que le processus de diffusion de l'hydrogène dans les aciers permettait de minimiser l'énergie potentielle de ce dernier afin d'évoluer vers un état d'équilibre. Dans le cas général, l'activité chimique de l'hydrogène gazeux est caractérisée par sa fugacité. Ce paramètre permet de quantifier le comportement d'un gaz réel pur relativement à l'état de référence constitué par le gaz parfait. En revanche, la pression représente la force exercée par un gaz par unité de surface. Ainsi, le paramètre pertinent du point de vue chimique (diffusion, désorption ...) est la fugacité, tandis que mécaniquement, le gaz est caractérisé par sa pression (champ de contrainte au voisinage d'une interface non cohérente, propagation de défaut...). Ces deux grandeurs peuvent donc être reliées en utilisant l'équation d'état du gaz s'exprimant par une relation du type (II.3.1).

$$f_1(p, v, T) = 0 \quad (\text{II.3.1})$$

où  $p, v, T$  représentent respectivement la pression, le volume molaire et la température du gaz.

En pratique, les propriétés physiques du gaz réel différant de celles d'un gaz parfait, un paramètre permettant de quantifier un tel écart a été introduit. Le coefficient de compressibilité  $Z$  (II.3.2) permet ainsi de décrire un gaz réel de manière analogue au modèle du gaz parfait en considérant l'équation d'état sous forme intensive (II.3.3).

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (\text{II.3.2})$$

$$pv = ZRT \quad (\text{II.3.3})$$

avec  $R$ , constante universelle des gaz parfait prise égale à  $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Les modèles des gaz réels considérés dans la suite consistent en un développement du coefficient de compressibilité en général sous forme de série polynômiale (II.3.4) (cas du Viriel [52] par exemple).

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^N B_i \rho^i \quad (\text{II.3.4})$$

### II.3.2 - Modèles des gaz réels

Différentes équations d'états et développements existent dans la littérature (Van der Walls [51], développement du Viriel [52],...) et sont applicables à l'hydrogène. Celles-ci sont utilisées dans des domaines variés tels que la science des matériaux [53], la cryogénie [51] ou bien la balistique [54]. De fait, un certain nombre de paramètres sont définis au point critique ( $P_c; T_c; \rho_c$ ) tel que ( $13.1 \text{ bar}; 33.20 \text{ K}; 31.4 \text{ kg.m}^{-3}$ ) générant ainsi une source d'erreur quant à l'implémentation au regard du contexte industriel [55]. Certains points seront ainsi précisés afin d'assurer la pertinence de la description de l'hydrogène dans cette étude.

Les équations d'états considérées dans ce paragraphe correspondront aux modèles des gaz parfaits, d'Abel-Noble, de Van der Walls et de Hemmes [56], dont l'expression est donnée en (II.3.5) ; cette dernière permet de retrouver la description de Van der Walls pour  $\alpha$  valant 2. Chacune de ces équations d'états est valide dans un certain intervalle de pression et de température. Dans l'exemple de l'équation d'Hemmes, dont le domaine d'application est le plus étendu, la gamme de pression et de température doit être comprise entre 100 K et 1000 K jusque  $10^6$  bars. Les coefficients de compressibilité associés sont donnés ci-dessous pour les modèles d'Abel-Noble (II.3.6), de Van der Walls (II.3.7) et de Hemmes (II.3.8); celui du cas du gaz parfait étant unitaire.

$$\left(p + \frac{a}{v\alpha}\right)(V - b) = RT \quad (\text{II.3.5})$$

$$Z_{AN} = 1 + \frac{pb}{RT} \quad (\text{II.3.6})$$

$$Z_{VdW} = 1 + \frac{pb}{RT} - \frac{a}{vRT} + \frac{ab}{v^2RT} \quad (\text{II.3.7})$$

$$Z_{Hemmes} = 1 + \frac{pb}{RT} - \frac{a}{RTv^{\alpha-1}} + \frac{ab}{RTv^{\alpha}} \quad (II.3.8)$$

avec  $b$  covolume molaire de l'hydrogène et  $a$  la pression de cohésion associée et  $\alpha$  exposant pouvant dépendre de la température.

L'expression (II.3.6) montre clairement que la description d'Abel-Noble prend en considération le volume molaire propre aux molécules d'hydrogène en le retranchant dans le terme de volume de l'équation d'état. L'évolution du terme  $V - b$ , défini positif, est donc inversement proportionnel à la pression, dépendance identifiable d'après (II.3.9).

$$p = \frac{RT}{(V - b)} \quad (II.3.9)$$

Dans le contexte industriel (température supérieure à 0°C), l'effet de  $b$  s'intensifiera à mesure que la pression augmente ; le cas où  $b$  est nul correspond donc aux faibles pressions, le volume propre des molécules devenant négligeable face au volume disponible dans le milieu. De manière analogue, l'expression (II.3.7) souligne le fait que le modèle de Van der Waals prend en considération les interactions intermoléculaires. Le chaos brownien étant amplifié par les hautes températures, ce terme pourra être négligé dans ce cas (gaz parfait). En revanche, à basse température, la quantité de mouvement des molécules d'hydrogène étant diminué, l'effet induit par les interactions intermoléculaires pourrait s'avérer significatif.

L'évolution du coefficient de compressibilité pour le dihydrogène en fonction de la pression et de la température est donnée par la Figure 13 et la Figure 14. Ces figures mettent clairement en évidence l'atténuation du point d'inflexion observable à basse température à mesure que cette dernière augmente jusqu'à disparaître au-delà de 200 K. Ce point d'inflexion étant donné par le terme incluant la pression de cohésion, nous pouvons donc en déduire que ce paramètre devient négligeable au-delà de 200 K.

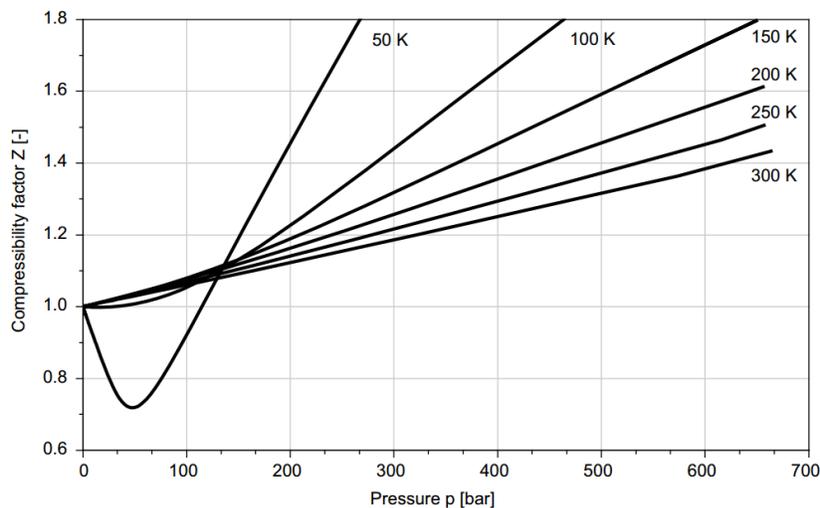


Figure 13 - Facteur de compressibilité du dihydrogène entre 50 K et 300 K [51]

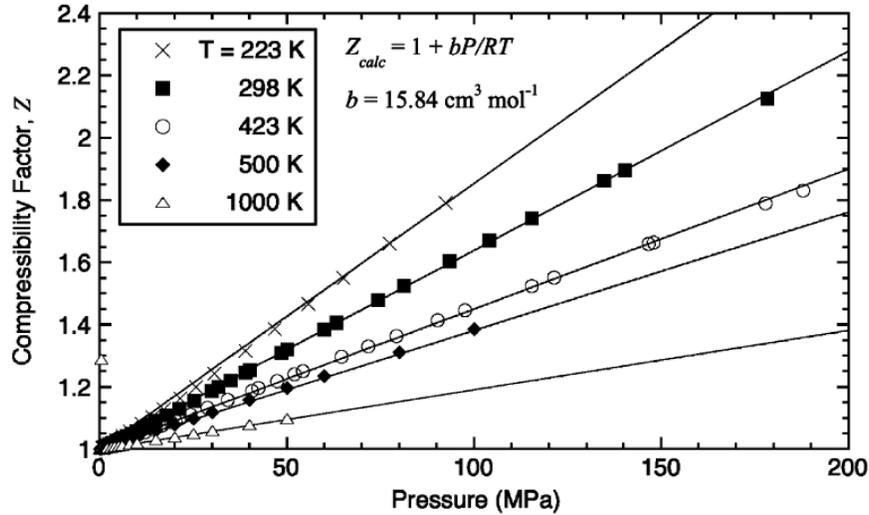


Figure 14 - Facteur de compressibilité du dihydrogène entre 223 K et 1000 K [53]

Ayant identifié le coefficient de compressibilité, il est désormais possible d'exprimer la fugacité en fonction de la pression interne de la DDH pour une loi d'Abel-Noble [111]. L'écriture du potentiel chimique de  $H_2$  gazeux dans les cas idéal (indiqué GP pour Gaz Parfait) et réel (indiqué AN pour gaz d'Abel-Noble) permet d'obtenir la relation (II.3.10) avec à l'état standard  $f^\circ \rightarrow p^\circ$  (cela traduit le fait qu'à basse pression, le modèle du gaz parfait est correct, la fugacité tend vers la pression):

$$\mu_{AN} - \mu_{GP} = \mu_{AN}^\circ - \mu_{GP}^\circ + RT \ln \left( \frac{f}{f^\circ} \frac{p^\circ}{p} \right) \quad (\text{II.3.10})$$

Après différentiation, il est possible de relier la fugacité à la pression avec l'expression (II.3.11), sachant que  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m$  :

$$(V_m^{AN} - V_m^{GP}) dp = RT d \left( \ln \left( \frac{f}{p} \right) \right) \quad (\text{II.3.11})$$

En prenant en compte (II.3.2) et (II.3.6), (II.3.11) peut-être réécrite suivant (II.3.12).

$$b dp = RT d \left( \ln \left( \frac{f}{p} \right) \right) \quad (\text{II.3.12})$$

La fugacité peut ainsi se déduire directement de la pression avec la relation (II.3.13) ci-dessous, après sommation de (II.3.12).

$$f = p \exp \left( \frac{pb}{RT} \right) \quad (\text{II.3.13})$$

Ce type de relation peut également être calculé pour un gaz de Van der Waals. L'enthalpie libre du système sous forme différentielle est donnée par (II.3.14). L'utilisation de l'égalité des dérivées croisées (théorème de Schwarz) conduit à (II.3.15).

$$dG = V dp - S dT + \mu dn \quad (\text{II.3.14})$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,n} = v \quad (\text{II.3.15})$$

La loi d'état de Van der Waals étant donnée par (II.3.16), la relation (II.3.15) conduit donc à (II.3.17).

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(V - b) = RT \quad (\text{II.3.16})$$

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{II.3.17})$$

Le volume étant défini par la dérivée partielle de l'enthalpie libre à T et n constants, le potentiel est donc défini à T et n constants (II.3.18). Cette expression peut être écrite après décomposition en éléments simples (II.3.19) puis sous forme intégrale (II.3.20) puis (II.3.21).

$$\frac{d\mu}{dv} = \frac{d\mu}{dp} \frac{dp}{dv} = -\frac{RTv}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^2} \quad (\text{II.3.18})$$

$$\frac{d\mu}{dv} = -\frac{RT}{v - b} - \frac{bRT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^2} \quad (\text{II.3.19})$$

$$\int_{\text{Etat standard}}^{\text{Etat quelconque}} \frac{d\mu}{dv} dv = \int_{E^\circ}^E \left[ -\frac{RT}{v - b} - \frac{bRT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^2} \right] dv \quad (\text{II.3.20})$$

$$\mu - \mu^\circ = -RT \ln(v - b) + \frac{bRT}{v - b} - \frac{2a}{v} + RT \ln(v^\circ - b) - \frac{bRT}{v^\circ - b} + \frac{2a}{v^\circ} \quad (\text{II.3.21})$$

Par ailleurs, la fugacité est définie par (II.3.22) et peut être donnée après intégration par (II.3.23)

$$d\mu = RT d \ln(f) \quad (\text{II.3.22})$$

$$\mu - \mu^\circ = RT \ln\left(\frac{f}{f^\circ}\right) \quad (\text{II.3.23})$$

En utilisant les deux équations précédentes (II.3.21) et (II.3.23) pour le potentiel chimique, la relation (II.3.24) permet de d'en déduire la fugacité en fonction des paramètres d'états (II.3.25).

$$RT \ln\left(\frac{f}{f^\circ}\right) = -RT \ln(v - b) + \frac{bRT}{v - b} - \frac{2a}{v} + RT \ln(v^\circ - b) - \frac{bRT}{v^\circ - b} + \frac{2a}{v^\circ} \quad (\text{II.3.24})$$

$$\ln(f) = -\ln(v - b) + \frac{b}{v - b} - \frac{2a}{vRT} + \ln(f^\circ(v^\circ - b)) - \frac{b}{v^\circ - b} + \frac{2a}{v^\circ RT} \quad (\text{II.3.25})$$

On cherche désormais à déterminer  $f^\circ$ . Pour cela, nous utilisons le fait que pour des pressions très faibles, le comportement du gaz réel se rapproche de celui du gaz parfait. C'est-à-dire que la fugacité peut être approchée par la pression. De plus, des pressions faibles correspondent à un volume molaire infini (quantité de matière dans le volume négligeable) menant ainsi à (II.3.26)

$$\lim_{v \rightarrow \infty} p = 0 \quad (\text{II.3.26})$$

En utilisant les deux dernières expressions (II.3.25) et (II.3.26), pour des pressions très faibles, l'expression (II.3.27) est ainsi obtenue.

$$f = p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{II.3.27})$$

Il est ainsi possible d'observer que pour des pressions extrêmes, la fugacité vérifie (II.3.28).

$$\lim_{v \rightarrow \infty} f(v - b) = RT \quad (\text{II.3.28})$$

Ainsi dans le cas limite où la pression tend vers 0, la fugacité a pour expression (II.3.29).

$$\ln(f) = \ln\left(\frac{RT}{v - b}\right) + \frac{b}{v - b} - \frac{2a}{vRT} \quad (\text{II.3.29})$$

Le raisonnement jusqu'alors conduit peut ainsi se résumer au système donné par (II.3.30).

$$\begin{cases} p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \\ \ln f = \ln\left(\frac{RT}{v - b}\right) + \frac{b}{v - b} - \frac{2a}{vRT} \end{cases} \quad (\text{II.3.30})$$

Il est ainsi possible d'exprimer la fugacité en fonction de la pression et du volume molaire (II.3.31).

$$f = \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \exp\left(\frac{b}{RT} \left(p + \frac{a}{v^2} - \frac{2a}{vb}\right)\right) \quad (\text{II.3.31})$$

Ce paragraphe a permis de fournir les éléments nécessaires à l'utilisation d'une loi des gaz réels pour répondre à la problématique posée. Les modèles considérés se scindent en deux catégories faisant ou non intervenir les interactions intermoléculaires ; ce dernier cas supposant le paramètre  $a$  nul (Abel-Noble). Compte tenu du contexte industriel, le modèle d'Abel-Noble semble particulièrement adapté afin de caractériser le comportement de l'hydrogène gazeux dans les DDH, les interactions intermoléculaires étant négligeable au-delà de 200 K. De manière générale, la littérature indique les valeurs de  $b$  au point critique et à 300 K, soit  $2.66 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  [57] et  $1.584 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  [53] respectivement. Ce paramètre est donc dépendant des conditions de pression et de température. Il peut néanmoins s'avérer intéressant de noter un infime écart entre le coefficient de compressibilité calculé avec la loi d'Abel-Noble et les valeurs expérimentales sur la Figure 14 à mesure que la pression augmente. Une erreur de cette prédiction peut ainsi être attendue en limite du domaine de validité de cette loi, à très haute pression. L'implémentation ainsi que la clarification du comportement de l'hydrogène gazeux sera poursuivie à la section IV.2.

### **II.4– Fragilisation par hydrogène**

Il est bien connu que l'hydrogène introduit dans les matériaux métalliques a un effet néfaste sur leur résistance et l'évolution de leurs propriétés mécaniques. Rassemblé sous l'expression générique "fragilisation par hydrogène", cet endommagement met en jeu des processus multiphysiques dont les mécanismes sont encore à l'étude. Ils concernent tout aussi bien ceux dépendant de l'environnement (pH [58], réactions électrochimiques...), de l'origine de l'hydrogène (de sources dites internes ou externes), de la sollicitation mécanique (interactions avec la zone plastique...) [59] ou des propriétés métallurgiques du matériau (présence de ségrégations, inclusions, dislocations...). Une présentation, reprise en Figure 15, mettait en évidence les différents types d'endommagement en fonction de l'origine de l'hydrogène présent dans les aciers.

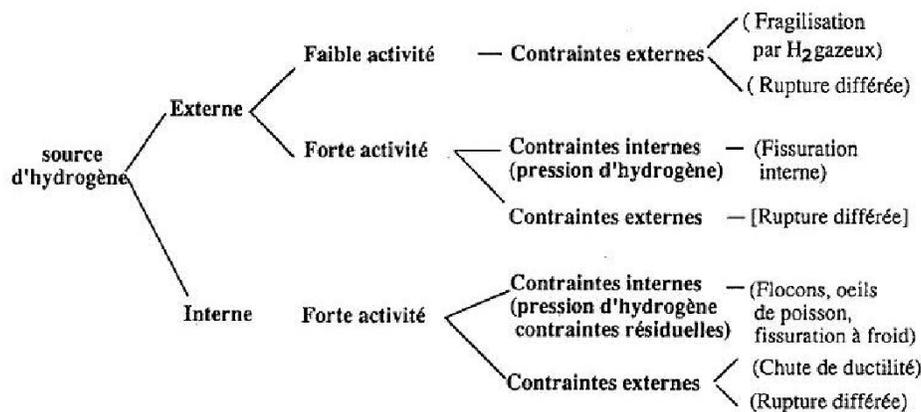


Figure 15 – Classification de la fragilisation par hydrogène [60]

Cette représentation quoiqu'un peu ancienne, à l'avantage de distinguer les effets de l'hydrogène et le type d'endommagement qui en résulte selon l'histoire du matériau et notamment les étapes au cours desquelles une hydrogénation a pu se produire. L'hydrogène dit "interne" concerne essentiellement l'hydrogène introduit lors du procédé de fabrication des aciers, tandis que l'hydrogène dit "externe" provient d'une source externe, fournie par exemple par des processus réactionnels de surface impliquant le milieu environnant le matériau tel que la réduction du proton lors d'une corrosion électrochimique, ou sous une protection cathodique [61] [62] [63]. Ce type de fragilisation est bien connu dans le monde de l'industrie pétrolière et gazière où l'on peut trouver des défauts similaires aux DDH sous certaines conditions de forte activité de l'hydrogène, en particulier en présence d'H<sub>2</sub>S dans l'environnement ; ces défauts sont appelés des « blisters » dans ce cas précis [64].

Une fois que l'hydrogène est introduit dans le matériau, ces divers endommagements résultent en définitive d'une redistribution de l'hydrogène au sein du matériau au cours du temps, permettant d'atteindre une condition critique locale qui conduit à l'endommagement. La grande mobilité de l'hydrogène dans les matériaux métalliques et sa tendance à ségréger sur les nombreux défauts microstructuraux tels que les joints de grains, les interfaces précipités/matrice, les inclusions ou encore les dislocations mettent en jeu plusieurs mécanismes plus ou moins opérationnels selon les matériaux et leurs propriétés au point qu'il est difficile d'établir un approche fondamentale unique pour décrire la FPH. L'ensemble des approches restent toutefois basées sur une diminution d'énergie de formation ou d'émissions de défauts (dislocations, lacunes, microcavités), de l'énergie de cohésion et de surface, ou de l'énergie associée au déplacement de défauts tels que les dislocations en présence d'hydrogène [65] [66] [67]. Il existe donc plusieurs mécanismes de fragilisation par hydrogène proposés dans la littérature dont certains deviennent prépondérants dans les situations considérées dans cette thèse. Ces mécanismes seront présentés en priorité ci-dessous.

Le mécanisme de Zapffe & Sims [68] repose sur une augmentation de la pression contenue dans une cavité provoquée par la formation de  $H_2$ , considérant l'équilibre de Sievert. La fugacité étant liée à la pression, une pression importante capable de provoquer la propagation du défaut entraîne donc nécessairement une activité chimique importante d'hydrogène interne.

Le mécanisme de diminution des forces de cohésions interatomiques dues à l'absorption de l'hydrogène en pointe de fissure, proposé par Troiano puis revu par d'autres auteurs [69] [70]. Considérant cette approche, la rupture serait ainsi préférentiellement localisée aux abords de pièges d'hydrogène, ces derniers étant généralement régis par un équilibre chimique et possèdent donc une énergie d'activation [71] [107]. Remarquons que dans cette approche, les pièges pourraient être les divers inclusions et précipités. Cependant, dans cette approche, l'enrichissement attendu en hydrogène se trouverait en pointe de fissure ; dans cette zone la diffusion assistée par le champ de contrainte triaxiale entraîne une élévation de la concentration en hydrogène [72]. La contrainte locale doit donc excéder les contraintes de décohésion interatomiques (abaissées par l'hydrogène).

L'hydrogène peut également avoir un effet fragilisant en agissant sur les propriétés de diverses interfaces. En effet, l'abaissement de l'énergie de surface permettrait ainsi de réduire la résistance mécanique et de mener à la ruine du matériau ; et plus précisément la contrainte critique [73]. En effet, l'adsorption d'hydrogène en surface peut provoquer un abaissement de la ténacité [74] et, lors d'une sollicitation cyclique, une modification de la vitesse de propagation de fissure [75]. Par ailleurs, ce mécanisme peut être tempéré par un phénomène d'inhibition résultante d'une adsorption compétitive (comme  $O_2$  par exemple) [76].

Des interactions avec la plasticité résultante en pointe de fissure ont également été mises en évidence. Ainsi, l'adsorption de l'hydrogène favorisée en pointe de fissure modifie le comportement des liaisons atomiques. La création de dislocations ainsi facilitées, générées en pointe de fissure, définissent ainsi des directions de glissement préférentielles modifiant ainsi le chemin de propagation de fissure. Par ailleurs, la présence supposée de défauts microscopiques (cavités par exemple) peuvent contribuer à la propagation de la fissure par un phénomène de coalescence ; l'ensemble de ce mécanisme est désigné par AIDE (Adsorption Induced Dislocation Emission) [77]. En présence d'hydrogène, les mécanismes de coalescence étant modifiés (shearing substitué au necking usuellement observé), une évolution de la ductilité du matériau peut ainsi être constatée [78]. Un modèle alternatif a été proposé ultérieurement afin de prendre en considération un abaissement du seuil de contraintes pour laquelle un mouvement des dislocations significatif est observable [79] [80]. Selon le modèle HELP [80], Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (n'étant pas encore pleinement élucidé), la modification de ce mouvement de dislocations générées en pointe de fissure entraîne ainsi un abaissement drastique de la ductilité du matériau.

D'autres mécanismes existent mais ne seront pas traités. A titre d'exemple, il existerait une corrélation entre remplissage des orbitales atomique du métal et sensibilité à la fragilisation par hydrogène [81] ou bien encore la création d'hydrures au sein du matériau résultant en une phase rompant de manière fragile [82] [83].

Du point de vue du procédé industriel de fabrication des viroles, la fragilisation par hydrogène en cours d'élaboration de la virole sera prise en compte en s'appuyant sur l'approche décrite par Pressouyre qui introduit la notion de concentration seuil (ou concentration critique) avant l'apparition irréversible de DDH [84]. Cette approche fait appel aux différents formalismes cités ci-dessus et est résumée par [84] (Figure 16). La contrainte totale  $\sigma_T$  en pointe de fissure est la somme du champ de contraintes appliqué ( $\sigma_A$ ) et du champ de contraintes résiduelles ( $\sigma_R$ ). Elle est comparée aux contraintes de cohésions du matériau  $\sigma_C$ . Il y a propagation du défaut dès lors que la valeur de  $\sigma_T$  est supérieur à  $\sigma_C$ , en présence d'hydrogène.

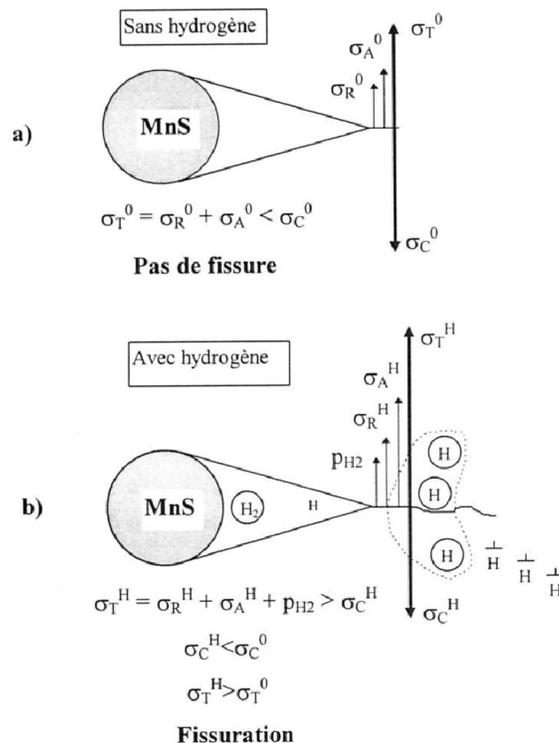


Figure 16 – Notion de concentration critique d'après la description de Pressouyre [85]

L'augmentation de l'activité chimique de l'hydrogène jusqu'à une valeur critique de la concentration notée  $c_K$ , entraînera à la fois une augmentation progressive de la contrainte totale et un abaissement des contraintes de cohésion du matériau jusqu'au point de rupture. Cette approche qui a l'avantage de traiter le problème de fragilisation à une échelle macroscopique, fait toutefois abstraction des nombreux mécanismes élémentaires locaux à l'origine de l'endommagement.

### **II.5 – Chargement d'un métal en hydrogène par voie électrochimique**

Afin de caractériser la sensibilité de l'alliage à l'hydrogène, une campagne d'essais *in situ* a été conduite. Il existe plusieurs techniques permettant un apport en hydrogène dans le matériau.

Le chargement par voie gazeuse consiste à mettre en contact le solide avec un gaz contenant une certaine pression partielle en dihydrogène permettant ainsi à l'hydrogène de pénétrer dans le métal. Le processus peut se scinder en deux réactions élémentaires en cascade : une réaction d'adsorption de l'hydrogène à la surface du matériau et une réaction d'absorption de l'hydrogène dans le métal. Pour ce type de chargement, la concentration en hydrogène dans le milieu peut être reliée à la pression partielle en hydrogène dans le gaz par la relation de Sievert précédemment citée.

Le chargement cathodique se présente comme une alternative au chargement par voie gazeuse. Ce chargement par voie électrolytique, mis en évidence par [86] [87], consiste en l'application d'un potentiel (ou d'un courant) cathodique entre le matériau et une contre-électrode dans une solution électrolytique. L'hydrogène pénètre ainsi dans le matériau par réduction du proton contenu dans la solution aqueuse.

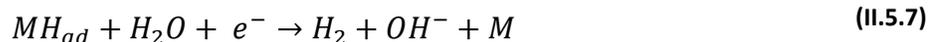
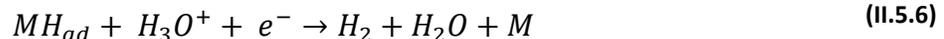
La réaction globale régissant ce type d'essai est donné par (II.5.1) en milieu acide et par (II.5.2) en milieu basique.



Dans un premier temps, l'hydrogène est adsorbé à la surface du métal  $M$  par une réaction du type (II.5.3) ou (II.5.4) selon le pH de l'électrolyte.



Dans un second temps, la recombinaison de l'hydrogène adsorbé conduit à un dégagement de dihydrogène. Cette recombinaison est réalisée par le concours de deux mécanismes, la réaction de Tafel (II.5.5) et la réaction de Heyrovsky : (II.5.6) pour un milieu acide et (II.5.7) pour un milieu basique.



Cependant, lors de la recombinaison de l'hydrogène, l'équilibre est déplacé par la pénétration d'une partie de l'hydrogène dans le l'acier [88] résumé par (II.5.8).



Dans les réactions présentées ci-dessus, le déficit en hydrogène du métal (concentration inférieure à la solubilité au départ) provoquerait de prime abord un déplacement de tous les équilibres en faveur de l'absorption de l'hydrogène par le métal. En revanche, des paramètres liés à la conduite de l'expérience peuvent limiter cet effet : température, état de surface, dimension des électrodes, densité de courant maximale applicable, réduction de la surface utile par croissance de bulles d'hydrogène, taux de remplissage des sites d'adsorption modifiant ainsi la cinétique associée (Langmuir, Temkin, etc...) [89].

### **II.6 – Eléments de mécanique de la rupture**

#### **II.6.1 – Propagation d'un défaut pré existant**

Afin de prédire l'intégrité d'une structure en fonction de la sollicitation, une approche consiste en l'utilisation d'une approche globale faisant intervenir la notion de concentration de contrainte. En effet, le calcul des contraintes dans une structure ne fait à aucun moment intervenir la loi de comportement du matériau, contrairement aux champs de déplacement et donc le champ de déformation. Ainsi, la notion de concentration de contrainte fait uniquement intervenir les paramètres géométriques (forme de défaut...), cinématiques (liaisons et degré de libertés considérés), ainsi que le tenseur des contraintes appliquées (mode de sollicitation, forces et moments...).

L'approche globale purement déterministe fait abstraction du caractère dispersif de la mécanique de la rupture, induit par les défauts intrinsèques à la microstructure de l'alliage, et ne fait donc pas intervenir la notion de probabilité de rupture à l'échelle locale comme le modèle de Beremin [91] par exemple. Par conséquent, sous sollicitation monotone, il y aura propagation du défaut dans le cas où le chargement appliqué à la structure excède une contrainte critique  $\sigma_c$  généralement liée à la ténacité  $K_c$  par une relation du type (avec  $\alpha$ , facteur géométrique) [90].

$$K_c = \alpha \sigma_c \sqrt{\pi a} \quad (\text{II.6.1})$$

Le facteur d'intensité de contrainte dans le cas d'un défaut « penny-shaped » sous pression correspond à (II.6.2) [93]:

$$K_I = \frac{2p}{\pi} \sqrt{\pi a} \quad (\text{II.6.2})$$

#### **II.6.2 – Déformations induites par la pressurisation**

Afin de compléter le mécanisme de propagation du défaut, il convient de relier l'ouverture du défaut à l'avancée de fissure ; les notations relatives à ce paragraphe étant détaillés Figure 17. Pour cela, il sera considéré que la déformation transverse du DDH se décompose en deux déformations : la déformation élastique (sans dissipation d'énergie) et la déformation plastique (persistante après décharge).

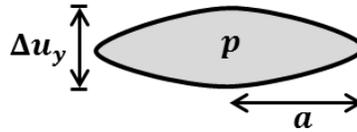


Figure 17- Représentation d'une DDH

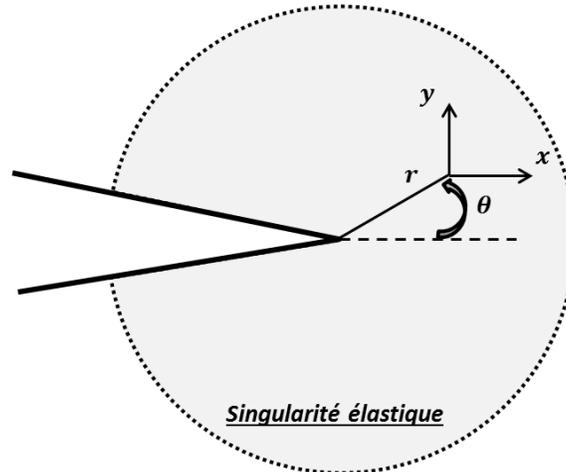


Figure 18- Illustration d'un front de fissure

Le champ de déplacement en front de fissure vérifie l'expression analytique (II.6.3) en mode I [92]:

$$\begin{bmatrix} u_x \\ u_y \end{bmatrix} = \frac{K_I}{2\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \left( \chi - 1 + 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \\ \sin \frac{\theta}{2} \left( \chi + 1 - 2 \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) \end{bmatrix} \quad (\text{II.6.3})$$

Avec  $\chi = 3 - 4\nu$  en déformation plane et  $\chi = \frac{3-\nu}{1+\nu}$  en contrainte plane et  $\mu$  coefficient de Lamé correspondant au module de cisaillement :  $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$ . Le cas présent satisfaisant les conditions en déformation plane (la question des contraintes planes pourra se poser dans le cas d'effets de bords),  $\chi$  sera défini tel que  $\chi = 3 - 4\nu$ .

L'expression correspondante au cas  $\theta = \pi$  est donnée (II.6.4) réécrite de manière plus claire en (II.6.5).

$$\begin{bmatrix} u_x \\ u_y \end{bmatrix} = \frac{K_I}{2\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \begin{bmatrix} 0 \\ (\chi + 1) \end{bmatrix} \quad (\text{II.6.4})$$

$$u_y = \frac{(\chi + 1)K_I}{2\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \quad (\text{II.6.5})$$

Par convention, la demi-longueur de fissure est désignée par le paramètre  $a$ . Il est donc possible de relier l'ouverture de la fissure à la longueur de celle-ci en écrivant le déplacement transverse dans le cas limite où  $r = a$ . Ainsi, l'ouverture de fissure vérifie (en considérant les deux lèvres ; d'où le facteur 2) (II.6.6) et (II.6.7):

$$\Delta u_y = 2u_y(r = a) \quad (II.6.6)$$

$$\Delta u_y = \frac{4(1 - \nu)K_I}{\mu} \sqrt{\frac{a}{2\pi}} \quad (II.6.7)$$

Soit en combinant les deux expressions (II.6.7) et (II.6.2), l'ouverture peut ainsi être calculée par le biais de (II.6.8) ; la pression étant introduite par l'expression du facteur d'intensité de contrainte (II.6.2).

$$\Delta u_y = \frac{4\sqrt{2}(1 - \nu)pa}{\pi\mu} \quad (II.6.8)$$

Une approche similaire sera conduite concernant l'ouverture plastique du défaut [94] (déformation irréversible) en utilisant le modèle introduit par Irwin [95].

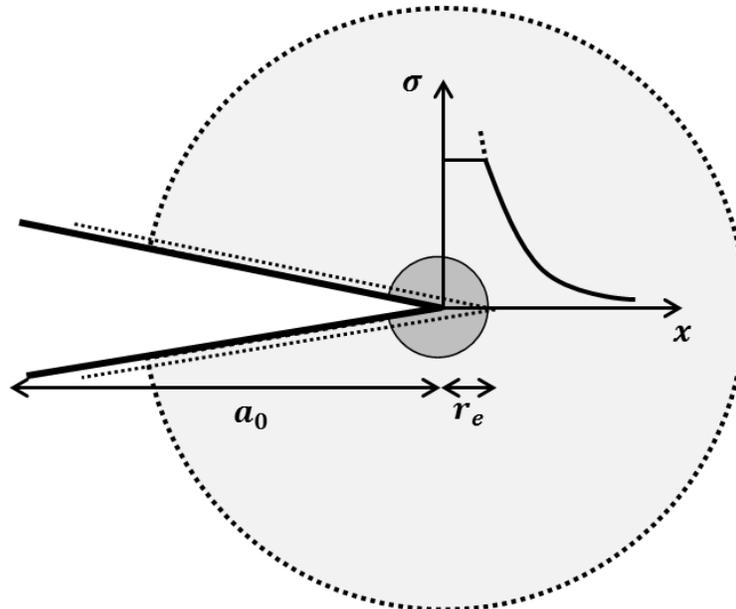


Figure 19- Fissure dans un matériau élasto-plastique (zone élastique en clair et zone plastique de rayon  $r_e$  en sombre)

Dans le cas d'un matériau élasto-plastique idéal, la fissure induit nécessairement une zone plastique en pointe de celle-ci ; schématisée par un cercle assombri sur la Figure 19. Considérant une fissure virtuelle en amont de la zone plastique [94], l'ouverture de cette dernière est clairement définie compte tenu du fait qu'elle se situe en zone élastique. Cette approche suppose que l'ouverture de fissure initiale vaut le déplacement de la fissure virtuelle, évalué pour  $r = r_e$  et  $\theta = \pi$  en (II.6.9).

$$\delta(a_0) = \delta(a_0 + r_e)_{r_e, \pi} \quad (II.6.9)$$

D'où (II.6.10) en déformation plane, avec  $r_e = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2$  (correspond à la correction d'Irwin pour laquelle la contrainte moyenne de la zone plastique vaut  $\sqrt{3}R_e$ ):

$$\delta(a_0) = 2u_y(r_e, \pi) \quad (\text{II.6.10})$$

L'expression du déplacement transverse  $\delta$  est développée pas à pas par (II.6.11), (II.6.12) et (II.6.13).

$$\delta = \frac{4(1-\nu)K_I}{\mu} \sqrt{\frac{r_e}{2\pi}} \quad (\text{II.6.11})$$

$$\delta = \frac{4(1-\nu)(1+\nu)K_I}{E} \sqrt{\frac{r_e}{2\pi}} \quad (\text{II.6.12})$$

$$\delta = \frac{2(1-\nu^2)K_I^2}{\sqrt{3}ER_e} \quad (\text{II.6.13})$$

Connaissant l'expression du facteur d'intensité de contraintes, le CTOD (crack tip opening displacement) précédemment explicité (II.6.13) est désormais exprimé par (II.6.14).

$$\delta = \frac{4(1-\nu^2)p}{ER_e} \sqrt{\frac{a}{3\pi}} \quad (\text{II.6.14})$$

Ce paragraphe a permis de démontrer le lien entre longueur de défaut, pression interne et les ouvertures élastiques et plastiques sous-jacentes. Ces expressions offrent ainsi l'opportunité de considérer le couplage entre les propriétés géométriques de la DDH et les paramètres d'état du système, à savoir la pression. Les applications numériques montrant la pertinence de ce couplage seront présentées à l'occasion du Chapitre V ainsi que son intégration au modèle numérique.

### II.6.3- Homogénéisation d'un matériau multi fissuré

Afin de caractériser le comportement mécanique d'une structure comportant  $N$  microfissures, une approche consiste à homogénéiser le matériau en introduisant une raideur équivalente prenant en compte l'assouplissement résultant de la structure. Cette partie a pour but de présenter succinctement la méthode élaborée par Kachanov [96] afin de quantifier cet assouplissement.

#### II.6.3.a Cas de microfissures interagissantes

Pour se faire, Kachanov [97] introduit un tenseur de compliance afin d'en déduire la raideur équivalente du matériau fissuré. S'agissant de déterminer le module élastique équivalent, le principe de superposition s'applique à la structure microfissurée, linéaire dans ce cas. Le problème est ainsi décomposé en  $N$  sous problèmes traitant d'une fissure unique. La traction appliquée à la fissure  $i$  résulte donc de la superposition de la traction propre de la fissure (champ généré par une fissure chargée dans un milieu infini) et des contributions des autres fissures ; ce qui conduit à l'expression (II.6.15) – avec  $\xi^i$  position sur l'abscisse curviligne associée à la fissure,  $i$  indice lié à la fissure étudiée et  $j$  indice correspondant aux autres fissures interagissantes.

$$t^i(\xi^i) = \mathbf{n}^i \cdot \boldsymbol{\sigma} + \sum_{i \neq j} \boldsymbol{\sigma}^j(\xi^i) \quad (\text{II.6.15})$$

En considérant le fait qu'un solide fissuré contraint à l'infini est équivalent à un solide fissuré contraint aux bords de chaque fissure et en considérant le fait que la traction des fissures  $j$  est assimilable à un champ moyen  $\langle t^j \rangle$ , une seconde expression de la traction associée à la fissure

$i$  peut être établi. En effet celle-ci revient à exprimer chaque contribution de traction moyenne des fissures  $j$  par rapport à la contrainte à l'infini résultant de la fissure  $j$  Figure 20.

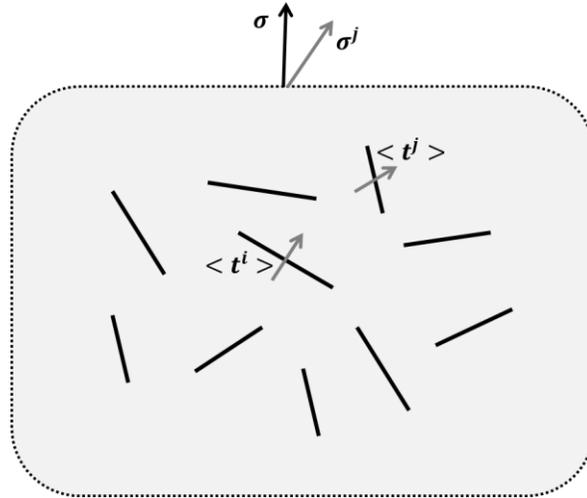


Figure 20 - Illustration des microfissures au sein d'un milieu infini

En prenant comme référence la contrainte  $\sigma^j$ , cela revient à effectuer le produit scalaire de  $\langle t^j \rangle$  et  $\sigma^j$  ; conduisant ainsi à (II.6.16) puis à (II.6.17) après décomposition des composantes normales et tangentielles.

$$\mathbf{t}^i(\xi^i) = \mathbf{n}^i \cdot \boldsymbol{\sigma} + \sum_{i \neq j} \langle \mathbf{t}^j \rangle \cdot \boldsymbol{\sigma}^j(\xi^i) \quad (\text{II.6.16})$$

$$\mathbf{t}^i(\xi^i) = \mathbf{n}^i \cdot \boldsymbol{\sigma} + \sum_{i \neq j} \langle p^j \rangle \sigma_n^j(\xi^i) + \langle \tau^j \rangle \sigma_\tau^j(\xi^i) \quad (\text{II.6.17})$$

En définissant un tenseur  $\Lambda^{ji}$  quantifiant les interactions entre les fissures  $j$  et  $i$  (*i.e.* l'influence de  $\langle \mathbf{t}^j \rangle$  sur la fissure  $i$ ) et nommé facteur de transmission, une expression simplifiée de la traction moyenne s'appliquant sur la fissure  $i$  est donnée par l'expression (II.6.18).

$$\langle \mathbf{t}^i \rangle = \mathbf{n}^i \cdot \boldsymbol{\sigma} + \sum_j (\Lambda^{ji} - \delta^{ji} \mathbf{I}) \cdot \langle \mathbf{t}^j \rangle \quad (\text{II.6.18})$$

En considérant des fonctions de forme élémentaires, il est possible de définir les contributions de chaque fissure à la traction de la fissure  $i$  en effectuant une sommation (en d'autres termes, les  $\Lambda^{ij}$  peuvent s'exprimer en fonction des intégrales de ces dernières fonctions). L'auteur relie ainsi la traction moyenne s'appliquant sur l'abscisse curviligne générant la fissure  $i$  ( $\langle \mathbf{t}^i \rangle$ ) à la contrainte  $\boldsymbol{\sigma}$  ou bien à la traction moyenne de chaque fissure  $\langle \mathbf{t}^i \rangle$  en utilisant le paramètre  $\mathbf{\Omega}^{ji} = 2\delta^{ji} \mathbf{I} - \Lambda^{ji}$ . Ce paramètre contient entre autres les informations géométriques liées à la distribution ou à la forme des microfissures. Par ailleurs, en considérant un tenseur de compliance en pointe de fissure, il est possible de déduire le déplacement moyen des lèvres de la fissure (Crack Opening Displacement) connaissant la traction moyenne appliquée à la fissure. Le déplacement de la fissure est ainsi lié à la contrainte  $\sigma$  ce qui permet de définir une compliance

(II.6.19) pour la structure fissurée (correspondant à l'inverse du tenseur d'élasticité ; avec  $A$  aire représentative du matériau et  $E'_0$  module d'Young bidimensionnel tel que  $E'_0 = E_0$  en contraintes planes et  $E'_0 = \frac{E_0}{(1-\nu_0^2)}$  en déformation planes) :

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}^0 + \left( \frac{2\pi}{A} E'_0 \right) \sum_{ij} l^{i2} \boldsymbol{\Omega}^{ij} \{ \mathbf{n}^i \mathbf{n}^j \} \quad (\text{II.6.19})$$

La définition de  $\boldsymbol{\Lambda}^{ij}$  est relativement complexe dans le cas général mais peut se calculer numériquement sur des cas spécifiques. Une approche simplifiée est donc proposée par la suite afin de prendre en considération l'assouplissement utilisant des modèles approchés négligeant dans un premier temps les interactions. Dans ce cas de figure, le module équivalent est directement calculable (uniquement dans le cas d'une distribution isotrope).

### II.6.3.b Cas de microfissures non interagissantes

En exprimant le potentiel élastique de la structure fissurée en fonction de la compliance initiale et du déplacement moyen de la fissure, et en considérant le fait que le déplacement est colinéaire à  $\sigma$ , l'auteur [97] lie la variation de potentiel élastique induite par la fissure à  $\sigma$  et au module du matériau initial. Par ailleurs, cette variation de potentiel est liée à l'écart de compliance induite par la fissure comme montré par (II.6.20).

$$\Delta M_{ijkl} = \left( \frac{\pi}{E'_0} \right) \delta_{\{ik\} \{jl\}} \quad (\text{II.6.20})$$

L'hypothèse d'une distribution isotrope aléatoire bidimensionnelle permet de calculer  $\alpha$  (II.6.21) le tenseur de concentration, sachant que le premier invariant vaut la densité  $\rho$

$$\alpha = \left( \frac{\rho}{2} \right) \mathbf{I} \quad (\text{II.6.21})$$

Par ailleurs, le potentiel élastique de la structure est exprimé par (II.6.22) menant ainsi aux relations (II.6.23) et (II.6.24).

$$f(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha}) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{M} : \boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : (\mathbf{M}_0 + \Delta \mathbf{M}) : \boldsymbol{\sigma} \quad (\text{II.6.22})$$

$$f(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha}) = f_0(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha}) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \Delta \mathbf{M} : \boldsymbol{\sigma} \quad (\text{II.6.23})$$

$$f(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha}) = f_0(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha}) + \left( \frac{\pi}{2E'_0} \right) \rho \sigma_{ij} \sigma_{ij} \quad (\text{II.6.24})$$

En notant  $l^i$  la demi-longueur de fissure  $i$ , la densité de fissure  $\rho$  est donnée par (II.6.25) dans le cas bidimensionnel et par (II.6.26) dans le cas tridimensionnel.

$$\rho_{2D} = \frac{1}{A} \sum_i l^{i2} \quad (\text{II.6.25})$$

$$\rho_{3D} = \frac{1}{V} \sum_i l^{i3} \quad (\text{II.6.26})$$

où  $A$  et  $V$  représentent les aires et volumes caractéristiques.

De plus, en utilisant de nouveau la loi de Hooke (dont l'écriture tensorielle est :  $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{M}_0 : \boldsymbol{\epsilon}$ ), le potentiel élastique est donné par (II.6.27) et (II.6.28).

$$f(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha}) = \frac{1 + \nu_0}{2E'_0} \sigma_{ij} \sigma_{ij} - \frac{\nu_0}{2E'_0} (\sigma_{kk})^2 + \left( \frac{\pi}{2E'_0} \right) \rho \sigma_{ij} \sigma_{ij} \quad (\text{II.6.27})$$

$$f(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha}) = \frac{1 + \nu_0 + \pi\rho}{2E'_0} \sigma_{ij} \sigma_{ij} - \frac{\nu_0}{2E'_0} (\sigma_{kk})^2 \quad (\text{II.6.28})$$

En identifiant avec le cas d'une structure fissurée tel que  $f(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha}) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{M} : \boldsymbol{\sigma}$  la relation (II.6.29) a pu être établie.

$$\frac{E'}{E'_0} = (1 + \pi\rho)^{-1} = \frac{\nu}{\nu_0} \quad (\text{II.6.29})$$

Le cas des fissures parallèles s'obtient de manière analogue en considérant  $\boldsymbol{\alpha} = \rho \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1$ , avec  $\mathbf{e}_1$  vecteur de la base de référence colinéaire à la fissure (les cas non colinéaire s'exprimeraient en effectuant une projection, ce qui modifierait grandement la valeur de la compliance). Les résultats de cette homogénéisation sont résumés par (II.6.30) pour le module d'Young et (II.6.31) pour le module de Coulomb  $G$ .

$$\frac{E'}{E'_0} = (1 + \pi\rho)^{-1} \quad (\text{II.6.30})$$

$$\frac{G_{12}}{G_0} = \left[ 1 + \left( 2\pi \frac{G_0}{E'_0} \right) \rho \right]^{-1} \quad (\text{II.6.31})$$

Précisons que le cas de fissures non inter-agissantes en 2D ne nécessitant que très peu d'hypothèses supplémentaires, les grandeurs mécaniques peuvent s'obtenir par calcul direct. Pour les autres cas, l'utilisation de méthodes approchées est nécessaire.

L'homogénéisation présentée au cours de ce paragraphe concerne le cas de cavités vides non interagissantes. Il est également possible de procéder à l'homogénéisation des propriétés mécaniques du matériau en prenant en considération le couplage avec un fluide compressible. Ce développement est présenté en annexe A.1. Il montre que, considérant l'équation des gaz réels implémentée dans les diverses modélisations et simulations, ce couplage n'influence pas de manière significative les propriétés mécaniques du matériau homogène.

## Chapitre III – Caractérisation de l'alliage étudié

Le principal objectif de ce chapitre est la caractérisation de l'alliage étudié et l'expertise des DDH associées dans le but de déterminer les phases de formation et de croissance vis-à-vis du cycle thermique, mais également de discriminer les effets purement mécaniques sur la croissance du défaut liés à la pression de l'hydrogène, des effets fragilisant de l'hydrogène sur les propriétés mêmes du matériau. Les protocoles expérimentaux seront également précisés par ailleurs.

### III.1 - Matériau de l'étude

Cette section vise à présenter la caractérisation expérimentale de l'alliage 18MND5 dont la composition à la coulée est rappelée par le Tableau 3 ci-dessous. De manière plus précise, cette section III.1 se focalisera sur les aspects microstructuraux à l'état de livraison ainsi que les propriétés mécaniques associées.

Tableau 3 – Composition à la coulée de l'acier 18MND5

	C	Mn	Ni	Mo	Cr	Si	Cu	Al	V	Sn	S	P
<b>18MND5</b>	0,181	1,458	0,724	0,501	0,254	0,173	0,052	0,015	0,005	0,004	0,0002	0,0055

#### III.1.1 – Aspects microstructuraux

Plusieurs échantillons provenant de la virole VB 395 ont été transmis par AREVA Creusot Forge. Ceux-ci ont été prélevés autour d'un défaut détecté par analyse ultrasons. Ainsi, ils ont été prélevés côté Tête, dans une épaisseur comprise dans le tiers central de la virole. La Figure 21 illustre le positionnement de quelques-uns de ces échantillons dans la virole. Elle précise également l'orientation des microségrégations par rapport à la virole.

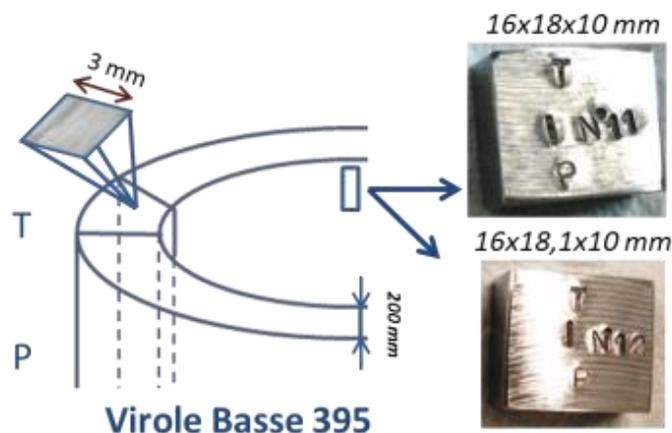
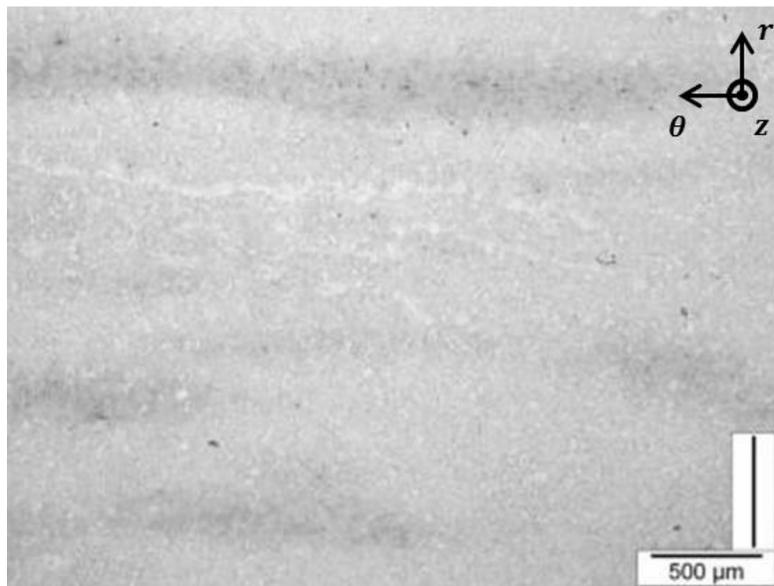


Figure 21 – Caractérisation microstructurale : présentation des échantillons analysés.

Dans un premier temps, une préparation métallographique a été effectuée afin d'analyser la microstructure du matériau. Dans cette optique, les échantillons ont été polis mécaniquement par

une succession de papiers abrasifs au carbure de silicium de granulométrie décroissante, puis avec une suspension diamantée jusqu'au micron sur toile avec finition feutre pour la dernière passe. Afin de révéler sa microstructure, les sections polies ont été attaquées quelques secondes au Nital (éthanol + Acide Nitrique titré à 5%). Ce matériau, de par son élaboration, possède une structure hétérogène à plusieurs échelles (cf. Figure 6) ; une micrographie à faible grossissement, Figure 22, met en évidence la présence de microségrégations enrichies en éléments d'alliage [98] [99] résultant d'une convection induite par un gradient de concentration ou thermique [100]. De largeur millimétrique de l'ordre de 3mm (pouvant toutefois former des bandes discontinues de 12mm), elles sont espacées de 500 $\mu$ m en moyenne et sont épaisses approximativement de 200 $\mu$ m. Ces grandeurs caractéristiques et représentatives pourront servir de données d'entrées dans la modélisation présentée au Chapitre IV.



**Figure 22 - Micrographie à faible grossissement : présence de microségrégations (zones sombres)**

A plus fort grossissement, il est possible de distinguer la microstructure. Une micrographie commentée représentative de la microstructure observable est présentée Figure 23. La microstructure est majoritairement bainitique, avec quelques plages de ferrite massive proeutectoïde en faible proportion. Il est également possible d'identifier la présence de deux types de bainites : la bainite supérieure et inférieure. Comme évoqué en introduction, la bainite supérieure formée à plus haute température se différencie par la présence de lamelles de carbure de fer  $Fe_3C$  épaisses et interlattées tandis que la bainite inférieure possède une précipitation plus fine et interne aux grains, lesquels montrent une symétrie d'orientation autour de 60°.

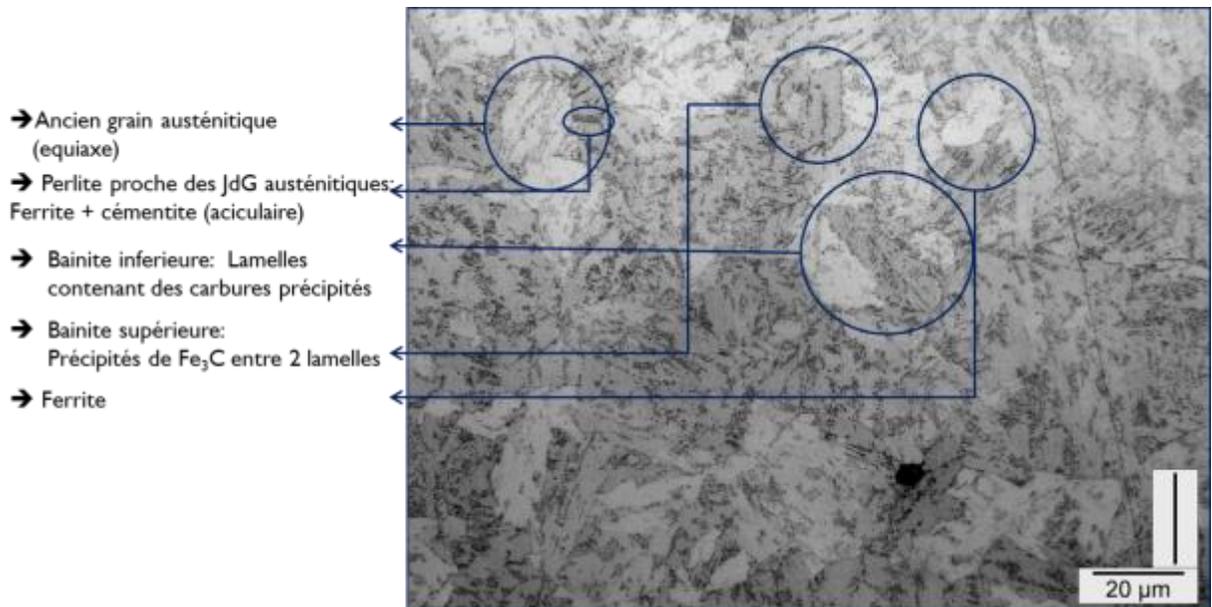


Figure 23 - Microstructure des échantillons étudiés en acier 18MND5.

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la bainite à plus fort grossissement, Figure 24. Cette figure permet de distinguer de manière plus précise la précipitation fine de la cémentite au sein du grain.

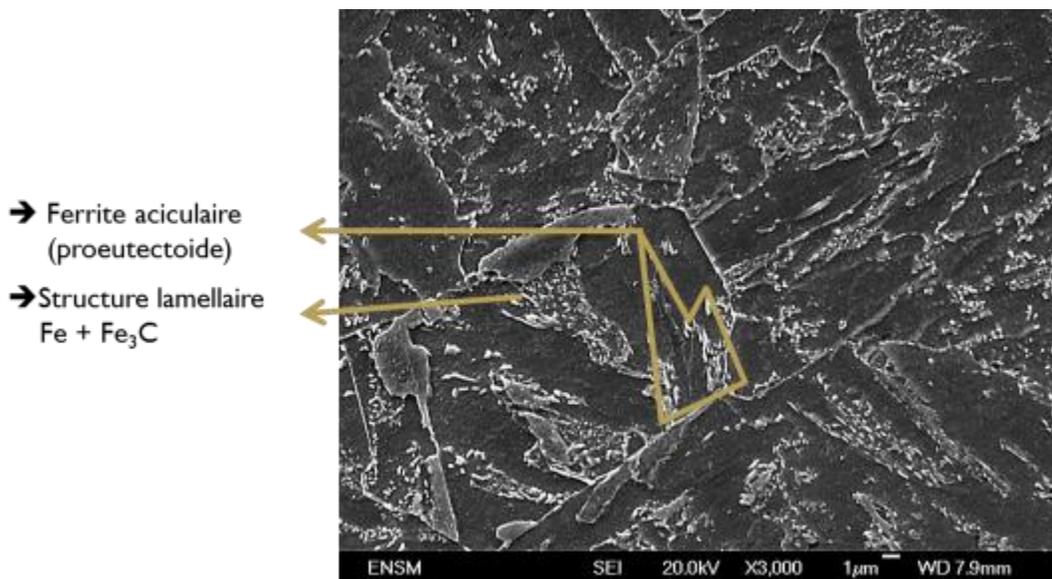


Figure 24 - Bainite observée au MEB en imagerie secondaire

A l'échelle de la microstructure, sont également observables des inclusions de MnS regroupés en amas. Ces inclusions, formées lors de l'étape de solidification du lingot, sont suspectées de provoquer un piégeage important de l'hydrogène en leur voisinage. Leurs températures de fusion n'étant jamais atteintes, ces inclusions sont tout au mieux brisées en cours de forgeage. Une micrographie de ces inclusions dont la composition a été vérifiée à l'aide d'une sonde d'analyse dispersive en énergie (ou EDX pour Energy Dispersive X-ray), est donnée Figure 25. On note

que ces inclusions peuvent être non cohérentes avec la matrice. Ces interfaces non cohérentes sont principalement générées par l'écart des coefficients de dilatation thermique entre les MnS et l'alliage. Plus précisément, le coefficient de dilatation thermique des MnS étant supérieur à celui de l'alliage, une variation plus forte de volume est attendue en cours de refroidissement, d'où la formation d'une cavité entre ces deux phases. Ce point sera détaillé en section III.5.1.

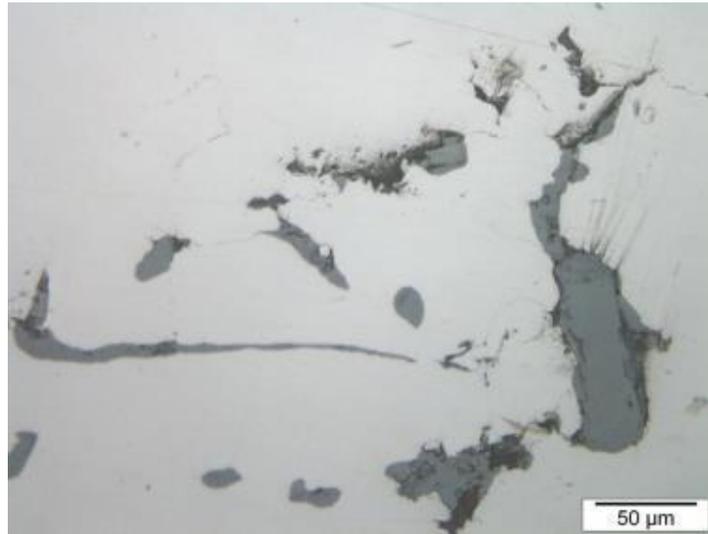


Figure 25 - Micrographie d'une colonie d'inclusions de MnS

Deux réactifs permettent par ailleurs de mettre en évidence les anciens joints de grains austénitiques à température ambiante : les réactifs de Dino et de Vilela. Leurs compositions sont précisées Tableau 4. Après polissage mécanique de la surface à analyser, il suffit de l'attaquer successivement avec le réactif de Dino puis le Vilela pendant 20 secondes chacun puis de polir sur toile avec une suspension diamantée de 0,25µm. Le résultat est donné Figure 26. Cette figure présente deux micrographies correspondant aux zones microségrégées (a) et à la matrice (b). L'observation de ces micrographies met en évidence des aspects microstructuraux relativement proches. Néanmoins, la zone microségrégée est visiblement enrichie en éléments d'alliages (différence de contraste). De plus, bien que les structures soient voisines, les anciens joints de grains austénitiques sont de taille relativement faible dans la matrice (approximativement 26µm en zone ségrégée contre 22µm dans la matrice).

Tableau 4 - Composition de réactifs mettant en évidence les anciens joints de grain austénitiques

Vilela		Dino	
Acide picrique	1g	Acide oxalique	4g
Acide chlorhydrique	5 mL	Acide sulfurique	2mL
Ethanol	100 mL	Acide fluorhydrique	1,5 mL
		Peroxyde d'hydrogène	100 mL
		Eau distillée	140 mL

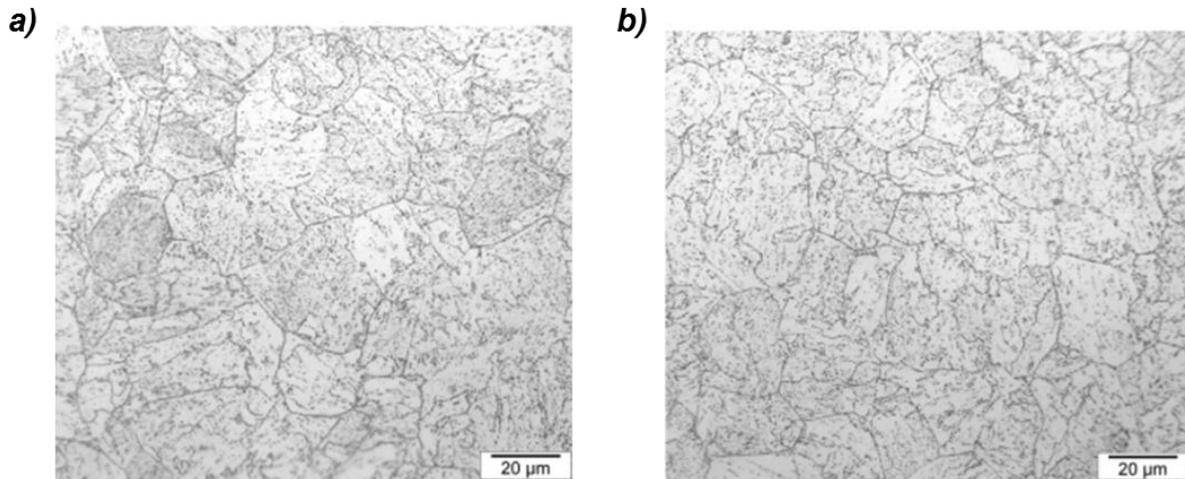


Figure 26 - Anciens joints de grains austénitiques dans la zone ségréguée (a) et la matrice (b)

### III.1.2 – Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du matériau ont été déterminées à température ambiante. Elles seront exploitées dans la partie modélisation de la propagation des DDH pour les scénarii où naturellement les processus se déroulent à température ambiante. Considérant le cycle thermique théorique dans son ensemble, seuls deux cas de ce type peuvent être rencontrés ; (i) à l'issue du dégazage, la concentration en hydrogène étant jugée suffisamment faible pour ne pas avoir d'impact sur l'éventuelle propagation des DDH, et (ii) au terme du traitement thermique, pendant le maintien de 28 jours avant usinage et contrôle aux ultrasons (ce maintien de 28 jours sera introduit dans le détail au cours du paragraphe III.2.1).

L'ensemble de ces résultats servira également d'état de référence pour les propriétés en traction de l'acier sans hydrogène, et sera comparés à ceux obtenus lors des essais sous chargement d'hydrogène par voie cathodique en vue de caractériser la sensibilité de l'acier à la fragilisation par hydrogène.

Trois types d'essais seront effectués par la suite: essais de traction lente, essais de ténacité (voir section III.4.2) et essais de dureté.

#### III.1.2.a Essais de traction lente

Les essais de traction seront menés sur des éprouvettes cylindriques axisymétriques prélevées dans le sens radial de la virole. Les DDH se propageant dans un plan normal à cette direction dans la virole, les propriétés en traction doivent être déterminées dans cette même direction. Ce sens de prélèvement présente également l'avantage d'inclure le caractère hétérogène de la microstructure dans le fût des éprouvettes, constituée d'empilement de zones ségréguées et de la matrice.

Les éprouvettes et les dimensions associées sont représentées sur la Figure 27. Elles satisfont la relation (III.1.1) garantissant la représentativité de l'échantillonnage dans un matériau métallique d'après [102] (où  $L_0$  et  $S_0$  représentent respectivement la longueur et la section utile de l'éprouvette), sans toutefois être normalisées.

$$L_0 = 5,65 \sqrt{S_0} \quad (III.1.1)$$

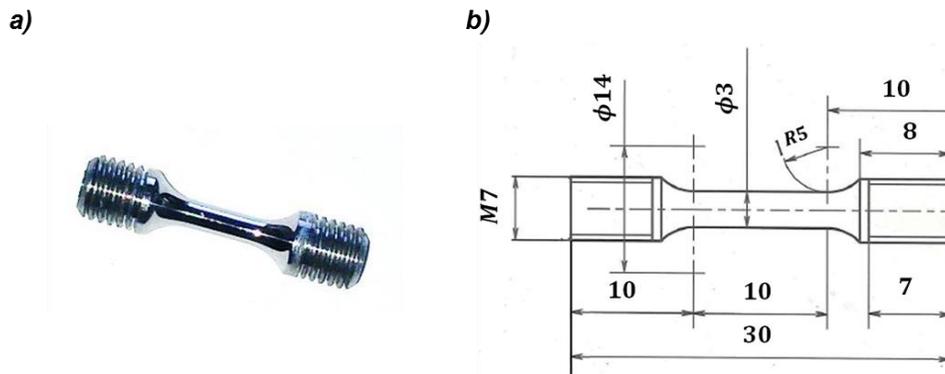


Figure 27 –Illustration (a) et dimensions (b) des éprouvettes de traction lentes

La préparation de l'état de surface des éprouvettes suit la procédure suivante : polissage au carbure de silicium puis à la suspension diamantée sur toile avec finition au feutre pour la granulométrie de  $1\mu\text{m}$ . L'essai a été conduit avec une vitesse de déformation de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . La courbe conventionnelle représentée Figure 28 représente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation en cours d'essai.

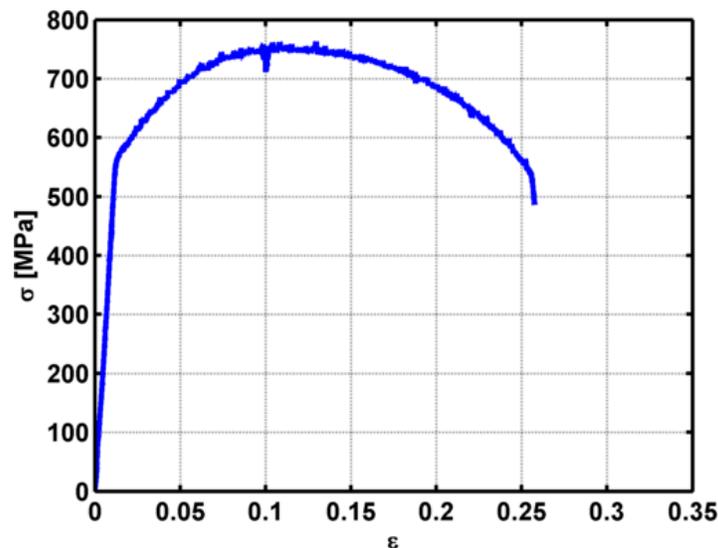


Figure 28 - Essai de traction lente - référence à l'air : courbe conventionnelle avec  $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

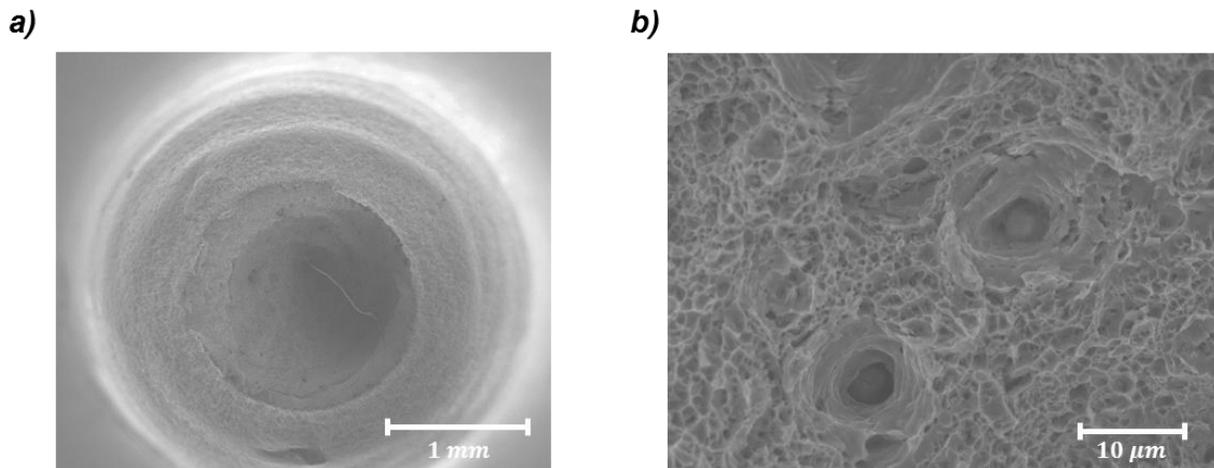
Par ailleurs, l'observation du faciès de rupture montre clairement une rupture ductile du matériau lorsqu'il est sollicité à l'air et à température ambiante. Les micrographies de la Figure 29 seront ensuite à comparer aux essais sous chargement cathodique, présentés par la suite. Une importante

striction à rupture ainsi que la présence de cupules sur le faciès de rupture attestent du caractère entièrement ductile de la rupture de ce matériau dans son état de référence.

**Tableau 5 - Essai de traction lente - référence à l'air : propriétés mécaniques du 18MND5**

Essai	$\dot{\epsilon}$	$R_{p0,2}$	$R_m$	A%	Z%
Référence à l'air	$10^{-6} s^{-1}$	573 MPa	742 MPa	28,36 %	69,3%

Par ailleurs, l'observation du faciès de rupture montre clairement une rupture ductile du matériau à l'air et à température ambiante. Les micrographies de la Figure 29 seront ensuite à comparer aux essais *in situ*, sous chargement cathodique, présentés par la suite. Une importante striction à rupture ainsi que la présence de cupules dans sur le faciès de rupture attestent de la ductilité de ce matériau dans son état de référence.



**Figure 29 – Traction lente (référence air, état bainitique) :**  
Faciès de rupture a) présentant une striction importante, b) contenant des cupules (ductile)

L'hétérogénéité de la microstructure (empilements des zones ségréguées et non ségréguées le long de l'axe de l'éprouvette) n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques "macroscopiques" de l'acier en traction dans le sens radial des viroles, ces hétérogénéités étant à une échelle bien moindre. Toutefois, une certaine dispersion peut être attendue à une échelle plus fine. Des essais de microdureté ont donc été entrepris pour vérifier ce point.

### III.1.2.b Essais de dureté

Des essais de microdureté ont été réalisés sur les surfaces des têtes de l'éprouvette de traction conformément à la norme NF EN ISO 6507-1 [103] . Les résultats donnés par la Figure 30 représentent les mesures de microdureté Vickers sous une charge de 500g réalisées dans un plan ( $\theta z$ ) sur deux têtes provenant du même lot, les valeurs moyennes étant données par les traits plein. La dispersion des résultats s'explique par l'hétérogénéité du matériau. Du fait du sens de prélèvement des éprouvettes de traction, ces hétérogénéités sont parallèles à la surface testée. Les

dimensions apparentes des microségrégations peuvent par conséquent paraître légèrement supérieures comparé aux dimensions typiques données précédemment en section III.1.1.

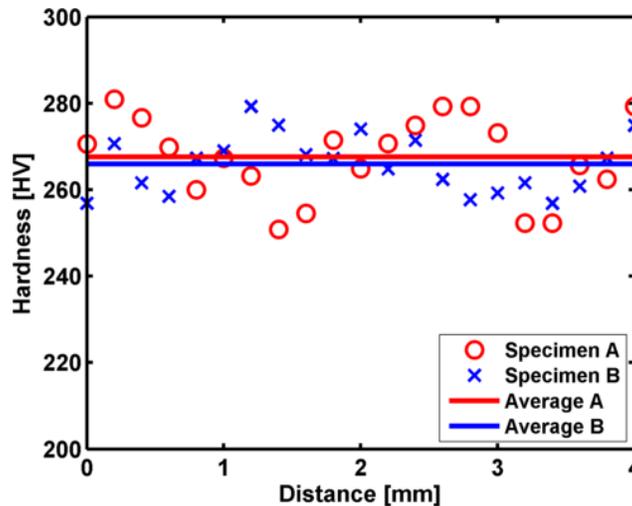


Figure 30 - Dureté de l'acier 18MND5 dans son état de livraison mesurée sous une charge de 500g

### III.2- Investigations autour de ce type de défaut

#### III.2.1 - Retour d'expérience

Ce paragraphe s'appuie sur le retour d'expériences d'AREVA Creusot Forge et les expertises menées suite à la découverte de DDH durant la période 1983-1985 [101].

Les DDH expertisés sont des cavités en forme de flocon ayant pour origine supposée la présence d'hydrogène interne. Ces défauts sont de taille conséquente puisqu'ils peuvent atteindre plusieurs millimètres avec une ouverture de quelques microns à quelques dizaines de microns. Ces investigations ont mis en évidence l'existence d'une concentration seuil en hydrogène et une température d'apparition des DDH. Cette valeur seuil dépend de la composition du milieu ; ainsi elle vaut environ 1 ppm en zone non ségrégée et environ 3,6 ppm en zone ségrégée, évaluation effectuée dans un matériau synthétique de composition représentative d'une veine sombre. Le temps de dégazage imposé sur le palier correspondant à l'état ferritique de l'acier dans le cycle thermique est calculé avec un modèle de diffusion fickienne simple, la teneur initiale ne pouvant excéder 1,50 ppm, et la concentration finale visée étant inférieure au ppm. Comme évoqué précédemment, la température seuil permettant l'apparition de ces DDH est de 200°C, ce qui impose qu'aucun refroidissement en dessous de cette température n'est permis avant l'étape de dégazage. En réalité cette température a été remontée à 250°C par précaution.

Il est également important de noter comme information résultant des investigations de l'époque que l'apparition des défauts ne semble débiter qu'à partir du quatrième jour de stockage, et qu'aucun autre n'apparaît après 28 jours à température ambiante.

Les expertises de l'épisode DDH de 1983-1985 ont également mis en évidence une corrélation entre la teneur en soufre et les DDH. En effet, cet épisode est apparu après un abaissement de la teneur en soufre qui avait été décidé pour des questions de soudabilité d'un revêtement en acier inoxydable sur la paroi interne de la virole, lequel avait pour fonction de répondre aux exigences de tenue à la corrosion. L'abaissement de la teneur en soufre est classiquement réalisé par l'addition de siliciure de calcium et par l'utilisation de poches dolomie lors de l'élaboration de l'acier. Or ces actions, si elles ont permis d'abaisser la teneur en soufre et de diminuer la population d'inclusions de type MnS, n'ont en rien modifié la teneur en hydrogène.

Ce fait est à mettre en regard de la présence systématique d'inclusions de sulfure de manganèse MnS aux abords des DDH, qui ont été clairement observés lors des expertises. Ces inclusions sont connues pour constituer des pièges préférentiels pour l'hydrogène. Or en abaissant leur population, il est fort possible que la teneur en hydrogène sur ces sites soit bien plus grande et favorise la formation des DDH dans l'acier. L'abaissement de la teneur en soufre augmente ainsi la sensibilité de l'alliage à la formation de DDH [101]

La virole VB 395 a été rebutée en 2012, du fait de la détection d'une multitude d'indications par contrôle aux ultrasons (US). Durant le contrôle US, deux éléments poussent à conclure sur la présence de DDH : (i) la présence d'indications de diamètres équivalents supérieurs à 4mm (ce qui correspond à  $\phi_4$ , sachant qu'une indication est notée à titre interne à partir de  $\phi_2$ ) et (ii) leur quantité. Dans le cas de la VB 395, plus de 5 000 indications ont été notées réparties sur la circonférence, centrées sur l'épaisseur et localisées sur les trois premiers quarts côté Tête. Lors de l'expertise, l'observation préliminaire de ces défauts montre que ceux-ci peuvent s'apparenter à des fissures. En termes de chemin de fissuration, les faciès de rupture semblent mixtes, intergranulaire et transgranulaire. Certains DDH ont cependant une surface particulièrement bien émoussées qui semble témoigner qu'ils se sont formés avant le passage à haute température d'un traitement thermique, car ces traits sont caractéristiques de l'exposition du défaut à des températures relativement élevées. Ces éléments conduiraient à postuler l'apparition de DDH avant la dernière austénitisation. Des analyses supplémentaires sont néanmoins nécessaires afin de confirmer cette hypothèse.

Par ailleurs, le cycle thermique de la virole VB 395 peut être considéré comme singulier. Bien qu'il soit assez similaire au cycle théorique décrit au paragraphe I.2.3, celui-ci présente une phase de refroidissement lent en fin de première austénitisation qui n'est pas prévu dans le cycle théorique. La Figure 31 représente ce cycle spécifique, qui montre également les actions correctives suite au refroidissement lent qui ont été appliquées à la virole, en accord avec les directives du code de construction. Celles-ci consistent à réappliquer un traitement de précaution sans refaire le traitement de dégazage. Finalement, la présence des DDH au sein de cette virole qui a subi un refroidissement lent après la première austénitisation, laisse suspecter que la concentration en hydrogène pour cette virole a été supérieure au seuil maximal autorisé et à déclencher la formation des DDH lors du retour lent à température ambiante.

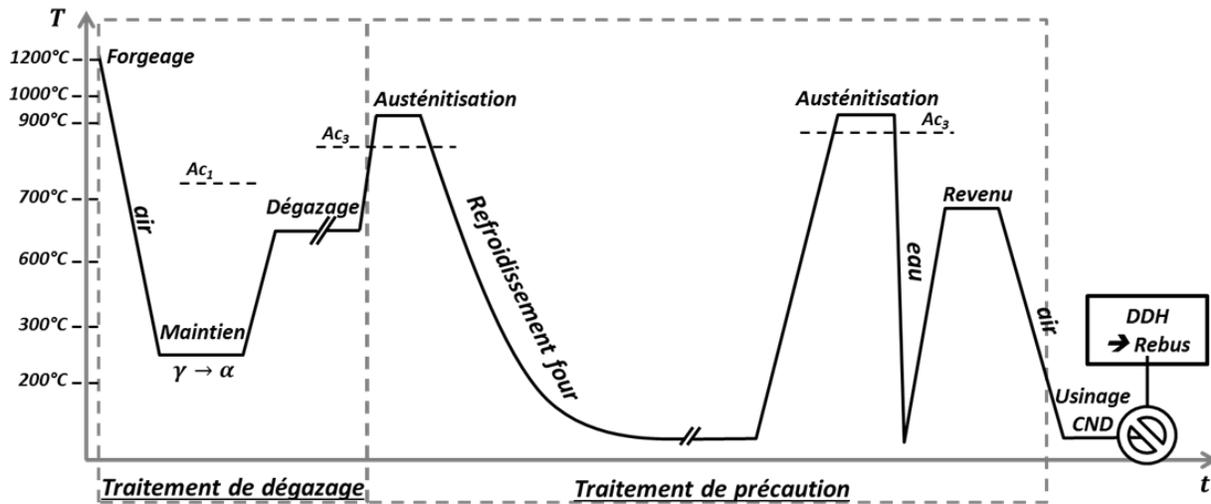


Figure 31 - Cycle thermique de la virole VB 395. Le retour lent à température ambiante en première phase du traitement de précaution a impliqué la nécessité d'une deuxième austénitisation suivie d'une trempe à l'eau, indispensable pour obtenir la microstructure souhaitée lors du revenu ultérieur. Le CND pratiqué 28 jours après la fin de ce revenu ont conduit à l'identification d'un nombre important des DDH et au rebut de la virole

Afin de rendre compte le plus fidèlement possible du comportement du matériau vis-à-vis des défauts en question, des observations expérimentales ont été menées dans le cadre de cette thèse.

### III.2.2 – Observations sur le défaut

#### III.2.2.a Sections polies et microstructure avoisinante

Cette section présentera la plupart des observations effectuées sur les défauts DDH provenant de la virole VB 395; elle se concentrera principalement sur leur observation en coupe transverse polie.

Des reconstructions tomographiques ont été réalisées sur certaines DDH. Basée sur l'absorption des rayons X par l'échantillon, cette technique consiste à mesurer la perte de signal suivant différents angles de rotation du solide. Dans le cas où les points de mesure sont en quantité suffisante (approximation signal continu), il est possible d'en déduire les projections planaires du défaut pour ainsi remonter à une reconstruction volumique via des algorithmes spécifiques.

L'acquisition a été effectuée en utilisant un faisceau de rayons-X de longueur d'onde de 0,21Å, ce qui correspond à une transition  $K_{\alpha}$  du tungstène. Couplée avec le capteur HAMAMATSU C7942SK-05, il est possible de traverser une épaisseur maximale d'acier de 10mm avec une résolution de 6.5µm (taille du voxel). Les résultats sont donnés Figure 32. Ces coupes confirment la géométrie en flocon de ces défauts ainsi que leurs diamètres millimétriques. Ces coupes montrent également que les DDH sont fractionnés : cela va dans le même sens que les observations Figure 34 et Figure 35.

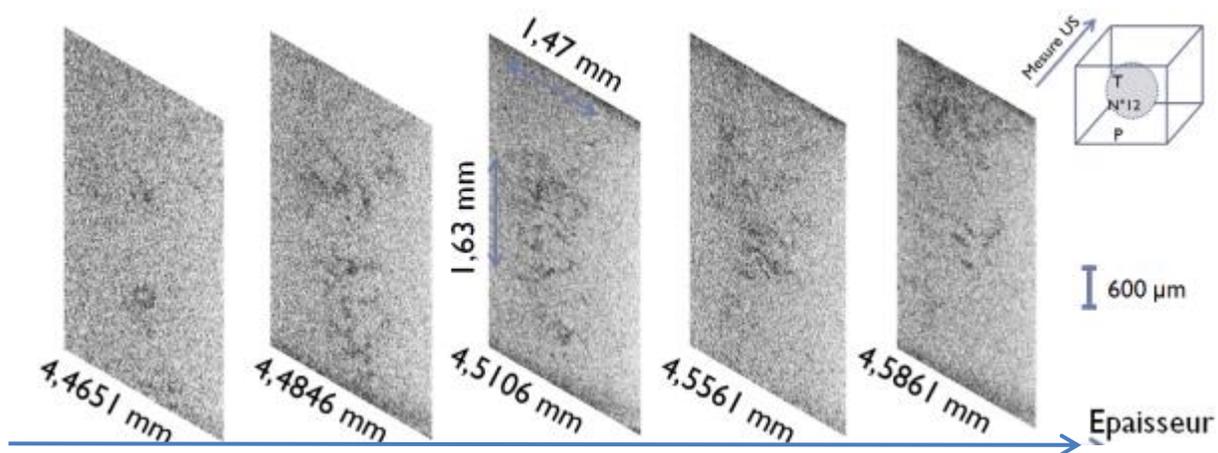


Figure 32 - Coupes tomographiques de l'échantillon 12 de l'acier 18MND5, virole VB395.

En parallèle, un échantillon comportant une DDH, détectée par contrôle ultrasonore, a été partitionné permettant ainsi l'observation du défaut en coupe transverse polie. Afin d'estimer la taille de ce défaut, une mesure de porosités par double pesée a été réalisée. Pour une masse volumique de référence de  $7810 \text{ kg.m}^{-3}$ , mesurée sur le matériau sain, le spécimen contenant la DDH a une masse volumique de  $7750 \text{ kg.m}^{-3}$ . Le défaut imaginé sous forme d'un disque sera donc supposé de taille millimétrique. Par conséquent, l'échantillon sera subdivisé en 4 ; voir Figure 33 sur laquelle les surfaces contenant des défauts sont repérées par une croix rouge.

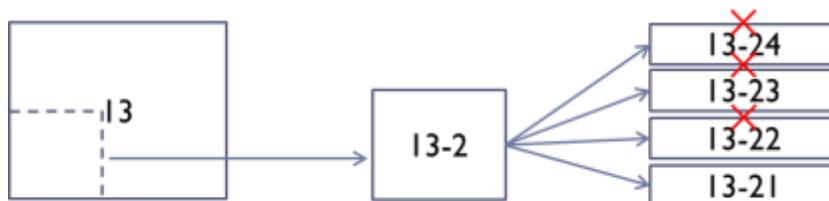


Figure 33 - Partition en tranches d'un échantillon contenant une DDH détectée par contrôle US.

Une coupe de sections transverses polie de la DDH, marquée d'une croix en Figure 33, est illustrée en Figure 34. Cette micrographie met clairement en évidence la morphologie en flocon de ce défaut ainsi que son caractère discontinu. Par ailleurs, la Figure 35 permet d'observer la position de la DDH par rapport aux ségrégations présentes dans l'alliage. Dans ce cas précis, le défaut est contenu dans la microségrégation et centré sur elle.

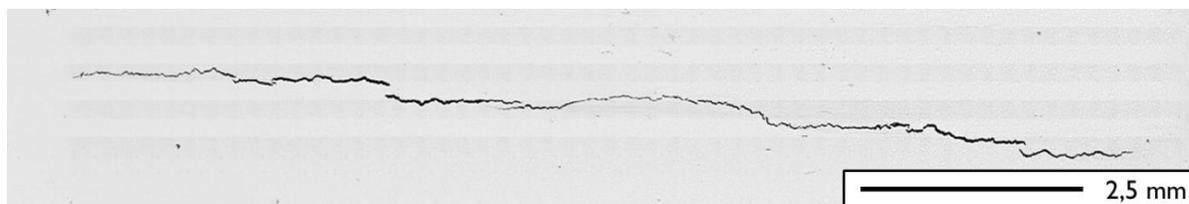


Figure 34 - Exemple d'un DDH observée sur section polie.

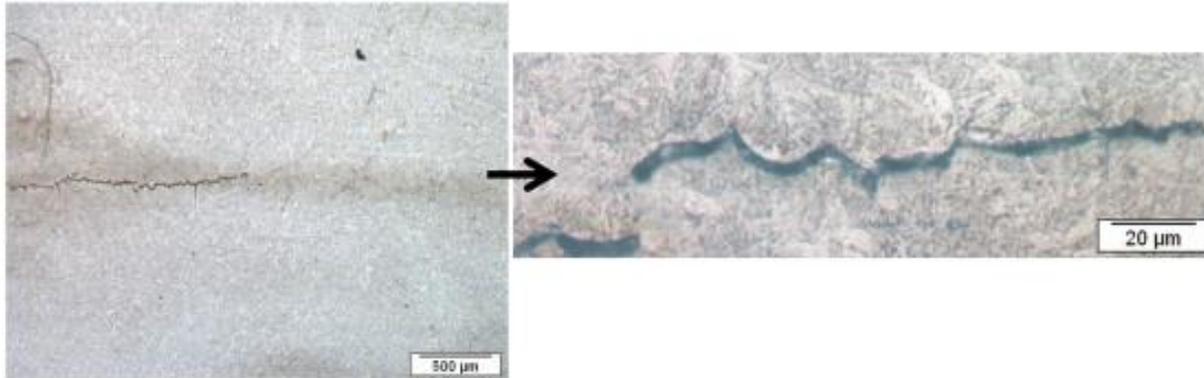


Figure 35 - Position d'une DDH relativement à la ségrégation

### III.2.2.b Analyse du chemin de propagation des DDH

#### III.2.2.b.i Observations sur sections polies

La suite de ce paragraphe se focalisera sur la propagation du défaut. Afin de minimiser la perte d'information sur le défaut liée à la préparation de l'échantillon, toute attaque chimique sera proscrite. Par conséquent, il a été décidé de remplacer l'attaque au Nital par une finition à la silice colloïdale pour une observation au MEB en électrons rétrodiffusés (contraste basé sur la composition). La solution commerciale de silice colloïdale utilisée contient également de l'alumine et possède un pH de 9.

Le défaut est observable Figure 36 et Figure 37 dans une zone de microstructure bainitique. Le mode de rupture n'est pas clairement différenciable. Il n'est donc pas possible de discriminer les zones de rupture intergranulaire des zones transgranulaires. Par conséquent, une analyse EBSD a été effectuée. Ce type d'analyse permet en principe de localiser le défaut par rapport à des éléments microstructuraux tels que par exemple les anciens joints de grain austénitiques.

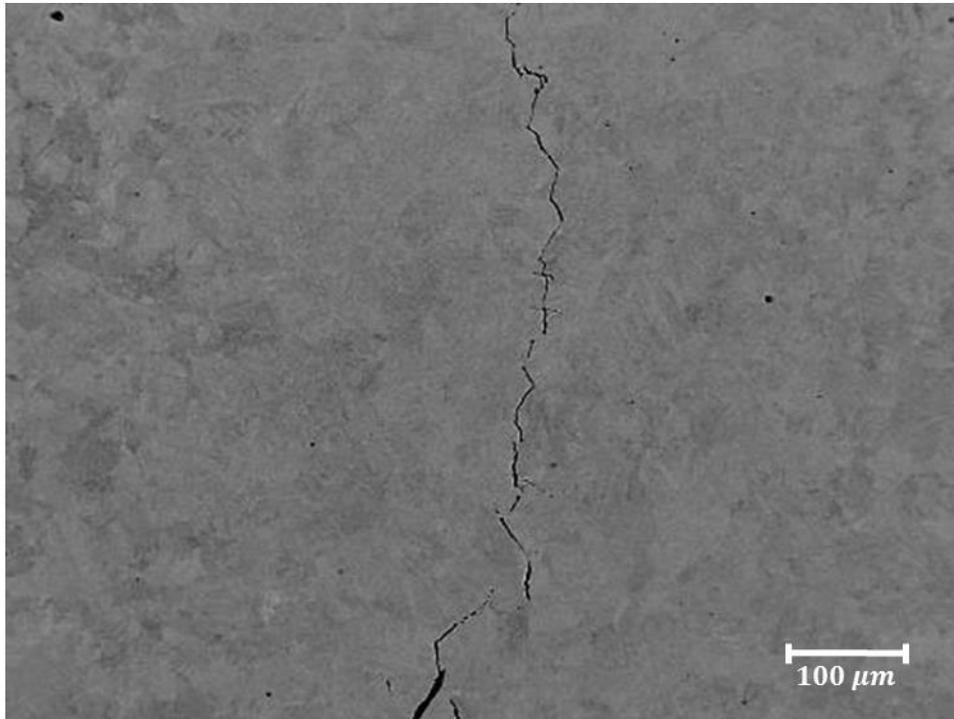


Figure 36 - Micrographie MEB du défaut (électrons rétrodiffusés)

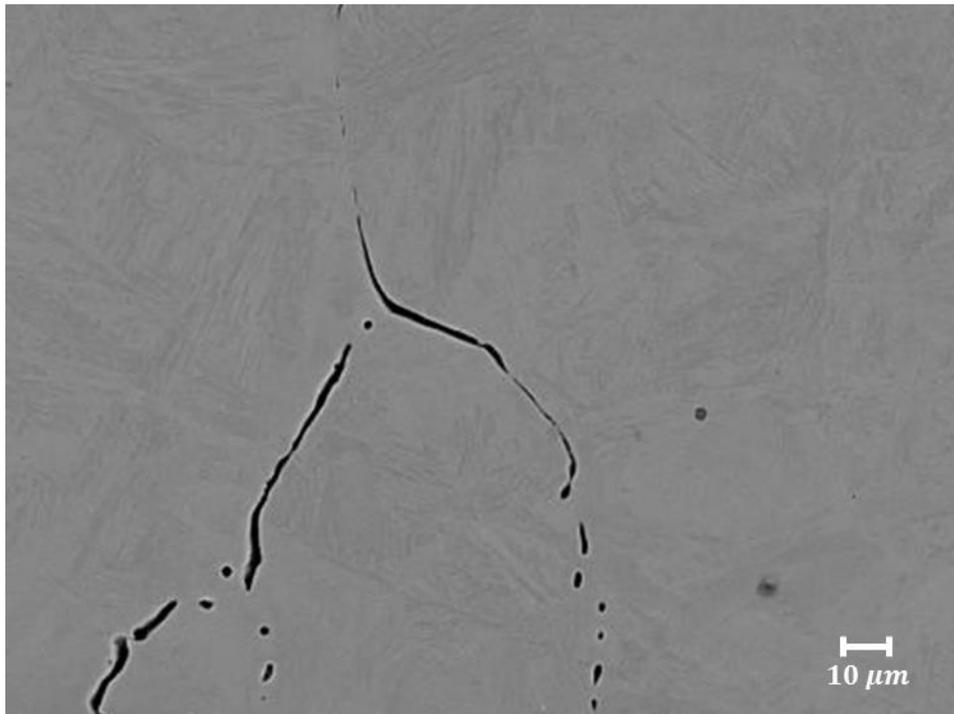


Figure 37 –Micrographie MEB du défaut (détail, électrons rétrodiffusés)

L'analyse EBSD nécessite une préparation de qualité. Les faces de l'échantillon doivent être parfaitement parallèles et l'état de surface influence grandement le taux d'indexation. Compte tenu du fait que la solution commerciale de polissage est basique, il est légitime de se poser la

question de la dissolution de l'extrémité du défaut. Une observation avant / après polissage de la pointe de fissure montre qu'il existe une dissolution non négligeable de la pointe estimée à  $0.2\mu\text{m}$ , voir Figure 38. L'utilisation de la silice colloïdale a ainsi altéré le faciès de rupture de cette DDH malgré l'attention particulière portée à sa préparation. Il est donc nécessaire d'adapter la gamme de polissage. Une solution commerciale neutre d'alumine a ensuite été utilisée. Cette solution permet une indexation correcte pour des temps de préparation plus importants. Ainsi, la dernière passe à l'alumine neutre dure environ 40 minutes contre 8 minutes avec la silice colloïdale basique. Des cartographies en figure de pôles inverses (IPF) sont présentées Figure 39 (vue d'ensemble) et Figure 40 (fort grossissement). En revanche, l'émoussement de la surface ayant déjà eu lieu, il sera impossible de formuler des résultats viables sur la base de cet échantillon, en particulier pour les observations locales au niveau de la pointe de fissure.

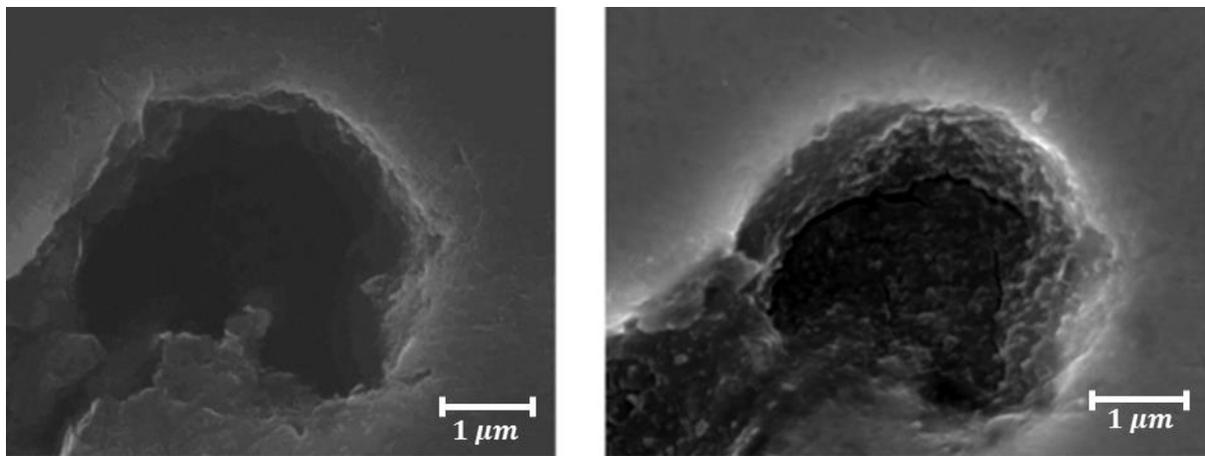


Figure 38 - Dissolution engendrée par la solution basique de silice colloïdale

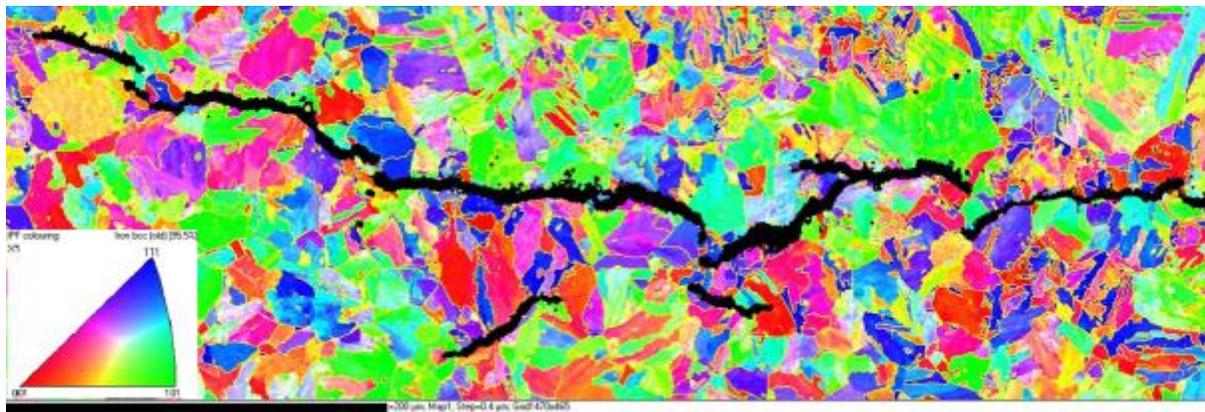


Figure 39 - Vue d'ensemble des désorientations aux abords du défaut (échelle :  $200\mu\text{m}$ )

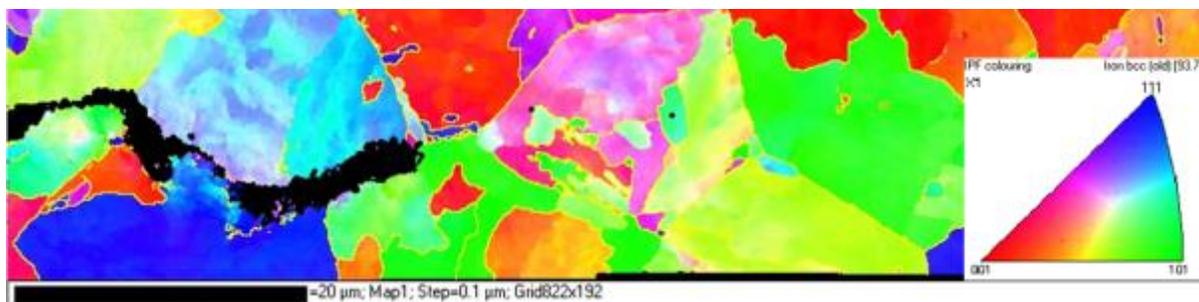


Figure 40 - Désorientations à la pointe du défaut (échelle : 20μm)

Ces cartographies ne permettent pas de trancher de façon claire entre une propagation transgranulaire et intergranulaire. Cependant, la Figure 40 montre que le défaut a tendance à se propager entre des grains de tailles importantes. Ceux-ci sont de dimensions similaires, de l'ordre de 20μm, aux grains révélés par les réactifs de Vilela et de Dino sur la Figure 26 (anciens joints de grains austénitiques). La différence de contraste au sein des grains montre que ceux-ci contiennent une structure bainitique. En effet, il est possible de distinguer des lattes caractéristiques de cette microstructure mais une fois de plus ces observations, aussi précises soient-elles, ne permettent pas de préciser le chemin de propagation de cette DDH.

#### Encadré 1 – Synthèse et conclusions provisoires issues du retour d'expérience

Il est indispensable d'insister ici sur l'histoire de la virole VB 395 et de souligner deux limitations majeures qui ont rendu impossible la précédente analyse. En effet, la totalité de la virole, pesant plus de 80 000 kg, a subi un refroidissement lent non-conforme suivi d'un passage à température ambiante de deux mois donc bien supérieur à 28 jours. Il semble ainsi légitime de penser que les défauts se sont formés lors de ce refroidissement du fait d'une présence supposée élevée de l'hydrogène et d'un risque de ségrégation de phosphore dans les anciens joints austénitiques. C'est la synergie de ces deux effets qui aurait conduit à l'amorçage des fissures intergranulaires, près des MnS puisque c'est là que les teneurs en phosphore et en hydrogène étaient élevées et auraient conduit à l'amorçage intergranulaire, d'où la recherche du chemin de fissuration : supposé intergranulaire à l'amorçage et non-défini lors de la propagation.

Ainsi, deux limitations se dessinent. D'une part, malgré les précautions prises lors de la préparation des surfaces pour les observations EBSD, toutes les tranches contenant la DDH ont été découpée et initialement polies sans précaution particulière. Il en résulte une attaque involontaire de cette DDH qui a conduit à l'émoussement des extrémités de diverses zones de cette DDH, comme illustrée en Figure 38. Par conséquent, en dépit du soin pris lors de la dernière phase de préparation de surface pour les observations EBSD, la géométrie de l'extrémité de cette DDH n'est pas représentative de son état initial du moins pour cette raison. La seconde limitation demeure impossible à lever puisque intrinsèque au

procédé de fabrication. Plus précisément, cette limitation est relative au cycle thermique de fabrication de la virole VB 395. En effet, suite au refroidissement lent accidentel, l'étape présumée de la formation des DDH, la virole toute entière a subi un second traitement de précaution comportant une austénitisation excédant 900°C, ce qui a quasiment tout effacé de la relation entre chemin de propagation et microstructure environnante. Le matériau ayant été soumis à ce deuxième cycle d'austénitisation, de nouveaux grains austénitiques se sont formés, les lèvres des DDH ayant été vues comme des surfaces libres et, en conséquence, aucune relation entre le passage de la DDH et la position des nouveaux (au sens de la deuxième austénitisation) / anciens (au sens de la deuxième transformation  $\gamma/\alpha$ ) ne peut être constatée pour cette virole particulière.

Il est toutefois important de souligner que la compréhension de cet instant précis de formation des DDH est apparue progressivement au cours de ce travail. Ainsi, les analyses EBSD présentées ci-dessus ont été réalisées avant le raffinement de cette analyse. En conséquence, l'idée initiale de reprendre et de préparer de nouveaux examens des DDH de façon à ne pas affecter leurs extrémités et de réaliser des nouvelles observations en EBSD, n'a pas été poursuivie.

Ceci dit l'aspect géométrique et angulaire observé par endroit sur la surface interne de la DDH malgré l'éroussement lié à la deuxième austénitisation, ouvre une possibilité d'accéder au chemin de fissuration de la DDH par les observations de la topographie au MEB en électrons secondaires d'une part et par une série de traitements thermiques sous ultravide à des températures croissantes afin de valider cette hypothèse de base de la formation des DDH lors du refroidissement lent accidentel. Cela constitue la suite de ce chapitre. Compte tenu de l'effacement du nombre d'éléments microstructuraux par ce deuxième traitement d'austénitisation, on peut souligner l'absolue nécessité de passer par un modèle physique de formation et de propagation des DDH avec des simulations numériques associées. De plus, il est capital de noter que la présence des DDH a été constatée par l'analyse US seulement après ce deuxième traitement et l'usinage de toute la pièce.

### ***III.2.2.b.ii Observations du faciès de rupture de la DDH prélevée dans la virole VB 395***

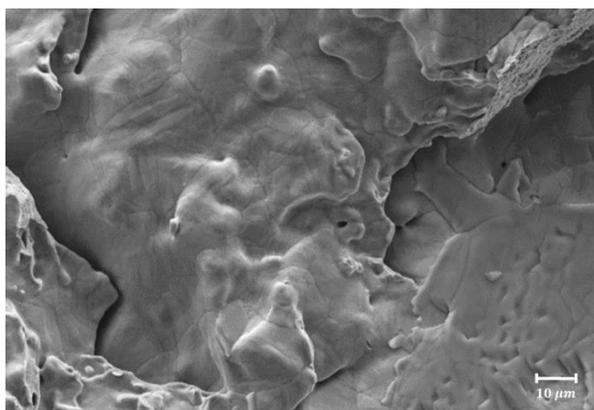
Le faciès de rupture des DDH a été observé afin d'une part de caractériser les différents modes de rupture qui ont abouti à l'ouverture des défauts, et les éventuelles interactions avec les inclusions, et d'autre part d'identifier les réaffectations possibles de la surface par une élévation de la température au cours du cycle thermique industriel subi par la virole VB395. Ces informations doivent aider à construire des hypothèses quant à la formation de la DDH au cours du cycle

thermique. Toutes les micrographies présentées dans la suite du paragraphe sont extraites d'observations fractographiques dans des zones représentatives de l'échantillon étudié.

L'ouverture de la décohésion a été effectuée par choc à température cryogénique après refroidissement à l'azote liquide à l'aide d'un coin. De la sorte, la déformation plastique des zones environnant la DDH est limitée, et la rupture fragile par clivage des ligaments de matière entre les DDH est clairement identifiable.

Une première micrographie du faciès de rupture caractéristique de la DDH est présentée Figure 41. Cette zone se situe proche du centre de la DDH ; elle montre la surface qui apparaît très lisse et où l'on distingue la présence de "sillons" aux arêtes très émoussés. Cet état de surface particulier dans le défaut témoigne d'une augmentation de la température à un moment donné de la vie de la DDH. Cette activation thermique a eu pour effet de réorganiser les arrangements atomiques et d'effacer progressivement les aspérités en surface.

La Figure 42 présente une image en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés d'une zone à plus faible grandissement sur ce faciès, Bien que la surface ait été affectée par la chaleur, le faciès sur la Figure 42-a) indique que les DDH s'ouvrent selon un mode de rupture fragile plutôt majoritairement transgranulaire sur cette fenêtre d'observation. Une analyse plus fine, notamment autour d'inclusions repérées sur le faciès de rupture, semble montrer qu'elles constituent des zones d'amorçage dans la mesure où les directions locales de propagation partent de ces sites. Pour illustrer ce fait, a été dessiné en traits pointillés sur la Figure 42-a) l'expansion d'une ellipse en indiquant le sens de propagation d'un front de fissure. L'image en rétrodiffusés sur la Figure 42-b) montre que ces sites d'amorçage correspond à des amas d'inclusions de sulfures de manganèse. Un agrandissement de ces micrographies est donné en Figure 43 où l'on observe plus précisément le caractère fragile de la rupture autour d'un site d'amorçage.



**Figure 41 – Faciès de rupture de la DDH ouverte; un faciès présentant un émoussement généralisé de toute la surface interne de la DDH avec des sillons caractéristiques de l'exposition à des températures élevées.**

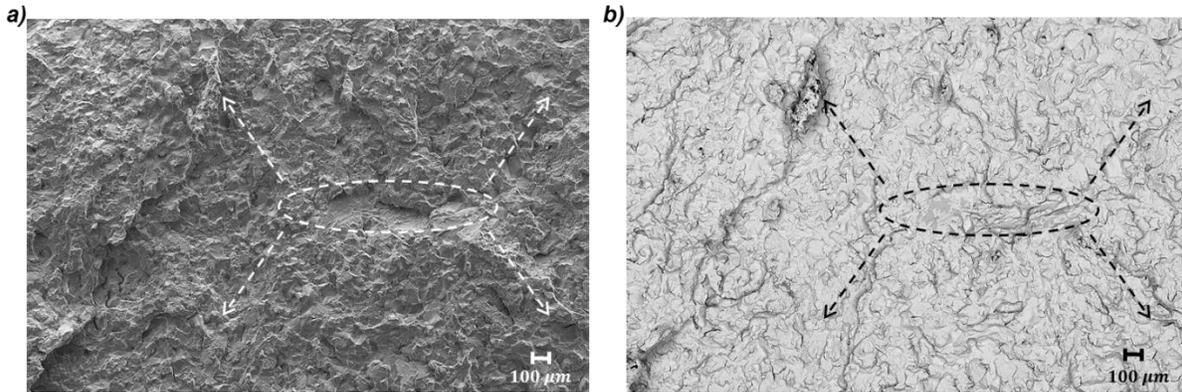


Figure 42 - Faciès de rupture de la DDH ouverte; imagerie en électron secondaires (a) et en rétrodiffusés (b). Les MnS s'apparentent à des zones d'amorces, voir Figure ci-dessous qui les identifie.

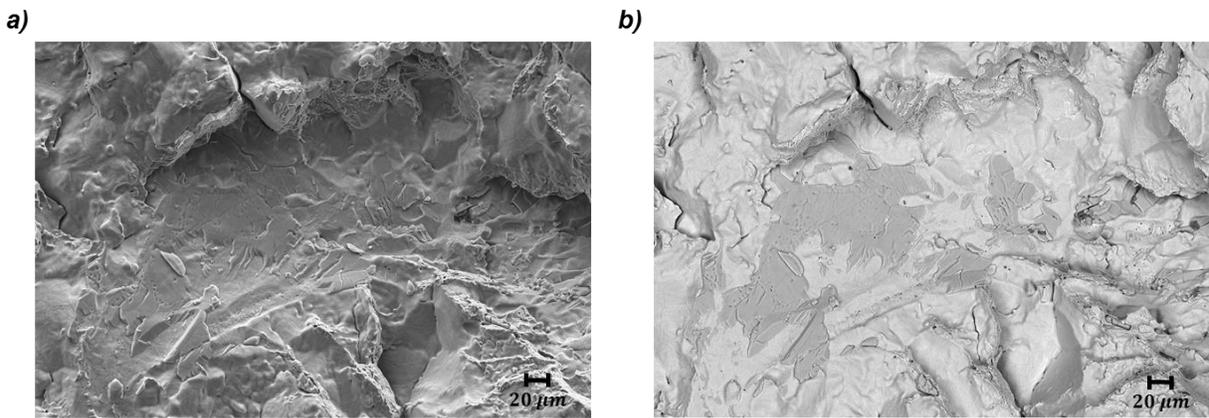
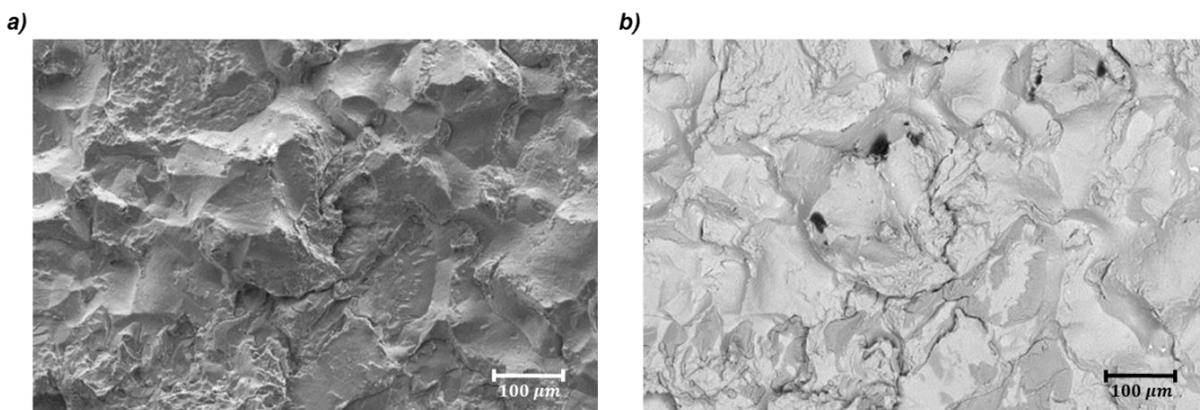


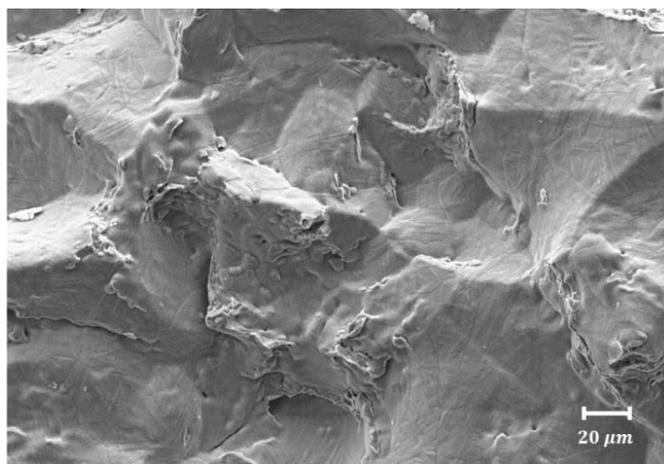
Figure 43 – Faciès de rupture de la DDH ouverte; imagerie en électron secondaires (a) et en rétrodiffusés (b). Agrandissement sur la nappe de MnS représentative à l'intérieur de l'ellipse en Figure 42.

La Figure 44 présente un autre type d'amorçage caractérisé par la présence d'un faciès de rupture plutôt mixte où des plages transgranulaires et intergranulaires se mêlent. Le faible grossissement de cette micrographie met clairement en évidence une large zone intergranulaire. Malgré l'éroussement des angularités des facettes de joints de grains qui s'est produit lors du deuxième traitement thermique d'austénitisation, selon notre hypothèse de travail, le caractère intergranulaire ne fait aucun doute. De manière plus précise, cette observation indique que des surfaces existantes ont bien été exposées à des températures élevées mais ne permet pas de situer à quel moment précis dans le cycle thermique elles ont été formées. En d'autres termes, la DDH pourrait s'être propagée aussi bien à température ambiante qu'en cours de refroidissement. La Figure 44-b) met en évidence la présence d'un amas de MnS aux abords de la zone de rupture intergranulaire. Cette observation étant plutôt récurrente, elle laisse supposer qu'il existe une forte corrélation entre la rupture intergranulaire et la présence de MnS. Ce point sera détaillé par la suite au paragraphe III.5.



**Figure 44 – Faciès de rupture de la DDH ouverte; imagerie en électrons secondaires (a) et en rétrodiffusés (b). Présence de zones à caractère intergranulaire aux abords des nappes de MnS**

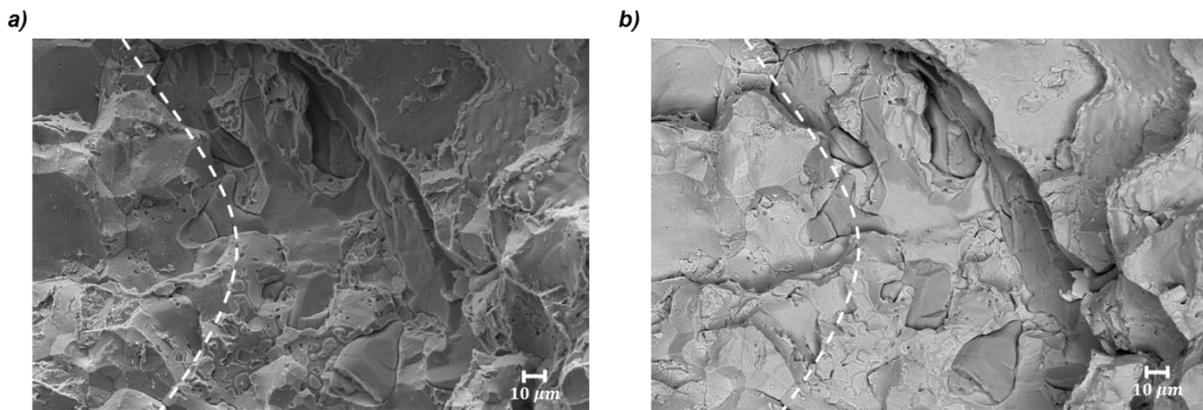
La Figure 45 montre un agrandissement d'une zone intergranulaire située au centre gauche de la micrographie Figure 44-a). La Figure 45 présente l'avantage d'exposer une zone clairement intergranulaire parmi une rupture transgranulaire. L'éroussement généralisé de cette surface de rupture permet de la considérer comme une micrographie de référence pour les comparaisons futures avec les surfaces témoins de la section III.3.3.



**Figure 45 - Faciès de rupture de la DDH ouverte : Agrandissement de la Figure 44 mettant en évidence des zones intergranulaires (partie supérieure), des zones transgranulaires (bord droit) ainsi que l'éroussement généralisé**

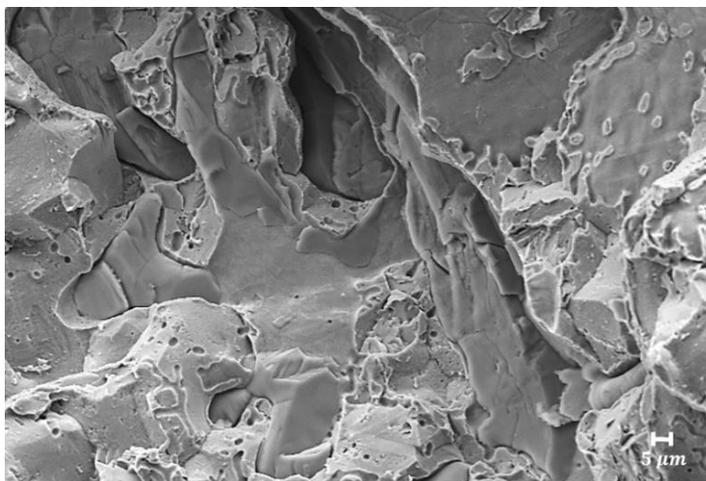
La Figure 46 présente un faciès de rupture situé en extrémité de défaut, proche de la transition entre le DDH et l'ouverture sous température cryogénique. Sur les deux images, la ligne blanche pointillée indique ainsi la bordure séparant la surface de la DDH et celle générée par l'ouverture sous azote liquide, engendrant de fait une rupture fragile non affectée par la chaleur. Sur ces micrographies, la partie droite correspond au faciès de la DDH tandis que la partie gauche est relative à l'ouverture de défaut à l'azote liquide et ne présente par conséquent qu'un intérêt réduit (la rupture intergranulaire indiquerait la présence de phosphore dans ce joints de grains, malgré un cycle de refroidissement conforme puisque après la deuxième austénitisation, on peut penser qu'il s'agit ici d'une zone fortement enrichie en phosphore, c'est-à-dire à proximité d'une veine

sombre, ce qui est compatible avec la localisation des DDH). L'analyse du côté droit de la Figure 46, le mode de rupture de la DDH est mixte en bordure et entièrement émoissé. Par ailleurs la micrographie (b) met en évidence la présence de MnS. Il est également possible de distinguer des ponts de recolllements de matière sur la micrographie (a), dans la partie inférieure ainsi que dans le coin supérieur droit. Ces ponts de recollement se forment usuellement dans les zones de la DDH où l'ouverture est la plus fine, lorsque la température est suffisante. L'abondance de ces ponts de recolllements en bordure de défaut confirme qu'ils ont bien subi une température élevée, probablement celle de la deuxième austénitisation selon l'histoire thermomécanique du matériau.



**Figure 46 – Faciès de rupture de la DDH ouverte (zone émoissée à droite de la ligne en pointillés) ; imagerie en électron secondaires (a) et en rétrodiffusés (b). Amas de MnS sont clairement visibles en extrémité de défaut. La zone, majoritairement intergranulaire, à gauche de la ligne blanche en pointillées, correspond à l'ouverture dans l'azote liquide.**

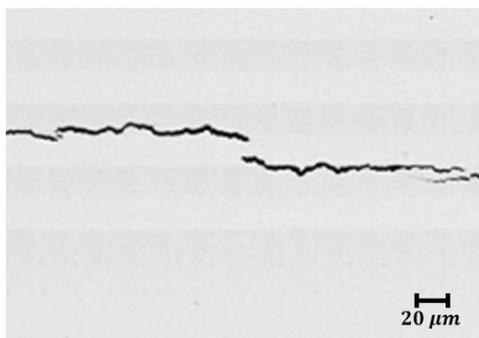
La Figure 47 présente un agrandissement de la Figure 46 confrontant les deux types de ruptures observables sur ce type de faciès. D'une part une rupture intergranulaire anguleuse (à gauche de la micrographie) est le produit de l'ouverture du défaut dans l'azote liquide. D'autre part, à l'opposé de cette micrographie, des surfaces totalement émoissées présentant des points de recolllements ainsi que des sillons caractéristiques sont observables. Ces surfaces témoignent de l'exposition de la décohésion à des températures élevées.



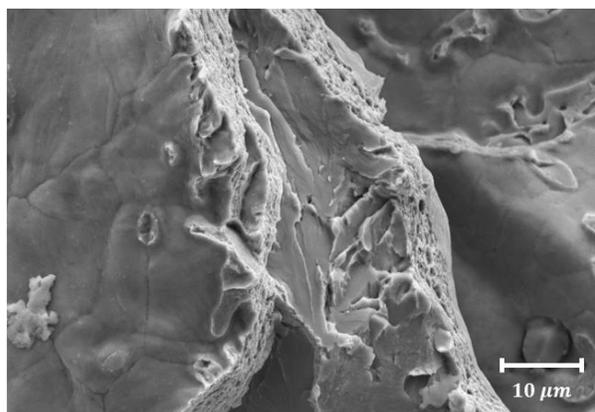
**Figure 47 – Agrandissement de la Figure 46 contrastant les ruptures issues de la propagation de la DDH (zone émoussée à droite) et les ruptures “fraîches” issues de l’ouverture du défaut dans l’azote liquide (zone anguleuse à gauche)**

La Figure 48 souligne le caractère discontinu de la DDH. La Figure 48-a) montre le filament liant deux DDH observées sur une coupe transverse polie tandis que la Figure 48-b) montre une observation au MEB de son équivalent après ouverture du défaut. Cette dernière présente deux surfaces émoussées affectées par la chaleur correspondant au faciès de la DDH séparées par un ligament rompu suivant un mode transgranulaire et non émoussé. Ce dernier ligament a ainsi été rompu lors de l’ouverture du défaut sous azote liquide. Il peut être noté que les bordures de défaut en Figure 48-b) contiennent des points de recollement indiquant que l’ouverture de la décohésion était minimale en cette zone. En parallèle, la Figure 49 montre une rupture fragile non émoussée des points de recollements témoignant de leurs ruptures suite à l’ouverture sous azote liquide.

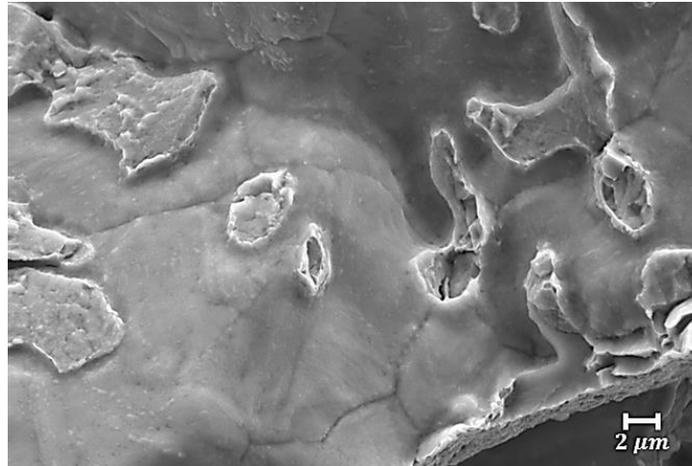
a)



b)



**Figure 48 – Coupe transverse polie d’une DDH discontinue (a) et faciès de rupture de la DDH ouverte montrant un ligament entre les deux DDH (b). Les surfaces des DDH de part et d’autre de ce ligament sont fortement émoussées par l’activation thermique alors que le ligament rompu présente une surface de rupture purement transgranulaire, ce qui est compatible avec sa rupture à la température de l’azote liquide.**



**Figure 49 - Faciès de rupture de la DDH ouverte : les points de recollement présentent une rupture fragile non émoussée (transgranulaire) résultant de la rupture sous azote liquide**

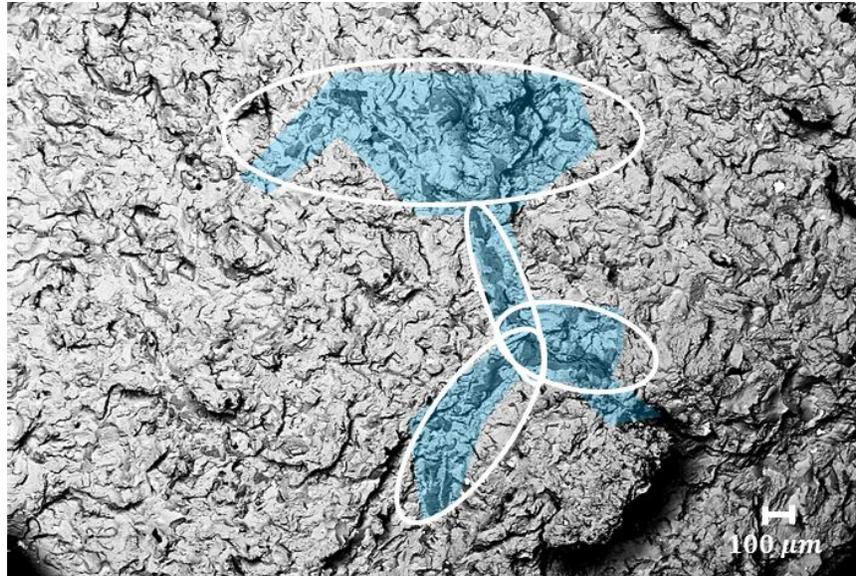
L'ensemble des observations relatives à cette DDH présentées au cours de cette section peut être synthétisé comme suit.

Les observations tomographiques, fractographiques ainsi que les observations sur sections polies indiquent que les DDH ont une morphologie en « flocon », (penny-shaped en anglais) de diamètre compris entre 2mm et 14mm pour une ouverture moyenne autour de 20μm.

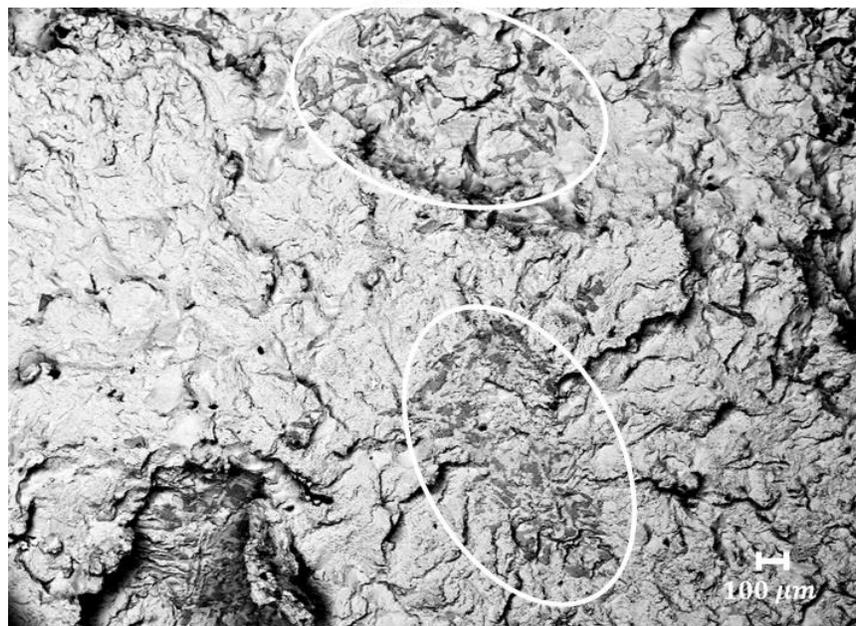
Les observations sur coupe transverse polie révélées au Nital présentent une corrélation avec les zones de microségrégations. De manière plus précise, ces défauts pourraient se propager au sein de ces zones suite à un amorçage sur une interface localisée dans la matrice par exemple. Deux types de zones d'amorçage ont été envisagées, toujours à proximité de sulfures de manganèse, donc dans les zones microségréguées ou à proximité : d'une part directement sur les nappes de MnS (type I) en partant sur une rupture de type transgranulaire et d'autre part à partir des anciens joints de grains austénitiques enrichis en phosphore (type II) avec une propagation également transgranulaire dès que la teneur locale en phosphore, sur le chemin de propagation, diminue. C'est le poids relatif de la quantité des MnS et du niveau de ségrégation locale de phosphore qui conduirait à l'amorçage de type I ou de type II.

Dans l'hypothèse où les MnS, seuls ou avec une zone enrichie en phosphore, constitueraient les sites d'amorçage des DDH, les amas initiant ces défauts devraient être de dimension importante. En effet, l'extension de tels défauts (assimilables à une fissure) étant directement liée à la pression interne, la demi-longueur de fissure doit de fait être en accord avec des ordres de grandeurs de pression interne réalistes. La Figure 50 présente un tel amas observé à l'aide des électrons rétrodiffusés. Sur cette micrographie, la longueur de ce défaut est de 1,2mm et son abscisse curviligne mesure au maximum 2,63mm (en négligeant les ramifications). Cet élément de microstructure est par conséquent un bon candidat pour initier une DDH propageant à l'interface MnS-matrice par diffusion et désorption de l'hydrogène interne (détails en III.5.1 et au

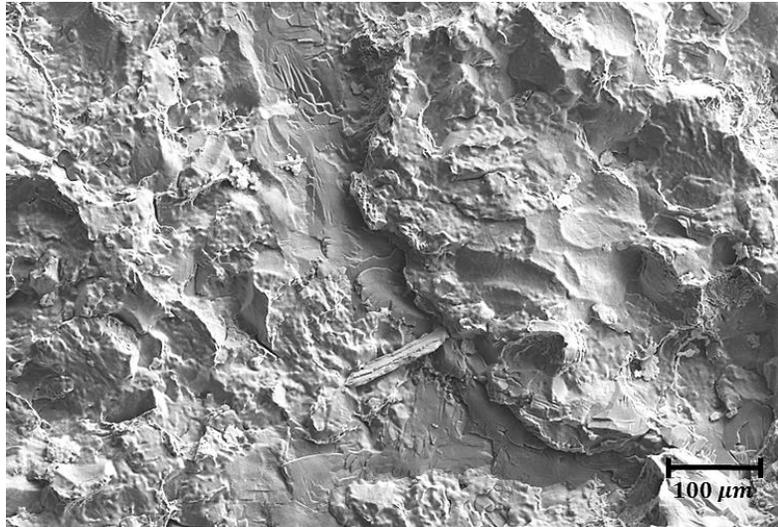
Chapitre IV) d'autant que des amorce secondaires peuvent être identifiées à son voisinage, comme illustrées Figure 51. Enfin, la Figure 52 montre une rupture transgranulaire au voisinage d'un MnS ce qui concorde avec l'hypothèse d'une rupture de type I.



**Figure 50 – Faciès de rupture de la DDH ouverte ; amorce de défaut sur amas de MnS de taille importante observée en électrons rétrodiffusés – Cet amas est repéré par des ellipses et la zone occupée est mise en évidence en bleu par surbrillance**



**Figure 51 - Faciès de rupture de la DDH ouverte ; amas de MnS secondaires au voisinage de l'amorce principale**



**Figure 52 - Faciès de rupture de la DDH ouverte ; détail de l'amorce du défaut Figure 50 indiquant une amorce de type I**

Il a été mis en évidence au cours de ce paragraphe un émoussement de la surface de rupture des DDH suite à leur exposition à haute température. Donc l'apparition des DDH est antérieure au dernier traitement thermique. La surface émoussée et la présence quasi systématique de points de recollement indiquent que le défaut a subi un ou plusieurs maintiens à haute température après la formation et la propagation des DDH, qui est supposées s'être produites lors du refroidissement après le premier traitement d'austénitisation.

### ***III.3- Evolution morphologique des surfaces libres en cours de traitement thermique***

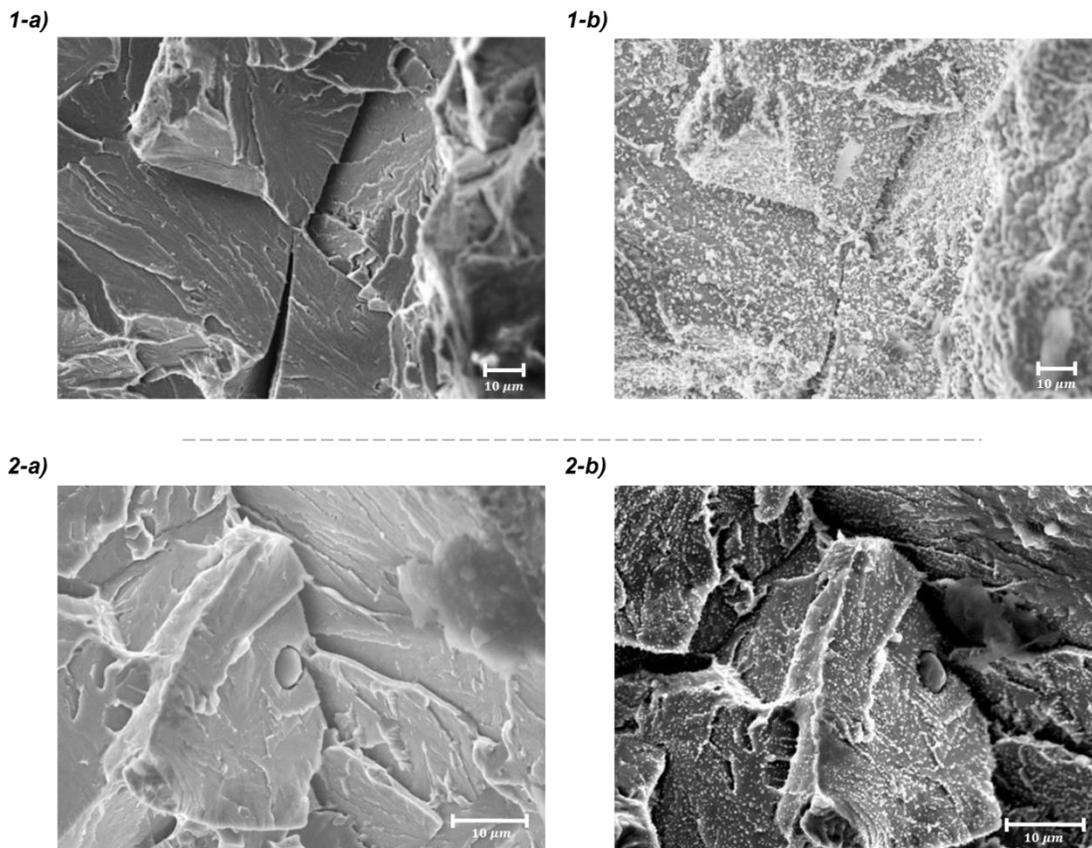
#### **III.3.1 – Objectifs**

L'apparition de défauts se faisant au cours du traitement thermique, les surfaces constituées par les lèvres de la fissure pourraient avoir été modifiées. Plus précisément, toutes les surfaces exposées à des températures suffisamment élevées se modifient en émoussant ainsi les éventuelles surfaces de rupture. Par ailleurs, les DDH se propageant à l'aide de la seule désorption d'hydrogène (absence d'oxygène), aucune oxydation des surfaces n'est attendue ; d'autant plus que ces défauts ne sont pas débouchant.

L'émoussement dépendant de la température de traitement et du temps d'exposition, l'objectif de cette section est de fournir des surfaces de références pour permettre la comparaison avec des surfaces issues des expertises du défaut réel, décrites dans la partie III.2. Les effets de la température sur les surfaces de rupture seront quantifiés pour des faciès mixtes dans des gammes de température comprises entre 500°C et 950°C en comparant les surfaces avant et après traitement thermique.

### III.3 - Evolution morphologique des surfaces libres en cours de traitement thermique

Un traitement a tout d'abord été effectué sous ampoule en atmosphère contrôlée (argon) en vide secondaire. Les surfaces sont issues d'échantillons ayant subi un prétraitement de fragilisation (détaillé par la suite) visant à obtenir une rupture fragile mixte (IG+TG). Après rupture sous azote liquide, la rupture c'est avérée totalement transgranulaire témoignant d'une ségrégation insuffisante du phosphore aux joints de grains. Ces surfaces ont ensuite été traitées. La Figure 53 montre les résultats de deux traitements thermiques de 3h à une température de 950°C avant (1-a) et après (1-b) puis à 650°C avant (2-a) et après (2-b). La modification de la surface est difficilement observable et quantifiable du fait de la présence d'une couche d'oxyde résultante de l'oxygène résiduel présent dans l'ampoule. Un protocole alternatif a donc été proposé pour pallier ce problème.



**Figure 53 - Observations MEB de la surface de rupture pour deux températures, 950°C (1) et 650°C (2), avant (a) après (b) traitement**

Afin de les prévenir de l'oxydation, les surfaces de références ont été traitées sous ultra-vide assurant la préservation des surfaces au regard de l'oxydation ; l'ultra-vide (ou Ultra-High Vacuum, UHV) correspondant à des pressions inférieures à  $10^{-7}$  Pa (ou  $10^{-9}$  torr). Le système de chauffage radiatif illustré par la Figure 54 étant optimisé pour des échantillons de dimension spécifiques, l'ensemble des observations présentées sera effectué sur des allumettes de l'acier 16MND5 de section 1mm<sup>2</sup>.

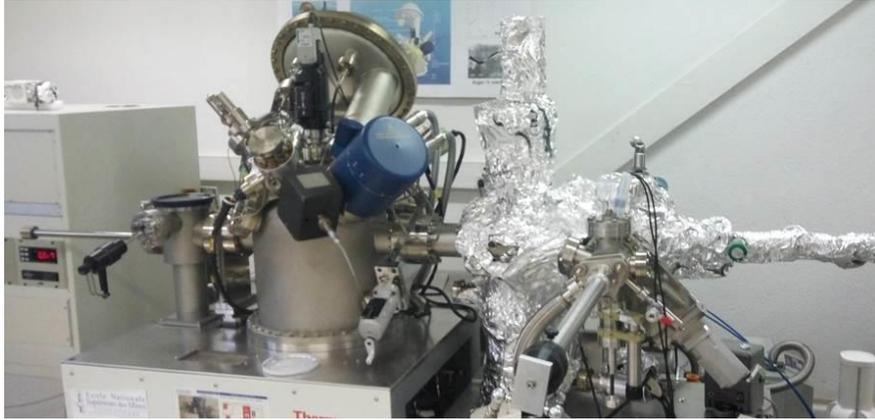
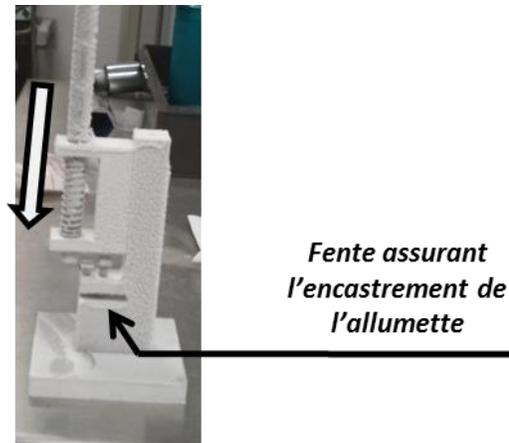


Figure 54 – Spectromètre Auger-XPS avec une chambre de rupture UHV ‘*in situ*’, du côté droit.

### III.3.2 - Prétraitement de fragilisation

Afin de quantifier cet émoussement sur une surface mixte (rupture fragile intergranulaire et transgranulaire) une série d'éprouvettes a été préparée spécialement pour cette expérience. Seules les évolutions morphologiques de surface étant d'intérêt dans cette partie, nous avons opté pour une nuance de l'acier 16MND5 qui a déjà fait l'objet des études de fragilisation dans notre laboratoire. Un prétraitement de fragilisation permettant de ségréger le phosphore au joint de grain est alors appliqué. Ce traitement consiste en un palier d'une heure à 1100°C puis un refroidissement lent ( $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) afin de permettre la ségrégation du phosphore aux joints de grain. Pour ce matériau, la gamme de température critique se situe aux alentours de 400°C – 600°C [109]. Au-dessus de cette gamme de température, suffisamment d'énergie est apportée au phosphore pour une déségrégation. En dessous, la diffusion devient très lente et ne permet pas de saturer le joint dans des délais courts, même si du point de vue thermodynamique, le taux de ségrégation d'équilibre serait maximisé.

Les allumettes sont ensuite rompues sous azote liquide, soit à  $-195,79^{\circ}\text{C}$ , pour assurer une rupture fragile du matériau (bien en dessous de la transition ductile-fragile). Pour permettre cette rupture en immersion, le dispositif illustré Figure 55 a été utilisé.



**Figure 55 - Dispositif de rupture par flexion sous N<sub>2</sub>, immédiatement après sa sortie du container contenant N<sub>2</sub> liquide.**

Les allumettes ainsi obtenues sont d'abord observées pour identifier quelques zones caractéristiques de rupture mixte, puis traitées thermiquement à une première température et observées à nouveau au MEB sur les mêmes zones précédemment identifiées. Cette opération sera répétée plusieurs fois en augmentant successivement la température.

#### **III.3.3 – Quantification de l'émoussement à différentes températures**

Les résultats de trois traitements thermiques seront présentés dans ce paragraphe. Un traitement à 950°C – 3h puis un traitement à température variable avec observation à chaque palier seront appliqués. Ce dernier traitement vise à suivre l'évolution progressive de la surface en cours de traitement.

##### **III.3.3.a Traitement à 950°C – 3h**

Pour plus de clarté, les figures de ce paragraphe contiendront systématiquement deux images MEB. Les images relatives à la surface non traitée seront désignées par (a) et celles caractérisant la surface post traitement thermique par (b).

La Figure 56 met clairement en évidence une nette évolution de la surface libre en cours de traitement thermique. Cet émoussement se traduit par une évolution globale des angularités induites par la rupture par clivage. L'apparition de sillons, même sur les surfaces initialement transgranulaires, souligne l'importance des tensions de surfaces dans le réarrangement de la matière en surface (mouvement des atomes sous l'influence de la température, probablement à l'aplomb des joints inter-paquets). La Figure 57 présente le détail de la zone repérée sur la figure précédente. Elle met en évidence l'introduction d'un rayon de courbure sur les arêtes initialement vives. Le rayon de courbure estimée sur rupture intergranulaire est de l'ordre de 900nm correspondant au rayon du cercle représenté sur la Figure 57-b).

Au cours de ce type de traitement, des recolllements peuvent avoir lieu entre deux surfaces relativement proches, pouvant dans le contexte de l'étude correspondre aux lèvres de la DDH. Un

exemple est observable sur la Figure 58 sur laquelle un certain nombre de points de recollement sont visibles au niveau où l'espacement entre les deux surfaces est réduit. La morphologie concave de ce type de structure est caractéristique d'une minimisation des énergies de surfaces puisqu'elle permet une meilleure répartition des tensions en peau. Le cas limite de disparition de certains défauts est présentée Figure 59. Dans la mesure où la comparaison des surfaces avant - après n'était pas évidente, la localisation précise des micrographies (a) et (b) est donnée Figure 60 à plus faible grossissement. En effet, l'espacement entre les lèvres de cette dernière couplée avec la dilatation thermique du matériau ont suffi à rassembler les conditions optimales pour refermer cette fissure. A titre d'information, l'espacement entre les surfaces recollées de la Figure 58-b) est de l'ordre de  $2\mu\text{m}$  tandis que la fissure observable Figure 59-a) possédait une ouverture de l'ordre de  $270\text{nm}$ .

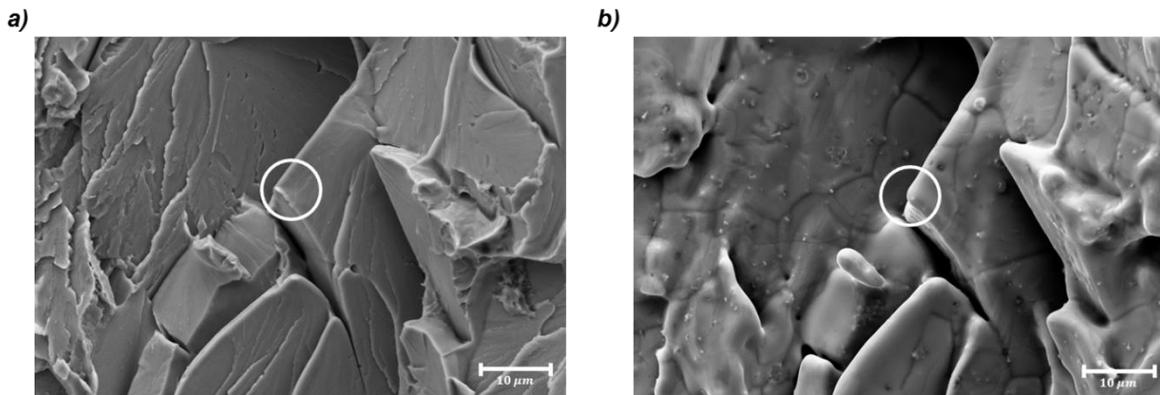


Figure 56 – Traitement sous UHV  $950^\circ\text{C}$  – 3h : Emoussement important de la surface

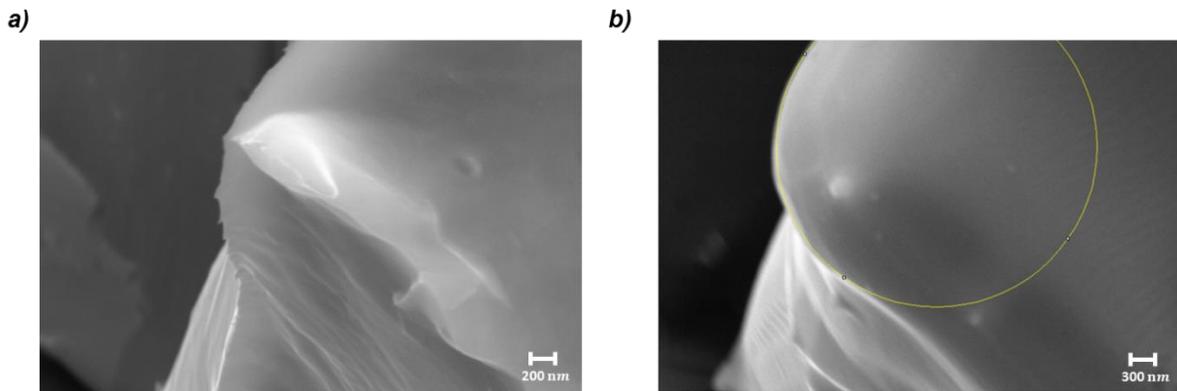


Figure 57 – Traitement sous UHV  $950^\circ\text{C}$  – 3h : Emoussement important de la surface (agrandissement de la zone représentée Figure 56)

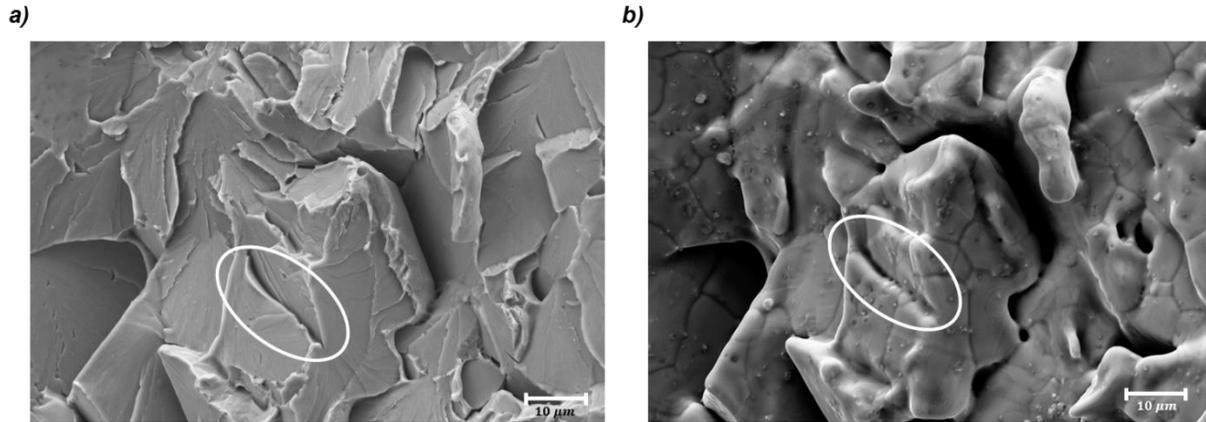


Figure 58 – Traitement sous UHV 950°C – 3h : Présence de ponts de recollement

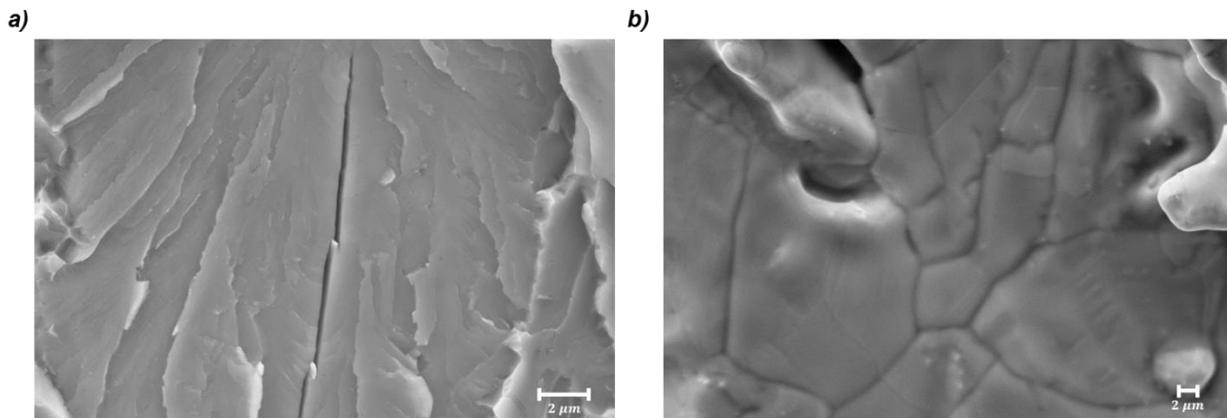


Figure 59 – Traitement sous UHV 950°C – 3h : Recollement complet d'une fissure. La fissure initiale observable en a) n'est plus visible en b) (celle-ci se situerait entre les deux arêtes visibles sur b).

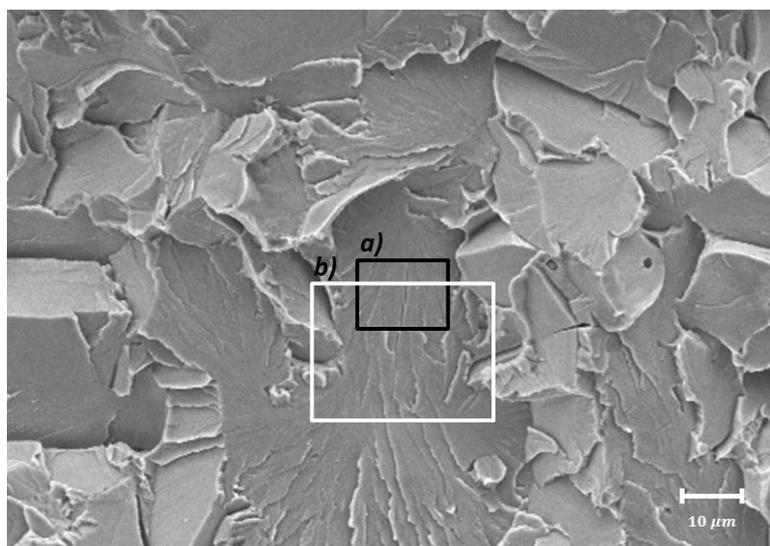


Figure 60 – Traitement sous UHV 950°C – 3h : localisation des micrographies Figure 59 à plus fort grossissement

### III.3.3.b Traitement thermique de 625°C à 825°C par plateau de 4h avec observations intercalées

Les évolutions de la topographie et de la morphologie des surfaces de rupture ont été quantifiées pour le traitement thermique de 950°C – 3h. Afin de suivre l'évolution de la surface, un traitement par paliers de 4h sera appliqué à un nouvel échantillon d'une température de 625°C à 825°C. Ce traitement permettra d'établir de manière certaine des clichés de référence pour les surfaces intergranulaires et transgranulaires, facilitant ainsi l'expertise des DDH au regard du traitement appliqué. De plus, ces clichés permettront de discerner clairement les surfaces intergranulaires des surfaces transgranulaires sur le DDH, cette distinction étant parfois peu évidente. Enfin, la durée de 4h permettra l'exploitation de ces résultats dans le cadre de futures études liées à cette famille d'alliage, car plus proche des durées de traitements rencontrées lors du procédé.

De manière analogue, les évolutions du faciès seront comparées pour chaque palier au regard de leur prédécesseur, correspondant ainsi aux micrographies de la Figure 61 (a) à la Figure 64 (a).

Les observations liées au premier palier de 625°C – 4h sont présentées de la Figure 61 à la Figure 64. La Figure 61 montre un faciès de rupture intergranulaire avant et après traitement thermique. L'émoussement induit par ce traitement est très faible en absolu d'une part et comparé au traitement de 950°C d'autre part. Il démontre ainsi que le DDH expertisé a subi un traitement bien plus sévère durant le traitement thermomécanique car l'émoussement observé est plus fort. La Figure 62 illustre un agrandissement du joint triple pour ces mêmes facettes intergranulaires. Les clichés montrent qu'aucun recollement n'est constaté dans ces conditions. En revanche, un émoussement de la texture caractéristique de la rupture intergranulaire peut être distingué à plus faible échelle. En effet, en comparant ces deux clichés une estimation des paramètres de rugosité de la surface repérée par la flèche grise a été réalisée afin de quantifier cet émoussement. Pour cela une méthode basée sur l'analyse optique des images MEB en électrons secondaires a été utilisée. Les résultats approchés issus de cette analyse d'image sont les suivantes. En prenant la ligne moyenne pour référence,  $R_p$  représentera la hauteur maximale de la crête,  $R_c$  la profondeur strie et  $R_t$  la rugosité totale représentant la différence entre  $R_p$  et  $R_c$ . Pour l'état de référence,  $R_p$  et  $R_c$  valent respectivement 45nm et 46nm menant à un  $R_t$  de 91nm. Pour la surface après traitement, les valeurs sont respectivement 18nm, 34nm et 52nm. Il en résulte donc une modification de la rugosité totale de l'ordre de 40nm. Il est toutefois important de noter que ces valeurs sont données à titre indicatifs afin de fournir un ordre de grandeur, le phénomène étant fortement dépendant de la morphologie de la surface en tant que nappe tridimensionnelle. Les deux prochaines figures traitent de faciès de rupture transgranulaires. La Figure 63 montre l'évolution d'une arête transgranulaire tandis que la Figure 64 se focalise sur un angle vif. Dans les deux cas les effets du traitement thermique sont peu prononcés dans la mesure où un nivellement d'une rugosité totale de l'ordre de 87nm pour une distance entre crête de 138nm a pu

### III.3 - Evolution morphologique des surfaces libres en cours de traitement thermique

être observé. Concernant l'angle vif, un rayon de courbure de l'ordre de 80nm a été introduit suite à ce traitement.

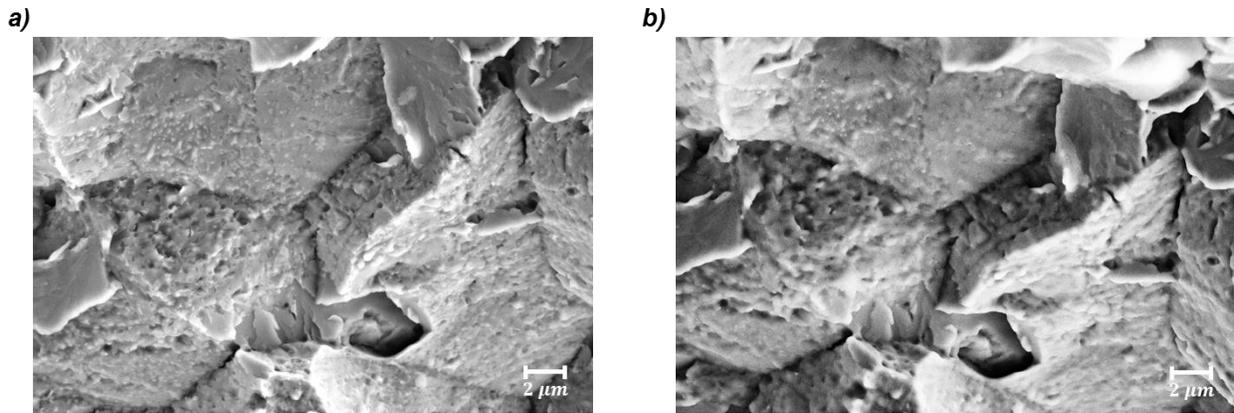


Figure 61 – Traitement sous UHV 625°C – 4h : Faible émoussissement des facettes intergranulaires (IG).

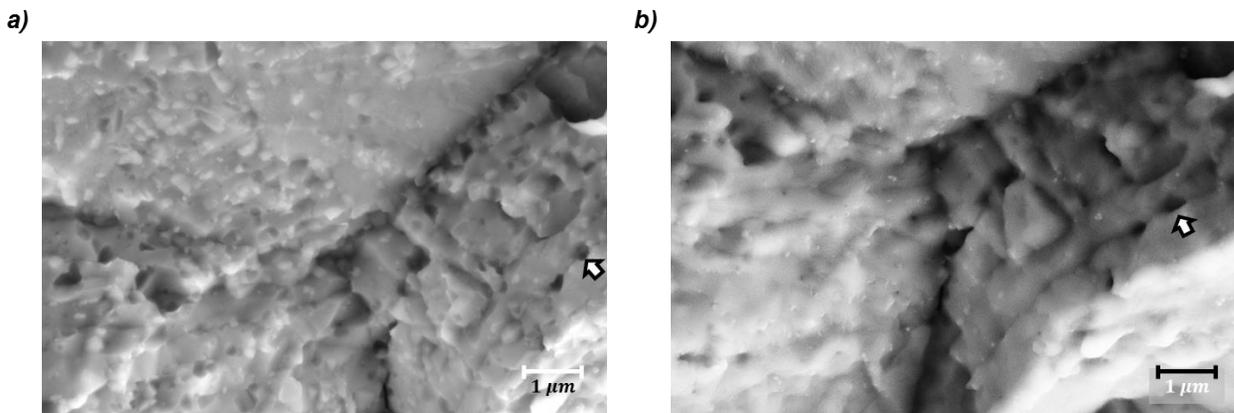


Figure 62 – Traitement sous UHV 625°C – 4h : Agrandissement au niveau du joint triple IG

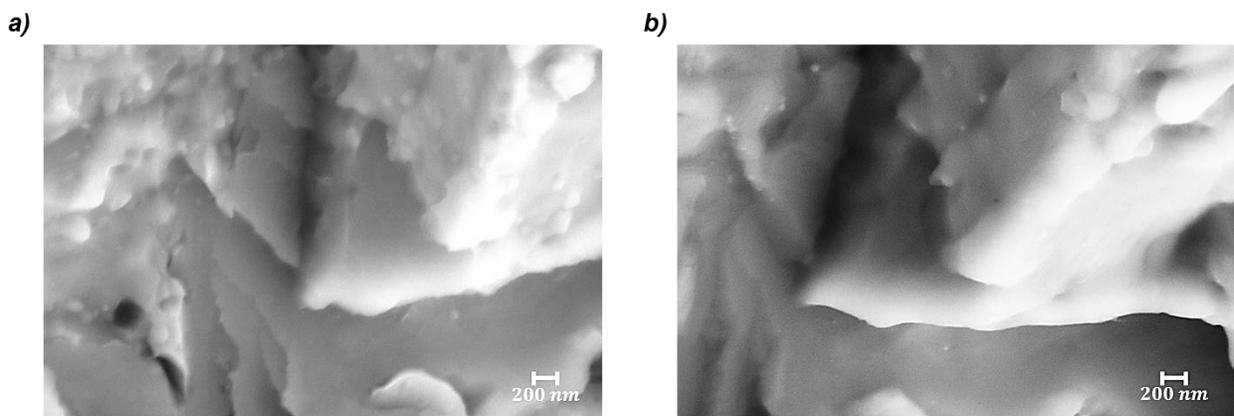


Figure 63 – Traitement sous UHV 625°C – 4h : Emoussissement plus prononcé des arêtes transgranulaires (TG)

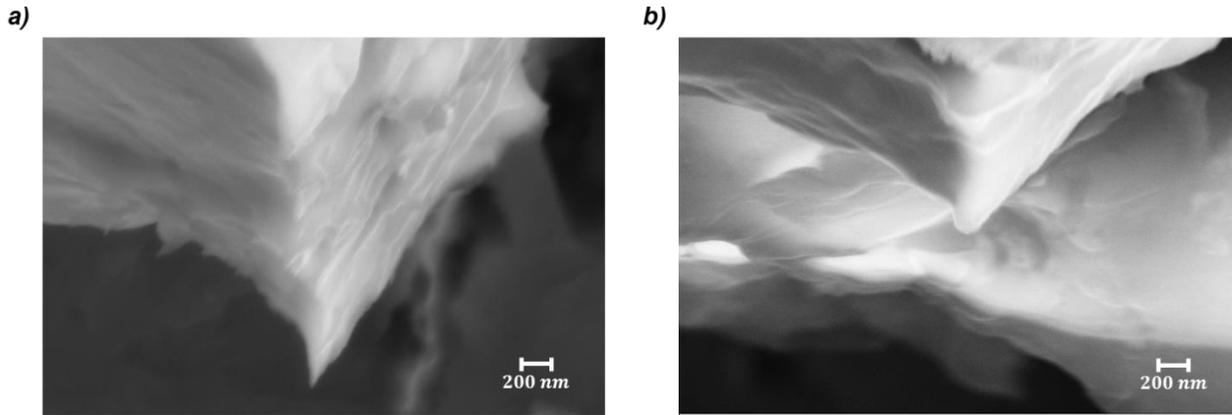


Figure 64 – Traitement sous UHV 625°C – 4h : introduction d'un rayon de courbure aux arêtes vives (TG)

De manière similaire, les observations liées au palier de 725°C de 4h sont présentées de la Figure 65 à la Figure 68. La Figure 65 montre le faciès de rupture intergranulaire décrit par la Figure 61 avant et après le maintien à 725°C. L'émoussement induit par ce traitement reste encore peu prononcé comparé au traitement de 950°C. A un grossissement supérieur, Figure 66, l'évolution des facettes intergranulaires met en évidence un estompement progressif de cette texture caractéristique (facette située sur la partie supérieure de la micrographie). L'évolution structurale a été quantifiée sur la zone indiquée par une flèche. La rugosité totale  $R_t$  évolue de 293nm à 138nm, soit une variation de 155nm durant le traitement. Par ailleurs, la variation du rayon de courbure est, selon les cas, comprise entre 13nm (relief concave) et 146nm (relief convexe). Les évolutions des faciès transgranulaires sont illustrées par les Figure 67 et Figure 68. La Figure 67 montre un émoussement plus important de l'arête transgranulaire. En effet, l'émoussement introduit par le traitement à 625°C consistait en un nivellement des irrégularités tandis que le nivellement introduit par le traitement à 725°C consiste en une homogénéisation de la ligne moyenne, la forme de celle-ci étant devenue quasiment régulière. La Figure 68 indique qu'aucune évolution significative des angles vifs transgranulaires n'est observable à l'issue de ce traitement. Cela pourrait s'expliquer en postulant que le rayon de courbure introduit lors du précédent traitement thermique minimise suffisamment les tensions de surface réduisant ainsi la mobilité des atomes situés en surface.

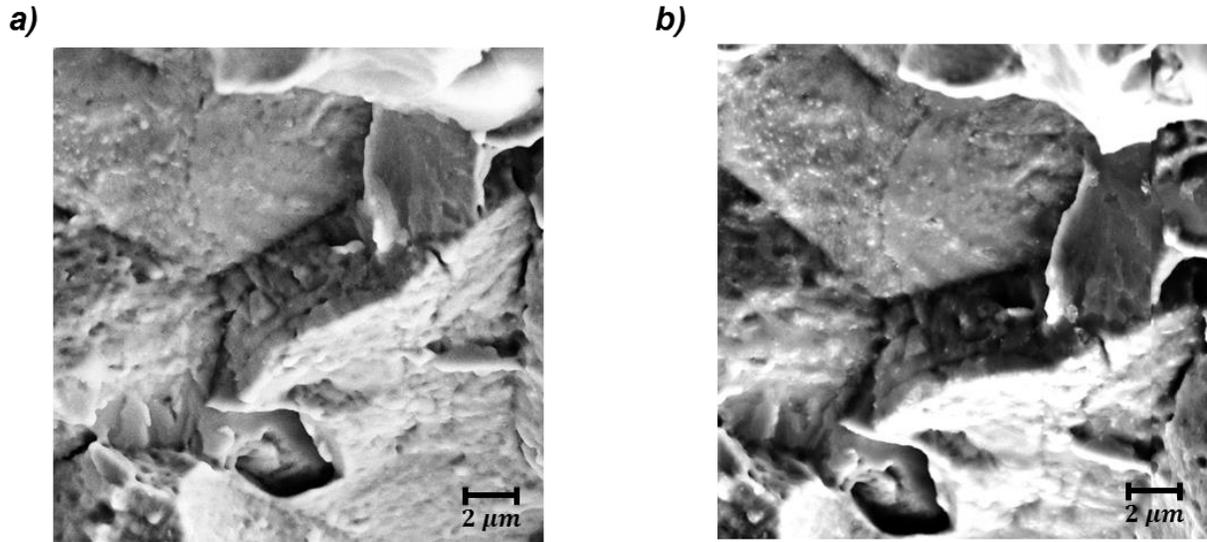


Figure 65 – Traitement sous UHV 725°C – 4h : faible émoussement des facettes intergranulaires (IG)

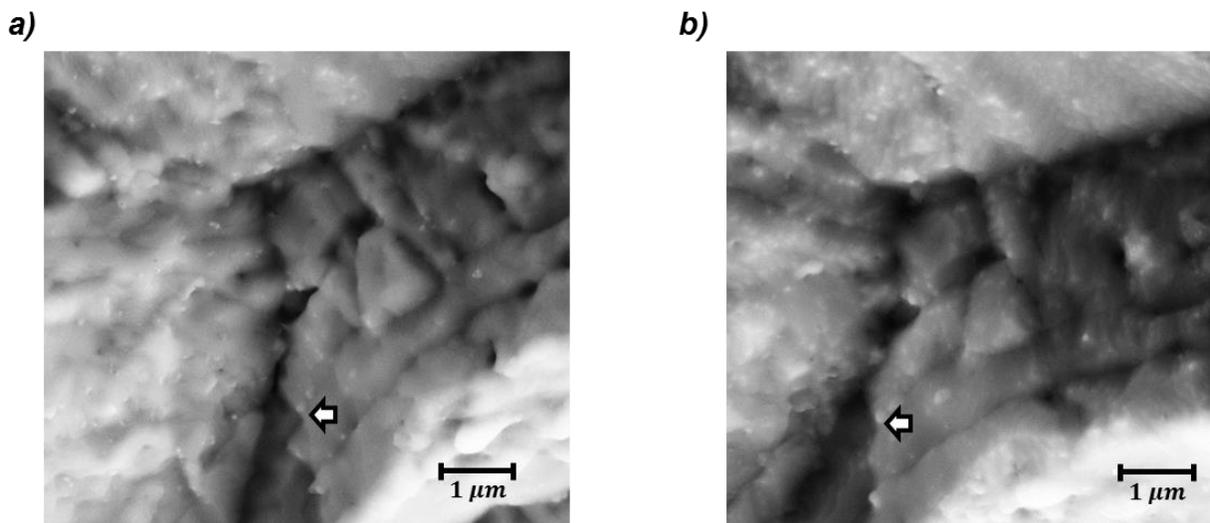


Figure 66 – Traitement sous UHV 725°C – 4h : agrandissement au niveau du joint triple IG

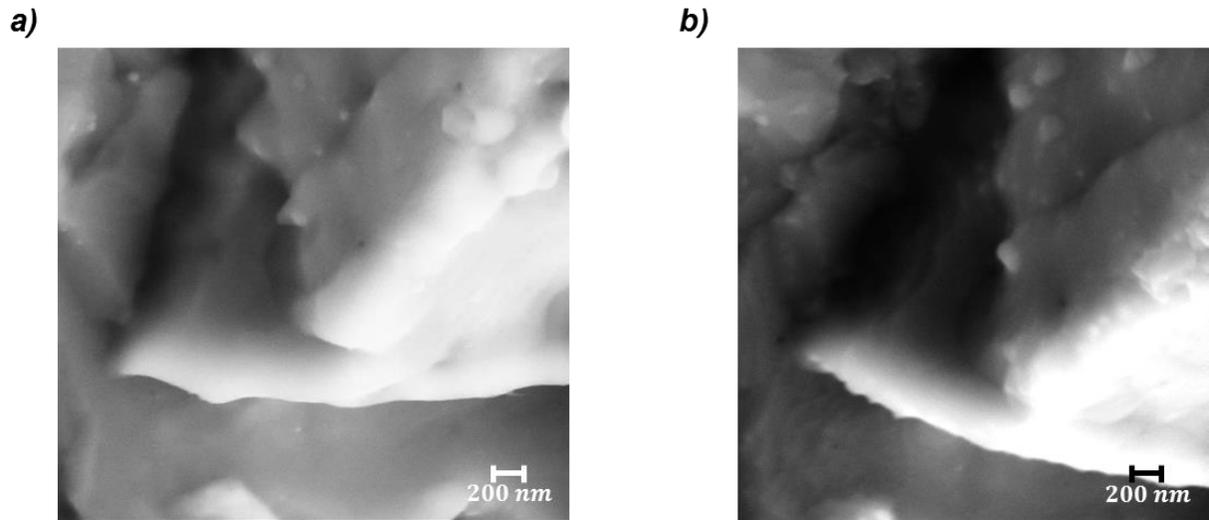


Figure 67 – Traitement sous UHV 725°C – 4h : émoussement plus prononcé des arêtes transgranulaires (TG)

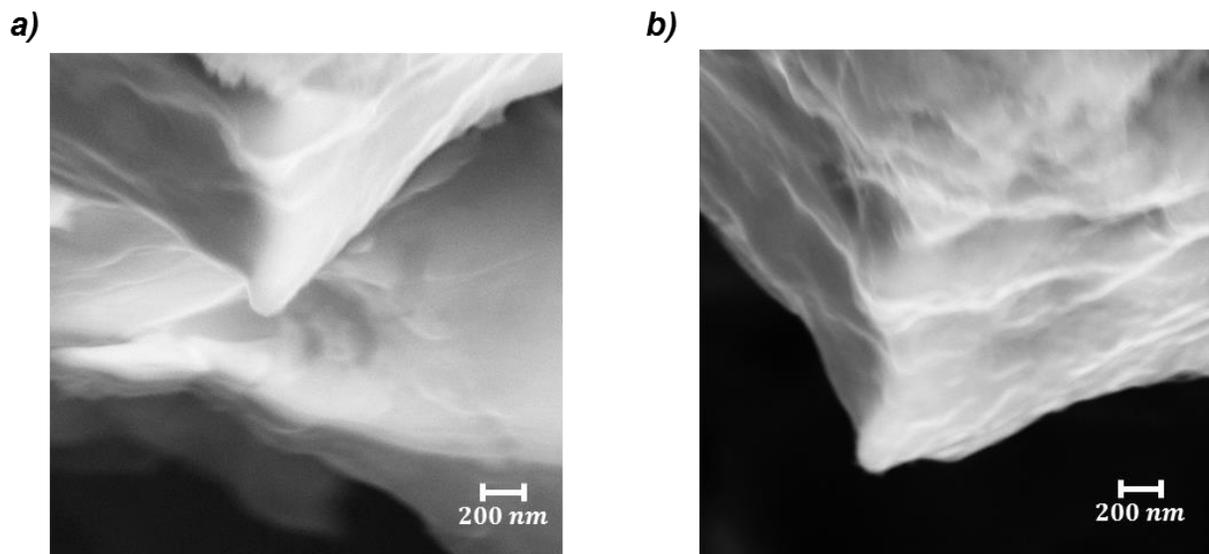


Figure 68 – Traitement sous UHV 725°C – 4h : introduction d'un rayon de courbure aux arêtes vives (TG)

Enfin, un traitement thermique à température plus élevée a été conduit sur ce même échantillon afin de suivre les effets sur les propriétés structurales de la surface de rupture suite à une exposition proche de la température d'austénitisation de la virole. Les observations de ce dernier traitement à 825°C durant 4h sont données de la Figure 69-b) à la Figure 72-b) et seront systématiquement comparées aux observations à l'issue du palier à 725°C : images (a). La Figure 69 met en évidence un émoussement très important de la surface se traduisant par une forte atténuation de la topographie de la surface de rupture. Bien qu'il soit toujours possible de discerner les différentes facettes intergranulaires, ces dernières ont gagné en cohérence. Par ailleurs, un lissage des arêtes TG est observable sur le bord droit de la micrographie b).

### III.3 - Evolution morphologique des surfaces libres en cours de traitement thermique

L'agrandissement de la zone IG présenté en Figure 70-b) montre une disparition progressive des éléments distinctifs d'une rupture IG. En effet, un recollement progressif des différentes facettes ainsi que l'effacement de la texture en « peau de pêche » propre à ce type de rupture sont visibles. De plus, l'apparition de sillons permet également de constater une initiation de la transformation de phase. La Figure 71 a pour but de qualifier l'évolution de la surface de rupture TG à l'issue de ce traitement. Cette dernière met en évidence une certaine similitude avec la rupture IG dans la mesure où un recollement localisé à la pointe de l'arête conduit à cette même topologie caractéristique. En revanche, le massif situé sur la partie inférieure de la figure b) présente une texture épurée (cristallographique) caractéristique de la rupture TG. Ce constat est en accord avec les micrographies de la Figure 72. En effet, la micrographie b) souligne une certaine régularité de la texture caractéristique de la rupture TG. En revanche, le relief peu prononcé de la surface pourrait prêter à confusion dans certains angles d'observation ; cette dernière pouvant être confondue avec une facette IG.

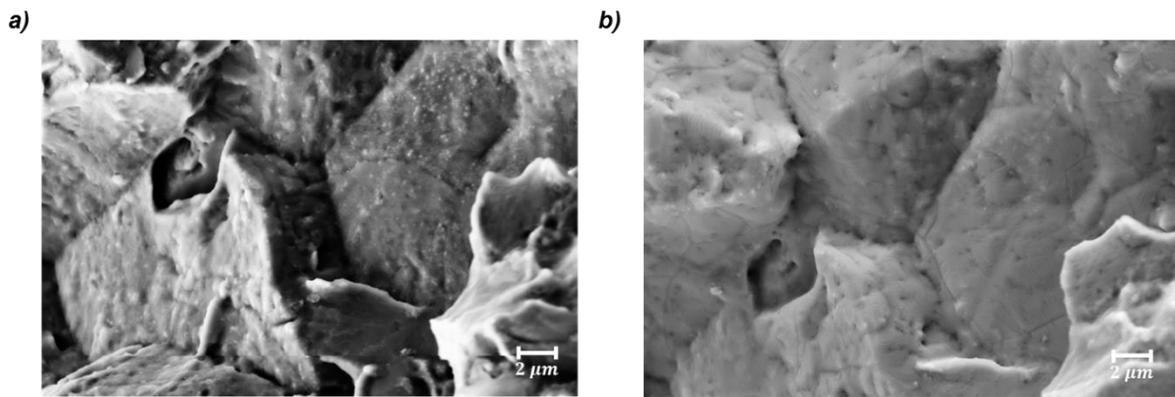


Figure 69– Traitement sous UHV 825°C – 4h : émoussement important des facettes intergranulaires (IG)

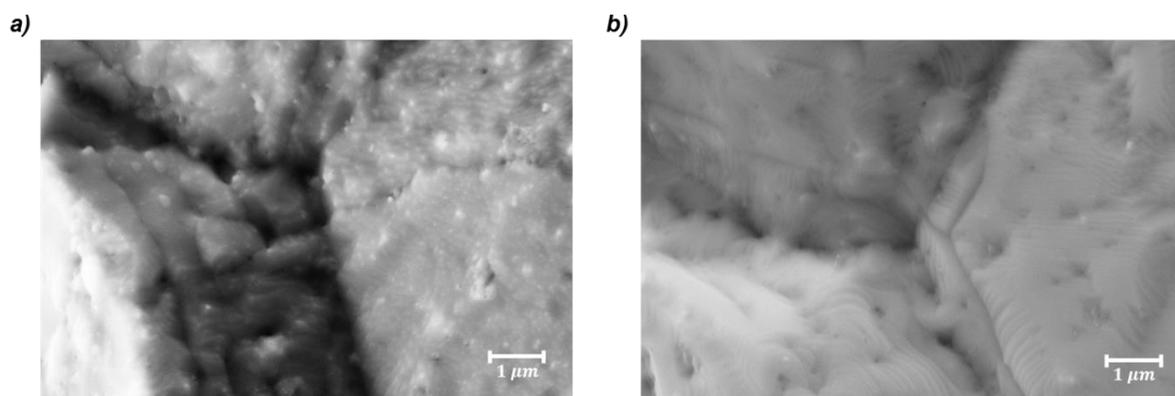


Figure 70 – Traitement sous UHV 825°C – 4h : agrandissement au niveau du joint triple IG

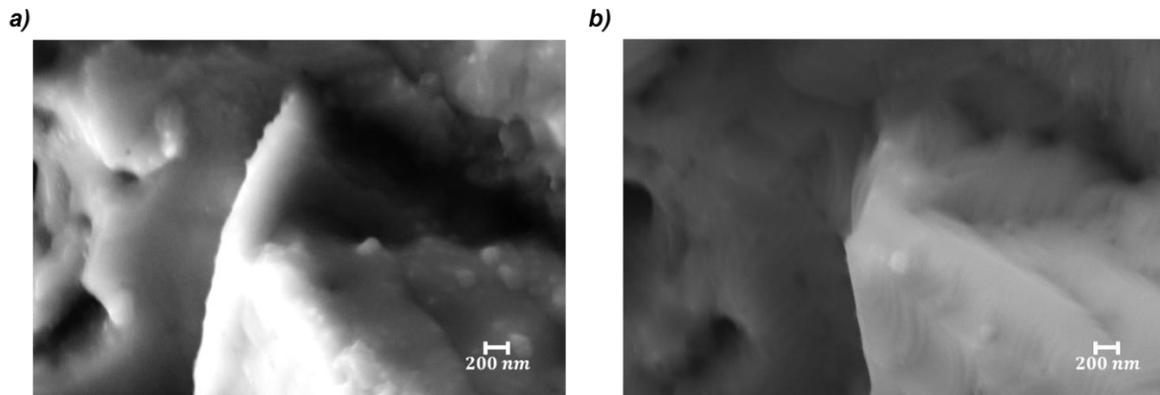


Figure 71 – Traitement sous UHV 825°C – 4h : émoussement conséquent des arêtes transgranulaires (TG)

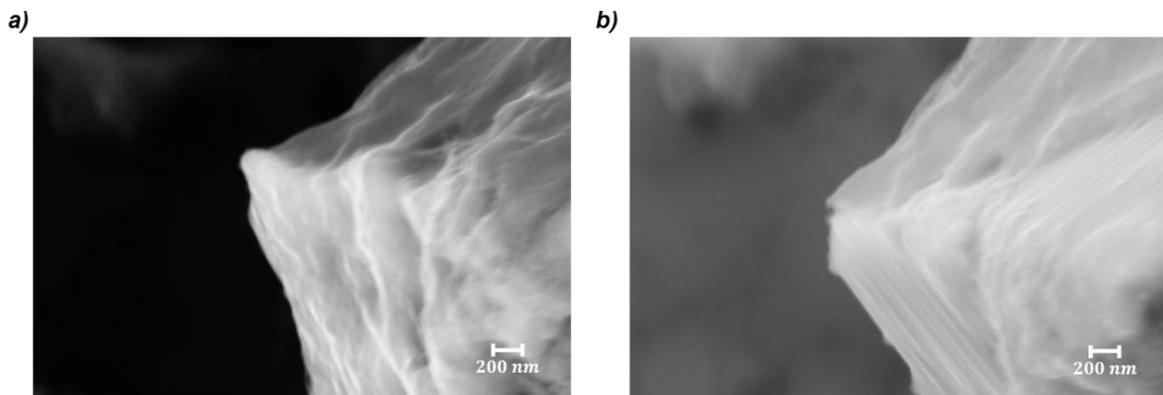
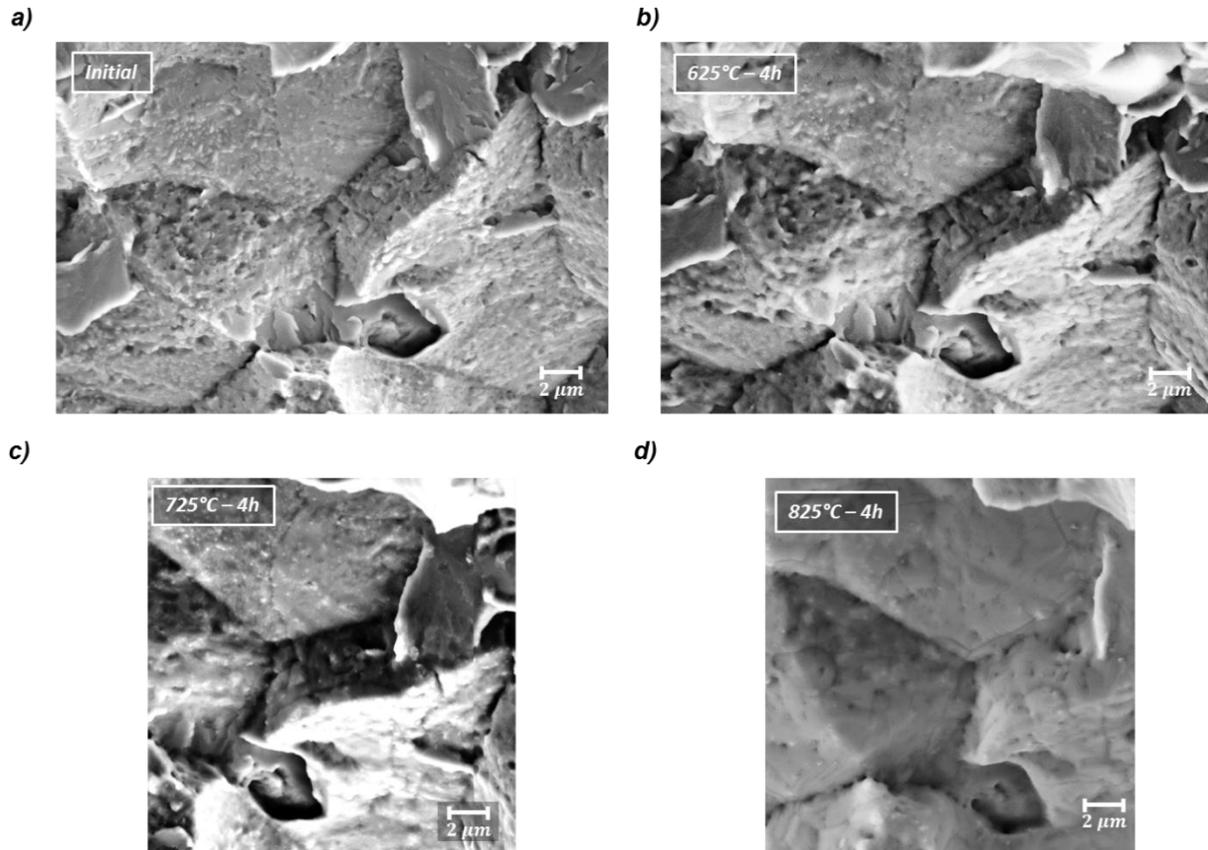


Figure 72 – Traitement sous UHV 825°C – 4h : disparition des arêtes vives (TG)

D'un point de vue quantitatif, la Figure 70 montre un recollement de surfaces en vis-à-vis espacées de 420nm. Par ailleurs la Figure 72 montre une évolution du rayon de courbure résultant estimé sur une arête vive. Celui-ci est désormais voisin de 320nm ce qui représente près du quadruple comparé à 725°C.



**Figure 73 – Observations de l’évolution d’une surface de rupture modèle IG en cours de traitement sous UHV. Quatre traitements sont successivement présentées : la référence (a), 625°C-4h (b), 725 °C-4 h (c), 825 °C-4 h (d).**

A la vue des résultats issus de cette série d’observation, il est désormais possible d’affirmer que la rupture au voisinage des MnS constaté lors de l’expertise du défaut présente bien un faciès IG (voir Figure 73). Ce résultat est particulièrement visible en comparant la Figure 45 et la Figure 69 ; ces micrographies sont respectivement reprises par les micrographies (a) et (b) de la Figure 74. Par ailleurs, la topographie du faciès et la présence de points de recollement et de sillons soulignent qu’un palier dont la température est encore supérieure à 825°C a bien été appliqué à la virole en cours de traitement thermique. Ce point prouve que les défauts sont apparus à l’issue du refroidissement lent en fin de premier cycle d’austénitisation.

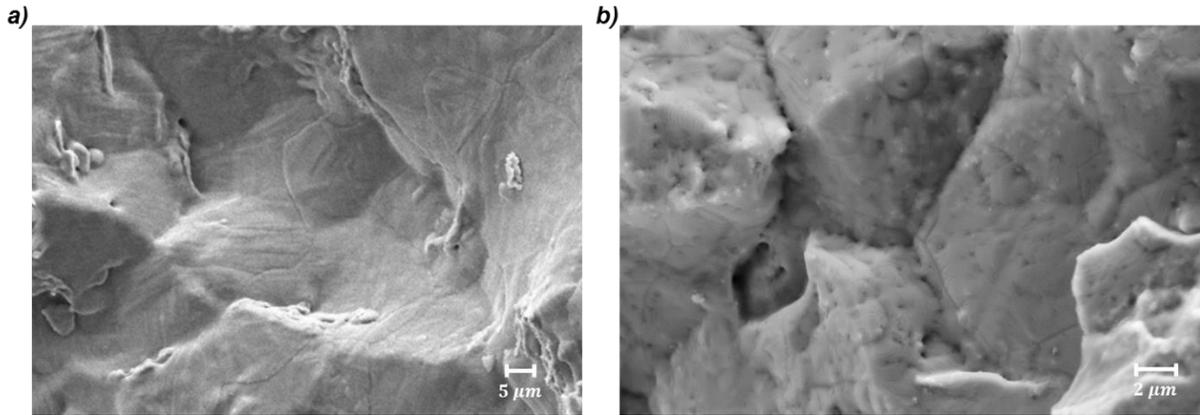


Figure 74 – Confrontation de la surface de rupture de la DDH à la surface témoin d'une rupture IG à 825°C.

Ce constat peut être illustré avec encore plus de pertinence en comparant l'intérieur de la DDH et la surface de rupture que nous avons traitée à 950°C pendant 3h. On constate sur la figure ci-dessus le même type et intensité d'érouissage à la fois sur les surfaces que nous identifions comme initialement transgranulaires ou initialement intergranulaires. Par cette démarche nous avons ainsi pu surmonter la difficulté liée à la transformation des phases lors du deuxième traitement d'austénitisation (ce qui a rendu impossible l'utilisation de la technique EBSD) et aboutir à identifier sans ambiguïté le moment de formation des DDH : pendant le refroidissement lent après la première austénitisation (amorçage) et lors d'un maintien prolongé à température ambiante (propagation due à la désorption de l'hydrogène).

### III.4- Sensibilité de l'alliage vis-à-vis de l'hydrogène

Il a été clairement établi que la présence d'hydrogène dans l'alliage entraîne un abaissement de ses propriétés mécaniques. Une quantification de cette dégradation est donc nécessaire, justifiant ainsi les trois expériences présentées au cours de cette section. Plus précisément, l'objectif est de présenter et quantifier cette dégradation selon les conditions de chargement pour deux essais mécaniques : la traction lente et l'essai de ténacité.

En parallèle, du fait que l'apparition probable des DDH se situe à l'issue du refroidissement lent et non contrôlé dans le cas de la VB395, un abaissement supplémentaire de la ténacité du matériau pourrait être induit par la ségrégation du phosphore aux joints de grains ; d'autant plus que de multiples facettes intergranulaires ont été révélées par l'expertise post mortem. De plus, la vitesse de refroidissement effective étant inconnue mais certainement lente (de l'ordre d'une semaine), la microstructure pourrait être ferrito-perlitique. Une ténacité apparente du matériau (ou ténacité effective) peut ainsi être définie (III.4.1) à partir de la ténacité nominale du matériau notée  $K_{Ic}^0$ , les termes  $\Delta K$  étant attendus négatifs.

$$K_{Ic} = K_{Ic}^0 + \Delta K_P + \Delta K_H + (1 - \alpha)\Delta K_{\text{Ferrito-perlitique}} \quad \text{(III.4.1)}$$

avec  $\alpha$  paramètre adimensionnel tel que  $\alpha = 1$  pour une microstructure bainitique et  $\alpha = 0$  pour une microstructure ferrito-perlitique.

De manière rigoureuse, les différents termes algébriques de fragilisation dans l'expression (III.4.1) sont tous interdépendants et varient en fonction de l'état du système (concentrations en éléments fragilisant, microstructure...). Le formalisme repose donc sur une hypothèse forte. Etant donné que l'objectif de cette partie se réduit à quantifier cette fragilisation dans des cas limites, cette approche est donc particulièrement adaptée.

### III.4.1 – Essais de traction lente

#### III.4.1.a Protocole expérimental

Cette expérience a pour but de quantifier l'influence de l'hydrogène en solution dans le matériau sur ses propriétés mécaniques, en particulier sa limite d'élasticité, sa résistance mécanique, ses allongement et striction à rupture. Un apport préliminaire en hydrogène sera d'abord par voie cathodique comme décrit en II.5. L'expérience s'effectuera donc en deux temps : le préchargement en hydrogène puis la traction lente *in situ* à vitesse de déformation constante, sur des éprouvettes de diamètre nominal 3mm.

La traction *in situ* se fera systématiquement à  $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  afin de permettre une étude comparative de ces résultats ; le niveau d'endommagement attendu faisant intervenir les notions de pièges en hydrogène et de diffusion assistée par la contrainte. De manière plus précise, l'hydrogène piégé lors du chargement cathodique peut diffuser en cours d'essai puis diffuser au voisinage des sites d'amorçage sous l'effet de la contrainte triaxiale, le piégeage étant globalement régi par un équilibre chimique, maximisant ainsi l'endommagement du matériau pour une vitesse de sollicitation faible. Par ailleurs, les résultats de traction lente à l'air dépendent de la vitesse de sollicitation mais cette influence est jugée négligeable pour des vitesses de déformation inférieures à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Pour cette campagne d'essai, les références à l'air ont été conduites avec une vitesse de sollicitation doublée. Ce choix se justifie par le fait que cet acier rompt de manière ductile à température ambiante avec une zone plastique attendue relativement importante de par sa structure bainitique.

En revanche, les conditions de chargement en hydrogène varieront afin de moduler sa concentration dans le matériau permettant ainsi plusieurs niveaux d'endommagement. Dans tous les cas, un potentiel cathodique de -1200mV/ECS sera appliqué à l'électrode de travail (ici, l'éprouvette de traction). Le potentiel standard du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  étant de 0 mV/ENH (Electrode Normale à Hydrogène), l'application du potentiel de -1200mV/ECS (équivalent à -950mV/ENH) permet de se placer en « surprotection cathodique » ce qui favorise la production et l'entrée de l'hydrogène à la surface et de fait la FPH.

Les conditions de chargement considérées sont les suivantes, citées par ordre décroissant d'agressivité du point de vue FPH (les concentrations associées étant estimées a posteriori par dosage) :

- ✘ Chargement de 24h puis traction sous potentiel cathodique (condition 1)
- ✘ Chargement de 24h puis traction à potentiel libre (condition 2)
- ✘ Chargement de 8h puis traction à potentiel libre (condition 3)
- ✘ Chargement de 4h puis traction à potentiel libre (condition 4)

L'application d'un potentiel cathodique sur l'échantillon assure la préservation de l'état de surface dans la solution saline. En effet, cette électrode est le siège des demi-équations réductrices empêchant la formation d'oxydes en surfaces, ces derniers étant néfastes du point de vue du chargement en hydrogène du matériau. Néanmoins, compte tenu du fait que la majorité de ces tests seront opérés à potentiel libre, la protection de la surface de l'échantillon vis-à-vis d'une éventuelle oxydation se fera en désaérant la solution saline par circulation et bullage d'azote comme illustré dans la Figure 75. Un tel montage permet une circulation de la solution pendant la désaération ainsi qu'une circulation d'azote dans la cellule avant lancement de l'essai pour chasser l'oxygène initialement présent.

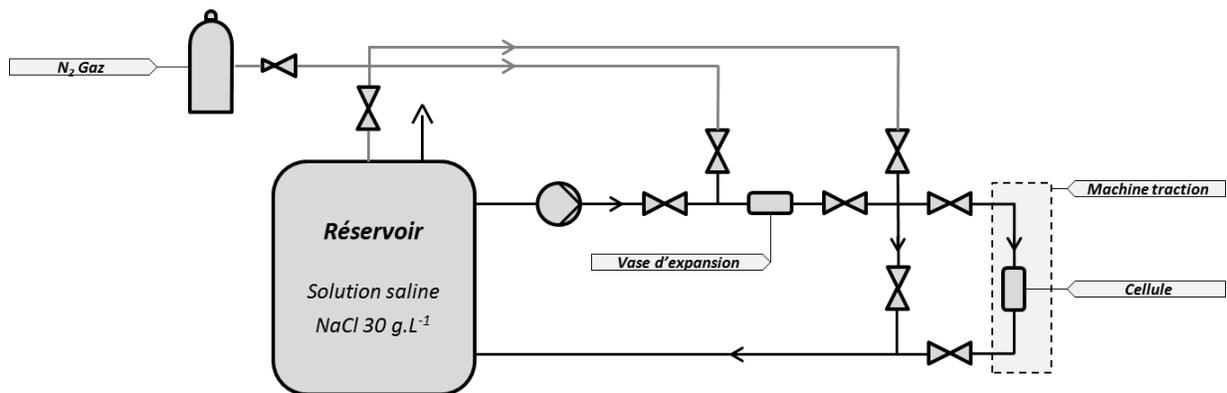


Figure 75 - Diagramme du procédé de désaération de la solution

Le paragraphe sera dédié aux résultats de cet essai pour les différentes conditions. Dans un premier temps, l'influence du chargement sur le comportement en traction sera présentée puis dans un second temps, les évolutions du faciès de rupture.

### III.4.1.b Résultats d'essais *in situ* pour l'état bainitique

#### III.4.1.b.i Courbes de traction

Les résultats de ces essais de traction sous environnement pour la microstructure de livraison sont résumés Figure 76 pour les quatre conditions de chargement définies ci-dessus. Cette campagne d'essais souligne une sensibilité de l'alliage à l'hydrogène pour les conditions de chargement les plus sévères, à savoir les chargements de 24h. En effet, la vitesse de déformation appliquée étant particulièrement lente, cette dernière permet à l'hydrogène de diffuser dans le volume de l'éprouvette. Ainsi, l'hydrogène en solution et, plus précisément, l'hydrogène réticulaire et l'hydrogène piégé se redistribuent localement en fonction des hétérogénéités de composition, de

la densité de piège et du champ de contrainte triaxiale, en particulier pour la traction sous potentiel cathodique pour laquelle la concentration en cours d'essai ne cessera pas de croître, l'apport étant maintenu. Par conséquent, la condition de chargement n°1 constitue le cas le plus critique.

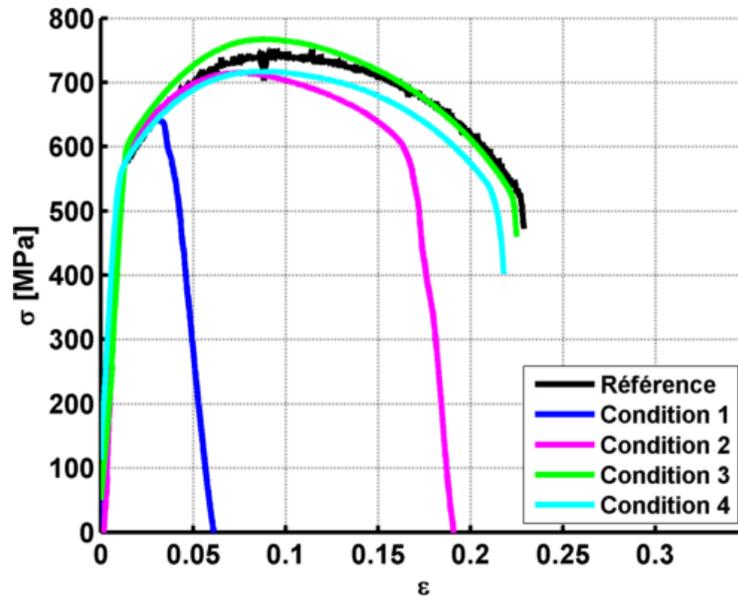


Figure 76 - Essai de traction lente *in situ* : courbes conventionnelles pour les 4 conditions de chargement pour une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon} = 5,0 \cdot 10^{-7} s^{-1}$ . Les conditions 1 à 4 étant détaillées dans le paragraphe « Protocole expérimental ».

La courbe à potentiel cathodique indique que l'effet de l'hydrogène sur le comportement élastique du matériau est négligeable ; la raideur ainsi que la limite d'élasticité étant conservées. En revanche, le comportement en zone plastique est très fortement affecté par la présence d'hydrogène. Le Tableau 6 recense, pour les différentes conditions de chargement, les valeurs de la  $R_m$ , de l'allongement à rupture et de la striction. Les valeurs fortement réduites de ces paramètres pour la condition 1 (en particulier l'allongement et la striction) permettent d'envisager une modification du mode de rupture. En effet, pour cette condition particulièrement sévère, la rupture initialement ductile pourrait s'avérer fragile. Ce point sera détaillé dans un paragraphe ultérieur dédié à l'analyse des faciès de ruptures. En revanche, la chute progressive de la contrainte laisse présager la présence de zones de quasi clivage voire de ductilité localisée. Par analogie avec l'avancée d'une fissure, l'alternance supposée de zones purement fragiles (dont la ténacité est très faible) et de zones ductiles entraîne une diminution progressive de la contrainte jusqu'à rupture. La fragilisation du matériau entraîne une diminution de la  $R_m$  de 13% et un facteur 3,5 et 5,4 sur  $A$  et  $Z$  respectivement.

La condition 2 correspondant aux mêmes conditions de chargement avec une traction à potentiel libre, à comparer au résultat précédent, permet en quelque sorte de « borner » la fragilisation induite. En effet, étant donnée la vitesse de déformation appliquée en cours d'essai ce qui implique la rentrée dans la zone plastique plusieurs heures après la fin du chargement cathodique

et la vitesse de désorption de l'hydrogène. Il est anticipé que la concentration de l'hydrogène réticulaire sera proche de zéro lors de l'entrée dans la zone plastique. Cette condition met donc en évidence la fragilisation des diverses interfaces par l'hydrogène en solution ainsi que l'influence de l'hydrogène piégé remis en solution durant l'essai. La fragilisation induit dans ce cas une diminution de 4%, 11% et 44% de la  $R_m$ ,  $A$  et  $Z$  respectivement.

Concernant les autres essais à potentiel libre, la modification des propriétés mécaniques de l'alliage par l'hydrogène ne sont pas significatives pour considérer une fragilisation substantielle au regard de la problématique étudiée. La variabilité de l'ordre de 30 MPa constaté pour ces essais pourrait bien être due aux différentes imprécisions de mesures. En effet, en prenant pour exemple une erreur de mesure de 0,03mm, il en résulte une erreur sur la contrainte de 2% soit 20 MPa pour une force de 1000 MPa. Cette imprécision de mesure ne suffisant pas à justifier à elle seule cette dispersion, il sera admis que celle-ci est une conséquence de l'hétérogénéité du matériau.

**Tableau 6 – Synthèse du comportement de l'alliage en milieu hydrogène dans son état bainitique (résistance mécanique, allongement et striction à rupture)**

Essai	Préchargement	Potentiel	$R_m$	$A\%$	$Z\%$
Référence (air)	--	--	742 MPa	21,8 %	69,3%
Condition 1	24 h	Cathodique	642 MPa	6,2 %	12,9 %
Condition 2	24 h	Libre	715 MPa	19,3 %	39,1 %
Condition 3	8 h	Libre	788 MPa	21,3 %	65,8 %
Condition 4	4 h	Libre	764 MPa	20,6 %	67,7 %

Afin de permettre l'extrapolation et l'utilisation de ces résultats, les concentrations en hydrogène induites par ces chargements seront quantifiées par dosage par fusion à 1550°C.

#### **III.4.1.b.ii Dosage d'hydrogène par catharométrie**

Les dosages seront effectués sur des pions cylindriques polis afin de garantir un état de surface identique aux éprouvettes de traction lente ; leur dimension étant  $\phi 6 \times 7$ mm. Les concentrations issues de cet essai sont données à titre indicatif dans la mesure où l'imposition d'un potentiel cathodique permet de générer un flux d'hydrogène entrant dans le solide. Compte tenu du fait que la géométrie et la masse des spécimens est différente, le profil transitoire de concentration dans l'épaisseur sera donc différent. Par ailleurs, la dynamique de piégeage de l'hydrogène étant contrôlée par un équilibre chimique, la variation des concentrations dans l'épaisseur déplacera probablement la quantité d'hydrogène piégé.

Le dosage a été effectué pour les 4 conditions de chargement citées ci-dessus ainsi que pour le matériau de référence. Les pions sont soudés à un fil d'acier, l'étanchéité du fil étant assurée par une fine couche de silicone afin d'éviter tout couplage parasite. La configuration du montage place la contre électrode de platine au centre des deux premiers répliques. Afin d'inhiber le dégazage de l'hydrogène après chargement à -1200 mV/ECS, les pions sont immergés et

transportés dans l'azote liquide. Les dosages seront systématiquement conduits sur 3 réplicas. Les résultats de ce dosage en fonction des conditions de chargement sont synthétisés dans le Tableau 7. Le dosage montre que le réplica 3 possède systématiquement la concentration la plus basse ; celle-ci étant très semblable aux concentrations de référence. Par conséquent, les valeurs liées au réplica 3 peuvent être jugées aberrantes et seront négligées pour toutes les conditions de chargement, à l'exception de la référence.

**Tableau 7 – Résultats du dosage d'hydrogène par fusion pour les différents chargements dans l'état bainitique**

	<b>Chargement</b>	<b>Réplica 1</b>	<b>Réplica 2</b>	<b>Réplica 3</b>	<b>Concentration</b>
<b>Référence</b>	--	0,79 ppm	0,71 ppm	0,66 ppm	0,72 ppm ±0,07
<b>Condition 1/2</b>	24 h	1,00 ppm	1,63 ppm	0,94 ppm	1,32 ppm ±0,32
<b>Condition 3</b>	8 h	0,98 ppm	0,83 ppm	0,75 ppm	0,91 ppm ±0,08
<b>Condition 4</b>	4 h	0,73 ppm	0,95 ppm	0,68 ppm	0,84 ppm ±0,11

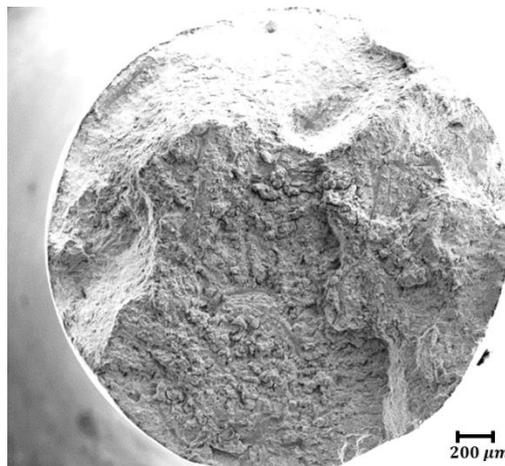
Ces dosages permettent de montrer que la fragilisation par l'hydrogène est significative pour des concentrations supérieures à la ppm. En revanche, cette fragilisation est négligeable pour des concentrations inférieures à la ppm, ce qui est en accord avec les exigences et recommandation définies par le procédé de fabrication de ce type de pièces forgées. Ces dosages soulignent par ailleurs la présence de pièges dans la mesure où l'état de référence possède une concentration de l'ordre de 0,72 ppm, la concentration en hydrogène réticulaire étant proche de zéro dans ce cas.

#### III.4.1.b.iii Faciès de rupture

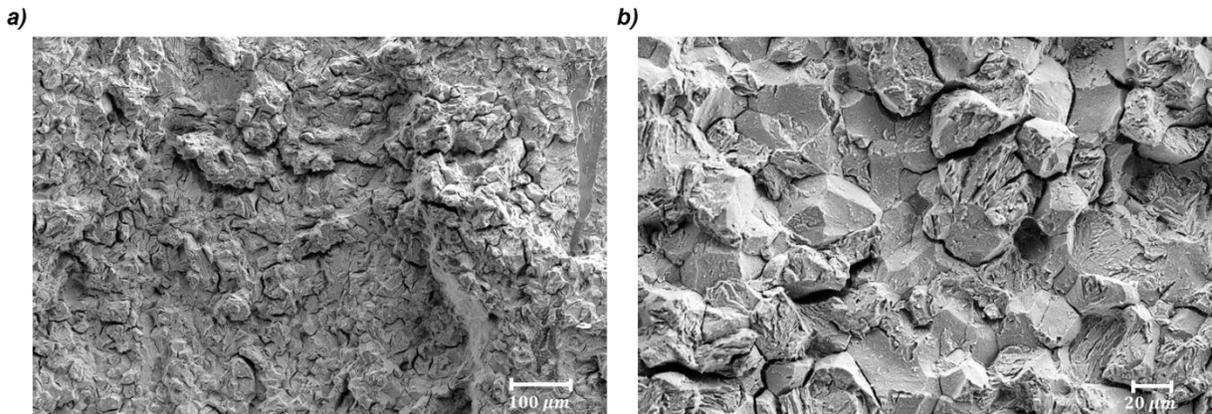
Les essais de traction ont mis en évidence une réduction significative de la zone plastique du matériau ainsi qu'un abaissement conséquent de l'allongement et de la striction à rupture.

Les observations relatives à la condition n°1, chargement de 24h puis traction sous potentiel cathodique sont listées de la Figure 77 à la Figure 80. La Figure 77 montre un amorçage probable de la fissure sur la surface externe de l'éprouvette puis une propagation radiale centripète. Par ailleurs, la faible striction observable sur la Figure 77 ainsi qu'une topographie peu prononcée laissent envisager une rupture fragile. Ces affirmations sont confirmées par la Figure 78 dans laquelle sont observables des faciès de rupture transgranulaires (a) et intergranulaire (b) caractéristiques d'une rupture mixte. De plus, la Figure 79 montre la présence d'amas de MnS sur ce faciès de rupture observé par électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b). Ces amas sont de taille importante et possèdent une morphologie allongée ; cette configuration pour ces amas étant la plus critique d'un point de vue hydrogène. La Figure 79 permet également d'observer la présence de zones ductiles très localisées (angle inférieur gauche de la micrographie) responsable de la diminution progressive de la contrainte jusqu'à rupture visible sur la Figure 76. Outre leur présence, ces amas sont présents dans des quantités relativement importantes comme l'atteste la Figure 80-a) sur laquelle 5 ellipses repèrent ces amas répartis sur la partie inférieure de la surface. Les sulfures de manganèse étant des inclusions connues pour avoir de fortes interactions avec l'hydrogène en solution ; une observation approfondie de leur voisinage a été conduite. Les

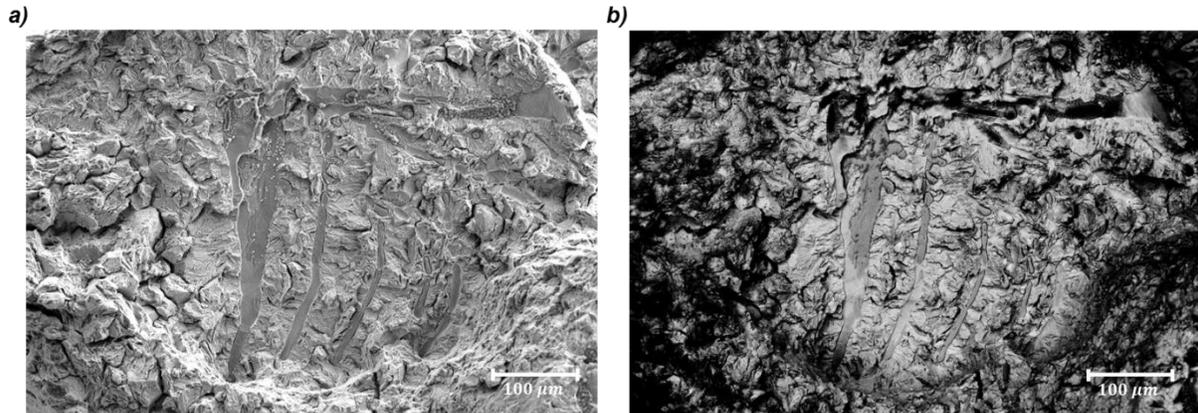
interactions MnS – hydrogène seront présentées plus en détail au cours du paragraphe III.5. La Figure 80-b) montre une localisation préférentielle des facettes intergranulaires autour de ces précipités (voir partie inférieur gauche de la rupture). Cette localisation peut en partie s'expliquer par une concentration en hydrogène piégé à la surface des MnS favorisant ainsi l'abaissement de la contrainte de cohésion des interfaces du matériau (ici, joints de grains). Des micrographies soutenant cette thèse sont données en Figure 81. La Figure 81-a) illustre un faciès intergranulaire accolé à un MnS, visible en bordure de la micrographie, tandis que la Figure 81-b) dévoile une rupture intergranulaire entre deux amas.



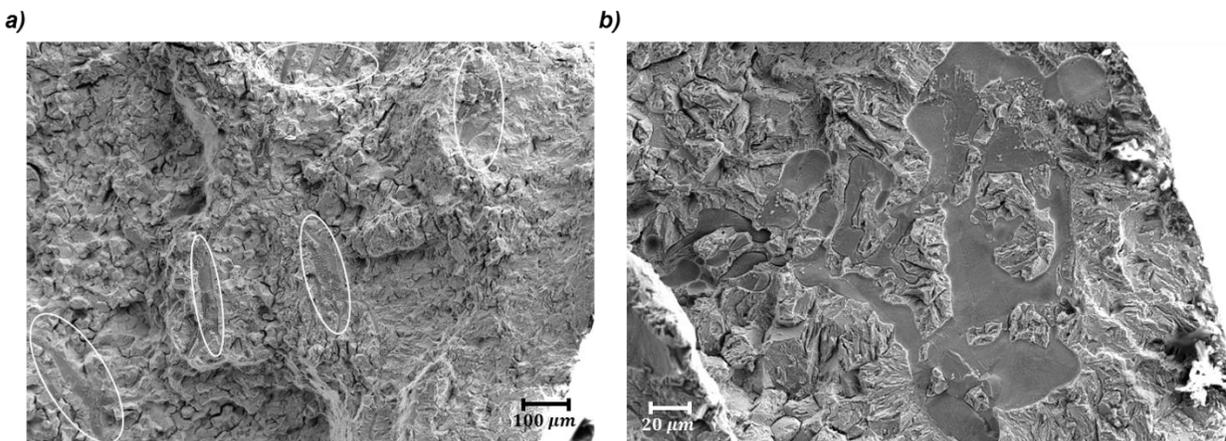
**Figure 77 – Traction lente (condition 1, état bainitique) : Faciès de rupture**



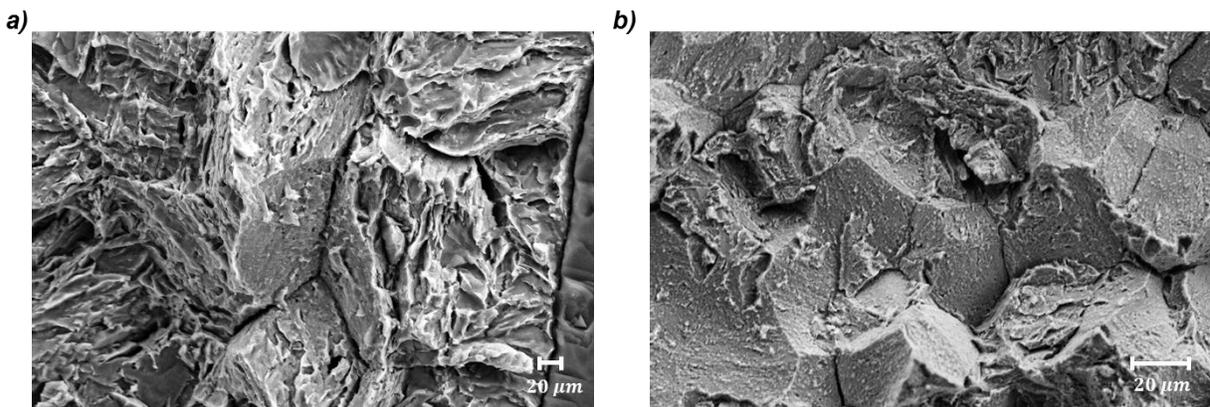
**Figure 78 – Traction lente (condition 1, état bainitique) : Rupture mixte a) Transgranulaire et b) Intergranulaire**



**Figure 79 – Traction lente (condition 1, état bainitique) :  
Amorces secondaires au voisinage d'amas de MnS en a) électrons secondaires et b) rétrodiffusés**



**Figure 80 – Traction lente (condition 1, état bainitique) :  
a) Abondance d'amas de MnS en électrons secondaires et b) présence de rupture IG à proximité**



**Figure 81 - Traction lente (condition 1, état bainitique) :  
a) Rupture IG à proximité de MnS (dont la bordure est visible sur le bord droit de la micrographie)  
b) Rupture IG à mi-chemin entre deux amas de MnS**

Les prochaines micrographies montrent des faciès de ruptures obtenues par traction sous potentiel libre, d'où l'observation d'une fine pellicule d'oxyde rendant les interprétations périlleuses par moment. La Figure 82-a) montre une vue d'ensemble du faciès de rupture d'une éprouvette dans son état bainitique rompue suite au chargement 2. La Figure 82-b) indique une surface de rupture fragile (transgranulaire) comportant des cupules en périphérie. Le relief au centre de cette figure correspond au déchaussement d'un précipité. La Figure 83-a) souligne le rôle de la propriété inclusionnaire sur l'endommagement de la structure. En effet, la topographie du faciès laisse entendre un rayonnement de l'endommagement à partir du déchaussement permettant ainsi de le considérer comme un site d'amorçage secondaire. La traction ayant été opérée sous potentiel libre, des risques de formation d'un film d'oxyde est omniprésent malgré la désaération du milieu ; en effet une ré-oxygénation de la solution saline, même partielle, reste à envisager en cas de faille de l'étanchéité ou lors du démontage de l'éprouvette. La formation d'un tel film est observable en Figure 83-b) ; son épaisseur étant variable, une certaine prudence lors de l'analyse post mortem des faciès de rupture est de mise. En effet, il serait possible que le film d'oxyde masque en quelque sorte les indications liées à une ductilité du matériau.

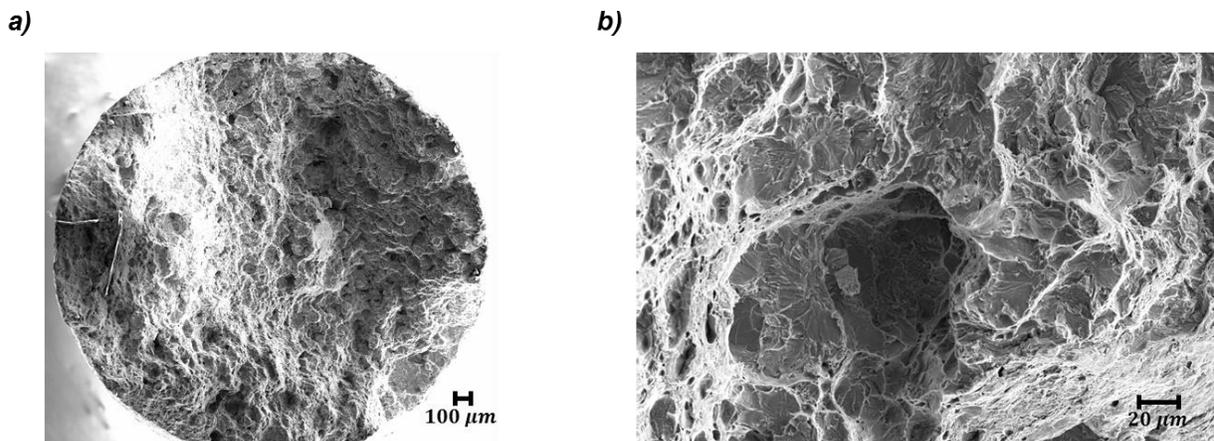


Figure 82 – Traction lente (condition 2, état bainitique) : a) Faciès de rupture, b) zone fragile avec cupules traduisant une certaine ductilité

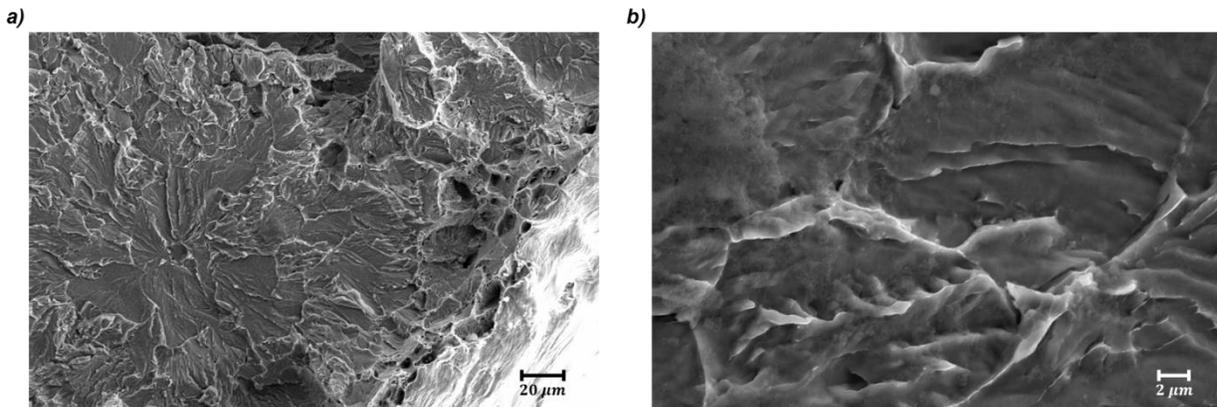


Figure 83 – Traction lente (condition 2, état bainitique) : a) rupture fragile autour d'un site d'amorçage secondaire (inclusion déchaussée), b) zone fragile avec cupule traduisant une certaine ductilité

### III.4.1.c Résultats d'essais in situ pour la microstructure Ferrito-Perlitique

#### III.4.1.c.i Objectif et caractérisation préliminaire

La virole contenant les défauts en question ayant subi un refroidissement non contrôlé en cours de traitement thermique, des incertitudes sur son histoire thermique persistent. Par conséquent, la microstructure de l'alliage lors de la formation de ces défauts aurait pu ne pas être bainitique. Le refroidissement effectif au terme de la première austénitisation étant particulièrement lent, il est possible que les défauts se soient formés dans un acier de microstructure ferrito-perlitique. Par conséquent, les propriétés mécaniques ainsi que la sensibilité de l'alliage seraient, probablement différentes dans ce cas. Il existe donc un besoin de quantifier cette sensibilité pour la structure ferrito-perlitique.

Le traitement thermique appliqué au matériau est présenté Figure 84 ; la microstructure associée étant illustrée Figure 85. Ces micrographies obtenues à divers grossissements indiquent que la microstructure obtenue est ferrito-perlitique. Les différents essais pourront donc être menés sur ce matériau afin de quantifier la sensibilité de l'alliage dans son état ferrito-perlitique. Par ailleurs, il est probable que cette cinétique de trempe induise la ségrégation du phosphore au joint de grain.

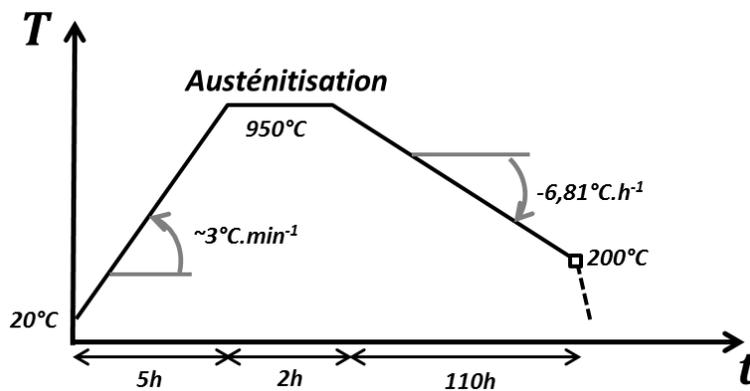


Figure 84 – Cycle thermique appliqué en vue de l'obtention d'une structure ferrito-perlitique

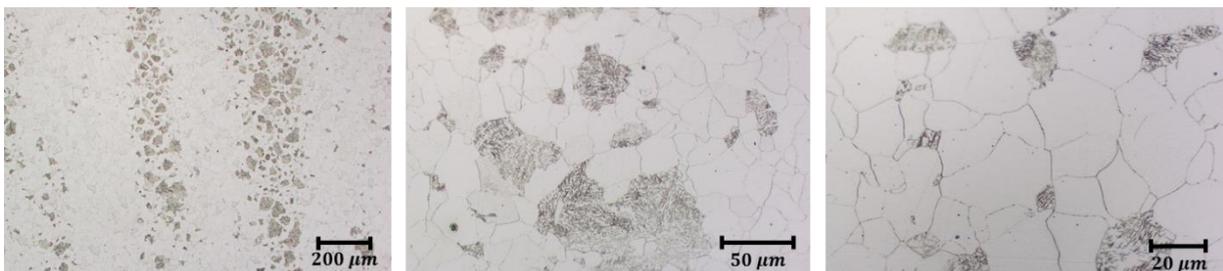


Figure 85 – Micrographie de la structure ferrito-perlitique obtenue suite au traitement thermique présenté par la Figure 84 (attaque Nital 3%)

**III.4.1.c.ii Courbes de traction**

Les résultats de ces essais de tractions sous chargement cathodique pour la microstructure ferrito-perlitique sont résumés Figure 86 pour des conditions de chargement identiques à celles utilisées pour la microstructure bainitique. De même que pour le matériau de livraison, la sensibilité de l'alliage à l'hydrogène pour les conditions de chargement les plus sévères, à savoir les chargements de 24h.

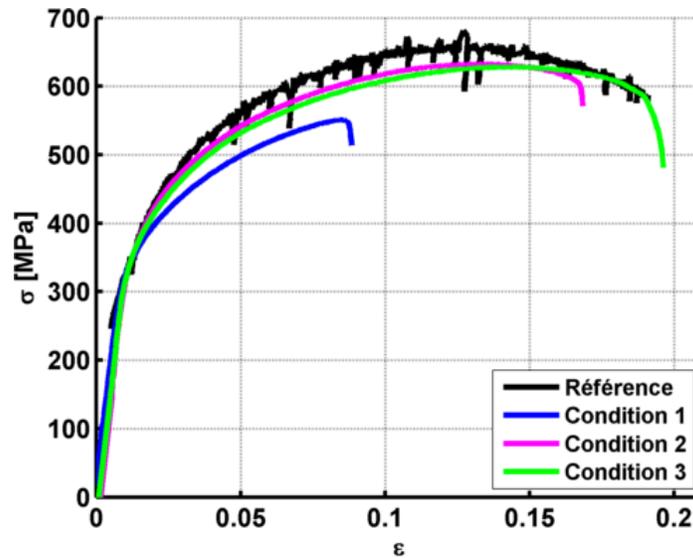


Figure 86 - Essai de traction lente *in situ* pour la microstructure ferrito-perlitique : courbes conventionnelles pour les 4 conditions de chargement pour une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon} = 5,0 \cdot 10^{-7} s^{-1}$

La Figure 86 met en évidence une fragilisation de l'alliage en présence de l'hydrogène. Cependant, en comparant les conditions 1 et 2, correspondant à un chargement sous potentiel cathodique de 24h puis à une traction respectivement sous potentiel cathodique et libre, la microstructure ferrito-perlitique semble moins sensible que l'état bainitique. Les valeurs des propriétés mécaniques sont listées dans le Tableau 8.

Tableau 8 – Synthèse du comportement de l'alliage en milieu hydrogène pour l'état ferrito-perlitique

Essai	Préchargement	Potentiel	$R_m$	A%	Z%
Référence (air)	--	--	659 MPa	17 %	52,2 %
Condition 1	24 h	Cathodique	551 MPa	7 %	18,3 %
Condition 2	24 h	Libre	633 MPa	14,5 %	32,5 %
Condition 3	8 h	Libre	628 MPa	17,4 %	38,0 %

Le Tableau 8 indique que l'effet de l'hydrogène sur cette microstructure est moindre comparé à l'état bainitique dans la mesure où les propriétés mécaniques sont similaires à l'air pour les chargements 2 et 3 ; les effets sur la striction à rupture étant plus prononcés.

Pour conclure ce paragraphe, des essais de traction lente sous potentiel cathodique ont été réalisés sur les deux microstructures les plus probables : les états bainitiques (état de livraison) et ferrito-perlitiques (structure possible à mi épaisseur au terme du refroidissement four). L'essai de référence à l'air montre une nette diminution des propriétés mécaniques pour la structure ferrito-perlitique. En parallèle, une sensibilité substantielle de l'alliage à l'hydrogène a été mise en évidence par ces essais de traction *in situ* pour les deux microstructures. Cette sensibilité est quantifiable d'une part par l'abaissement des propriétés mécaniques en fonction de la sévérité des conditions de chargement mis en évidence par les essais de traction. D'autre part, l'analyse des faciès de rupture fragile mixte (initialement ductile) donne accès à des informations plus qualitatives et indique une modification du mécanisme de rupture. Celles-ci soulignent clairement les interactions entre hydrogène en solution, sulfure de manganèse et rupture du matériau, les ruptures intergranulaires étant localisées préférentiellement au voisinage des MnS. Par ailleurs la faible proportion de ligament ductile laisse entrevoir un abaissement drastique de la ténacité du matériau. Cet effet sera discuté ultérieurement au cours du paragraphe III.4.2. Concernant le profil des courbes rationnelles pour la condition 1 (chargement de 24h suivi d'une traction sous potentiel cathodique à  $\dot{\epsilon} = 5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ), une différence notable existe entre les deux microstructures en question. En effet, la chute progressive de la contrainte indiquant la présence locale de zones fragiles est visible uniquement sur l'état bainitique. Cela laisse entrevoir une modification importante du mécanisme d'endommagement sous-jacent concernant l'état bainitique permettant de conjecturer sur une chute drastique de la ténacité du matériau dans ces conditions (conjecture confortée par la faible présence de ligaments ductiles). A la vue des profils obtenus pour l'état ferrito-perlitique, une telle hypothèse semble de prime abord hors de propos. Par conséquent, bien que des chutes semblables des propriétés mécaniques soient observables pour les deux états, l'état bainitique pourrait présenter une chute plus importante de ténacité par rapport à sa valeur nominale.

#### III.4.2 – Essais de ténacité

##### III.4.2.a Objectifs

La fragilisation par hydrogène entraîne une modification du mode de rupture du matériau en sollicitation monotone. Le matériau de référence rompt de manière ductile tandis que ce même matériau rompt de manière fragile mixte sous environnement hydrogénant. Un abaissement des propriétés mécaniques a été mis en évidence par le biais d'essais de traction *in situ* permettant de suspecter une influence significative de la concentration en hydrogène en solution sur la ténacité du matériau. La ténacité nominale du matériau étant très importante (autour de  $200 \text{ MPa.m}^{0.5}$  pour la matrice), cette dernière mène à des éprouvettes CT de dimension importante afin de vérifier les hypothèses de plasticité confinées sous-jacentes. Ces dimensions de l'ordre de plusieurs centimètre impliquent donc un certain nombre de contraintes tant sur la gestion de la matière que sur les caractéristiques des équipements hydrauliques. Cela explique que sur ce type de matériau, une mesure du  $K_J$  et non du  $K_{Ic}$  est usuellement effectuée.

Des calculs préliminaires seront menés par expertise du faciès de rupture de traction lente sous condition de chargement 1 dans son état bainitique. En effet un essai de ténacité consiste en la traction d'un matériau pré fissuré afin de déterminer la contrainte critique initiant une rupture du matériau (propagation de fissure). Afin d'assurer la justesse de ce calcul et plus précisément, le domaine de validité du calcul du facteur d'intensité de contrainte, l'entaille doit être la plus aigüe possible. Usuellement, ce type d'entaille est obtenu séquentiellement par usinage et fissuration par fatigue.

Le faciès de rupture en question présente des sites d'amorçages localisés sur la paroi externe du fût de l'éprouvette. De plus, ces sites semblent être distribués de manière régulière sur la circonférence de l'éprouvette. Une hypothèse forte supposant que ces sites d'amorçage sont assimilables à des fissures (ou entailles) permet d'exploiter l'essai de traction comme un essai de ténacité sur éprouvette axisymétrique pour en estimer un ordre de grandeur de la ténacité de l'alliage sous environnement hydrogène ; la méthode étant illustrée sur la Figure 87.

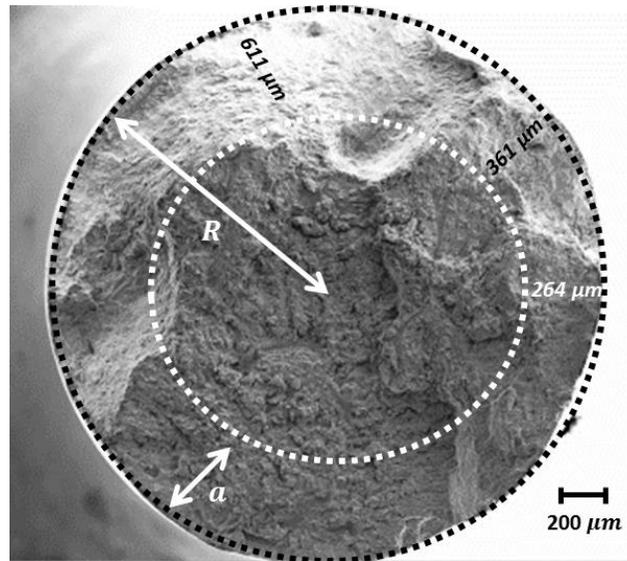


Figure 87 – Estimation préliminaire de la ténacité de l'alliage par extrapolation d'un essai de traction lente ; des valeurs de  $a$  sont données à titre indicatif

Pour cette configuration, le facteur d'intensité de contrainte s'exprime par les formules (III.4.2) et (III.4.3) ci-dessous [104]. Par ailleurs, la force maximale atteinte au cours de l'essai de traction est de 4 580,2 N pour une section de 5,59mm<sup>2</sup>, menant ainsi à une contrainte maximale de 819 MPa.

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi(R-r)} f\left(\frac{r}{R}\right) \quad \text{(III.4.2)}$$

$$f\left(\frac{r}{R}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{r}{R}} \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{r}{R} + \frac{3}{8} \left(\frac{r}{R}\right)^2 - 0,363 \left(\frac{r}{R}\right)^3 + 0,731 \left(\frac{r}{R}\right)^4 \right] \quad \text{(III.4.3)}$$

avec  $r$  rayon interne et  $R$  rayon de l'éprouvette.

Les valeurs de  $r$  et  $R$  ont été mesurées à partir de la Figure 87 et moyennées sur la base de 7 mesures afin de compenser l'excentricité de l'entaille. Ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau 9.

**Tableau 9 - Mesures de rayons interne et externe pour estimation de la ténacité de l'alliage sous environnement hydrogène sur la base de la Figure 87**

								Moyenne ( $\mu\text{m}$ )
<b>R (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1317,06	1336,48	1336,48	1314,53	1338,46	1340,68	1334,71	1331,2
<b>a (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	506,54	427,94	611,02	769,79	329,17	264,38	361,23	467,15

L'application numérique de l'expression (III.4.2) permet de considérer une ténacité de l'ordre de  $19,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ . Le rayon de la zone plastique associée, au sens d'Irwin, est rappelé (III.4.4) ; l'application numérique donnant un rayon de  $104\mu\text{m}$ . Cette valeur de ténacité permet ainsi de mener cet essai sur des éprouvettes CT de taille raisonnable justifiant ainsi les essais à venir.

$$r_Y = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{K_{IH}}{\sigma_Y} \right)^2 \quad \text{(III.4.4)}$$

### III.4.2.b Protocole expérimental

Les campagnes d'essais de traction sous chargement cathodique ont montré que la concentration finale en régime stationnaire, c'est-à-dire au terme de la période de chargement de 24h, est de 1,63ppm. Cette concentration peut être considérée comme un régime stationnaire dans la mesure où la distance caractéristique de diffusion dans ce type d'alliage est de l'ordre du millimètre. Par ailleurs, les éprouvettes CT étant de dimension bien supérieure aux éprouvettes de traction axisymétriques, il a été choisi de prolonger la durée de chargement cathodique à 96 h. Cette exposition de l'alliage à l'hydrogène permettra ainsi d'accentuer la fragilisation et donc l'abaissement de la ténacité. En revanche, les autres paramètres de chargement demeureront invariants au cours de cet essai (conservation du potentiel de chargement et de la composition de la solution et par-dessus tout, de son pH).

Les essais en milieu hydrogène seront conduit en suivant la norme [105] ainsi que les recommandations émises par [106]. Les estimations précédentes ont montré une ténacité en milieu de l'ordre de la vingtaine de  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ . En conséquence, les dimensions (voir notations Figure 88) de l'éprouvette CT introduite par le Tableau 10 permettent de se conformer à la norme et, par la même occasion, de satisfaire les hypothèses sous-jacentes telles que la plasticité confinée par exemple.

Tableau 10 – Dimension des éprouvettes CT pour la mesure de la ténacité en milieu hydrogène

	H	B	w	a	w-a	w <sub>1</sub>	D	H <sub>1</sub>
Dimension (mm)	15	12,5	25	12,5	12,5	31,25	6,25	8,125

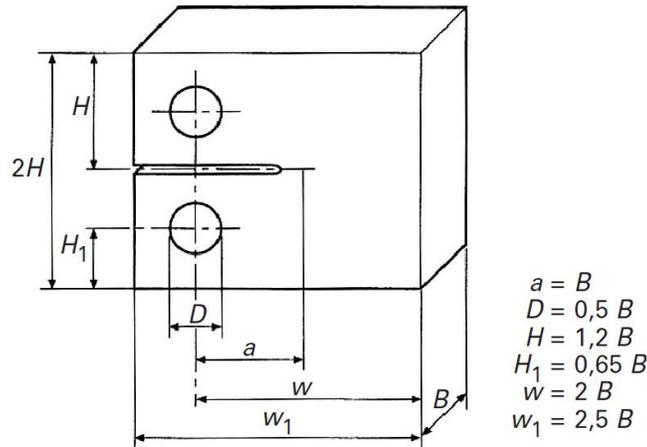


Figure 88 – Géométrie et côtes de l'éprouvette compacte de traction (CT) [106]

La ténacité étant très largement dépendante de la géométrie de la fissure, l'éprouvette CT contenant une entaille en chevron (angle de 30°) doit au préalable être pré fissurée en fatigue afin de s'assurer de la qualité de la fissure. L'expression du facteur d'intensité de contrainte associée à cette géométrie est rappelée en (III.4.5); la fonction  $g_2$  étant exprimée par (III.4.6).

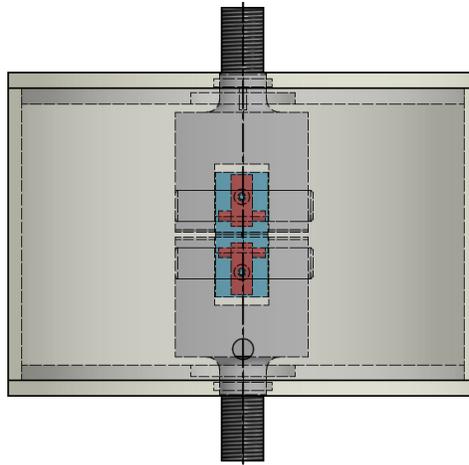
$$K_I = \frac{F}{(BB_N w)^{0,5}} g_2 \left( \frac{a}{w} \right) \quad \text{(III.4.5)}$$

$$g_2 \left( \frac{a}{w} \right) = \frac{\left( 2 + \frac{a}{w} \right) \left[ 0,886 + 4,64 \frac{a}{w} - 13,32 \left( \frac{a}{w} \right)^2 + 14,72 \left( \frac{a}{w} \right)^3 - 5,6 \left( \frac{a}{w} \right)^4 \right]}{\left( 1 - \frac{a}{w} \right)^{1,5}} \quad \text{(III.4.6)}$$

Sachant que le rapport minimal  $\frac{a}{w}$  est de 0,45 la taille cible de la pré fissure doit nécessairement conduire à  $a = 11,25\text{mm}$ . En suivant les recommandations de [106], la charge maximale applicable en fatigue ne doit pas excéder 7 960 N. Afin de minimiser la taille de la zone plastique associée à la fissure finale, la longueur de 11,25mm sera atteinte par paliers successifs, la charge maximale diminuant au fur et à mesure. La force finale est calculée de manière à ne pas excéder 60% de la ténacité cible (valant dans notre cas 20 MPa.m<sup>0,5</sup>). Par conséquent, cette force vaut pour les dimensions considérées 2 844 N ; celle-ci étant atteinte en 6 paliers.

A la suite de la procédure de pré fissuration, l'éprouvette est ensuite polie afin d'obtenir un fini miroir et ainsi favoriser l'entrée de l'hydrogène dans le matériau (suppression des éventuelles couches d'oxydes). Le contrôle de l'état de surface permet par la même occasion la répétabilité de l'essai, notamment en termes de chargement cathodique. Un potentiel cathodique de -1200 mV/ECS est appliqué à l'électrode de travail (éprouvette CT). Le chargement se fera

dans le même électrolyte que pour l'essai de traction précédent à l'aide du montage présenté Figure 89.



**Figure 89 - Cellule de chargement cathodique pour l'essai de ténacité en milieu, les diverses électrodes n'étant pas représentées ici**

A la suite du chargement de 96 h, la traction statique à potentiel libre permet d'avoir accès à la force maximale à rupture et donc à la ténacité en utilisant l'expression (III.4.5). La vitesse de sollicitation devant être comprise entre  $0,2 \text{ MPa.m}^{0,5}.\text{s}^{-1}$  et  $3 \text{ MPa.m}^{0,5}.\text{s}^{-1}$ , la vitesse de traverse appliquée pour le pilotage en déplacement est de  $0,011 \text{ mm.s}^{-1}$  (cette dernière étant obtenue en mesurant la raideur de l'éprouvette pré-fissurée et visant une vitesse de sollicitation de  $2 \text{ MPa.m}^{0,5}.\text{s}^{-1}$ ).

#### III.4.2.c Détermination du $K_{IH}$

##### III.4.2.c.i *Faciès de rupture*

Une vue d'ensemble du faciès de rupture issu de cet essai est donnée par la Figure 90. La Figure 90-a) présente ce faciès de rupture après observation MEB. Ce faciès combine clairement plusieurs modes de ruptures présentant successivement une rupture globalement ductile puis une rupture fragile. Par ailleurs, une modification du mode de rupture est observable localement sur la totalité du faciès ; ce point sera présenté par la suite à l'aide de micrographies à plus fort grossissement. La différenciation des modes de rupture ainsi que la longueur de chaque zones notées de 0 à 5 est illustrée Figure 90-b). Ce schéma indique que le faciès de rupture en début de propagation de fissure est ductile mais présente localement des zones fragiles. La zone 2 présente une rupture fragile avec des ligaments ductiles. La présence en nombre de ces ligaments permet de présager un abaissement tempéré de la ténacité du matériau après fragilisation. La zone 4 se caractérise par une rupture fragile sur la quasi-totalité de la surface de rupture, la présence de ligaments de ductilité étant plus difficile à constater (voire négligeable). La zone 3 s'inscrit quant

à elle comme une aire de transition entre les zones 2 et 4. Pour finir, la zone 5 présente une rupture ductile causée par un état de contrainte modifié par les effets de bords.

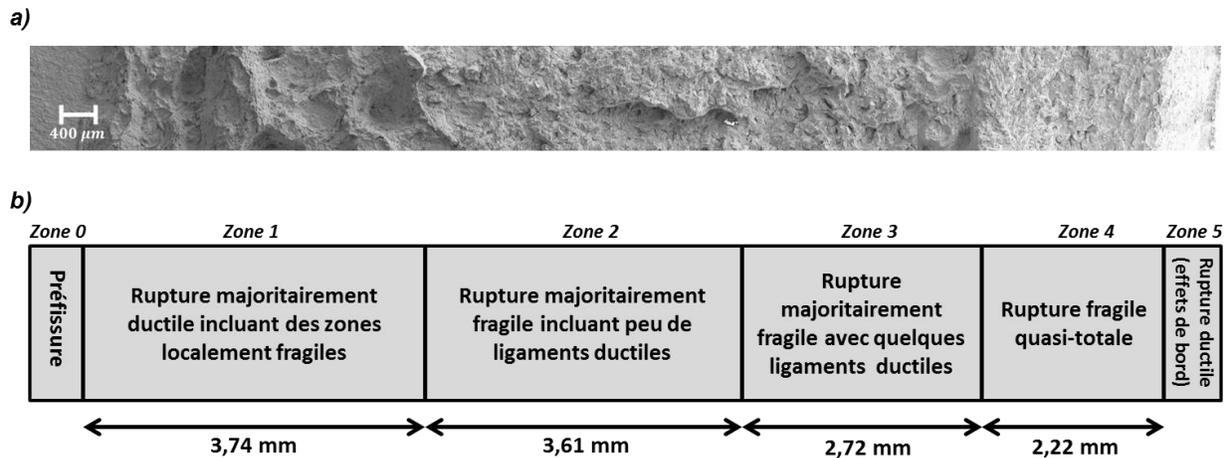


Figure 90 - Faciès de rupture obtenu à la suite de l'essai de ténacité effectué après un chargement cathodique durant 96 h

- a) Vue d'ensemble du faciès de rupture examiné au MEB en électrons secondaires  
 b) Schéma des différentes zones du faciès de rupture

La Figure 91-a) montre une rupture ductile en début d'essai. Sur cette micrographie, la pré-fissure en fatigue est très nettement observable sur la partie gauche. En revanche, la fissure sollicitée en traction sous chargement statique sur la partie droite est très clairement ductile. La Figure 91-b) indique une rupture ductile sur la totalité de la zone 1. Par ailleurs, la Figure 92 prouve qu'il y a néanmoins une certaine influence du chargement en hydrogène. En effet, la Figure 92-a) présente une zone fragilisée en bordure de MnS. Cette rupture transgranulaire présente toutefois des éléments de ductilité observables plus en détails dans la Figure 92-b).

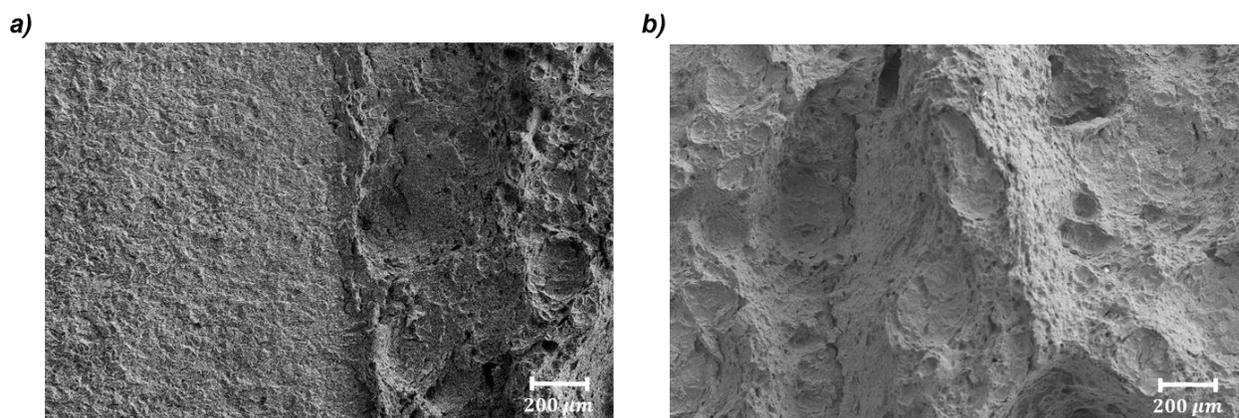
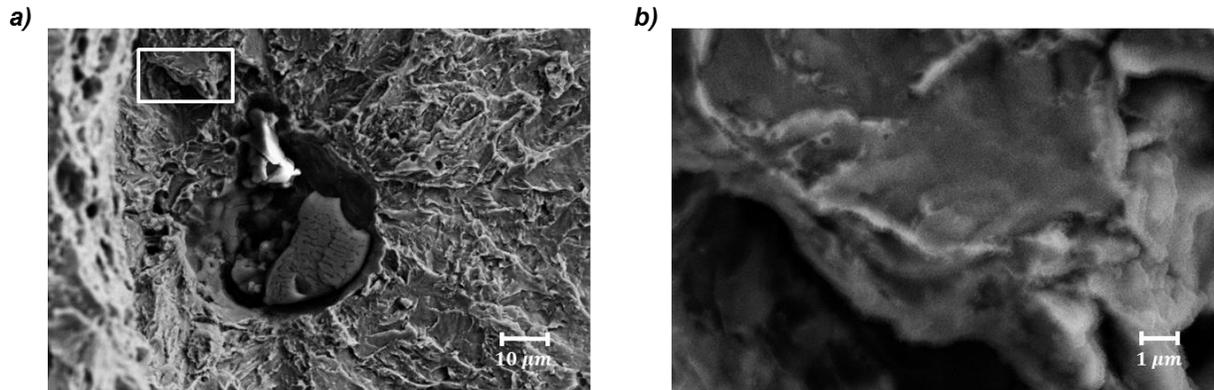


Figure 91 - Faciès de rupture éprouvette CT en zone 1

- a) Rupture majoritairement ductile dès le début de la propagation de la fissure ; la partie à gauche montre la pré-fissure de fatigue repérée par la zone 0  
 b) Rupture majoritairement ductile

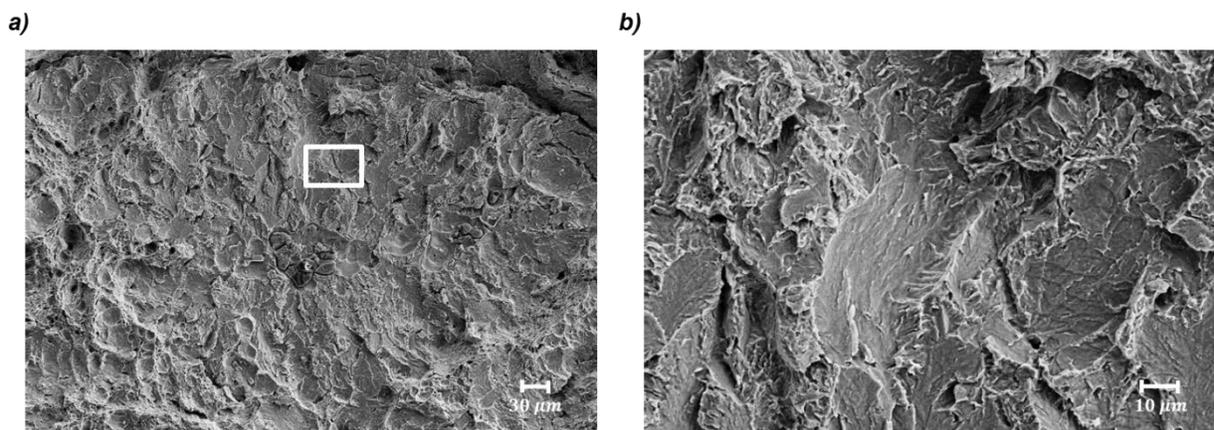


**Figure 92 - Faciès de rupture éprouvette CT en zone 1 :**

**a) rupture transgranulaire observable localement au voisinage des MnS présentant néanmoins des ligaments ductiles**

**b) agrandissement de la zone repérée en blanc sur la micrographie (a)**

La Figure 93 souligne la présence d'une fragilisation localisée au voisinage des MnS. La Figure 93-a) représente une rupture transgranulaire elliptique centrée sur un MnS. Cette ellipse possède une longueur de 594 $\mu$ m pour un MnS long de 76 $\mu$ m. l'extrapolation de ce rapport de longueur MnS – Zone fragile de 7,8 entraînerait dans le cas du MnS millimétrique une zone fragile longue de 7,8mm caractérisée par des propriétés mécaniques abaissées. Ces observations vont ainsi dans le sens du retour d'expérience. La Figure 93-b) présente un agrandissement de la zone repérée dans la micrographie précédente. Cette micrographie montre une zone transgranulaire possédant un nombre relativement important de ligaments ductiles.

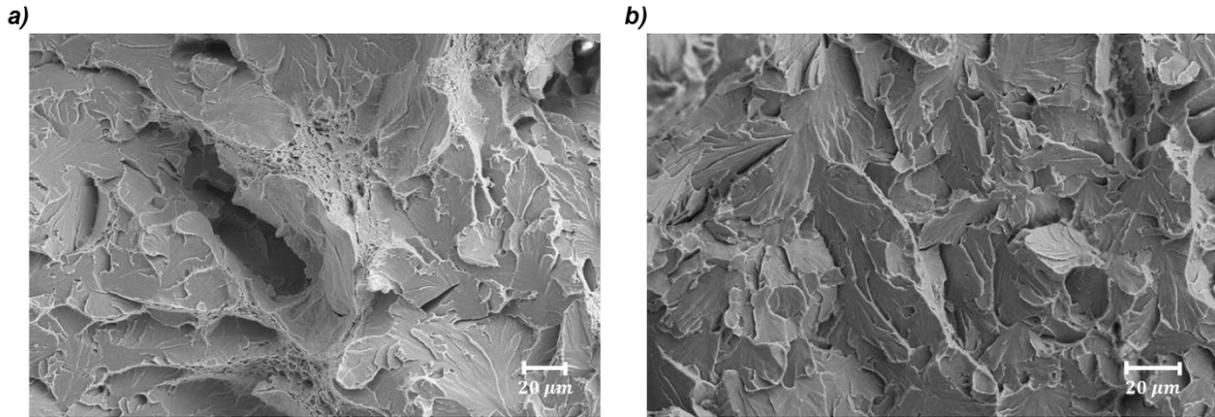


**Figure 93 - Faciès de rupture éprouvette CT en zone 2 :**

**a) Présence de zones fortement fragilisées (transgranulaire) centrées sur MnS ; une certaine ductilité demeurant toujours observable**

**b) Agrandissement de la zone repérée sur (a) montrant très clairement la rupture TG**

La Figure 94 présente les ruptures fragiles (transgranulaires) caractéristiques des zones 3 (a) et 4 (b). Ces micrographies mettent en évidence une généralisation progressive de la fragilisation par l'hydrogène à mesure de l'éloignement de la fissure initiale. En effet, la zone 4 ne présente quasiment plus d'éléments de ductilité.



**Figure 94 - Faciès de rupture éprouvette CT :**

- a) Rupture TG représentative de la zone 3 ; la micrographie étant centrée sur un ligament ductile**
- b) Rupture TG représentative de la zone 4 : plus aucun ligament ductile**

L'observation post-mortem des surfaces de l'éprouvette permet de mettre en évidence la fragilisation par l'hydrogène de l'alliage. En revanche cette fragilisation conduisant à une rupture transgranulaire est progressive et se généralise avec la distance entre le point d'observation et la pointe de la pré fissure. Cette caractéristique permet d'envisager une évolution de la courbe de traction en cours d'essai puisque l'alliage passe d'une rupture ductile à une rupture fragile transgranulaire. Par ailleurs, la transition entre les zones 3 et 4 étant relativement nette et du fait de la rapidité de cet essai, une singularité sur la courbe de traction est ainsi attendue.

La rupture aux premiers instants étant ductile, une ténacité du matériau relativement élevée est attendue. En parallèle, la présence de zones localement fragiles en zone 1 permet de postuler de la présence de perte de charge en début d'essai avant le départ de la fissure. Ces irrégularités supposées de la charge traduiraient le fait que ces zones fragiles possédant une ténacité inférieures, ces derniers constitueraient des sites de rupture privilégiés.

L'évolution de la ténacité au sein de l'éprouvette serait intrinsèque aux conditions d'essais. En effet, le chargement se faisant sur la face opposée à la fissure, la concentration sur cette face est ainsi imposée. En revanche, du côté de la pré-fissure, la concentration en peau est attendue proche de zéro. Se crée ainsi un gradient de concentration en régime stationnaire modulant la fragilisation de l'alliage par le chargement ; du moins selon une approche macroscopique (voir Figure 95). A l'échelle microscopique, la présence de pièges (MnS...) et de zones ségréguées viennent nuancer cette tendance.

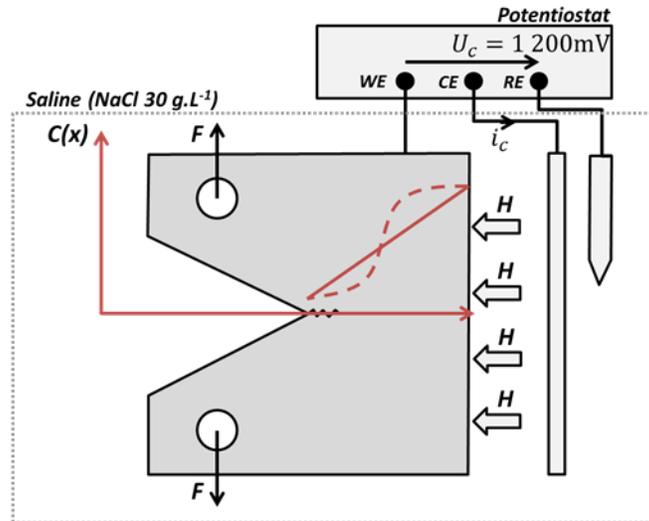


Figure 95 - Essai de ténacité *in-situ* : Champ de concentration en hydrogène intrinsèquement lié aux conditions de chargement.

Le paragraphe suivant présentera les courbes de tractions associées permettant de valider ou bien réfuter les interprétations issues de ces observations. La ténacité du matériau fragilisé sera ensuite calculée.

#### III.4.2.c.ii Courbe de traction et exploitation de l'essai

La Figure 96 présente les résultats issus de la traction de l'éprouvette CT présentée précédemment (ayant subi une précharge cathodique de 96 h). La Figure 96-a) présente la courbe force-temps pour une vitesse de sollicitation constante durant la totalité de l'essai (déplacement constant). Cette courbe est conforme aux interprétations formulées suite aux observations du faciès de rupture de l'éprouvette. La montée progressive de la charge jusqu'à une valeur de 22,54 kN indique une ténacité apparente relativement élevée pour ce matériau en théorie fragilisé. Cette charge implique une ténacité de  $95,1 \text{ MPa.m}^{0,5}$ , et remet en question les hypothèses sous-jacentes à cet essai (essai dimensionné pour une ténacité de  $20 \text{ MPa.m}^{0,5}$ ). En revanche, la chute brutale de la charge puis la reprise progressive de cette dernière montre une rupture brutale de l'éprouvette suivie d'un changement de régime (propagation dynamique puis charge statique). Lors de la reprise en charge, la propagation de la fissure se poursuit à charge relativement faible de l'ordre de 3 kN. Cela corrobore les conclusions issues de la zone 4 selon lesquelles une fragilisation avérée du milieu entraînait une rupture quasiment 100% fragile avec très peu de ligaments ductiles.

La Figure 96-b) présente un agrandissement de la montée en charge. Celui-ci met en évidence une chute de la charge supérieure au bruit de mesure. Cette chute est conforme aux indications précédentes. Par ailleurs, cette chute s'opère à une charge de 4,3 kN ce qui correspond à une ténacité de  $18,14 \text{ MPa.m}^{0,5}$ . Cette valeur étant déduite d'un décrochement de la charge précédant la propagation de la fissure, il semble tout à fait pertinent de l'associer aux îlots fragilisés autour

de MnS en pointe de fissure. Il sera considéré que cette valeur de ténacité est le  $K_{IH}$  du matériau fragilisé par l'hydrogène. Il est également important de noter que cette ténacité est conforme aux estimations précédemment établies, bien que celle-ci ne repose sur une unique mesure.

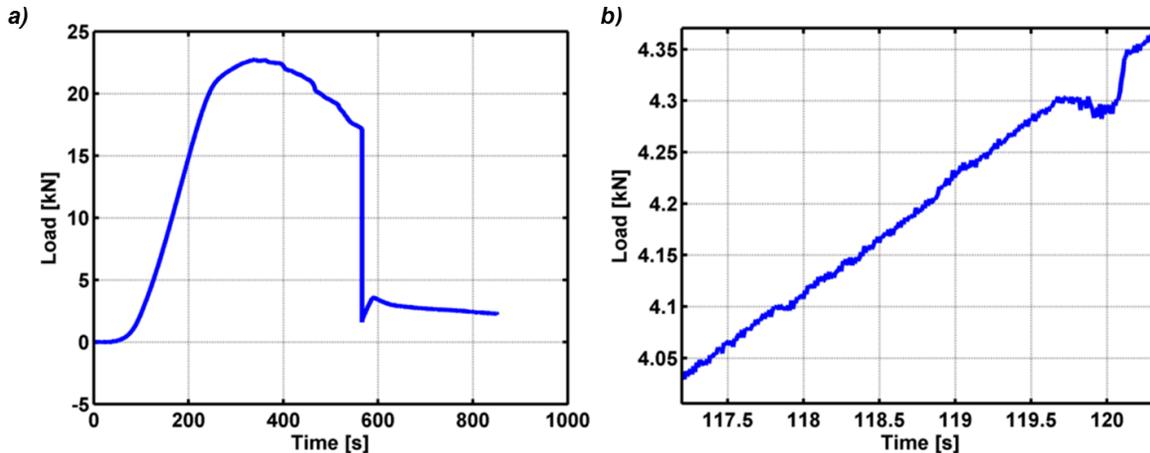


Figure 96 – Courbe de traction jusqu'à rupture de l'éprouvette CT avec préchargement cathodique de 4 jours durant :

- a) Force en fonction du temps à vitesse de traction constante
- b) Irrégularité en cours de chargement traduisant la rupture des zones localement fragiles généralement observées au voisinage de MnS

De manière synthétique, les essais mécaniques sous environnement hydrogène ont permis de mettre en évidence un abaissement considérable des propriétés mécaniques sur l'essai en traction (résistance mécanique pouvant être abaissée de 100MPa, perte du caractère ductile du matériau ...). L'essai de ténacité a montré que ce paramètre peut être abaissé jusqu'à 18 MPa.m<sup>0,5</sup> ce qui constitue un facteur 10 comparé à la valeur nominale de la ténacité de la matrice.

### III.5- Effets des sulfures de manganèse sur le comportement de l'alliage

#### III.5.1 – Création d'interfaces non cohérentes

Les fortes variations de températures appliquées sur la virole au cours du traitement thermique entraînent une variation du volume de cette dernière. La Figure 97 permet de quantifier ces effets thermiques pour le 16MND5. Le calcul de la pente indique que le coefficient d'expansion thermique du 16MND5 vaut  $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  en phase ferritique et  $25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  en phase austénitique. Par ailleurs, la Figure 98 montre les effets résultant de la différence de propriétés thermiques entre les inclusions et la matrice pour un alliage utilisé pour les roulements. Il existe ainsi deux catégories d'inclusions ; celles générant de la contrainte résiduelle après traitement et les autres qui au contraire favorisent les décohésions. En considérant que le coefficient de dilatation thermique varie très peu entre les nuances d'acier ferritique, cette figure montre très clairement que l'inclusion induisant une décohésion maximale est le sulfure de manganèse. Le coefficient d'expansion thermique vaut pour  $\alpha\text{MnS}$  (de structure cubique de type NaCl)  $16,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  dans la gamme 225°C-591°C et  $17,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  dans la gamme 591°C-928°C [43].

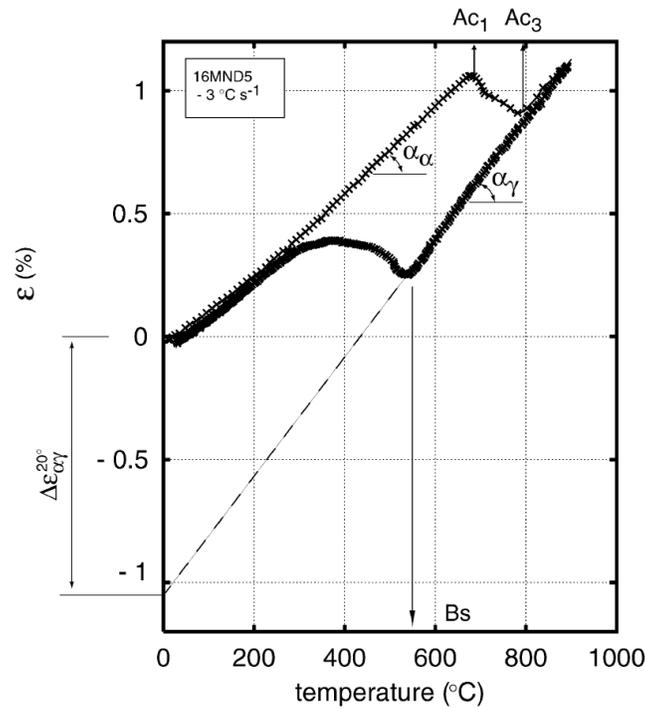


Figure 97 - Courbe de dilatation pour le 16MND5 (ferritique et austénitique) [41]

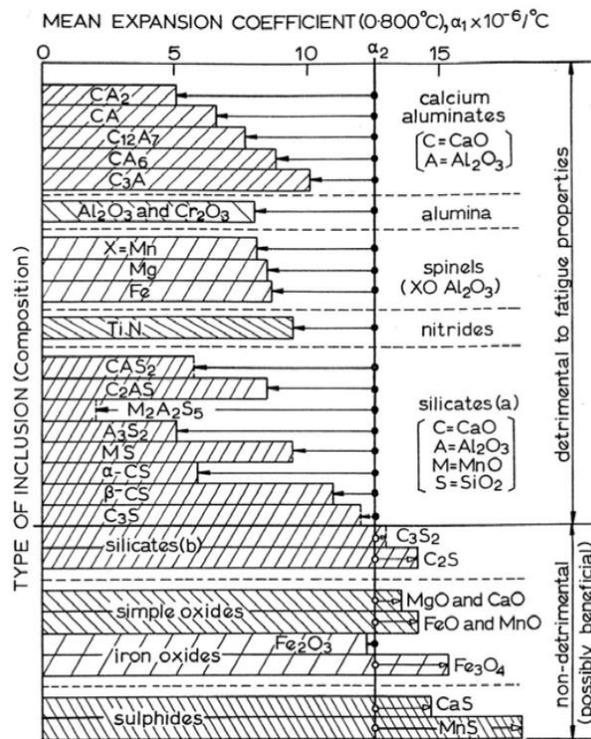


Figure 98 – Coefficients de dilatation thermique pour divers types d'inclusions dans un acier pour roulement 1% C-Cr [42]

En considérant qu'en début de traitement thermique, après forgeage par exemple, l'interface acier-MnS est cohérente (en accord avec les valeurs de coefficient thermique) un calcul simple permet de quantifier approximativement l'ordre de grandeur de la décohésion au niveau de cette interface. Pour une inclusion de type MnS, typiquement de diamètre 15µm (soit 7,5µm de rayon), en phase ferritique refroidissant jusqu'à l'ambiante (de 620°C à 20°C environ) l'épaisseur de la décohésion est donnée par (III.5.1) menant ainsi à une décohésion de 17,1nm.

$$\delta = (\beta_{\alpha_{MnS}} - \beta_{\alpha_{16MND5}}) \Delta T r_{MnS} \quad (III.5.1)$$

Pour la suite, nous considérerons que l'ouverture au niveau de l'interface acier-MnS vaut 20nm, valeur pouvant correspondre à un sulfure 20% plus épais.

### III.5.2 – Interactions de l'hydrogène dans le système Fe - MnS

Il a été mis en évidence que les MnS pouvaient générer des interfaces non cohérentes, voire des décohésions permettant ainsi à l'hydrogène de désorber dans ces décohésions qui peuvent être considérées comme des cavités. Cependant, les sulfures de manganèses peuvent s'avérer plus critiques associés à l'hydrogène en solution. En effet comme le montre la Figure 99, ces inclusions pourraient se comporter comme des pièges pour l'hydrogène réticulaire. Ce paragraphe se focalisera donc sur les interactions entre MnS et hydrogène en solution.

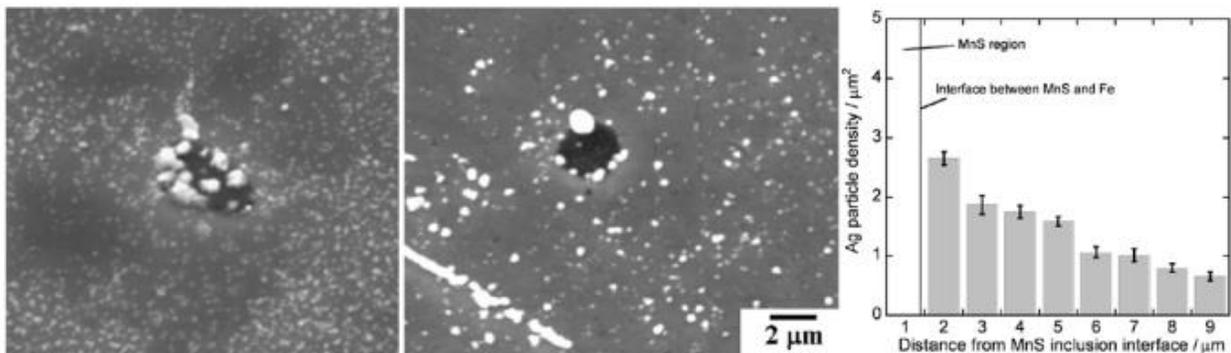


Figure 99 – Autoradiographie au tritium (TARG) d'un MnS respectivement à 360s et 86 000s après chargement, et profil de H à 25 000s après chargement [47]

De plus, un lien fort entre l'augmentation de la susceptibilité d'un alliage aux défauts dus à l'hydrogène (dans ce cas traité de manière plus générique tel que la formation de HIC ou de blisters) avec l'augmentation de la fraction volumique de sulfures de manganèse a été mis en évidence dans la littérature [48] [49]. Il existe ainsi une certaine incohérence entre le retour d'expérience et la littérature. En effet le retour industriel semble mettre en relation la présence de DDH et l'abaissement de la teneur en soufre de l'acier (formant ainsi une fraction plus faible de MnS à terme).

Par conséquent, un lien certain entre hydrogène et MnS est mis en évidence. Les MnS constituant des sites de piégeage de l'hydrogène en solution, une modification de la cinétique de l'équilibre

de Sievert est donc attendue. Ce point n’étant pas pris en considération dans la modélisation du phénomène, le lecteur pourra se référer à l’annexe A.2 pour plus de détails. Un certain nombre de conclusions se dégagent de cette réflexion. Les MnS constituent des sites de piégeage surfaciques, des simulations ab-initio ne permettent pas de considérer le piégeage de l’hydrogène dans son volume pour des raisons énergétiques. En revanche les surfaces Fe et MnS constituent des sites de choix pour le piégeage de l’hydrogène et à moindre mesure, l’interface Fe-MnS.

La cinétique de désorption a ainsi pu être adaptée en considérant un mécanisme hétérogène. La décomposition de la réaction globale de Sievert en mécanismes élémentaires a permis d’établir des lois de vitesse de désorption en fonction des taux d’occupation des sites surfaciques, temporisant ainsi la désorption de l’hydrogène. Cette cinétique de désorption se révèle intéressante dans le cas de la création de surfaces libres en cours de simulation. En effet, lors de la propagation, les sites surfaciques sur les surfaces fraîchement rompues n’étant pas occupés, la cinétique de désorption de l’hydrogène est donc modifiée en cours de calcul. De plus, un tel raisonnement permettrait de borner la désorption de l’hydrogène afin de respecter au plus près, la physique sous-jacente à la problématique traitée.

### ***III.6 – Conclusions portant sur la caractérisation expérimentale de l’alliage étudié***

Ce chapitre centré sur les aspects expérimentaux liés à la caractérisation de l’alliage et de la DDH a conduit aux résultats résumés ci-dessous.

L’acier 18MND5 possède dans son état de livraison une microstructure bainitique révélée par attaque Nital. Celui-ci présente des microségrégations dont l’épaisseur caractéristique est de l’ordre 200 $\mu$ m avec espacement de 500 $\mu$ m. Un nombre conséquent de sulfures de manganèse (MnS) ont pu être observés. Ces derniers sont répartis en amas suite au forgeage à chaud de la virole et constituent des interfaces non cohérentes avec l’alliage ; ces interfaces constituent le lieu de formation des DDH, leur ouverture initiale de l’ordre de 20nm étant générée en cours de refroidissement par la dilatation thermique.

L’expertise de la DDH issue de la virole VB395 a mis en évidence un défaut « penny-shaped » discontinu. L’observation de ce défaut ouvert sous azote liquide a permis de constater un émoussement généralisé du faciès de rupture. Ce point révèle donc une exposition à des températures relativement élevées suite à l’expansion de celui-ci. Par ailleurs, la présence de ponts de recollements en bordure (zones où l’ouverture a été minimale) indique qu’il s’agit d’une exposition prolongée à une température relativement importante pouvant correspondre à un palier d’austénitisation. En parallèle, le faciès de rupture présente une rupture fragile émoussée pouvant être initialement transgranulaire et/ou intergranulaire ; cette rupture étant amorcée par les MnS. La comparaison avec des surfaces de rupture témoins traitées thermiquement dans une gamme de

températures entre 600 et 900°C environ, confirme que ces DDH ont été exposées au palier d'austénitisation et qu'elles présentaient une rupture mixte avec des zones intergranulaires au voisinage des MnS. Parmi les nappes abondantes de MnS, pouvant constituer des sites d'amorces secondaires, certaines possèdent des dimensions particulièrement importantes dépassant le millimètre. Il est probable que ces dernières constituent les amorces principales de DDH. La présence d'un faciès de rupture mixte met en évidence un effet fragilisant de l'hydrogène. Le cycle non conforme de la VB395 soulevant la question de la microstructure, les états bainitiques et ferrito-perlitiques ont été testés. En effet, au regard du cycle thermique, deux refroidissements ont potentiellement pu conduire à la formation et l'extension des DDH : celui menant au palier de 200°C environ après forgeage et le refroidissement lent dans le four suite à la première austénitisation. Ce sont ces deux situations qui seront modélisées par la suite.

Pour disposer des données nécessaires, les essais de traction lente menés sous chargement cathodique sur les deux microstructures ont permis de rendre compte de la sensibilité de l'alliage à la fragilisation par l'hydrogène. La comparaison avec les essais de référence à l'air montre une rupture fragile ainsi qu'une réduction considérable de la zone plastique pour les chargements en hydrogène impliquant des concentrations supérieures à la ppm (chargements 1 et 2). Par exemple, la condition d'essai 1 entraîne une fragilisation se caractérisant par un abaissement de la résistance mécanique d'environ 100MPa pour les deux microstructures ainsi qu'une chute drastique de la striction et d'allongement à rupture. En revanche, les autres conditions d'essai montrent qu'une courte exposition à l'hydrogène (concentration autour de la ppm) n'avait qu'une incidence très réduite sur les propriétés mécaniques. Par ailleurs, un essai de ténacité en potentiel libre après un chargement de 96h (état stationnaire du profil d'hydrogène) montre une fragilisation localisée au voisinage des MnS (même pour des faibles concentrations en hydrogène) abaissant la ténacité à 18 MPa.m<sup>0,5</sup>.

## Chapitre IV – Modélisation de la diffusion

### IV.1 - Modèle de diffusion dans les milieux hétérogènes avec transformation de phases $\gamma \rightarrow \alpha$

#### IV.1.1 – Propriétés diffusionnelles et métallurgiques de l’alliage

##### IV.1.1.a - Diffusivité et solubilité

Ce paragraphe regroupe les données relatives à la diffusion de l’hydrogène dans la famille d’aciers étudiés à savoir : les diffusivités, les solubilités et les fractions volumiques des différentes phases en cours de refroidissement. Les données sont issues du retour d’expérience du précédent cas DDH s’étant déroulé plus de 30 ans auparavant. Les paramètres sont donc relatifs au 16MND5 pour les compositions 290 et 292 du Tableau 2 du paragraphe II.1.

##### IV.1.1.a.i Diffusivité

La Figure 100 fournit les valeurs du coefficient de diffusion du 16MND5 en fonction de la température. Ce paramètre étant décrit par une loi d’Arrhenius, ces courbes sont tracées après détermination des énergies d’activations et des coefficients pré-exponentiels (voir Tableau 11), expliquant ainsi la présence virtuelle de ferrite au-dessus d’ $A_{c3}$  et d’austénite en deçà d’ $A_{r1}$ . Les points expérimentaux ont été obtenus par la technique de perméation électrochimique.

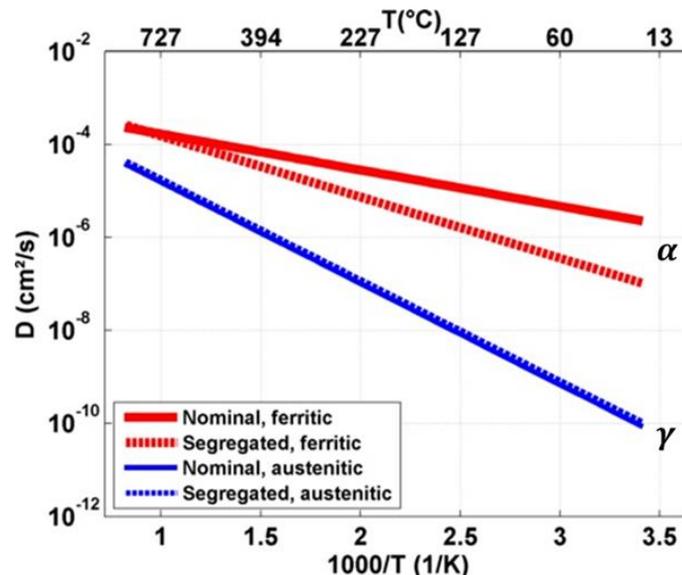


Figure 100 – Coefficients de diffusion relatifs au 16MND5 pour les compositions 290 (Nominal, trait plein) et 292 (Segregated, pointillés) dans les deux variétés allotropiques : ferritique en rouge, austénitique en bleu

Cette figure montre clairement que l’hydrogène est plus mobile dans un réseau cc comparé au cfc ce qui explique que les dégazages sont régulièrement effectués en phase ferritique.

**IV.1.1.a.ii Solubilité**

La solubilité, paramètre quantifiant la quantité d'hydrogène en solution lorsque l'acier est en contact avec une phase gazeuse, a été déterminée de manière similaire à la diffusivité et pour les mêmes alliages modèles 290 et 292. Ainsi, à partir de mesures expérimentales du volume normal de H désorbé à des températures précises, il est possible d'évaluer ce coefficient à toutes températures en déterminant les paramètres de la loi d'Arrhenius (voir Tableau 11).

Pour les besoins de notre étude, il est nécessaire d'exprimer la solubilité de l'hydrogène en ppm/bar<sup>0.5</sup>. La littérature donne en règle générale la solubilité en cm<sup>3</sup> d'hydrogène par cm<sup>3</sup> de métal par bar<sup>0.5</sup>. Lors des mesures de cette solubilité, les échantillons équilibrés à haute température sous pression d'hydrogène sont trempés empêchant ainsi toute perte d'hydrogène. L'hydrogène contenu est par la suite extrait et son volume est mesuré aux conditions normales de pression et de température (P=10<sup>5</sup> Pa et T=298 K). La formule de conversion prenant en considération cette hypothèse et détaillée dans l'Encadré 2 ci-dessous. Les solubilités ainsi exprimées sont données Figure 101. Ce graphe souligne le fait que comparé aux valeurs correspondant au fer pur [107], l'alliage industriel solubilise plus d'hydrogène. Cela se justifie par une densité supérieure de pièges, tels que des précipités et diverses interfaces, par exemple entre la matrice et les inclusions de MnS.

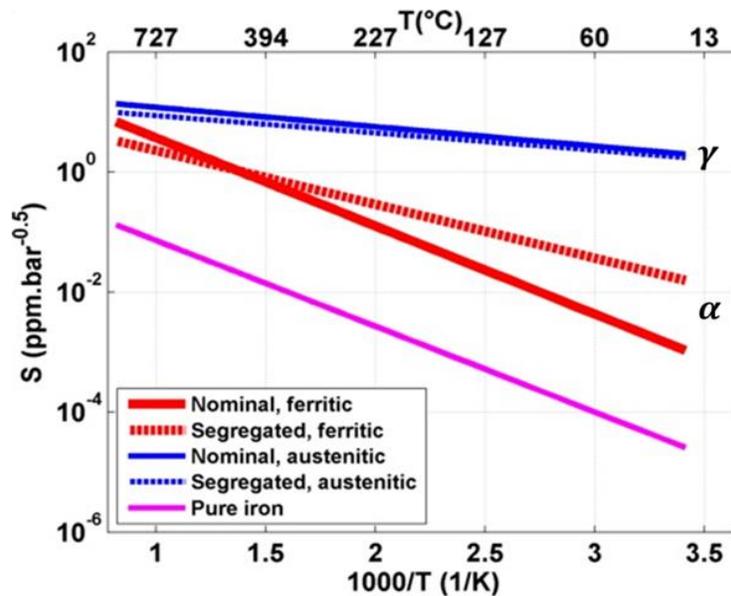


Figure 101 – Solubilité de l'hydrogène dans le 16MND5 pour les compositions 290 (Nominal, trait plein) et 292 (Segregated, pointillés) dans les deux variétés allotropiques : ferritique en rouge, austénitique en bleu. Une courbe de référence est donnée dans le cas du fer pur

IV.1 - Modèle de diffusion dans les milieux hétérogènes avec transformation de phases  $\gamma \rightarrow \alpha$

**Encadré 2 - Conversion de la solubilité : exemple pour la zone ségréguée en phase ferritique à 1 bar**

La solubilité est initialement exprimée en  $\text{cm}^3_{\text{H}}$  aux conditions normales de pression ( $10^5$  Pa) et de température (298 K) par  $\text{cm}^3$  d'acier par racine de bar.

En utilisant la loi des gaz parfaits, on exprime le nombre de mol de  $\text{H}_2$  dans  $1 \text{ cm}^3$ :

$$n_{\text{H}_2} [\text{mol}] = \frac{PV_{\text{H}}}{RT}$$

Avec  $P=10^5$  Pa,  $V_{\text{H}}=1\text{cm}^3$  (volume d'hydrogène),  $R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $T=298\text{K}$ .

Or H possède une masse  $m_{\text{H}}$  de 1u ; ce qui permet, avec  $N_{\text{A}}$ , nombre d'Avogadro, de calculer la masse molaire :

$$M_{\text{H}_2} = N_{\text{A}} 2m_{\text{H}} = 6.02.10^{23} . 2 . 1.66.10^{-24} = 2\text{g.mol}^{-1}$$

Ce qui permet d'exprimer la masse d'hydrogène dans  $1 \text{ cm}^3$ .

En considérant  $1 \text{ cm}^3$  d'acier qui contient  $1 \text{ cm}^3$  d'hydrogène on peut obtenir le facteur de conversion recherché dont la dimension est donnée ci-dessous:

$$\left[ \frac{PV_{\text{H}}M_{\text{H}_2}}{RT.V_M\rho_{18\text{MND5}}} \right] = \frac{\text{ppm}}{\frac{\text{cm}^3_{\text{H}}}{\text{cm}^3}}$$

Avec la masse volumique de l'acier valant  $7.81 \text{ g.cm}^{-3}$ , ce facteur vaut 10,3.

Ainsi, on utilisera la formule ci-dessous pour exprimer la solubilité en  $\text{ppm.bar}^{-1/2}$  :

$$S \left[ \frac{\text{ppm}}{\sqrt{\text{bar}}} \right] = 10,3 \times S \left[ \frac{\text{cm}^3_{\text{H}}}{\sqrt{\text{bar}}} \right]$$

Dans l'exemple considéré, S vaut  $1 \text{ cm}^3_{\text{H}}/\text{cm}^3/\text{bar}^{0.5}$  ce qui équivaut à  $10,3 \text{ ppm.bar}^{-0.5}$ .

Les résultats de la régression concernant le coefficient de diffusion et la solubilité sont résumés Tableau 11. Ces coefficients sont donnés pour les compositions 290 et 292 ainsi que pour les deux variétés allotropiques. La solubilité du fer pur [107] étant donnée à titre indicatif.

**Tableau 11 – Résumé des paramètres d'Arrhenius pour les deux alliages modèles 290 et 292, correspondant respectivement à la composition nominale du 16MND5 et la ségrégation maximale, ceci en en phase austénitique et ferritique. La solubilité du fer pur [107] est également donnée à titre indicatif**

	Diffusivité				Solubilité			
	290		292		290		292	
	$E_a$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$D_0$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$E_a$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$D_0$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$\Delta H_s$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$S_0$ ( $\text{cm}^3_{\text{H}}/\text{cm}^3.\text{bar}^{-0.5}$ )	$\Delta H_s$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$S_0$ ( $\text{cm}^3_{\text{H}}/\text{cm}^3.\text{bar}^{-0.5}$ )
<b><math>\alpha</math></b>	14,8	0,001	25,2	0,0031	28,1	10,5	17,1	1,72
<b><math>\gamma</math></b>	41,7	0,0023	40,6	0,0027	6,18	2,43	5,51	1,63
<b>Pur</b>	-	-	-	-	26,8	3,7	-	-

### IV.1.1.b Transformation métallurgique

De par le cycle thermique présenté Figure 5, l'acier passera à plusieurs reprises de la phase  $\alpha$  à la phase  $\gamma$  et inversement. Compte tenu du modèle de diffusion envisagé, les transformations de phase n'entraîneront qu'une modification des paramètres physiques en fonction du temps. La dépendance spatiale de la température sera pour le moment négligée ce qui permettra de s'affranchir du problème thermique. Cela revient à faire l'hypothèse suivante : le temps caractéristique de conduction thermique est négligeable devant le temps caractéristique de diffusion atomique.

La composition du milieu étant hétérogène, les transformations de phase ne se feront pas simultanément. Afin de caractériser ces différentes transformations de phase, une série de mesures a été effectuée sur les compositions 290 et 292 du 16MND5 données Tableau 2. Afin de connaître les variations structurales des différents alliages modèles avec le refroidissement, ceux-ci ont tout d'abord été chauffés à 1100°C, bien au-delà de la température d'austénitisation, puis maintenus pendant 1h. Ensuite, les échantillons ont été refroidis à 30°C/h à partir de 900°C. Afin d'en connaître l'évolution structurale, les échantillons ont subi une trempe à l'eau pour différentes températures.

En extrapolant d'une température à l'autre la proportion des différents constituants, il est possible d'estimer la valeur des fractions volumiques pour l'ensemble de la gamme des températures explorées. En postulant que la fraction volumique d' $\alpha$  suit l'expression (IV.1.1), il est possible d'estimer la valeur de ces paramètres pour toute température. Les résultats de la régression sont représentés Figure 102.

$$x_{\alpha}(T) = 50 \operatorname{erfc}(K_1(T - K_2)) \quad (\text{IV.1.1})$$

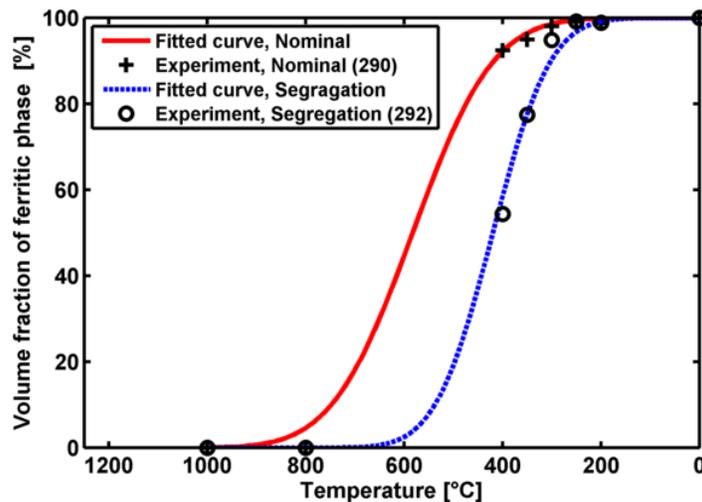


Figure 102 - Evolution de la fraction volumique de phase ferritique pour le 16MND5.

La transformation de phase à l'équilibre peut également être déterminée pour le 18MND5 en utilisant des simulations Thermo-Calc (v5.0.4.75) (Figure 103). Les taux de ségrégation dans les différentes phases ont été extrapolés des données du 16MND5. Les entrées sont indexés Tableau 12. Ces calculs d'équilibre permettront donc d'établir des tendances. Ainsi, les simulations comprennent comme paramètre d'entrée les principaux constituants du 18MND5 (précisés Tableau 12) jusqu'à l'aluminium. Il est important de noter que, puisque ce sont des calculs à l'équilibre, ceux-ci ne prennent par conséquent pas en considération l'austénite résiduelle observable dans nos alliages à des températures inférieures à  $Ar_1$ , ni les aspects cinétiques. Les résultats de simulation sont représentés Figure 103. Cette figure montre clairement que la transformation ferritique est surévaluée comparé aux données expérimentales du 16MND5. Par ailleurs les valeurs d' $Ac_1$  et d' $Ac_3$  calculés en II.1 montrent que les extremums sont quasiment identiques pour les deux nuances. Ces simulations ne nous ont pas permis d'affiner l'évolution des fractions massiques des phases mais nous confortent dans l'extrapolation des mesures obtenues sur 16MND5 vers 18MND5. Par la suite, la transformation de phase du 18MND5 sera considérée comme identique à celle du 16MND5.

**Tableau 12 - Composition du 18MND5 en % massique (extrapolée à partir des mesures sur le 16MND5)**

	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>Al</b>
<b>Ref. Coulée</b>	0,181	0,173	1,458	0,724	0,254	0,501	0,052	0,015
<b>Ségrégation moy.</b>	0,231	0,282	1,685	0,965	0,442	0,916	0,112	0,029
<b>Ségrégation max.</b>	0,317	0,334	1,981	0,998	0,571	1,607	0,112	0,030

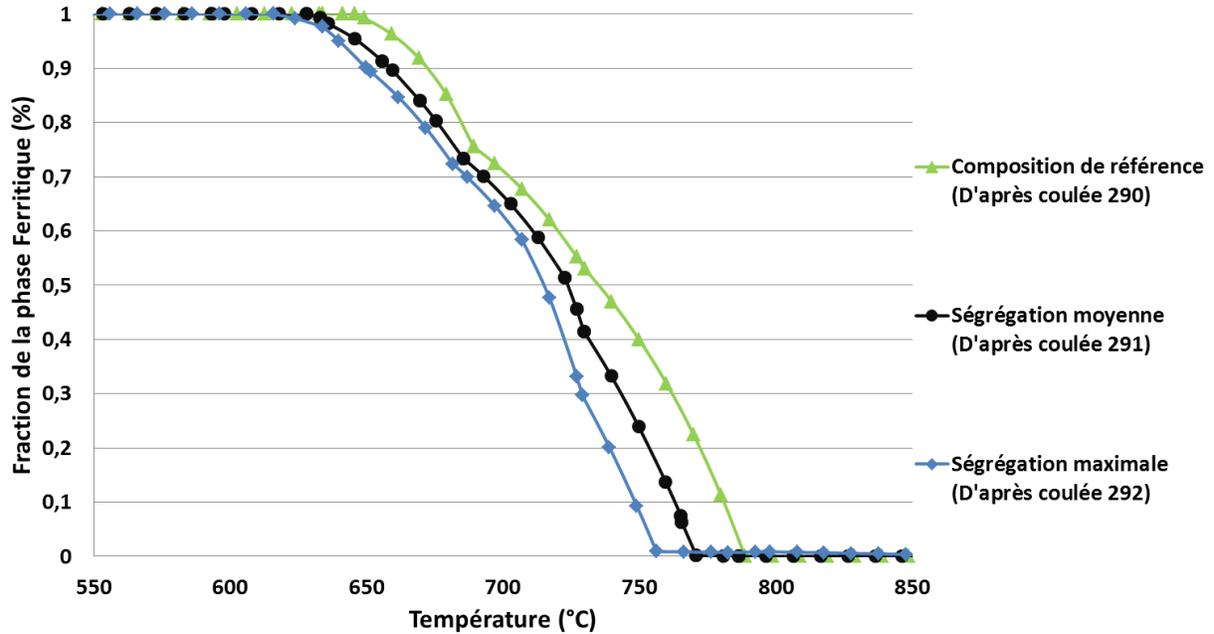


Figure 103 - Simulation de la transformation de phase à l'équilibre à l'aide du logiciel Thermo-Calc (v5.0.4.75)

#### IV.1.1.c Données effectives

L'intégration de la transformation de phase  $\gamma \rightarrow \alpha$  peut être conduite en définissant des paramètres de diffusion effectifs en cours de traitement thermique. L'homogénéisation de ces paramètres sera effectuée en prenant en considérant un élément de volume cubique d'austénite Figure 104. La croissance de la phase ferritique se faisant généralement par des mécanismes de germination croissance à partir des joints de grains, la phase ferritique va ainsi croître des extrémités du cube vers le centre. Le flux total d'hydrogène diffusant à travers un demi élément de volume peut se décomposer en deux flux parallèles notés  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . Tandis que  $\phi_1$  correspond au flux franchissant la phase ferritique fraîchement formée, le flux  $\phi_2$  franchira successivement la phase austénitique mère puis la phase ferritique. Ainsi en considérant les relation d'association des coefficients de diffusion en série et en parallèle, rappelés en (IV.1.2) et (IV.1.3) où  $l$  représente la longueur d'intérêt de l'assemblage, la diffusivité effective est exprimée en fonction des diffusivités dans chaque phase et de la fraction volumique d'austénite (IV.1.4).

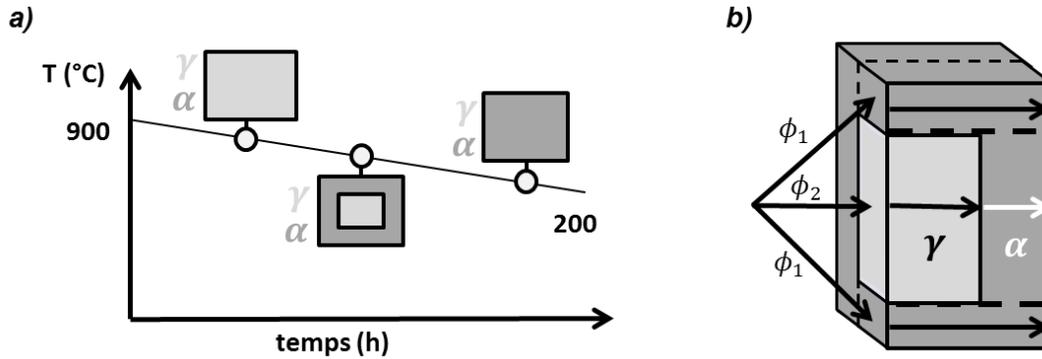


Figure 104 – Modèle d’homogénéisation des paramètres de diffusion en cours de refroidissement (a) en considérant une germination en collier (b)

$$\frac{l_{eq}}{D_{serial}} = \frac{l_1}{D_1} + \frac{l_2}{D_2} \quad (IV.1.2)$$

$$l_{eq} D_{parallel} = l_1 D_1 + l_2 D_2 \quad (IV.1.3)$$

$$D_{global} = \left(1 - x_\gamma^{\frac{2}{3}}\right) D_\alpha + \left(\frac{x_\gamma^{\frac{2}{3}} D_\alpha D_\gamma}{x_\gamma^{\frac{1}{3}} D_\alpha + \left(1 - x_\gamma^{\frac{1}{3}}\right) D_\gamma}\right) \quad (IV.1.4)$$

L’évolution de la fraction volumique d’austénite en cours de refroidissement ayant été identifiée expérimentalement au préalable, l’évolution de cette diffusivité ne dépendra ainsi que de la température. Une approche analogue a été mise en œuvre afin de déterminer la solubilité effective donnée en (IV.1.5).

$$S_{global} = x_\gamma S_\gamma + (1 - x_\gamma) S_\alpha \quad (IV.1.5)$$

L’évolution de ces données effectives dans la gamme de température considérée est représentée Figure 105. Les effets de la transformation de phase sur les paramètres effectifs sont observables entre 700°C et 400°C. En effet, dans cette gamme de température, une augmentation significative de la diffusivité peut être observée. En parallèle, la diminution de la solubilité au cours de refroidissement est plus prononcée en cours de transformation. La redistribution attendue de l’hydrogène dans ce matériau hétérogène sera par conséquent fortement affectée par la diminution de la solubilité en cours de traitement thermique ainsi que l’évolution complexe de la diffusivité.

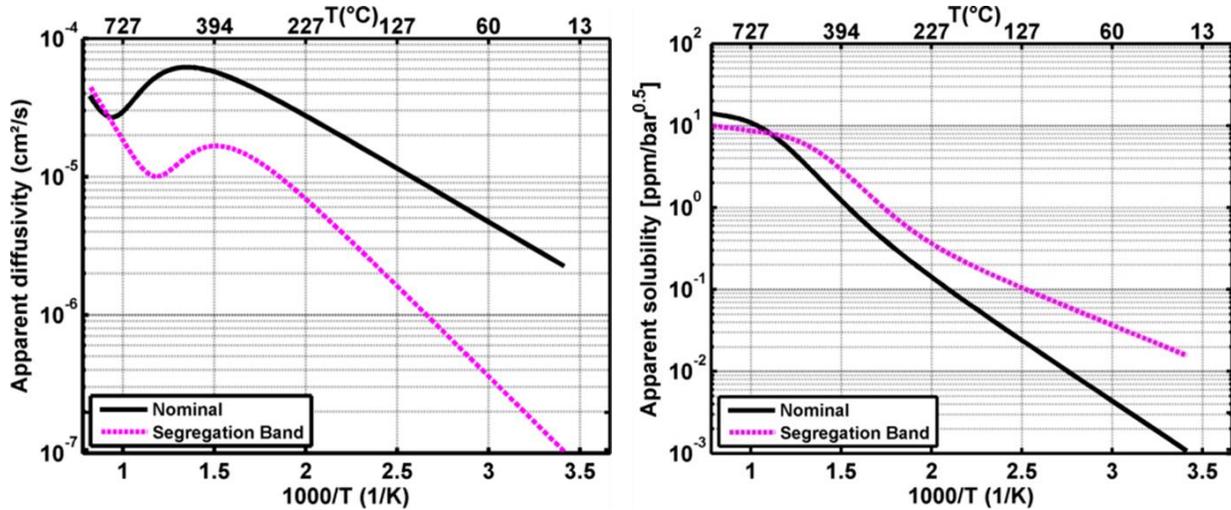


Figure 105 – Diffusivité (gauche) et solubilité (droite) apparente en cours de refroidissement : les courbes en trait plein sont relatives à la matrice tandis que les courbes pointillées désignent la zone ségréguée.

### IV.1.2 – Modèle physique de redistribution

Compte tenu du caractère hétérogène de l'acier étudié, un modèle de diffusion permettant de simuler la redistribution de l'hydrogène interne dans le système comportant deux domaines (matrice et microségrégation) et une cavité adjacente sera présenté au cours de ce paragraphe.

La description atomique de la diffusion de matière permet d'établir une relation de proportionnalité entre le flux de matière dans le solide et la force motrice. Cette force motrice dérivant d'un potentiel chimique (IV.1.6) :

$$J = -cM \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (\text{IV.1.6})$$

où  $c$  et  $M$  sont respectivement la concentration et la mobilité de l'hydrogène dans l'acier.

Dans le cas général, le potentiel chimique d'une espèce dépend de l'activité chimique  $a$  de cette dernière ; et plus particulièrement de sa concentration et de son état de référence (correspondant à l'état standard désigné par la suite par « ° ») dans le cas d'une solution diluée (loi de Henry). Le potentiel chimique peut ainsi être exprimé par la relation (IV.1.7).

$$\mu = RT \ln \frac{a}{a^\circ} = RT \ln \frac{c}{c^\circ} \quad (\text{IV.1.7})$$

En considérant l'équilibre de Sievert, rappelé par l'expression (IV.1.8), la valeur de la concentration standard  $c^\circ$  peut être calculée. Ainsi pour une pression de 1 bar et une température de 298,15 K la concentration en hydrogène dans le milieu est égale à la solubilité ( $c^\circ = S$ ) modifiant ainsi l'expression du potentiel chimique (IV.1.9).

$$c = S \sqrt{p_{H_2}} \quad (\text{IV.1.8})$$

$$\mu = RT \ln \frac{c}{S} \quad (\text{IV.1.9})$$

Par ailleurs, la mobilité peut être reliée à la diffusivité de l'hydrogène déterminée de manière macroscopique ( $MRT = D$ ). Ainsi, en combinant les relations (IV.1.6) et (IV.1.9), une expression régissant le flux de diffusion dans le solide peut être donnée en fonction de la solubilité et de la diffusivité de l'hydrogène dans l'acier (IV.1.10).

$$J = -DS \nabla \left( \frac{c}{S} \right) \quad (\text{IV.1.10})$$

Le comportement local de l'hydrogène peut ainsi être défini en considérant l'équation de conservation de la masse (IV.1.11).

$$\frac{\partial c(X,t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left( DS \nabla \left( \frac{c}{S} \right) \right) \quad (\text{IV.1.11})$$

La dépendance spatiale et temporelle des paramètres de diffusion ne permet pas de simplifier d'avantage cette expression dans le cas général. Une résolution analytique ne pouvant être conduite, un modèle numérique sera ainsi présenté pour résoudre le problème.

### IV.1.3- Modèle numérique associé

Etant donnée la régularité du domaine d'étude, le problème sera résolu en appliquant la Méthode des Différences Finies (FDM). Pour des raisons étroitement liées au traitement thermique défini par le procédé de fabrication, un schéma implicite centré sera mis en œuvre. En effet, contrairement aux schémas explicites, les approches implicites présentent l'avantage d'être inconditionnellement stables ; c'est-à-dire que la stabilité du résultat est indépendante de la discrétisation initialement retenue. Par ailleurs, la convergence du résultat n'étant pas assurée, celle-ci doit être vérifiée a posteriori.

Pour des raisons pratiques, les notations suivantes ont été adoptées pour la présentation de ce modèle. Les discrétisations spatiales et temporelles des champs ont été indexées respectivement par le couple  $(i, j)$ ,  $N$  représente le nombre de nœuds composant le milieu solide,  $s$  est un entier repérant l'interface solide-solide (ou interface matrice-ségrégation) et  $T$  la température.

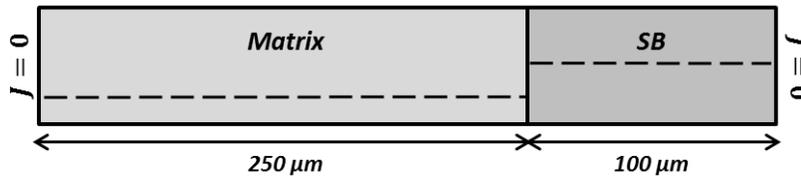
Généralement, le matériau peut être considéré comme homogène dans chacun des domaines pris séparément : domaine de composition nominale d'une part et domaine microségrégée d'autre part. Cette hypothèse permet ainsi de réduire l'étude de la diffusion dans le volume à une diffusion fickienne conventionnelle. La relation incrémentale reliant l'état du système à un instant  $t$  en fonction de l'état du système à un instant  $t + dt$  est rappelée en (IV.1.12).

$$c_i^j = \langle -F_0 \quad 1 + 2F_0 \quad -F_0 \rangle \begin{Bmatrix} c_{i-1}^{j+1} \\ c_i^{j+1} \\ c_{i+1}^{j+1} \end{Bmatrix} \quad (\text{IV.1.12})$$

avec  $F_0 = \frac{Ddt}{dx^2}$  paramètre adimensionnel dépendant du matériau et de la discrétisation retenue. Dans la mesure où les domaines ont été considérés comme étant homogènes, il est nécessaire de définir les conditions de raccordement associées aux interfaces matrice-ségrégation et solide-gaz. Ces conditions seront précisées suite à la définition des conditions initiales et des conditions aux limites.

#### IV.1.3.a Conditions aux limites et conditions initiales

Dans un premier temps, seul le processus de diffusion et redistribution sera considéré (comme illustré en Figure 106). Ainsi, les conditions aux limites consisteront en l'imposition d'un flux nul correspondant à une condition de symétrie.



**Figure 106 - Domaine de simulation lié à la procédure de diffusion à flux nul permettant de simuler la redistribution de l'hydrogène dans une structure hétérogène composée de deux domaines : matrice de composition nominale et SB correspondant à une zone ségréguée**

Afin de traiter ces conditions aux limites, des nœuds fictifs seront introduits en 0 et N+1 en accord avec le schéma implicite centré utilisé et seront désignés par « \* » conformément à la Figure 107-b). En utilisant l'expression discrète du flux de diffusion rappelée (IV.1.13) évaluée pour un flux nul, une relation entre les concentrations fictives et les concentrations au voisinage a été établie et donnée en (IV.1.14)

$$J_i^j = \frac{c_{i+1}^j - c_{i-1}^j}{2dx} \quad (\text{IV.1.13})$$

$$\begin{cases} c_0^* = c_2 \\ c_{N+1}^* = c_{N-1} \end{cases} \quad (\text{IV.1.14})$$

Le système d'équations permettant d'évaluer le champ de concentration à tout moment sera ainsi modifié en limite de domaine comme le montre (IV.1.15).

$$c_i^j = \langle 1 + 2F_0 \quad -2F_0 \rangle \begin{cases} c_1^{j+1} \\ c_2^{j+1} \end{cases} \quad (\text{IV.1.15})$$

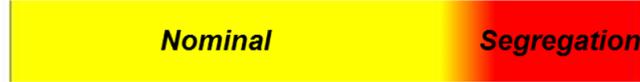
#### IV.1.3.b Conditions d'interface

Au cours de ce paragraphe, les aspects numériques liés au traitement des deux interfaces solide-gaz et matrice-ségrégation seront traités.

### IV.1.3.b.i Matrice-Microségrégation

Deux façons de voir l'interface solide-solide seront traitées comme illustré en Figure 107. Dans un premier temps, l'interface sera considérée comme diffuse alors que par la suite cette dernière sera traitée de manière discrète. Une équivalence des deux méthodes sera ensuite mise en évidence par le biais d'une simulation sur un cas test.

#### a) Diffuse interface:



#### b) Sharp interface

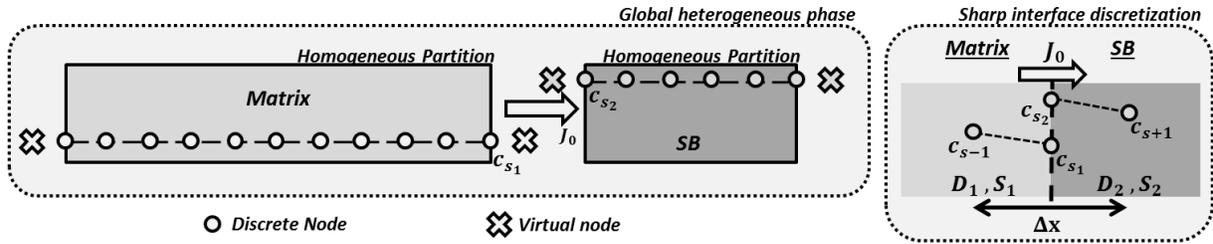


Figure 107 – Numérisations de l'interface matrice-microségrégation

- a) Interface diffuse supposant une loi de mélange linéaire entre la matrice et la zone ségréguée  
 b) Interface discrète entre les deux domaines

#### Interface diffuse

Une hypothèse selon laquelle une évolution linéaire de la composition chimique de l'alliage sera appliquée comme illustré par la variation chromatique de la Figure 107-a). Cela signifie qu'un paramètre supplémentaire sera introduit par cette approche : la longueur d'interface. Les milieux ne peuvent ainsi plus être considérés comme homogènes à travers cette longueur d'interface. La discrétisation de l'équation locale (IV.1.11) dans ce cas de figure est ainsi proposée. La diffusivité et la solubilité n'étant plus constantes au travers du domaine de simulation, il devient donc nécessaire de discrétiser l'expression (IV.1.16) issue du développement de (IV.1.11).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial DS}{\partial x} \frac{\partial \left(\frac{c}{S}\right)}{\partial x} + DS \frac{\partial^2 \left(\frac{c}{S}\right)}{\partial x^2} \quad (\text{IV.1.16})$$

L'expression discrétisée sous forme matricielle est donnée en (IV.1.17).

$$[c_{ij}] = \begin{bmatrix} -\frac{1}{S_{i-1}^{j+1}} (F_i^{j+1} - A_i^{j+1}) & 1 + \frac{2F_i^{j+1}}{S_i^{j+1}} & -\frac{1}{S_{i+1}^{j+1}} (F_i^{j+1} + A_i^{j+1}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{i-1,j+1} \\ c_{i,j+1} \\ c_{i+1,j+1} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.1.17})$$

$$\text{Avec } F_i^{j+1} = \frac{D_i^{j+1} S_i^{j+1} dt}{dx^2} \text{ et } A_i^{j+1} = \frac{dt}{4dx^2} (D_{i+1}^{j+1} S_{i+1}^{j+1} - D_{i-1}^{j+1} S_{i-1}^{j+1})$$

L'introduction des conditions aux limites donnent :

✧ Condition sur la concentration (Dirichlet) : pour une concentration  $c_L$  imposée par exemple (IV.1.18)

$$[c_{N-1,j}] = \left[ -\frac{1}{S_{N-2}^{j+1}} (F_{N-1}^{j+1} + A_{N-1}^{j+1}) \quad 1 + \frac{2F_{N-1}^{j+1}}{S_{N-1}^{j+1}} \right] [c_{N-2,j+1}] + C_L \quad (\text{IV.1.18})$$

✧ Condition sur le flux (Neumann) : pour un flux nul par exemple (IV.1.19)

$$[c_{1j}] = \left[ 1 + \frac{2F_1^{j+1}}{S_1^{j+1}} \quad -\frac{1}{S_2^{j+1}} (F_1^{j+1} + A_1^{j+1}) \right] [c_{1,j+1}] + \left[ -\frac{1}{S_1^{j+1}} (F_1^{j+1} - A_1^{j+1}) \right] [c_{2,j+1}] \quad (\text{IV.1.19})$$

En rassemblant ces expressions pour tous les nœuds, le système peut s'écrire sous la forme (IV.1.20).

$$X^j = (A + B)X^{j+1} + C \quad (\text{IV.1.20})$$

Où  $X^j, A, B, X^{j+1}$  et  $C$  sont respectivement donnés par (IV.1.21), (IV.1.22), (IV.1.23), (IV.1.24) et (IV.1.25).

$$X^j = \begin{bmatrix} c_1^j \\ \vdots \\ c_i^j \\ \vdots \\ c_{N-1}^j \end{bmatrix} \quad (\text{IV.1.21})$$

$$A = \begin{bmatrix} 1 + \frac{2F_1^{j+1}}{S_1^{j+1}} & -\frac{1}{S_2} (F_1^{j+1} + A_1^{j+1}) & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{1}{S_{i-1}} (F_i^{j+1} - A_i^{j+1}) & 1 + \frac{2F_i^{j+1}}{S_i^{j+1}} & -\frac{1}{S_{i+1}} (F_i^{j+1} + A_i^{j+1}) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & -\frac{1}{S_{N-1}} (F_{N-1}^{j+1} - A_{N-1}^{j+1}) & 1 + \frac{2F_{N-1}^{j+1}}{S_N^{j+1}} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.1.22})$$

$$B = \begin{bmatrix} -\frac{1}{S_1} (F_1^{j+1} - A_1^{j+1}) c_2^{j+1} \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.1.23})$$

$$X^{j+1} = \begin{bmatrix} c_1^{j+1} \\ \vdots \\ c_i^{j+1} \\ \vdots \\ c_N^{j+1} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.1.24})$$

$$C = - \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ C_L^{j+1} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.1.25})$$

La solution est donc exprimée par (IV.1.26) après inversion du système à chaque itération.

$$X^{j+1} = (A + B)^{-1}(X^j - C) \quad (\text{IV.1.26})$$

### Interface discrète

Contrairement à l'approche précédente, cette dernière approche est compatible avec l'homogénéité des domaines prise indépendamment, ce qui implique une invariance spatiale du coefficient de diffusion et de la solubilité, rendant ainsi valide le système d'équation (IV.1.15). Dans la mesure où la résolution du problème peut être conduite sur les deux milieux séparément, l'interface discrète doit par conséquent être rigoureusement définie afin de prendre en considération les interactions entre les deux milieux.

Pour ce faire, les notations introduites par la Figure 107-b) seront utilisées. Comme démontré dans la partie II.2.1.c, le flux normal au travers de cette interface est nécessairement continu afin de respecter la conservation de la masse. Par ailleurs, de par son expression, le potentiel chimique est également considéré continu. Fort de ce constat, l'écriture discrète (IV.1.13) du flux de diffusion de part et d'autre de l'interface (indiquée  $s$ ) permet d'estimer le flux interfacial en fonction de la concentration en son voisinage dans chaque domaine (IV.1.27).

$$J_0 = - \frac{1}{\alpha 2dx} \left( \frac{c_{s+1}}{s_2} - \frac{c_{s-1}}{s_1} \right) \quad (\text{IV.1.27})$$

En réinjectant l'expression (IV.1.27) dans (IV.1.13) évaluée de part et d'autre de l'interface, il est possible d'exprimer les concentrations à l'interface en fonction de leur voisinage (IV.1.28) (IV.1.29).

$$c_{s1} = \left( 1 - \frac{1}{\alpha D_1 s_1} \right) c_{s-1} + \frac{1}{\alpha D_1 s_2} c_{s+1} \quad (\text{IV.1.28})$$

$$c_{s2} = \frac{1}{\alpha D_2 s_1} c_{s-1} + \left( 1 - \frac{1}{\alpha D_2 s_2} \right) c_{s+1} \quad (\text{IV.1.29})$$

avec  $\alpha = \frac{1}{D_1 s_1} + \frac{1}{D_2 s_2}$ .

Afin de faciliter l'intégration de ces équations au système matriciel implicite, ces relations sont écrites sous forme de système matriciel en (IV.1.30). Cette expression sous-entend l'existence de deux valeurs de la concentration à l'interface. Plus précisément, étant donnée la continuité du flux à l'interface, le rapport  $\frac{c}{s}$  est dès lors nécessairement continu. En parallèle, cette approche

suppose une solubilité discontinue engendrant de fait un champ de concentration discontinu ; d'où le couple de concentrations à l'interface.

$$\begin{Bmatrix} c_{S1} \\ c_{S2} \end{Bmatrix}_j = \begin{bmatrix} 1 - \frac{1}{\alpha D_1 S_1} & \frac{1}{\alpha D_1 S_2} \\ \frac{1}{\alpha D_2 S_1} & 1 - \frac{1}{\alpha D_2 S_2} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} c_{S-1} \\ c_{S+1} \end{Bmatrix}_j \quad (\text{IV.1.30})$$

Par ailleurs, connaissant le flux et les concentrations à l'interface, l'évaluation de (IV.1.13) en  $s^+$  et en  $s^-$  permet d'évaluer la valeur du champ de concentration (IV.1.31) aux nœuds virtuels illustrés Figure 107-b).

$$\begin{cases} c_{S-}^* = c_{S-1} - \frac{2dxJ_0}{D_1} \\ c_{S+}^* = c_{S+1} + \frac{2dxJ_0}{D_2} \end{cases} \quad (\text{IV.1.31})$$

L'ensemble des relations établies au cours de cette section permet ainsi d'établir une relation d'interface entre l'état du système à un instant  $t$  et l'état du système à un instant  $t + dt$ . Cette relation d'interface est donnée en (IV.1.32).

$$\begin{Bmatrix} c_{S-}^j \\ c_{S+}^j \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} -F_{0,1} \left( 2 - \frac{1}{\alpha D_1 S_1} \right) & 1 + 2F_{0,1} & 0 & -F_{0,1} \frac{1}{\alpha D_1 S_2} \\ -F_{0,2} \frac{1}{\alpha D_2 S_1} & 0 & 1 + 2F_{0,2} & -F_{0,2} \left( 2 - \frac{1}{\alpha D_2 S_2} \right) \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} c_{S-1}^{j+1} \\ c_{S-}^{j+1} \\ c_{S+}^{j+1} \\ c_{S+1}^{j+1} \end{Bmatrix} \quad (\text{IV.1.32})$$

Cette approche présente l'avantage de n'introduire aucun paramètre supplémentaire dans le processus de résolution de ce problème. Plus précisément, l'introduction d'une longueur d'interface introduit une variable supplémentaire à la discrétisation. De plus, l'approche diffuse impose un nombre de nœud minimal au sein de l'interface afin de rendre compte de l'évolution importante de la concentration au travers de cette interface.

Une numérisation correcte étant cruciale pour la poursuite de cette étude, une confrontation entre ces deux méthodes sur un cas test sera conduite afin d'assurer la véracité de ce modèle numérique. Le paragraphe suivant vise donc à démontrer l'équivalence de ces deux numérisations.

### Equivalence des approches

Les résultats issus des deux numérisations seront comparés sur un cas test hypothétique à température constante de 600°C, respectant les conditions de flux nuls en limite du domaine. Une concentration initiale moyenne est de 0,7 ppm. Les résultats sont présentés en Figure 108. De manière plus précise, la Figure 108-a) démontre que les champs de concentration issus des deux numérisations sont identiques dans tout le domaine à l'exception du voisinage de l'interface. La Figure 108-b) se focalisant sur cette zone de transition entre les deux domaines, ici prise arbitrairement de 6µm, montre également que le champ de concentration aux extrémités de l'interface est identique et que l'interface diffuse introduit une évolution linéaire de la concentration sur toute la longueur de l'interface compte tenu de la variation de la solubilité dans cette zone. Il sera ainsi considéré que l'approche discrète constitue le cas limite où la longueur

#### IV.1 - Modèle de diffusion dans les milieux hétérogènes avec transformation de phases $\gamma \rightarrow \alpha$

tend vers 0. L'équivalence des deux discrétisations ayant été établie, le choix de l'approche discrète dans la suite de l'étude permet une résolution plus aisée et une meilleure compatibilité avec la diffusion fickienne classique sans introduire de contraintes supplémentaires (longueur d'interface, raffinement au travers de l'interface...).

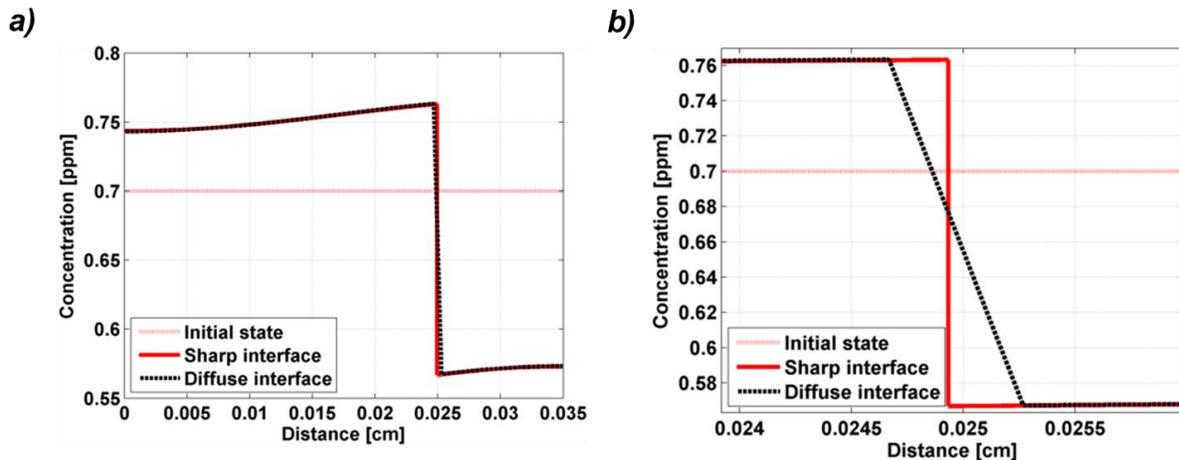


Figure 108 – Comparaison des champs de concentration issus des deux numérisations d'interface matrice – ségrégation proposées ; assavoir l'interface diffuse (courbe pointillée) et l'interface discrète (courbe solide)  
 a) champ de concentration le long du domaine  
 b) détail au voisinage de l'interface

#### IV.1.3.b.ii Interface solide-gaz

Afin de simuler la désorption de l'hydrogène dans une cavité, la numérisation de la condition aux limites va être traitée par décomposition en processus élémentaires comme illustré à la Figure 109.

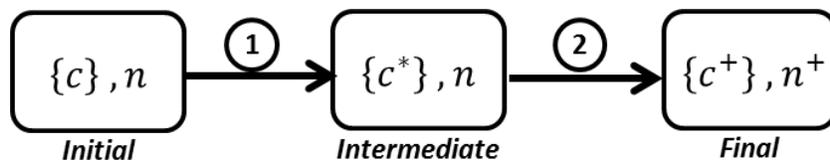


Figure 109 – Nomenclature de la résolution du problème de désorption par la méthode de Time Splitting Séquentiel (SSM)

Dans un premier temps, une étape de diffusion à flux nuls sera appliquée. Cette étape correspond donc au modèle numérique de redistribution dans un milieu hétérogène décrit à la section précédente et illustré en Figure 106. Dans la mesure où les perturbations du système induites par ces processus élémentaires sont du même ordre de grandeur et infinitésimales dans le cas où la discrétisation du système est suffisamment fine, l'étape élémentaire de diffusion sera traitée en négligeant l'influence de la désorption sur l'évolution du système. En d'autres termes, bien que les processus de diffusion-désorption soient simultanés, ils seront considérés comme indépendants, successifs au sein d'un incrément temporel pour les raisons évoquées ci-dessus permettant ainsi d'assurer la stabilité du système et la conservation de sa masse. Pour des raisons pratiques, les

notations utilisées au cours de ce paragraphe sont celles introduites par la Figure 109 et sont compatibles avec les développements décrits dans les sections précédentes.  $\{c\}$  et  $n$  désignent respectivement le champs de concentration et la quantité de dihydrogène au sein de la cavité en début d'incrément constituant ainsi un état initial incrémental. De manière analogue,  $\{c^*\}$  et  $n^*$  ( $n^* = n$ ) désignent les mêmes variables au terme du processus de diffusion à flux nul et  $\{c^+\}$  et  $n^+$  l'état du système en fin d'incrément, après désorption.

Dans un second temps, la sorption est considérée (désorption dans le cas où l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint ou absorption si cet équilibre est perturbé par appauvrissement d'hydrogène dans le solide). Ce processus est régi par le système d'équations décrit en (IV.1.33) et (IV.1.34).

$$\frac{\kappa}{2} c_N^* + n = \frac{\kappa}{2} c_N^+ + n^+ \quad \text{(IV.1.33)}$$

$$\left(\frac{c_N^+}{S^+}\right)^2 = p(n_{H_2}^+) \quad \text{(IV.1.34)}$$

où  $p$  représente la pression en hydrogène dans la cavité et  $\kappa$  un facteur de conversion de la quantité de matière permettant le passage des ppm usuellement utilisés en métallurgie côté solide à la quantité transférée dans la cavité et exprimée en nombre de mol, ceci en considérant un volume caractéristique  $S_x dx$  tel que  $\kappa = \frac{S_x dx}{1.28 \cdot 10^5}$ .

Il peut être intéressant de noter au passage que la méthode présentée au cours de ce paragraphe est similaire à la méthode de Time-Splitting, ou Sequential Splitting Method, décrite par [108]. Il serait donc également envisageable de séparer les opérateurs différemment. A titre d'exemple, l'incrément aurait pu se décomposer en trois opérations élémentaires : diffusion (sur le quart de l'incrément), désorption (sur le demi incrément), puis diffusion (sur le dernier quart). Cette dernière approche s'assimilerait à la méthode de Strang-Marchuk [108]. D'autres méthodes telles que le « Symetrically Weighted Sequential Splitting » (SWSS) consiste à évaluer les résultats issus des opérations ① + ② , ② + ① puis d'en faire la moyenne. Ces différentes méthodes engendrent des erreurs différentes mais peuvent s'avérer plus couteuses en calcul. Elles pourront être envisagées si la précision de la SSM s'avère bloquante, cependant les résultats des calculs présentés par la suite nous confortent par rapport à notre choix

Les méthodes de Time-Splitting reposant principalement sur le fait que les perturbations du système induites par les opérateurs sont du même ordre de gradeurs, la discrétisation temporelle pourra être adaptée afin de satisfaire la condition (IV.1.35).

$$\frac{||c^+ - c^*|_N - |c^* - c|_N|}{|c^+ - c^*|_N} < k \quad \text{(IV.1.35)}$$

avec  $k$  seuil de tolérance étant de l'ordre de 5% dans les cas présentés ultérieurement. Cette condition pourra être vérifiée en cours de calcul mais ne pourra en revanche pas être satisfaite

#### IV.1 - Modèle de diffusion dans les milieux hétérogènes avec transformation de phases $\gamma \rightarrow \alpha$

lors des premiers incréments de par la définition de l'état initial (déséquilibre trop important assimilable à un choc).

Afin de résoudre le système d'équation précédent, une hypothèse supplémentaire concernant le comportement de l'hydrogène gazeux sera introduite afin de relier la pression à la quantité de matière contenue dans la cavité (IV.1.36). Nous considérerons dans le cas de températures relativement élevées ( $> 200^\circ\text{C}$  où l'interaction entre les molécules devient alors négligeable devant l'augmentation du mouvement brownien) et de faibles pressions (le volume intrinsèque des molécules de dihydrogène est négligeable devant le volume disponible dans la cavité) que l'hydrogène se comporte comme un gaz parfait. Cette hypothèse préliminaire pourra par la suite être révisée si les conditions d'applications d'une telle description n'étaient plus vérifiées (ce sera en fait le cas dans l'analyse du retour de la virole à température ambiante).

$$p = \frac{nRT}{v} \quad (\text{IV.1.36})$$

A la vue des derniers éléments, une résolution incrémentale de cas industriels est désormais possible afin d'évaluer la redistribution de l'hydrogène dans le matériau simulé par deux domaines (matrice et microségrégation) et une cavité adjacente, en cours de traitement thermique. La boîte de simulation associée à ce type de simulation est représentée Figure 110.



Figure 110 – Boîte de simulation associée à la procédure de diffusion-désorption permettant de simuler la redistribution de l'hydrogène

#### IV.1.4 - Application au refroidissement de la virole à $200^\circ\text{C}$

Trois simulations seront présentées ci-dessous. Les deux premières simulations consistent en l'estimation de la redistribution d'hydrogène entre matrice et microsegregation suite à un refroidissement de la virole en omettant la désorption. Plus précisément, nous allons estimer la redistribution d'hydrogène en peau (correspondant à un refroidissement rapide du milieu) et en cœur (caractérisé par un refroidissement lent). La dernière simulation prenant en compte la désorption, elle permet une estimation de la pression atteignable suite au refroidissement à l'issue du forgeage (suivi d'un maintien autour de  $200^\circ\text{C}$  afin de compléter la transformation ferritique, voir Figure 31).

Dans tous les cas traités dans les sous sections suivantes, il sera considéré le domaine de simulation micrométrique composé de  $250\mu\text{m}$  de matrice et de  $100\mu\text{m}$  de zone microségrégée représenté Figure 106 ou Figure 110 selon le cas envisagé. Ainsi deux rampes de température seront considérées au regard du procédé de fabrication : deux refroidissements linéaires de

$30^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ . L'écart important entre ces deux vitesses de refroidissement permet d'encadrer les vitesses de refroidissement réelles.

### IV.1.4.a Refroidissement en peau

Cette première simulation permet de mettre en évidence la redistribution de l'hydrogène au voisinage des parois interne et externe de la virole entre la matrice et les zones micro ségréguées à l'échelle de la microstructure. Un refroidissement de  $900^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$  à  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  suivi d'un palier à  $200^{\circ}\text{C}$  permettant d'assurer l'achèvement de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Toujours au regard des paramètres usuels du procédé de fabrication, la concentration initiale d'hydrogène retenue pour cette simulation est de 1 ppm massique.

Les résultats de simulation sont résumés en Figure 111. La Figure 111-a) représente l'évolution du profil de concentration en cours de traitement thermique tandis que la Figure 111-b) représente l'évolution de la quantité de matière totale en cours de simulation. L'observation du profil de concentration en cours de traitement thermique montre que partant d'un état initial (représenté par la courbe constante en trait plein rouge à 1 ppm massique) une discontinuité localisée à l'interface entre matrice et microségregation est créée. Les transitoires représentés en pointillés à différentes températures (à  $660^{\circ}\text{C}$ ,  $479^{\circ}\text{C}$  et  $299^{\circ}\text{C}$ ) montrent que malgré la taille restreinte du domaine de simulation, des effets cinétiques résultant de la vitesse de refroidissement élevée sont malgré tout observables. Par ailleurs, en observant l'évolution de cette discontinuité en cours de traitement, l'hydrogène aura tendance à migrer de la microségregation vers la matrice. En effet, à cette température, environ  $660^{\circ}\text{C}$ , l'avancement de la transformation de phase n'est pas assez abouti pour renverser les tendances observables sur le paramètre solubilité (cet effet peu significatif dans le cas du refroidissement rapide est amplifié par le retard dû à la différence de composition chimique). En revanche, compte tenu du fait qu'au cours de la transformation de phase, les solubilités s'inversent, l'hydrogène aura tendance à migrer de la matrice vers le domaine microségrégué à plus faible température (observable sur les transitoires à  $479^{\circ}\text{C}$  et à  $299^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à atteindre le régime permanent à  $200^{\circ}\text{C}$  où, de fait, les profils de concentration sont plats. Plus précisément, compte tenu du fait que le flux de diffusion dans le solide hétérogène s'exprime par un gradient du rapport  $\frac{c}{S}$ , le régime permanent annulant le flux de diffusion (minimisant ainsi le potentiel chimique) résulte en un profil de concentration plat comportant une discontinuité localisée à l'interface hétérogène induite par le saut de solubilité. A l'état final,  $200^{\circ}\text{C}$ , la solubilité de l'hydrogène dans la matrice et la microségregation vaut respectivement  $0,0933 \text{ ppm}\cdot\text{bar}^{0.5}$  et  $0,2609 \text{ ppm}\cdot\text{bar}^{0.5}$  correspondant donc à un ratio de 2,80.

Dans le but de s'assurer de la validité de la résolution numérique, la masse globale du système est calculée à chaque incrément comme l'illustre la Figure 111-b). Cette figure souligne le fait que la masse est conservée en cours de simulation avec un écart maximal de  $2.15\cdot 10^{-19}$  mol comparé à l'état initial et un écart incrémental de l'ordre de  $10^{-21}$  mol. Compte tenu du fait que la masse

totale d'hydrogène contenue dans le système représente environ  $10^{-7}$  mol, la variation de la quantité d'hydrogène en cours de calcul sera négligée validant de surcroît l'approche numérique. Par ailleurs, on notera que la valeur de l'écart incrémental est de l'ordre de grandeur de l'erreur intrinsèque numérique introduite par la classe float double précision conventionnelle définie par [110].

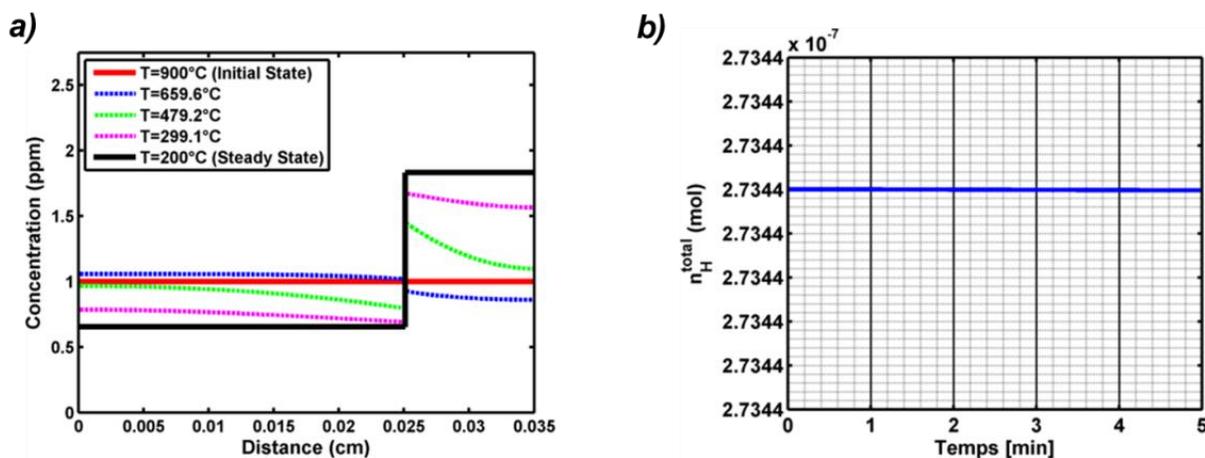


Figure 111 – Simulation de la redistribution de l'hydrogène entre matrice et microségrégation au voisinage des parois de la virole à l'échelle de la microstructure.

a) évolution du champ de concentration en cours de traitement thermique. L'état initial (à 900°C) est donné par la courbe rouge en trait plein tandis que l'état stationnaire (à 200°C) est donné par la courbe noire. Des transitoires sont également donnés en pointillés pour les températures suivantes : 660°C, 479°C et 299°C.

b) Evolution temporelle de la quantité de matière totale en cours de simulation.

Afin de conclure sur cette simulation, il a été mis en évidence une localisation de l'hydrogène dans la zone ségréguée, dans laquelle, la solubilité est maximale à température relativement basse (après la transformation allotropique, 200°C dans le cas présenté). L'amplitude de cette discontinuité est introduite par la différence de solubilité entre les deux domaines et est quantifiée par le ratio de solubilités. Par ailleurs, malgré la taille restreinte de notre boîte de calcul, des effets cinétiques induits par la variation des paramètres de diffusion en cours de refroidissement sont observables soulignant ainsi l'intérêt de ce modèle numérique pour la simulation de la redistribution de l'hydrogène interne dans ce type d'alliage en cours de traitement thermique, d'autant qu'il semble être suffisamment précis pour permettre la simulation de cas plus complexes comme par exemple la cas de la redistribution entre les hétérogénéités et une cavité préexistante. Par ailleurs, l'état d'équilibre a été atteint dans cette simulation en moins d'une heure, celui illustré en Figure 111 correspond à 20 minutes de calcul.

#### IV.1.4.b Refroidissement au cœur

Comme énoncé précédemment, la seconde simulation consiste en l'estimation de la redistribution d'hydrogène dans le système matrice-microségrégation à cœur de la virole en cours de refroidissement. La vitesse de refroidissement est de fait plus lente comparé à la simulation précédente et sera prise égale à  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  conformément au cycle industriel. Les résultats de cette

simulation sont représentés de manière analogue au cas précédent en Figure 112. La Figure 112-a) représente l'évolution de la concentration en cours de traitement thermique pour les mêmes températures que dans la simulation précédente (correspondant dans ce cas aux temps différents, la vitesse de refroidissement étant 3600 fois plus lente). Contrairement au cas du voisinage des parois de la virole, les profils de concentration sont dans ce cas plats à tous moments signifiant que la perturbation du système induite par la variation de température n'est pas suffisante pour mettre en évidence les effets cinétiques liés au processus de diffusion. Le système est ainsi à tout moment proche de son état d'équilibre thermodynamique induit par la différence de solubilité entre les deux domaines, d'autant plus que la boîte de simulation à l'échelle de la microstructure est relativement restreinte. Par ailleurs, les concentrations finales dans les deux cas sont identiques puisque celles-ci correspondent à un équilibre thermodynamique défini par les paramètres de solubilités. Les Figure 112-b-c) représentent l'évolution de la masse totale au cours de la simulation. Les observations de la simulation précédente concernant cet aspect restent donc valides dans ce cas.

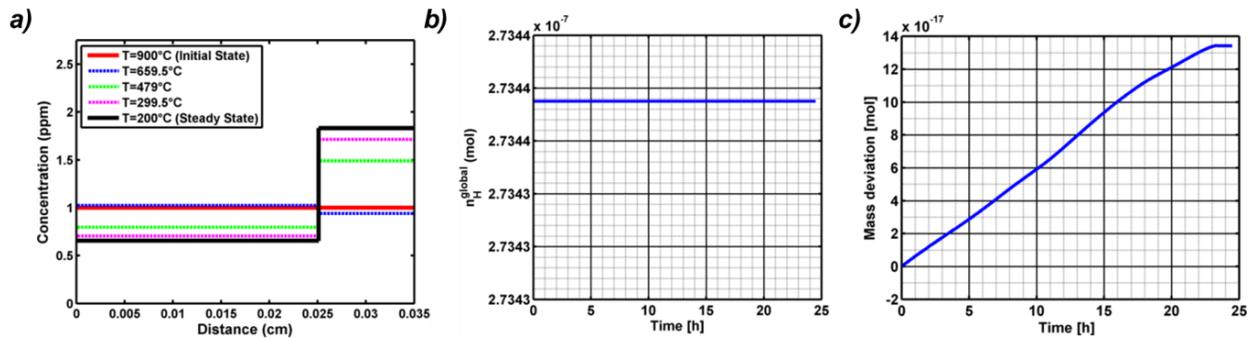


Figure 112 - Simulation de la redistribution de l'hydrogène entre matrice et microségrégation en cœur de virole à l'échelle de la microstructure.

a) évolution du champ de concentration en cours de traitement thermique. L'état initial (à 900°C) est donné par la courbe rouge en trait plein tandis que l'état stationnaire (à 200°C) est donné par la courbe noire. Des transitoires sont également donnés en pointillés pour les températures suivantes : 660°C, 479°C et 299°C.

b) Evolution temporelle de la quantité de matière totale en cours de simulation

c) Variation incrémentale de la masse relativement à l'état initial illustrant la propagation des erreurs numériques qui reste très limitée (échelle en  $10^{-17}$  par rapport à  $10^{-7}$  pour la Figure 112-b)

Pour clore ce paragraphe, le champ de concentration au travers d'un milieu hétérogène est discontinu ; cette discontinuité étant localisée à l'interface entre les deux domaines. Tout au long du traitement thermique, l'hydrogène aura tendance à migrer au profit du domaine de solubilité la plus élevée ; l'amplitude de la discontinuité étant donnée par le rapport des solubilités. Par conséquent, à haute température, en phase austénitique, l'hydrogène diffusera vers la matrice tandis qu'au terme du traitement thermique, l'hydrogène sera localisé au sein des microségrégations. La répartition à l'échelle de la microstructure peut être considérée comme homogène pour les refroidissements lents, de l'ordre de  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ .

La prochaine simulation présentée vise à estimer la pression maximale atteignable à 200°C, correspondant au maintien à 200°C.

#### IV.1.4.c Estimation de la pression maximale atteignable à 200°C

Le calcul de cette pression sera effectué à l'échelle de la micro ségrégation en supposant que la phase de formation du défaut a déjà eu lieu. Afin de conduire cette estimation, on considèrera la désorption de 1 wt. ppm d'hydrogène dans une cavité pré existante pouvant être générée par l'interface non-cohérente d'un amas de MnS. L'épaisseur de la cavité sera donc prise égale à 20nm correspondant à l'épaisseur caractéristique de ce type d'interface (valeur caractéristique établie en III.5.1). La boîte de simulation considérée est représentée Figure 110 à laquelle sera appliquée un refroidissement lent de  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Les résultats de cette simulation sont donnés Figure 113. La Figure 113-a) représente l'évolution des profils de concentration de l'hydrogène tandis que la Figure 113-b) représente la montée en pression de la cavité au cours du temps. Concernant la Figure 113-a), les mêmes codes graphiques sont utilisés pour la présentation des résultats. Dans le cas présent, les profils de concentration sont de forme identique que dans le cas précédent à la différence que la quantité totale d'hydrogène diffusant dans le solide diminue à mesure que le processus de désorption s'opère, toujours en comparaison au cas précédent sans cavité illustré en Figure 112-a). En effet, l'équilibre de Sievert en extrémité du domaine impose la recombinaison-désorption dans la cavité provoquant ainsi une pressurisation de celle-ci. Compte tenu du fait que la pression finale en hydrogène atteinte dans le défaut est faible, l'abaissement des profils de concentration est faible. La Figure 113-b) montrant l'élévation de la pression en cours de simulation permet de distinguer trois régimes concernant la désorption. Tout d'abord, une élévation quasi instantanée de la pression s'opère durant les premiers incréments. Cette élévation peut être expliquée par le fait qu'à l'instant initial, la pression dans la cavité est nulle maximisant ainsi le flux de masse à l'interface solide-gaz. Dans un second temps, une élévation progressive et plus tempérée peut être observée. Celle-ci s'opère par la superposition du processus de diffusion et la variation de la solubilité induite par le refroidissement du milieu. Enfin, le plateau en fin de calcul indique l'atteinte du palier à 200°C et que le régime permanent est pratiquement atteint. Cette évolution peut également être interprété en considérant que plus la température est basse plus la vitesse de décroissance de la solubilité est forte et en conséquence, le système évoluant près de l'équilibre à toute température, la montée en pression est de plus en plus rapide. En effet, la Figure 105 montre que la solubilité baisse de  $0,47 \text{ ppm}\cdot\text{bar}^{0,5}$  entre 900°C et 800°C d'une part et de  $0,26 \text{ ppm}\cdot\text{bar}^{0,5}$  entre 300°C et 200°C d'autre part, avec temps de séjour identique dans chacun de ces deux intervalles. Il peut être intéressant de souligner qu'à la vue de la taille du domaine ( $350\mu\text{m}$ ) et de la température (200°C) considérées, la contribution des effets cinétiques induits par la diffusion de l'hydrogène est limitée dans ce cas de figure. Le point majeur est la pression absolue atteinte à l'équilibre, elle est de 58 bars, donc 5,8 MPa, ce qui est négligeable au vue des contraintes nécessaires pour l'extension du défaut. Ce résultat valide ainsi la pertinence du palier à 200°C, température suffisamment basse pour compléter la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  et en même temps suffisamment haute pour limiter la pressurisation éventuelle des cavités avant le processus ultérieur de dégazage. Cette faible pression absolue de l'hydrogène valide aussi l'utilisation de la

loi des gaz parfait. Par ailleurs, le bilan de masse dans la totalité du domaine est respecté, les erreurs introduites par le modèle numérique étant du même ordre de grandeur que dans le cas précédent.

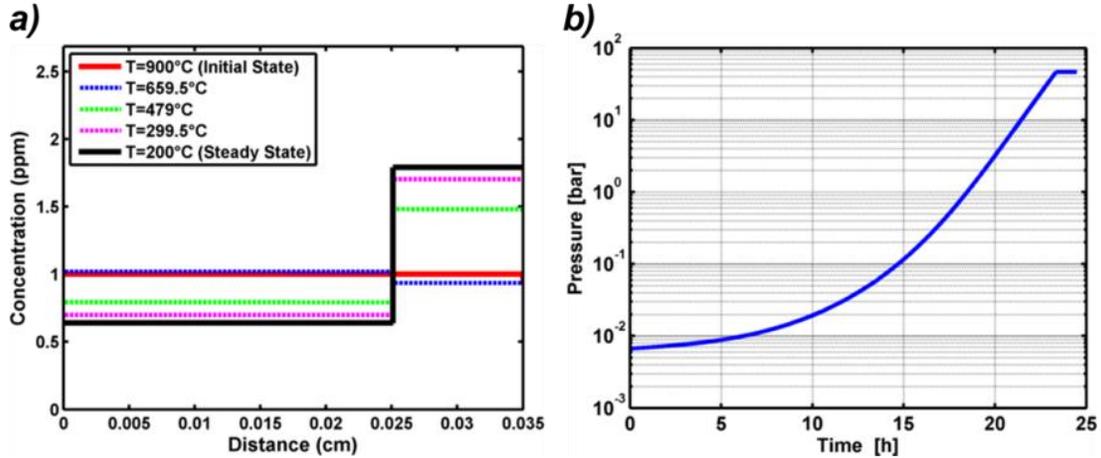


Figure 113 - Simulation de la redistribution de l'hydrogène entre matrice, microségrégation et cavité à mi-épaisseur de virole à l'échelle de la microstructure.

a) évolution du champ de concentration en cours de traitement thermique. L'état initial (à 900°C) est donné par la courbe rouge en trait plein tandis que l'état stationnaire (à 200°C) est donné par la courbe noire. Des transitoires sont également donnés en pointillés pour les températures suivantes : 660°C, 479°C et 299°C.

b) Evolution temporelle de la pression interne dans la cavité en cours de simulation

La partie IV.1 a permis d'introduire un modèle physique de redistribution de l'hydrogène dans les milieux hétérogènes en fonction de la température. Cette dépendance vis-à-vis de la température se traduit par la modification de la diffusivité et de la solubilité. Une numérisation des conditions aux limites a été proposée pour les conditions de symétrie (flux nul), l'interface matrice-microségrégation et l'interface solide-gaz en postulant un comportement idéal de l'hydrogène.

Trois exemples d'application ont été présentés dans cette partie consistant en refroidissement du solide hétérogène de 900°C à 200°C à l'échelle microscopique. Le premier présente la redistribution de l'hydrogène en peau, donc vitesse de refroidissement élevée, mettant ainsi en évidence la contribution du processus de diffusion. Le second présente la redistribution de l'hydrogène à mi-épaisseur à vitesse de refroidissement 3600 fois plus faible. Enfin, le dernier cas d'application consiste en la simulation de la désorption de l'hydrogène à mi-épaisseur de virole dans une cavité pré existante, pouvant correspondre à l'interface non cohérente acier-MnS par exemple. Les conclusions suivantes ont ainsi pu être dégagées. Tout d'abord, de par le caractère hétérogène du matériau, le champ de concentration est discontinu avec une amplitude valant le rapport des solubilités résultant ainsi en une localisation de l'hydrogène en zone ségréguée à basse température. Par ailleurs, le refroidissement en cœur ne permet pas de mettre en évidence les effets cinétiques de cette redistribution dynamique de l'hydrogène à l'échelle de la microségrégation dans la mesure où les profils de concentration sont plats durant la totalité du refroidissement. Le système reste ainsi à l'équilibre thermodynamique en cours de simulation; les

faibles perturbations induite par la rampe de  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  ne permettant pas de le perturber significativement. Enfin, les simulations ont mis en évidence une pressurisation de la cavité à mesure que la température baisse jusqu'à atteindre  $200^{\circ}\text{C}$  soulignant ainsi le lien attendu entre basse solubilité et augmentation de la pression ; dans ce cas jusqu'à 58 bar. Cette pression finale, négligeable du point de vue mécanique, ne permettra donc pas une quelconque extension du défaut bien que la température de  $200^{\circ}\text{C}$  corresponde à la température la plus basse rencontrée durant le procédé de fabrication, avant dégazage.

Concernant le modèle numérique, la conservation de la masse ainsi que les résultats convergent obtenus par deux numérisations indépendantes permettent d'asseoir sa fiabilité fournissant ainsi un moyen viable de simuler la désorption puis la propagation du défaut. Le modèle présenté va ainsi être raffiné afin de rester prédictif dans le cas où la pressurisation de la cavité sera mécaniquement significative, *i.e.* lors du retour à température ambiante dans la suite du cycle thermique.

La partie suivante présentera ainsi une évolution de la description de l'hydrogène gazeux pour des pressions importantes.

## ***IV.2 – Evaluation de la pression interne maximale et affinement de la description du gaz***

Les généralités concernant le comportement de l'hydrogène gazeux ont été résumées dans la revue bibliographique en section II.3. L'objectif de cette partie IV.2.1 est de fournir une description fine de la relation fugacité-pression pour des pressions élevées dans le domaine de température considéré. Les effets de ce raffinement seront quantifiés sur des exemples d'application à l'échelle de la virole en section IV.2.2.

### **IV.2.1 – Description alternative de l'hydrogène considéré comme un gaz réel**

#### **IV.2.1.a Définition de la fugacité de l'hydrogène**

Le modèle des gaz réels impliqué dans la modélisation de la diffusion-désorption de l'hydrogène dans un milieu hétérogène doit être choisi en accord avec ses domaines d'application. De manière générale, l'équation d'état d'un gaz réel peut s'écrire sous forme intensive (IV.2.1) en faisant intervenir le coefficient de compressibilité du gaz  $Z$  défini en revue bibliographique dont l'expression dépend du modèle choisi.

$$pv = ZRT \quad (\text{IV.2.1})$$

La Figure 114 souligne la dépendance en pression du facteur de compressibilité à l'ambiante. Pour un gaz parfait,  $Z$  est constant et unitaire. En revanche, les résultats fournis par les lois d'Abel-Noble et de Van der Waals sont équivalents car le terme en  $\frac{a}{v^2}$  est négligeable devant la

pression pour la gamme de température considérée. Cette figure prouve également que pour des pressions extrêmement faibles la loi des gaz parfait reste valable, malgré la faible température.

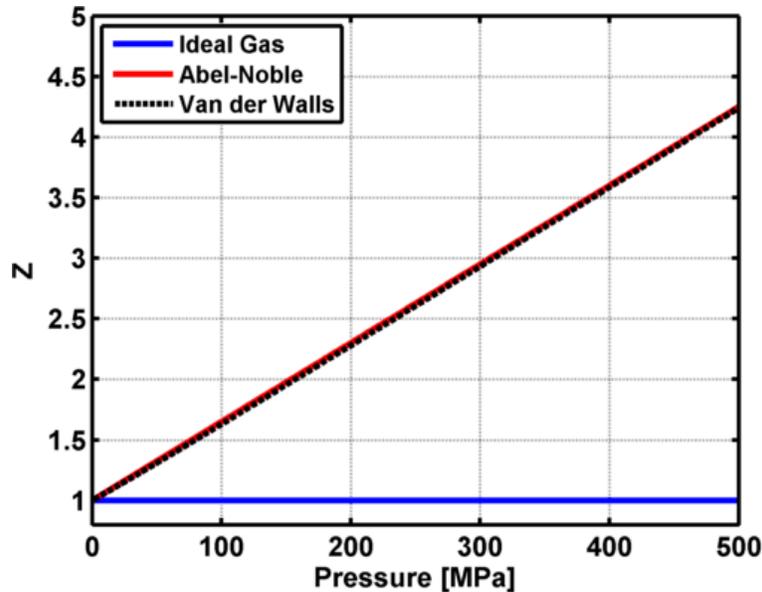


Figure 114 – Coefficient de compressibilité en fonction de la pression pour trois lois de comportement : gaz parfait, Abel-Noble et Van der Waals. La figure met clairement en évidence que le modèle du gaz parfait est concordant pour le cas limite des pressions infinitésimales mais diverge pour des pressions élevées comparé aux deux autres modèles (étant par ailleurs équivalents dans ce cas de figure).

La relation fugacité pression pour un gaz d’Abel-Noble est établie en [111] et rappelée (IV.2.2).

$$f = p \exp\left(\frac{pb}{RT}\right) \quad (\text{IV.2.2})$$

avec  $b(300\text{ K}) = 1.584 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . La Figure 115 représente l’évolution de la fugacité de l’hydrogène à température ambiante en fonction de la pression pour une description d’Abel-Noble. Ce graphe met en lumière le caractère non linéaire de cette dépendance entre l’activité chimique de l’hydrogène (fugacité) et comportement mécanique du gaz ; plus précisément contrainte appliquée sur la surface de la cavité. Considérant l’équilibre de Sievert donné en (IV.1.8) décrivant l’équilibre entre hydrogène en solution et hydrogène gazeux dans la cavité, l’augmentation importante de la fugacité à mesure que la cavité se pressurise a pour conséquence la diminution de la pression d’équilibre comparé au cas idéal (celui-ci négligeant le covolume molaire de l’hydrogène).

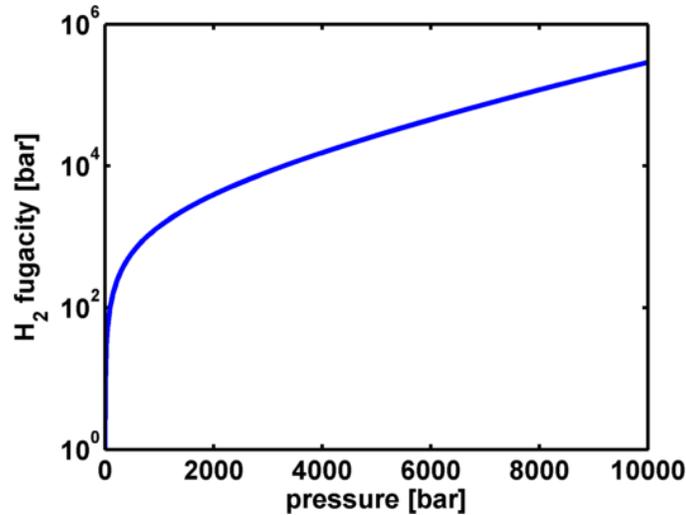


Figure 115 – Relation fugacité pression pour un gaz d'Abel-Noble à température ambiante

Comme affirmé précédemment, la pertinence de l'expression de  $Z$  dépend du modèle choisi et donc des conditions de pression et température rencontrées. Il est ainsi nécessaire de déterminer la pression seuil en deçà de laquelle la description d'Abel-Noble résumée en [111] reste néanmoins correcte. Autrement dit, cela revient à déterminer la pression limite pour laquelle la dépendance en pression de  $Z$  peut être considérée comme linéaire. Pour ce faire, une définition alternative de la fugacité sera introduite pour assurer une description rigoureuse du comportement du gaz réel basée sur les données thermodynamiques de l'hydrogène. L'équation d'état résultant de cette définition sera ensuite comparée à l'équation originelle d'Abel-Noble et appliquée pour évaluer la pression dans une cavité.

En utilisant la définition de l'enthalpie libre, une relation différentielle entre les variables d'état est ainsi établie en (IV.2.3).

$$dG = Vdp - sdT + \mu dn \quad (\text{IV.2.3})$$

où  $V$  est le volume de gaz considéré,  $n$  la quantité totale de  $\text{H}_2$ ,  $\mu$  le potentiel chimique et  $s$  l'entropie du système.

Les dérivées étant continues, l'application du théorème de Schwarz mène ainsi à l'égalité des dérivées croisées pour l'enthalpie libre (IV.2.4).

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} \quad (\text{IV.2.4})$$

En utilisant l'expression générale de l'équation d'état d'un gaz réel donnée en (IV.2.1), une relation de dépendance entre l'activité chimique et la pression peut être quantifiée.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} = \frac{ZRT}{p} = v = \frac{1}{\rho} \quad (\text{IV.2.5})$$

Cette relation est ensuite intégrée entre un standard noté  $E^0$ , et un état quelconque désigné par  $E$  comme écrit en (IV.2.6).

$$\int_{E^0}^E d\mu = \int_{p^0}^p \frac{1}{\rho(p)} dp \quad (\text{IV.2.6})$$

Afin d'évaluer la variation d'énergie potentielle entre les deux états, il suffit de calculer l'intégrale de droite, connaissant l'évolution de la masse volumique du gaz en fonction de la pression. En parallèle, la fugacité d'un gaz se définissant comme l'activité chimique de celui-ci, le potentiel chimique peut ainsi s'exprimer en fonction de ce dernier paramètre. Cette expression est donnée en (IV.2.7).

$$\mu = RT \ln(f) \quad (\text{IV.2.7})$$

En combinant ces deux expressions du potentiel chimique données en (IV.2.6) et (IV.2.7), la fugacité de l'hydrogène peut ainsi être identifiée en fonction de la pression (IV.2.8) et de la fugacité à l'état standard (borne d'intégration).

$$f = f^0 \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p^0}^p \frac{1}{\rho(p)} dp\right) \quad (\text{IV.2.8})$$

Cette formulation présente l'avantage de ne s'appuyer qu'uniquement sur les données thermodynamiques de l'hydrogène sans hypothèses préalables sur son comportement et donc sans introduction d'équation d'état ou bien de développement de  $Z$ . Cette approche permet ainsi une description plus fine du comportement réel de l'hydrogène observable expérimentalement pour des températures supérieures à 200 K (au-dessus de cette température seuil, les effets induits par la pression de cohésion peuvent être négligés ; comme détaillé en revue bibliographique II.3). Cette fugacité reflète ainsi aussi fidèlement que possible le comportement réel de ce gaz mais nécessite encore l'identification de quelques données d'entrées supplémentaires.

### IV.2.1.b Raffinement de l'équation d'état pour des pressions inférieures à 20 kbar

#### IV.2.1.b.i Données thermodynamiques de l'hydrogène gazeux

Les propriétés thermodynamiques relatives à divers éléments, incluant l'hydrogène, sont mises à disposition par le National Institute of Standards and Technology (NIST) afin de constituer une base de données exhaustive contenant les propriétés isothermes et isobares pertinentes. Dans le cas présent, les données pertinentes se réduisent à la masse volumique isobare et isotherme du gaz. La Figure 116 donne les données d'entrées nécessaires à l'estimation de la fugacité à température ambiante dans une gamme de pression étendue allant jusqu'à 2000 MPa (la masse volumique pouvant ainsi être intégrée pour une évaluation de la fugacité conformément à (IV.2.8). Ainsi, la Figure 117 compare les fugacités obtenues à l'aide du modèle d'Abel-Noble, de Van der Waals et des données issues de la base de données du NIST. Cette figure met en évidence que les modèles des gaz réels envisagés sont valides jusqu'à une pression de l'ordre de 3000 bar. Au-delà de cette pression, le coefficient de compressibilité ne peut plus être considéré comme linéairement dépendant de la pression. Une élévation de la pression dans les cavités, comparée aux modèles usuels des gaz réels, est par conséquent attendue en considérant l'équilibre de Sievert, pour une concentration donnée dans le solide.

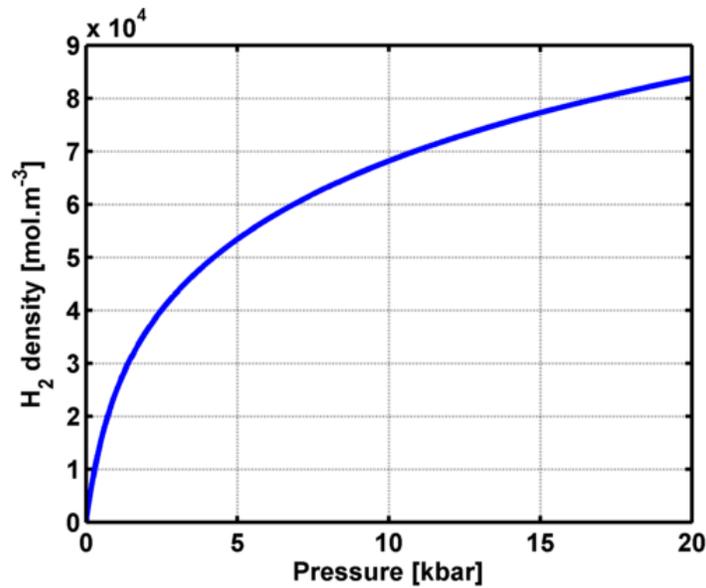


Figure 116 – Evolution de la masse volumique du dihydrogène en fonction de la pression à température ambiante (données isothermes extraites de base de données du NIST à 20°C)

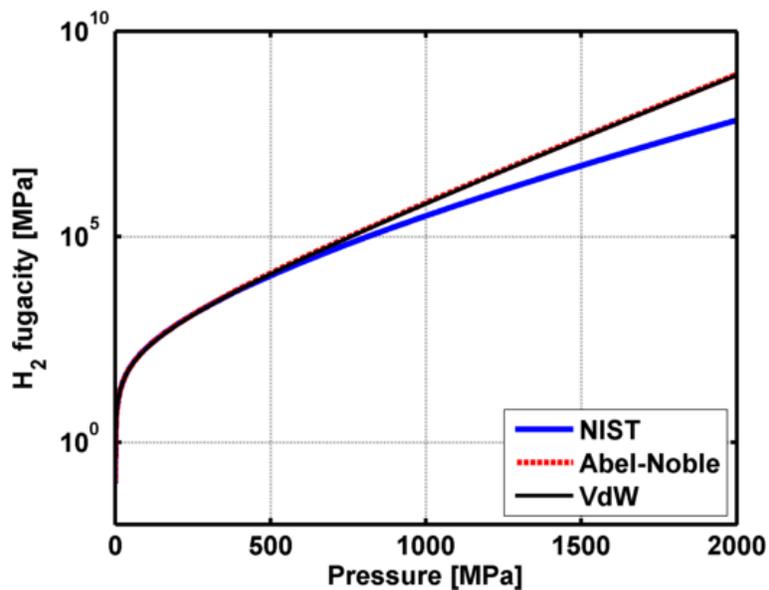


Figure 117 - Comparaison de la fugacité de l'hydrogène à température ambiante pour les équations d'état considérées dans une gamme de pression allant jusqu'à 2000 MPa

Ces observations justifient ainsi les efforts pour raffiner la description de l'hydrogène pour des pressions importantes, au-delà de 300 MPa. L'objectif est désormais de déterminer une équation d'état raffinée reposant sur les valeurs issues de la base de données du NIST. Comme expliqué dans la revue bibliographique, les effets de la pression de cohésion sont négligeables compte tenu des températures d'intérêt. Le raffinement de l'équation d'état reposera donc sur une adaptation du covolume molaire de l'hydrogène à hautes pressions.

**IV.2.1.b.ii Expression du covolume molaire**

Afin de fournir une description pertinente de la dépendance en pression et température du covolume molaire, noté  $b$ , une identification préliminaire du volume molaire  $v$  est nécessaire. Cette identification s'appuiera également sur la base de données du NIST.

La Figure 118-a) présente l'évolution du paramètre  $pv$  entre 0°C et 750°C pour cinq valeurs de pressions allant de 0,8 kbar à 20 kbar. L'évolution de ce paramètre en température est clairement linéaire. Par ailleurs, le parallélisme des courbes montre que cette dépendance en température est indépendante de la pression ; c'est-à-dire que les pentes sont indépendantes de la pression. Ces observations permettent ainsi d'envisager un paramètre  $pv$  de la forme donnée en (IV.2.9).

$$pv = \alpha T + B(p) \quad (\text{IV.2.9})$$

où  $\alpha$  est une constante et  $B$  une fonction de la pression.

En parallèle, la Figure 118-b) présente la dépendance en pression pour deux températures correspondant aux températures standards (0°C), et normales (20°C). Cette dépendance est supposée quadratique et donc de la forme (IV.2.10).

$$pv = \beta p^2 + \gamma p + \delta_T \quad (\text{IV.2.10})$$

où  $\beta, \gamma$  sont des constantes et  $\delta_T$  un paramètre dépendant de la température se justifiant par les courbes parallèles mais non coïncidentes observables Figure 118-b).

Les différents paramètres cités ci-dessus sont ainsi déterminés pour les conditions standards et normales. Les régressions ont été effectuées successivement en confrontant les valeurs obtenues, dans la mesure du possible, aux paramètres remarquables (constante universelle des gaz parfait par exemple). Les résultats de quelques itérations sont donnés (IV.2.11); sachant qu'à 298,15 K et 1.01325 bar, le covolume molaire vaut :  $b^0 = 1.4598 \cdot 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$ .

$$v = \frac{RT}{p} + \beta p + b^0 \quad (\text{IV.2.11})$$

avec  $\beta = -1.955 \cdot 10^{-15} m^3 \cdot mol^{-1} \cdot Pa^{-1}$  (avec un coefficient de régression valant  $r^2 = 0.9996$ ).

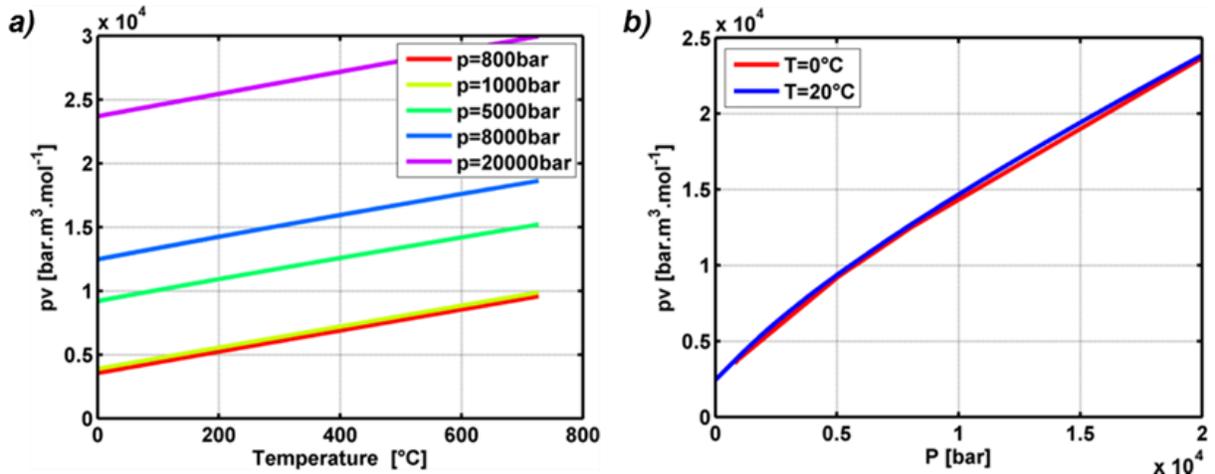


Figure 118 – Identification du paramètre  $pv$  en fonction de la température (a) et de la pression (b) ; une dépendance linéaire a été envisagée pour la température et quadratique pour la pression.

En considérant que  $Z = 1 + \frac{pb}{RT}$  et que  $Z = \frac{pv}{RT}$ , une expression de  $b$  est ainsi donnée en (IV.2.12)

$$b = b^0 - 1.955 \cdot 10^{-15} p \quad (\text{IV.2.12})$$

Le coefficient de compressibilité est ainsi quadratiquement dépendant de la pression et a pour expression (IV.2.13).

$$Z = 1 + \frac{pb^0}{RT} - 1.955 \cdot 10^{-15} \frac{p^2}{RT} \quad (\text{IV.2.13})$$

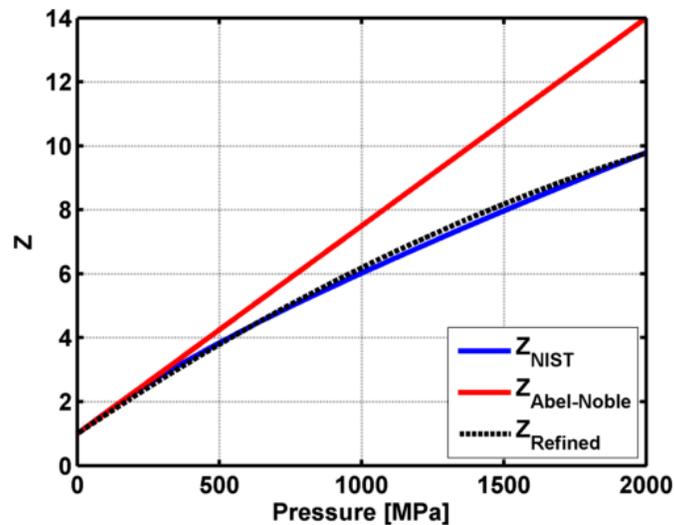


Figure 119 – Comparaison des coefficients de compressibilité issus de la base NIST avec les lois usuelles (Abel-Noble) et les résultats de régression

La Figure 119 représente l'évolution des coefficients de compressibilité issus de la base NIST et du modèle d'Abel-Noble dans la gamme de pression considérée. Cette figure montre également la véracité de l'expression jusqu'alors établie en (IV.2.13). Cette expression raffinée du covolume molaire sera donc considérée comme une description fiable et précise du comportement de l'hydrogène en tant que gaz réel, à haute pression. Celle-ci permettant d'établir une relation

directe entre pression et fugacité, il est donc possible de relier la concentration à la pression par la relation de Sievert. Du point de vue pratique, la résolution d'un système de trois équations et trois inconnues sera effectuée à chaque incrément.

La section IV.2.1 a permis un raffinement de l'équation d'état des gaz réels pour des pressions relativement élevées jusqu'à 20 kbar. Compte tenu des conditions de pression et de température envisagées (supérieure à 200 K), il n'est pas nécessaire d'implémenter une équation d'état du type Van der Waals ou Hemmes dans la mesure où l'effet attendu de la pression de cohésion est limité. En revanche, le raisonnement précédent permettra de rendre les simulations plus prédictives. La partie IV.2.2 présentera donc des résultats de simulation impliquant le modèle de diffusion – désorption mis à jour.

### **IV.2.2 - Pressurisation d'une cavité préexistante en cours de traitement thermique**

#### **IV.2.2.a Présentation du cas de charge**

Jusqu'à présent, les simulations avaient pour principal objectif d'estimer la redistribution d'hydrogène tout au long du traitement thermique. Les calculs à l'échelle de la microstructure ont permis de mettre en évidence que les pressions atteintes dans une cavité préexistante sont trop faibles pour permettre une quelconque propagation au-dessus de 200°C (pressions de l'ordre de la dizaine de bar). Par ailleurs, la quantité d'hydrogène restante dans le domaine de simulation rend inutile l'introduction d'un domaine centimétrique puisque l'incidence sur la concentration à l'interface solide-gaz, et donc à fortiori sur l'équilibre de Sievert, sera réduite. Cette première rampe après forgeage ne constitue donc pas une étape critique concernant la formation de DDH. En revanche, les rampes comportant une incursion à température ambiante peuvent s'avérer plus critiques compte tenu de l'abaissement de la solubilité. De plus, les variations de température lentes couplées avec un stockage de viroles à température ambiante pouvant excéder un mois permettent d'envisager une pression finale dans les cavités importante ainsi que des longueurs caractéristiques de diffusion excédant l'échelle microstructurale jusqu'alors considérée.

Les simulations viseront donc à simuler la redistribution de l'hydrogène à l'échelle de la virole afin de calculer l'évolution de la pression interne en cours de traitement thermique. Deux domaines de simulation seront ainsi considérés comme illustré en Figure 120. Nous considérons donc que dans une virole d'épaisseur comprise entre 20cm et 24cm, seul l'hydrogène localisé à mi-épaisseur, en cœur, contribuera à la pressurisation de la cavité. Cela revient à faire l'hypothèse que l'hydrogène situé au voisinage des parois externes et internes sera éliminé de façon beaucoup plus efficace au cours du dégazage. En parallèle, la symétrie du problème permet ainsi de réduire la simulation de la redistribution de l'hydrogène à un domaine restreint. Ce domaine dont l'épaisseur est comprise entre 5cm et 6cm (entre  $\frac{1}{4}$  d'épaisseur et  $\frac{1}{2}$  d'épaisseur de la virole) inclut une cavité préexistante initialement vide de 20nm d'épaisseur (pouvant correspondre à une

interface non cohérente de type Acier-MnS). Un premier cas correspondant à un matériau homogène contenant une cavité sera d'abord envisagé (Figure 120-a). Dans un second temps, le cas de la décohésion incluse dans un matériau hétérogène sera envisagée ; ce dernier visant à déterminer l'influence des ségrégations sur l'état du système (Figure 120-b). L'influence du raffinement de l'équation d'état sera systématiquement quantifiée au regard de la loi d'Abel-Noble. Enfin, toutes les simulations seront conduites en considérant un refroidissement de  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  ainsi qu'une concentration initiale de 1 wt ppm ; l'ordre de grandeur de la teneur maximale selon les recommandations liées au procédé.

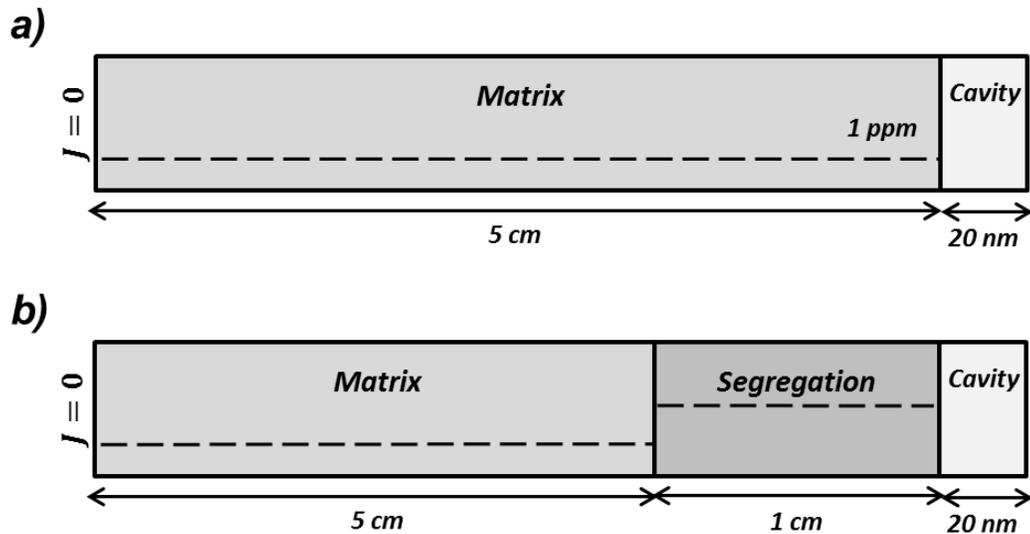


Figure 120 – Représentation schématique du domaine de simulation ; ces dernières étant conduites à l'échelle de la virole où d'importants effets cinétiques sont attendus

- a) désorption de  $\text{H}_2$  de la matrice vers la cavité
- b) désorption de  $\text{H}_2$  à partir d'une microségrégation

Au préalable, le modèle de redistribution présenté à la partie IV.1 sera adapté afin de permettre l'intégration de la loi des gaz réels.

#### IV.2.2.b Adaptation du modèle de diffusion

L'intégration de la description présentée ci-dessus à la procédure de désorption consiste en la résolution du système d'équation constitué d'une part de l'équation de conservation de la masse entre le nœud limite et la cavité (IV.1.33) et la loi de Sievert pour les gaz réels d'autre part (IV.2.14).

$$\left(\frac{c_n^+}{S^+}\right)^2 = f(n_{\text{H}_2}^+) \quad (\text{IV.2.14})$$

En considérant la discrétisation suffisamment raffinée, la linéarisation du système permettra de résoudre le système en question en assurant une précision du résultat souhaitée. Ainsi, en notant  $c_n^+ = c_n + dc$  et  $n_{\text{H}_2}^+ = n_{\text{H}_2} + dn$ , l'expression (IV.2.14) peut s'écrire sous la forme proposée en (IV.2.15).

$$\left(\frac{c_n^*}{S}\right)^2 + \frac{2c_n^*}{S^2} dc = f(n_{H_2}) + \frac{\partial f}{\partial N} dn \quad (\text{IV.2.15})$$

En utilisant (IV.1.33), il est possible de déterminer la valeur de  $c_n^+$  donnée en (IV.2.16)

$$c_n^+ = \frac{\left[\frac{(c_n^*)^2}{S^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial n} \kappa c_n^* + f(n_{H_2})\right]}{\left[\frac{2c_n^*}{S^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial n} \kappa\right]} \quad (\text{IV.2.16})$$

Ainsi, connaissant la valeur de  $n_{H_2}^+$ , il suffit d'utiliser à nouveau la loi de comportement du gaz pour en déduire l'expression de la pression après désorption en calculant les racines du polynôme  $P$  (IV.2.17); ce polynôme se déduisant de l'équation d'état du gaz réel après développement de l'expression.

$$P(X) = \alpha n_{H_2}^+ X^2 - (V - n_{H_2}^+ b^0)X + n_{H_2}^+ RT \quad (\text{IV.2.17})$$

Il suffit désormais de calculer l'expression de la dérivée de la fugacité. En prenant en considération les équations de comportement du gaz rappelés ci-dessous en (IV.2.18) et (IV.2.19), il est ainsi possible d'en calculer la dérivée donnée en (IV.2.20).

$$f(p) = p \exp\left(\frac{pb^0}{RT} + \frac{\alpha p^2}{RT}\right) \quad (\text{IV.2.18})$$

$$n_{H_2}(p) = \frac{pV}{\alpha p^2 + b^0 p + RT} \quad (\text{IV.2.19})$$

$$\frac{\partial f}{\partial N} = \left[\left(1 + \frac{pb^0}{RT} + \frac{2\alpha p^2}{RT}\right) \exp\left(\frac{pb^0}{RT} + \frac{\alpha p^2}{RT}\right)\right] \left[\frac{(b^0 p + \alpha p^2 + RT)^2}{VRT - \alpha V p^2}\right] \quad (\text{IV.2.20})$$

où  $\alpha = 1,955 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ .

La méthode de résolution étant désormais mise à jour, le modèle sera appliqué à des cas d'études spécifiques au paragraphe suivant. En effet, il suffit désormais de considérer les expressions (IV.1.33), (IV.2.14) et (IV.2.18) pour résoudre le système de 3 équations et 3 inconnues.

### IV.2.2.c Désorption dans la cavité : effet du raffinement des lois des gaz réels usuelles

Deux calculs seront présentés dans cette partie afin de souligner les effets de l'adaptation de l'équation d'état sur la pression d'équilibre dans la cavité pour le domaine de 5cm d'épaisseur. La Figure 121 résume les résultats de simulation en supposant un covolume molaire constant ; correspond donc à la loi d'Abel-Noble usuelle. La Figure 121-a) représente l'évolution de la concentration dans un solide homogène, assimilé à la matrice, en cours de refroidissement à  $30^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  entre  $200^\circ\text{C}$  et  $20^\circ\text{C}$  suivi d'un maintien à  $20^\circ\text{C}$ . L'état initial et final sont représentés par les courbes pleines (rouge et noir respectivement) tandis que les transitoires sont représentés en pointillés. La Figure 121-b) représente l'évolution de la pression interne en fonction du temps. Une représentation logarithmique met en évidence une montée monotone et linéaire pendant les premières fractions de seconde ce qui apporte un éclairage particulier est néanmoins logique et surtout souligne une très bonne stabilité numérique du code. Le ralentissement après  $10^{-2}$  h

résulte de l'épuisement de l'hydrogène en subsurface alors que la réaccélération après 1 heure environ peut être interprétée comme le résultat de l'afflux de l'hydrogène dû au fort gradient créé en subsurface et une baisse conséquente de la solubilité avec la température décroissante pendant 6 heures. Une pression relativement importante de 7100 bar a été atteinte au moment de l'arrivée au palier de 20°C, les centaines heures suivantes provoquant donc une élévation d'environ 200 bar. Concernant l'évolution de la quantité de matière dans le solide après désorption, une faible diminution est observable au profit de la montée en pression de la cavité. Ce transfert de masse représente approximativement 1% de la quantité initiale d'hydrogène interne dans la matrice.

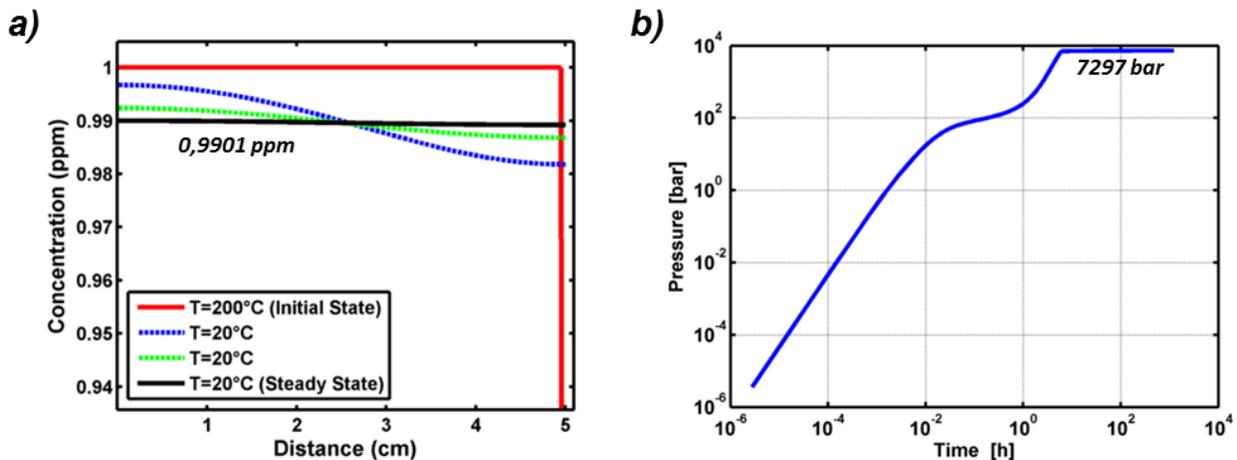


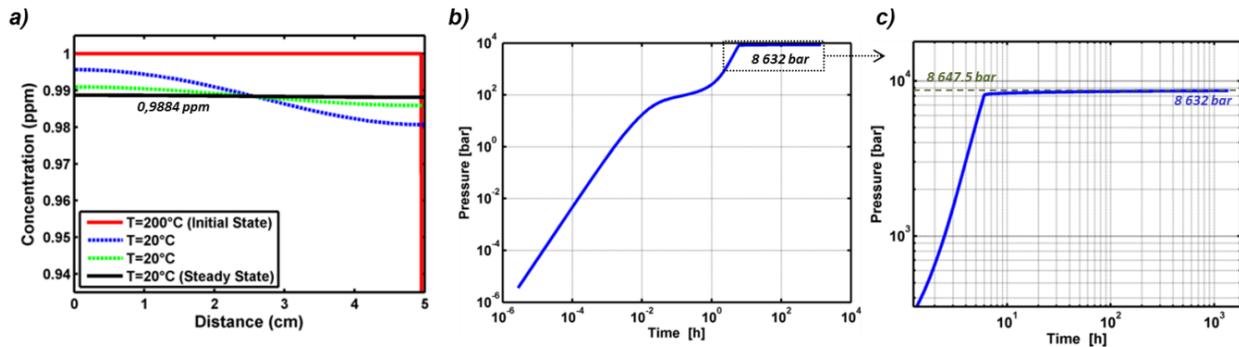
Figure 121 – Simulation de la redistribution de l'hydrogène à l'échelle de la virole dans un matériau suppose homogène, considérant la loi d'Abel-Noble usuelle. La rampe de 30°C.h<sup>-1</sup> induit un passage de 200°C à 20°C en 6 heures et donc un dégazage relativement lent.

- a) Profils de concentration de l'hydrogène dans le domaine de simulation pour différents transitoires (courbes pointillées) partant de l'état initial homogène (courbe rouge) jusqu'à l'état final à l'ambiante (courbe noire)  
 b) Evolution de la pression interne en cours de simulation en considérant la loi d'Abel-Noble usuelle.

La Figure 122 résume de manière similaire à la simulation précédente les résultats obtenus pour le même cas d'application mettant en jeu l'équation d'état raffinée définie précédemment. Ainsi la Figure 122-a) représente la concentration en hydrogène dans le domaine simulé en cours de traitement, l'état initial et final étant donné par les courbes pleines, tandis que les Figure 122-b-c) représentent l'évolution temporelle de la pression en cours de traitement ; la Figure 122-c) se focalise sur la fin du régime transitoire, montrant ainsi l'élévation progressive de la pression jusqu'à l'état d'équilibre correspondant à une pression de 8647,5 bar. Les données d'entrée de ce cas de figure étant proches du cas précédent, les tendances énoncées jusqu'alors restent valables pour ce cas.

La pression calculée dans la cavité vaut désormais 8632 bar, légèrement en dessous de la valeur d'équilibre obtenue par le bilan de masse, ce qui représente une élévation de la pression finale induite par le raffinement de l'équation d'état de 1335 bar. De plus, sachant que la fugacité calculée à partir de cette équation d'état est inférieure comparée au modèle d'Abel-Noble, la

concentration de l'hydrogène au voisinage de l'interface solide-gaz sera également diminuée. Par conséquent, le respect de l'équilibre de Sievert implique une faible diminution de la quantité totale d'hydrogène restant en solution abaissant celle-ci de 0,2%. Comparé à la simulation précédente, la fugacité a diminué de 1800 bar (837 380 bar dans le cas présent contre 835 580 bar). Par conséquent, la concentration à l'interface associée en Figure 121 est de 0,9901 ppm contre 0,9884 ppm dans le cas présent (Figure 122). La quantité de matière dans le défaut est ainsi augmentée de  $2,78 \cdot 10^{-8}$  mol par la modification de la loi de comportement du gaz (cette quantité étant de  $1,51 \cdot 10^{-7}$  mol contre  $1,23 \cdot 10^{-7}$  mol dans la simulation précédente).



**Figure 122 - Simulation de la redistribution de l'hydrogène à l'échelle de la virole dans un matériau supposé homogène, considérant la loi d'Abel-Noble modifiée. La rampe de  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  induit un passage de  $200^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$  et donc un dégazage relativement lent.**

- a) Profils de concentration de l'hydrogène dans le domaine de simulation pour différents transitoires (courbes pointillées) partant de l'état initial homogène (courbe rouge) jusqu'à l'état final à l'ambiante (courbe noire)
- b) Evolution de la pression interne en cours de simulation en considérant la loi d'Abel-Noble modifiée
- c) Agrandissement de la courbe de pression mettant en évidence la pressurisation lente de la cavité en fin de simulation jusqu'à la pression d'équilibre indiquée en vert.

Le point majeur mis en évidence par cette simulation est l'augmentation de la pression finale en hydrogène dans la cavité résultant de la mise à jour de la loi de comportement du gaz avec les données du NIST ; une conséquence directe étant l'augmentation de la quantité de matière dans la cavité. La diminution de la fugacité résulte de l'augmentation moins prononcée du coefficient de compressibilité et donc de  $b$  pour les hautes pressions toujours comparé à l'expression d'Abel-Noble usuelle. L'augmentation de la pression (8632 bars, *i.e.* 863MPa au lieu de 7297 bars, *i.e.* 730MPa) et les conséquences sur la propagation des défauts seront discutées ultérieurement. Les prochaines simulations présentées permettront de souligner les effets d'une zone ségréguée sur la redistribution de l'hydrogène.

#### IV.2.2.d Effets d'une zone ségréguée sur les pressions d'équilibre

Le domaine de simulation considéré au cours de ce paragraphe est illustré Figure 120-b) et correspond donc à une généralisation du cas précédent au solide hétérogène. De manière similaire, deux simulations comparables permettront de mettre en évidence les différences

induites par l'introduction des deux lois des gaz réelles considérées (Abel-Noble et description basée sur les données NIST).

Les résultats impliquant le modèle d'Abel-Noble sont résumés en Figure 123. Le graphe (a) montre l'évolution de la concentration en hydrogène lors du refroidissement de la virole à  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  à  $20^{\circ}\text{C}$  (en 6 h) puis à l'issue d'un maintien de près de 100 jours (soit 2394 h). Le profil de concentration en hydrogène, initialement constant et unitaire dans les deux milieux, évolue vers un profil discontinu à l'interface matrice-ségrégation, comme mis en évidence en première partie de chapitre (IV.1). Le graphe (b) quant à lui présente l'évolution de la pression interne au cours du refroidissement-maintien. L'introduction des hétérogénéités dans le domaine de simulation a pour principale conséquence la modification de la pression finale d'équilibre ainsi que de la cinétique de désorption. Bien que la simulation considère un domaine plus étendu, contenant donc plus d'hydrogène en solution, la pression finale d'équilibre est drastiquement réduite dans le cas hétérogène. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la zone ségrégée est caractérisée par une solubilité 14,5 fois supérieure à la matrice. Celle-ci pourra ainsi contenir une quantité relativement importante d'hydrogène, comme le montre la Figure 123-b), tandis que la matrice ne contiendra qu'une quantité réduite, de l'ordre de 0,4 wt ppm. De plus, l'équilibre thermodynamique de la diffusion se caractérise dans ce cas par un rapport  $\frac{c}{S}$  constant le long de la boîte de simulation. Dans la mesure où la fugacité de l'hydrogène est proportionnelle à  $\left(\frac{c}{S}\right)^2$ , la pression finale abaissée peut s'expliquer par ce biais. La seconde différence liée à l'introduction d'une zone microségrégée entre la matrice et la cavité est la modification des cinétiques de diffusion et désorption liée notamment à la nécessité d'alimenter en hydrogène la zone ségrégée. Cette simulation indique par ailleurs que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint après la période de 100 jours, la pression finale atteinte de 4035 bar étant inférieure à la pression d'équilibre attendue, qui est de 4438 bars à partir du bilan de masse.

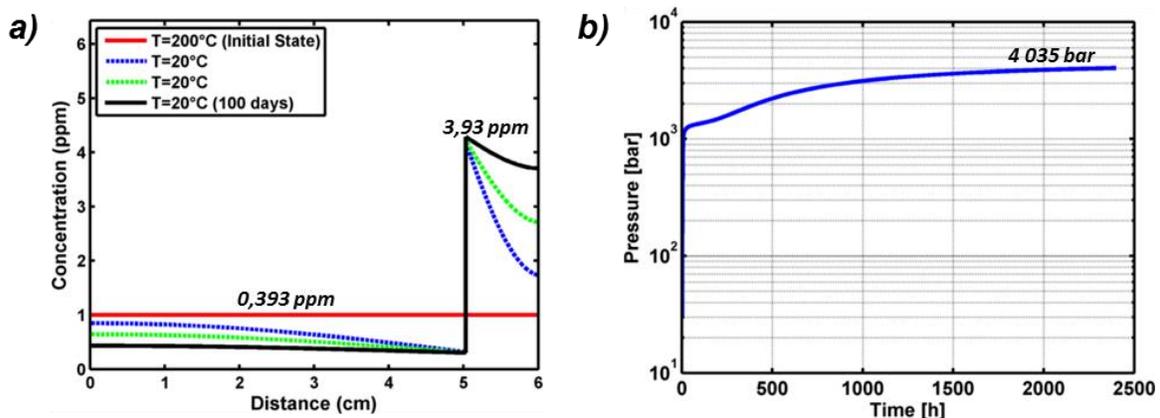


Figure 123 – Simulation de la redistribution de l'hydrogène à l'échelle de la virole dans un matériau hétérogène, considérant la loi d'Abel-Noble usuelle.  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  refroidissement de  $200^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ .

- a) Profils de concentration de l'hydrogène dans le domaine de simulation pour différents transitoires (courbes pointillées) partant de l'état initial homogène (courbe rouge) jusqu'à l'état final à l'ambiante (courbe noire)  
 b) Evolution de la pression interne en cours de simulation en considérant la loi d'Abel-Noble usuelle.

Les résultats issus du cas prenant en considération la loi d'état adaptée sont présentés Figure 124. Cette simulation indique une pressurisation de la cavité plus importante pour cette description du gaz sans incidence notable sur la cinétique de désorption. Du point de vue qualitatif, le système se comporte de manière similaire aux cas précédents puisque la solubilité dans la zone ségréguée est bien supérieure à celle de la matrice. La pression maximale atteinte au terme des 100 jours est dans le cas présent de 4472 bar ; constituant ainsi une élévation de 437 bars comparés à la simulation faisant intervenir le modèle d'Abel-Noble usuel. La pression d'équilibre est de 4714 bars.

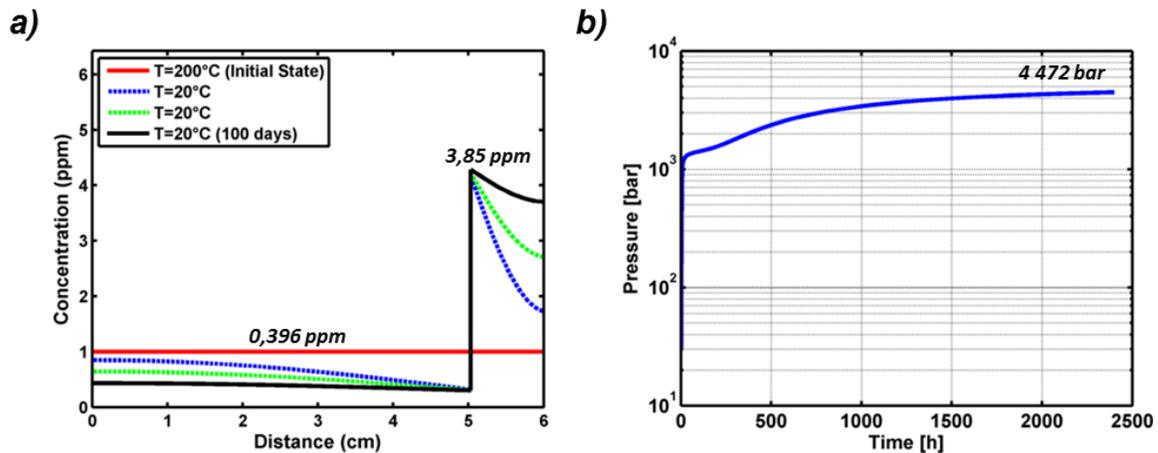


Figure 124 – Simulation de la redistribution de l'hydrogène à l'échelle de la virole dans un matériau hétérogène, considérant la loi d'Abel-Noble modifiée.  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  refroidissement de  $200^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ .

- a) Profils de concentration de l'hydrogène dans le domaine de simulation pour différents transitoires (courbes pointillées) partant de l'état initial homogène (courbe rouge) jusqu'à l'état final à l'ambiante (courbe noire)  
 b) Evolution de la pression interne en cours de simulation en considérant la loi d'Abel-Noble modifiée.

Que l'on considère un domaine homogène ou hétérogène, l'abaissement de la température finale à  $20^{\circ}\text{C}$  entraîne indéniablement une croissance importante de la pression interne dans la cavité induite par une chute importante de la valeur de la solubilité. En parallèle, les calculs à l'échelle de la virole permettent de fournir l'hydrogène nécessaire à cette pressurisation importante. A mesure que la pression augmente, l'écart entre le modèle d'Abel-Noble et la formulation basée sur les données du NIST s'intensifie du point de vue du coefficient de compressibilité. Un coefficient de compressibilité plus faible implique une pression dans la cavité plus importante à fugacité égale et donc à concentration égale dans le solide. Ainsi, un gain sur la pression pourra être observé sur tous les cas simulés faisant intervenir une incursion à température ambiante et un domaine de simulation centimétrique. Ces résultats seront désormais discutés plus en détails.

## IV.2.3 - Discussion

### IV.2.3.a Validation du modèle numérique par bilan de masse

Il a été mis en évidence que la description du gaz constitue un point clé dans l'estimation de la pression maximale dans la cavité en cours de traitement thermique. La résolution du problème

numérique par la méthode des différences finies permet de calculer les transitoires et donc de donner une estimation des effets cinétiques. Les profils initiaux considérés jusqu'alors étant plats, la redistribution de l'hydrogène à l'état stationnaire peut être calculée analytiquement par bilan de masse; celui-ci étant régi par deux paramètres : la solubilité de l'hydrogène et les propriétés thermodynamiques du gaz. Pour des raisons de clarté, l'obtention de la formule analytique sera détaillée pour un matériau homogène accolé à la cavité ; le cas hétérogène consisterait en l'introduction de la relation de continuité de  $\frac{c}{s}$  à l'interface matrice-zone ségréguée afin d'assurer la consistance du système d'équation. La conservation de la masse entre l'état initial et stationnaire est donnée pour les quantités de matière par (IV.2.21).

$$n_{MAT}^0 = n_{MAT}^f + n_{HIC}^f \quad (IV.2.21)$$

A l'état initial, désigné par l'indice 0, l'hydrogène est totalement contenu dans la matrice ( $MAT$ ) tandis qu'à l'état stationnaire, désigné par l'indice  $f$ , celui-ci est redistribué entre la matrice ( $MAT$ ) et la cavité ( $HIC$  pour Hydrogen Induced Crack) selon l'équilibre de Sievert rappelé en (IV.2.22).

$$c = S\sqrt{f_{H_2}} \quad (IV.2.22)$$

L'état stationnaire consiste en la minimisation du potentiel chimique s'illustrant dans ce cas par un profil de concentration plat dans la boîte de calcul. Ainsi, en utilisant (IV.2.21) et (IV.2.22), la conservation de la masse s'exprime comme (IV.2.23).

$$c^0 V_{MAT} = V_{MAT} S \sqrt{f_{H_2}} + \frac{p V_{HIC}}{ZRT} \quad (IV.2.23)$$

Connaissant la relation fugacité – pression, issue de l'expression du coefficient de compressibilité (IV.2.24), la pression finale dans la cavité à l'équilibre thermodynamique peut ainsi être déterminée en calculant les zéros de la fonction  $g$  définie en (IV.2.25).

$$Z = 1 + \frac{pb^0}{RT} - 1.955 \cdot 10^{-15} \frac{p^2}{RT} \quad (IV.2.24)$$

$$g(p) = V_{MAT} S \sqrt{p \exp\left(\frac{pb(p)}{RT}\right)} + 2 \frac{p V_{HIC}}{RT + pb^0 - 1.955 \cdot 10^{-15} p^2} - c^0 V_{MAT} \quad (IV.2.25)$$

Cette expression est valide pour différentes équations d'état en remplaçant la valeur du covolume molaire par l'expression adéquate (soit  $1,584 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour Abel-Noble à 300 K et  $0 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour un gaz parfait, en négligeant dans ces deux cas la dépendance quadratique en pression). Les pressions finales ont ainsi été évaluées analytiquement pour les trois équations d'état citées ci-dessus. Les pressions atteignables sont donc de 8647,5 bars pour l'équation d'état affinée, 7305,8 bars pour le modèle d'Abel-Noble et 141120 bars pour le gaz parfait ; cette dernière valeur de pression pouvant être considérée comme aberrante du point de vue des propriétés mécaniques de l'alliage. Ces valeurs calculées sont légèrement supérieures à celles calculées numériquement au cours des simulations précédentes (respectivement 7297 bar et 8632 bars) dans la mesure où le processus de diffusion fait tendre la pression dans la cavité de manière asymptotique vers la valeur d'équilibre. Ainsi, la durée simulée explique cet écart de pression. Par ailleurs, la simulation de cas test a montré que ce modèle numérique permettait de prédire la redistribution de l'hydrogène avec une erreur de l'ordre de  $10^{-8}$  bar sur la pression ou

bien une erreur de l'ordre de  $10^{-21}$  mol sur la quantité de matière totale, ce qui est jugé comme très satisfaisant.

Concernant le cas hétérogène, la validation par bilan de masse a été conduite de manière similaire en introduisant le fait que le rapport des concentrations à l'interface matrice – ségrégation est égale au rapport des solubilités entre la ségrégation et la matrice. Les valeurs obtenues (4438 bar et 4714 bar respectivement) sont supérieures à celles présentées Figure 123 et Figure 124, ces dernières correspondant à un calcul de transitoire à 100 jours. Cependant, l'application sur cas test ainsi que les différents calculs conduits permettent la validation indirecte de l'ensemble de la démarche.

#### IV.2.3.b Effet de la solubilité sur la pression d'équilibre

Au cours du refroidissement jusqu'à la température ambiante, le rapport de solubilités entre les deux milieux s'intensifie. En phase ferritique, celle-ci vaut  $1.081 \cdot 10^{-3} \text{ ppm.bar}^{0.5}$  dans la matrice et  $1,57 \cdot 10^{-2} \text{ ppm.bar}^{0.5}$  en zone ségrégée. La pression finale étant inversement proportionnelle à la solubilité, à concentration constante, cette dernière est donc attendue augmentée dans la matrice comparée à la phase ferritique. En d'autres termes, les cas de désorption représentés par la Figure 120-a), dans lesquels la DDH est accolée à la matrice, représentent les cas de figure les plus pénalisants.

Cependant, le cas du solide hétérogène résulte en une pression identique quel que soit le milieu dans lequel se trouve le DDH. En effet, comme illustré sur la Figure 125, en considérant dans un solide hétérogène que la DDH est localisée dans la matrice d'une part, puis dans la zone ségrégée d'autre part, l'écriture des deux équilibres de Sievert conjointement à l'égalité du rapport  $\frac{c}{S}$  de part et d'autre de l'interface permettent d'en déduire que la pression résultante sera identique dans les deux cas pour un même domaine ( $p_1 = p_2$ ). En revanche, en faisant varier les tailles de domaine, la pression d'équilibre sera nécessairement pondérée par les longueurs respectives des deux milieux. En d'autres termes, plus l'épaisseur de la ségrégation est fine, moins la pression d'équilibre du système matrice-DDH sera perturbé par cette dernière.

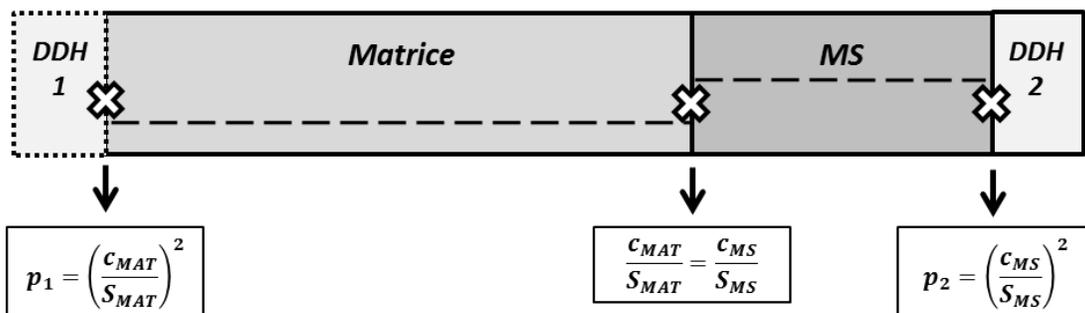


Figure 125 - Comparaison des états d'équilibre en fonction de la position de la DDH, les équations régissant les divers équilibres sont également représentées.

En revanche, le régime transitoire est légèrement modifié selon le cas. La Figure 126 représente les résultats de deux simulations semblables à l'échelle micrométrique à 200°C considérant le comportement réel du gaz défini sur la base des données NIST. Les graphes (a), (b), (c), représentent successivement les profils de concentration l'évolution de la pression en fonction du temps et le bilan de masse en cours de calcul. La simulation de la montée en pression de la DDH accolée à la matrice est désignée par « DDH 1 » tandis que le cas de la DDH accolé à la microségrégation est donné par « DDH 2 ». Dans les deux cas, les graphes (a) et (c) conduisent à un résultat identique conformément au raisonnement précédant concernant le régime stationnaire. De même pour les graphes (b), la pression d'équilibre est identique dans les deux cas et égale à 46,3 bar. En revanche, les transitoires en pression diffèrent. Dans le cas de la matrice, la solubilité étant plus faible, la montée en pression est plus rapide que dans la microségrégation d'où la pente plus importante et donc l'élévation plus rapide et plus importante. Par contre, pour les raisons évoquées précédemment, l'état d'équilibre est identique dans les deux cas d'où la présence du pic de pression pour le cas 1).

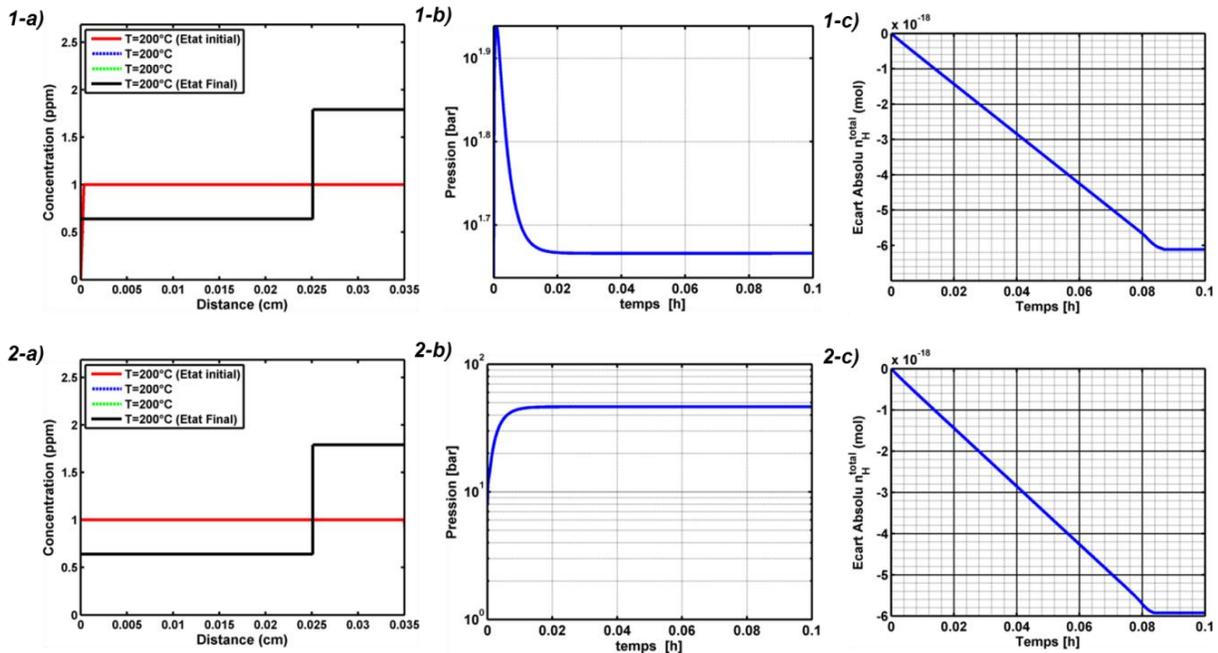


Figure 126 - Comparaison des transitoires en fonction de la position de la DDH pour le domaine micrométrique à 200°C considérant la loi des gaz réels raffinée

- 1) Cas de la DDH accolée à la matrice – Les graphes représentent successivement les profils de concentration (a) l'évolution de la pression en fonction du temps (b) et le bilan de masse en cours de calcul (c)
- 2) Cas de la DDH accolée à la microségrégation – Les graphes représentent successivement les profils de concentration (a) l'évolution de la pression en fonction du temps (b) et le bilan de masse en cours de calcul (c)

### IV.2.3.c Conséquence du caractère non linéaire de cette description

Le caractère non linéaire introduit par le comportement réel du gaz entraînant une modification de la relation fugacité-pression, le lien entre pression et quantité de matière est donc particulier. Dans le cas de l'équation modifiée, la quantité de matière est donnée par la relation (IV.2.26).

$$n = \frac{pV}{RT + pb^0 - 1.955 \cdot 10^{-15} p^2} \quad (\text{IV.2.26})$$

En considérant une pression de 8000 bar et un volume de  $2,00 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$  (correspondant à un défaut de type « penny-shaped » de section  $1 \text{ cm}^2$  et d'ouverture  $20 \text{ nm}$ ), la quantité d'hydrogène contenue dans la cavité vaut  $1,24 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$  contre  $1,06 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$  pour une description d'Abel-Noble. Pour une pression de 10000 bar, ces valeurs sont de  $1,33 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$  et  $1,09 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$  respectivement. Par conséquent, une élévation de pression de 20% nécessite une augmentation de la quantité d'hydrogène de 6,6% dans le cas du modèle NIST contre 3,3% pour le modèle d'Abel-Noble. La formulation NIST nécessite donc une quantité d'hydrogène supérieure pour monter en pression comparé à Abel-Noble.

### IV.2.4 - Conclusion

Cette partie IV.2 a permis de proposer une évolution du modèle numérique introduit en IV.1. Ce dernier permet désormais d'évaluer de manière précise les pressions atteignables au sein d'une cavité en régime transitoire dans une limite de 20 kbar. Ce raffinement a été obtenu en adaptant l'équation d'état d'Abel-Noble, se basant sur la base de données thermodynamiques du NIST. La dépendance quadratique du coefficient de compressibilité permet d'obtenir des fugacités de l'hydrogène bien inférieures à pression égale, comparé au modèle d'Abel-Noble ou vu d'une autre perspective : à fugacité égale, d'atteindre des pressions plus importantes dans le cas du modèle raffiné.

Cette adaptation de l'équation d'état des gaz réels permet de tempérer la croissance de la fugacité en fonction de la pression d'hydrogène dans la cavité. Cela a pour conséquence une élévation de la pression dans la cavité comparé aux lois de comportement usuelles, considérant l'équilibre de Sievert pour une concentration identique. Cette nouvelle description a été implémentée dans le modèle numérique de diffusion-désorption afin de permettre son application dans des cas proches du cas industriel. Ainsi, deux séries de calculs ont été conduites à l'échelle de la virole afin de clarifier la pressurisation d'une cavité pré existante, et plus précisément, accéder à la cinétique de mise en pression de la cavité et à la pression maximale avec cette nouvelle loi raffinée. Dans les calculs présentés, à l'échelle de la virole, une élévation de la pression finale, par rapport à la loi d'Abel-Noble, de l'ordre de 10% est observée dans le cas du solide homogène et de 20% dans le cas du solide hétérogène. Les simulations ont permis de mettre en évidence une élévation rapide de la pression interne aux premiers instants, puis une pressurisation progressive jusqu'à la pression d'équilibre thermodynamique. En d'autres termes, une pression significative est atteinte dans des délais en accord avec le procédé, mais cette élévation pourrait se poursuivre au-delà compte tenu de son évolution dans le calcul hétérogène mené jusqu'à 100 jours simulés. La

justesse du calcul a été vérifiée en intégrant une procédure de bilan de masse à chaque incrément. La solubilité différant selon les domaines considérés, la pression d'équilibre dépend donc de la configuration d'entrée. Ainsi, une cavité au contact de la matrice entraînera une élévation plus importante de la pression en fin de calcul. Par ailleurs, le cas hétérogène fournit des pressions d'équilibre plus faibles, ces dernières étant étroitement liées aux épaisseurs relatives des deux domaines ; 4500 bars contre 8650 bars dans le cas homogène.

Enfin les pressions finales étant relativement conséquentes, celles-ci permettent d'envisager une propagation de fissure à partir de cette cavité représentant l'interface non cohérente acier-MnS. Le Chapitre V sera focalisé sur les aspects mécaniques induits par cette pressurisation obtenue par diffusion et désorption de l'hydrogène interne.

### ***IV.3 – Conclusions sur la modélisation de la diffusion-désorption***

Ce chapitre a permis d'établir un modèle physique de redistribution de l'hydrogène dans les matériaux hétérogènes et de sa désorption dans une DDH en cours de traitement thermique. Ce modèle anisotherme basé sur les équations de diffusion prend en compte la solubilité, la diffusivité du matériau ainsi que la transformation de phase  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

Les simulations à l'échelle microscopique, avec une boîte de simulation de 350 $\mu$ m, du refroidissement de la virole après forgeage jusqu'à 200°C ont montré que la différence de solubilité entre les deux milieux implique nécessairement un champ de concentration discontinu et que cette discontinuité est d'amplitude égale au rapport de ces solubilités. Par ailleurs, la comparaison de la simulation en peau (vitesse de refroidissement rapide à 30°C.s<sup>-1</sup>) avec la simulation en cœur (30°C.h<sup>-1</sup>) montre une convergence vers le même état stationnaire, ce dernier étant uniquement défini par les solubilités. En revanche, seule la simulation en peau permet d'observer les effets cinétiques liés à la diffusion, ce qui est compatible avec la taille faible de cette boîte de simulation à l'échelle microstructurale. La simulation de la redistribution de l'hydrogène entre le matériau hétérogène et une DDH (cavité de type « penny-shaped » initialement vide) ne permet pas de justifier de pressions supérieures à 58 bar. Il en résulte ainsi une impossibilité de propagation des DDH suite au premier refroidissement après forgeage. La justesse des simulations de ce chapitre a systématiquement été confrontée à la solution analytique calculable pour le régime stationnaire. L'erreur introduite est jugée acceptable puisque du même ordre de grandeur que l'imprécision numérique introduite par le compilateur.

Par ailleurs, dans la mesure où la pression croît avec la baisse de température, la simulation du refroidissement jusqu'à la température ambiante a permis d'entrevoir des pressions supérieures. De fait, un raffinement de la description de l'hydrogène en tant que gaz réel a été réalisé à partir de la base de données thermodynamiques du NIST. Ce raffinement, correct pour des pressions inférieures à 20 kbar, souligne la dépendance non linéaire (quadratique en pression) du

coefficient de compressibilité. Pour des cas similaires, il en résulte ainsi des pressions supérieures à celles impliquant la loi d'Abel-Noble (+15% en moyenne, suivant les cas), mais inférieures à celles découlant du gaz parfait, ces dernières simulations conduisant à des pressions irréalistes à l'ambiante (de l'ordre de 20 Gbars). En contrepartie, la description du gaz introduite dans ce chapitre nécessite une quantité plus importante d'hydrogène pour atteindre la même pression que celle qui découlerait de la loi d'Abel-Noble, ceci du fait de son caractère non-linéaire.

Les simulations à l'échelle de l'épaisseur de la virole, avec une boîte de simulation de 6cm en tenant compte des symétries, ont permis de calculer les valeurs maximales de pressions dans les cavités suivant leurs positions. Dans un matériau homogène (matrice uniquement, doc cavité au contact de la matrice), cette pression vaut 8650 bar contre 4500 bar dans le cas hétérogène. L'abaissement de cette pression interne dans le cas hétérogène est dû à la valeur de la solubilité bien plus forte dans la zone ségréguée comparée à la matrice. Ce point a été justifié par l'écriture des équilibres en régime stationnaire qui convergent vers la même pression.

Du point de vue de la cinétique, élévation très importante de la pression, de plusieurs milliers de bar, s'opère dans les cent premières heures de simulation tandis que l'état d'équilibre est bien plus long à atteindre (supérieur à 100 jours dans le cas hétérogène). Cela permet d'envisager une propagation du défaut en cours de désorption pourvue que la ténacité et la taille initiale de défaut le permettent. Ce point fera l'objet du Chapitre V.

## Chapitre V- Modélisation de la propagation du défaut

Au cours du chapitre précédent, une montée en pression significative a été mise en évidence pour des incursions prolongées à température ambiante. Ces simulations conduites à l'échelle de la virole ont permis d'entrevoir des pressions de l'ordre de 8600 bar dans les DDH au contact du 18MND5 de composition nominale en prenant en compte le caractère non idéal du dihydrogène. L'expertise des épisodes industriels ne donnant que peu d'informations concernant la propagation de ces DDH, la modélisation de l'avancée de ces décohésions fournirait des informations quantitatives capitales quant à la compréhension de ce phénomène (valeurs de concentrations initiales, ténacité effective, vitesse de propagation, ...).

Ce chapitre s'articulera donc de la manière suivante autour de cinq axes. Dans un premier temps, un modèle de propagation initial sera proposé dans la continuité du travail présenté au Chapitre IV. Ce premier modèle sera appliqué sur des DDH d'épaisseur constante de 20nm. Cette première étape permettra de discuter de la justesse d'une telle approche. Dans un second temps, un modèle affiné plus complet sera présenté. Ce modèle permettra de prendre en considération le gonflement de la DDH résultant de la montée en pression. Cette seconde modélisation sera discutée et validée point par point sur la base de simulations de cas d'études spécifiques. Ensuite, ces deux modèles seront appliqués au regard de la problématique industrielle afin de lever certaines inconnues et donc de proposer un scénario plausible de formation des DDH en cours de fabrication de la virole. Des évolutions et raffinements de ce modèle faisant intervenir une homogénéisation des paramètres du matériau seront proposés par la suite. Ce chapitre se terminera par une conclusion centrée sur la propagation des DDH.

### *V.1- Modèle initial de propagation de fissure*

La modélisation de l'extension du défaut sera initialement conduite en raffinant le modèle de diffusion présenté au cours du chapitre précédent. Cela consiste donc à implémenter une approche globale de la rupture ; c'est-à-dire considérer le matériau comme homogène en faisant abstraction de ses spécificités microstructurales présentes dans les approches locales. Le critère de propagation sera donc formulé en contraintes permettant ainsi de définir une pression interne critique de propagation ; cette pression étant étroitement liée à la ténacité du matériau. La propagation du défaut modifiant sa longueur donc son volume, un abaissement de la pression interne est donc attendu à chaque pas. Cela permet d'envisager une approche incrémentale pour ce modèle de propagation de défaut jusqu'à l'obtention d'un état stationnaire correspondant à une pression d'équilibre en deçà de la pression critique. Cette stratégie de modélisation est illustrée Figure 127. Le caractère polycristallin du matériau permet d'introduire une hypothèse forte quant à l'incrément de la longueur de fissure. Il sera considéré que l'arrêt de la fissure ne s'opèrera que sur des irrégularités microstructurales (par exemple joints de grains). Les observations métallographiques ont montré que la dimension caractéristique des paquets bainitiques est de l'ordre de 20 $\mu$ m. La demi-longueur de défaut sera donc incrémentée de 20 $\mu$ m.

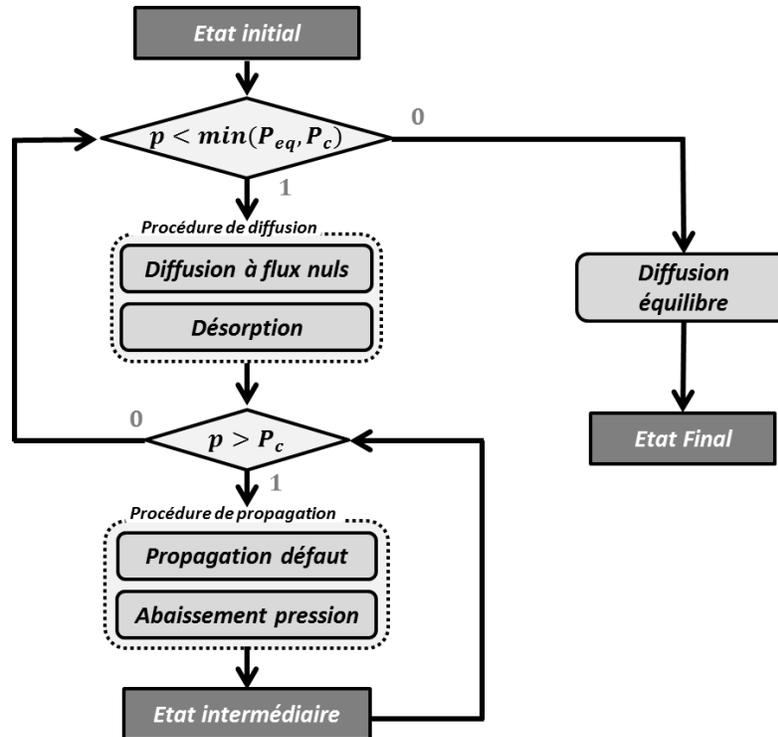


Figure 127 – Stratégie de modélisation de l’extension d’une DDH sous l’effet de la pression interne. Si la pression d’équilibre est inférieure à la pression critique, le défaut ne peut pas se propager. La taille initiale du défaut doit donc être suffisamment grande pour que  $P_c < P_{eq}$ . La pression critique est celle qui conduit à la propagation du défaut d’une certaine taille ; elle diminue en cours de propagation.

Pour des raisons de clarté, les notations de la Figure 128 seront utilisées, les indices étant compatibles avec les expressions du chapitre précédent.

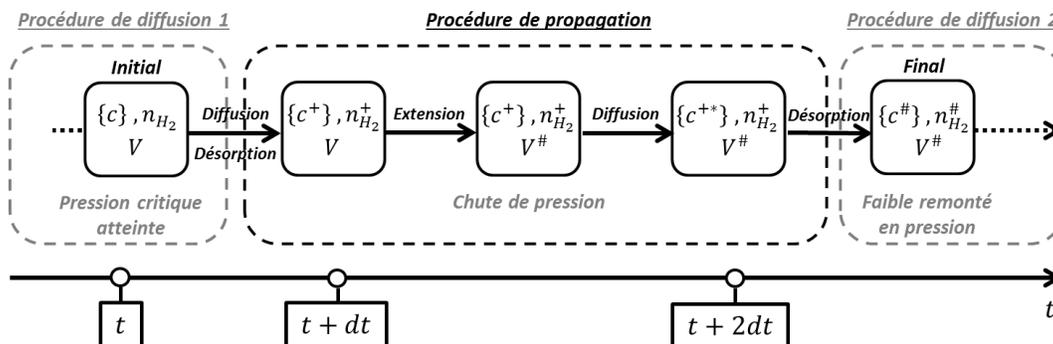


Figure 128 – Nomenclature utilisée pour le calcul de propagation de défaut

Ainsi, une augmentation de la demi-longueur de fissure  $a^\# = a + da$  modifiera le volume du défaut selon (V.1.1) à quantité de matière constante.

$$V^\# = \pi(a^\#)^2 \Delta u \tag{V.1.1}$$

Dans cette approche initiale l’épaisseur du défaut reste constante tout au long de la propagation. La baisse de pression résultante est ainsi donnée par les racines du polynôme (V.1.2), ce

polynôme étant obtenu par développement de l'équation d'état introduite en IV.2.1, de manière analogue au chapitre précédent.

$$P(X) = \alpha n_{H_2}^+ X^2 - (V^\# - n_{H_2}^+ b^0) X + n_{H_2}^+ RT \quad (\text{V.1.2})$$

L'abaissement de la pression interne de la cavité à l'issue de cette étape de propagation permet d'envisager un nouveau calcul de diffusion-désorption permettant à cette pression interne d'atteindre à nouveau la pression critique nécessaire pour poursuivre l'extension du défaut. L'appauvrissement en hydrogène de l'acier au voisinage du défaut permet d'entrevoir un abaissement progressif de la vitesse de croissance du défaut, l'hydrogène parcourant une distance plus importante pour atteindre le défaut et ce dernier nécessitant une quantité accrue d'hydrogène.

En parallèle, la demi-longueur de fissure croissant avec l'avancement de la simulation, la pression critique diminuera selon (II.6.2) réduisant ainsi, à moindre mesure, la pressurisation nécessaire à l'extension du défaut. L'évolution de la pression critique en fonction de  $a$  est représentée Figure 129 pour une ténacité de  $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ . Ce graphe montre que la pression nécessaire pour propager le défaut diminue à mesure que la taille de ce dernier augmente. Par ailleurs, d'après les valeurs de pression interne obtenues au Chapitre IV, la configuration jusqu'alors envisagée permettrait une extension de ce défaut pour des ténacités grandement abaissées ; correspondant à un matériau fortement fragilisé.

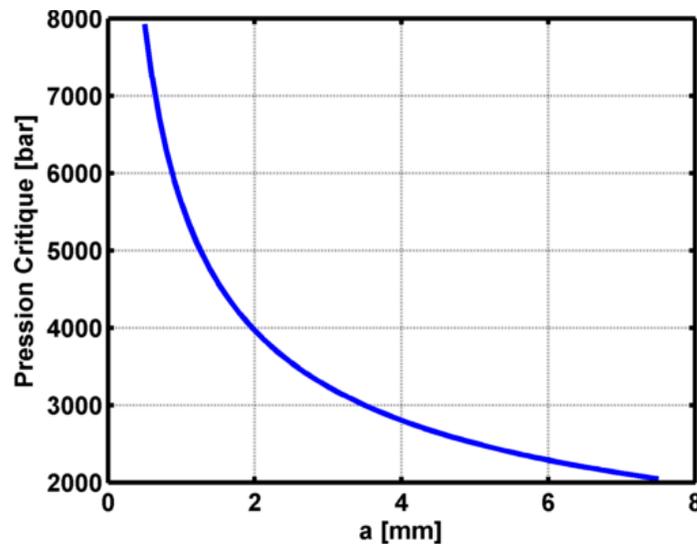


Figure 129 – Evolution de la pression critique en fonction de la demi-longueur de défaut ( $K_{Ic} = 20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ )

Il sera considéré par la suite que la ténacité de cet acier est de  $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ , les observations sur le défaut mettant clairement en évidence une fragilisation du matériau par un élément en solution, hydrogène et/ou phosphore. La configuration permettant d'envisager une propagation de ce défaut correspond au calcul de diffusion à l'échelle de la virole, la pression d'équilibre étant de 8 647 bar, les pressions excédant 8 000 bar étant atteintes pour des durées bien inférieures à 100

heures, voir Figure 122. La définition rigoureuse des paramètres d'entrée d'une telle simulation est certes discutable, mais une telle approche présente l'avantage de mettre en évidence le comportement du système pour un cas de figure relativement proche du cas industriel. Une étude paramétrique sera proposée au paragraphe V.3 afin d'estimer les propriétés mécaniques de l'acier en cours de traitement ainsi que le cas d'étude le plus plausible pour la formation de ces DDH au terme de la fabrication de viroles.

Pour résumer, cette simulation préliminaire reprend les conditions et hypothèses du cas d'étude présenté Figure 122 considérant la procédure de propagation décrite ci-dessus (Figure 127). Il s'agit d'une boîte de simulation unidimensionnelle de 5cm comportant une DDH de 20nm d'épaisseur qui restera constante. Le dégazage sera simulé pour 1 ppm d'hydrogène initialement contenu dans le matériau 18MND5 de composition nominale. Cette DDH penny-shaped de section 1cm<sup>2</sup> croît par pas de 20µm sous l'action de la pression de l'hydrogène, dès qu'elle atteint la valeur critique. Le cycle thermique est celui du refroidissement de 200°C à 20°C à 30°C.h<sup>-1</sup> suivi d'un palier à 20°C. Il est important de souligner qu'aucun apport supplémentaire d'hydrogène n'est envisagé ; ce cas de figure surestime donc l'appauvrissement en hydrogène de l'acier. Les résultats de cette simulation sont donnés par la Figure 130. La Figure 130-a) indique l'évolution du profil de concentration en hydrogène pour différents instants. Dans ce cas précis, la pression critique permettant la propagation du défaut est de 7930 bar, pression inférieure à la pression d'équilibre. Les différentes remontées en pression résultantes de la propagation du défaut auront tendance à appauvrir l'alliage en hydrogène, ce qui explique les faibles valeurs de concentration à mesure que la longueur de défaut augmente. En d'autres termes, la pression critique initiale constitue une borne supérieure de la concentration à l'interface. La Figure 130-b) montre l'évolution de la pression en cours de simulation. Cette figure souligne clairement la diminution de la pression critique à mesure que la demi-longueur de fissure augmente ; ces derniers paramètres étant liés par le facteur d'intensité de contrainte. La pression interne diminuant au fil du calcul, la concentration associée par l'équilibre de Sievert diminuera également amplifiant ainsi l'appauvrissement du milieu en hydrogène en solution. Par ailleurs, la Figure 131-a) détaille l'évolution de cette pression pour les premiers incréments. Ce graphe montre clairement la diminution de la pressurisation nécessaire, *i.e.* la remontée en pression pour atteindre à nouveau la valeur critique ; en fonction du temps (et donc de la taille de défaut). Cet effet impliquera donc une augmentation de la vitesse de propagation de fissure. Or, l'hydrogène devant diffuser sur une distance plus importante au cours des incréments, cet effet est négligeable devant la cinétique de diffusion et désorption de l'hydrogène. La Figure 130-c) présente l'évolution temporelle de la demi longueur de fissure en cours de simulation. La cinétique induite par la diffusion indique que le défaut initial de 1mm de diamètre atteint un diamètre final de 11,64mm ce qui est en accord avec les défauts observables sur la virole VB395 ; le défaut final Figure 34 mesurant 12,2mm. Il s'agit ici d'une coïncidence remarquable compte tenu des hypothèses de notre modèle, cependant on soulignera le fait d'avoir obtenu par cette première simulation un ordre de grandeur tout à fait réaliste de la taille du défaut en fin de propagation. La

Figure 130-d) présente l'évolution de la vitesse de propagation de fissure. Cette dernière décroît très fortement de près de deux ordres de grandeur au terme des 42,5 jours simulés. Une extrapolation de la tendance permettrait de fournir une approximation de la taille de défaut au terme de deux mois d'incursion à l'ambiante. Les résultats de régression donnés par la Figure 131-b) permettent d'estimer la longueur de fissure à 13,66mm, valeur en accord avec le retour d'expérience.

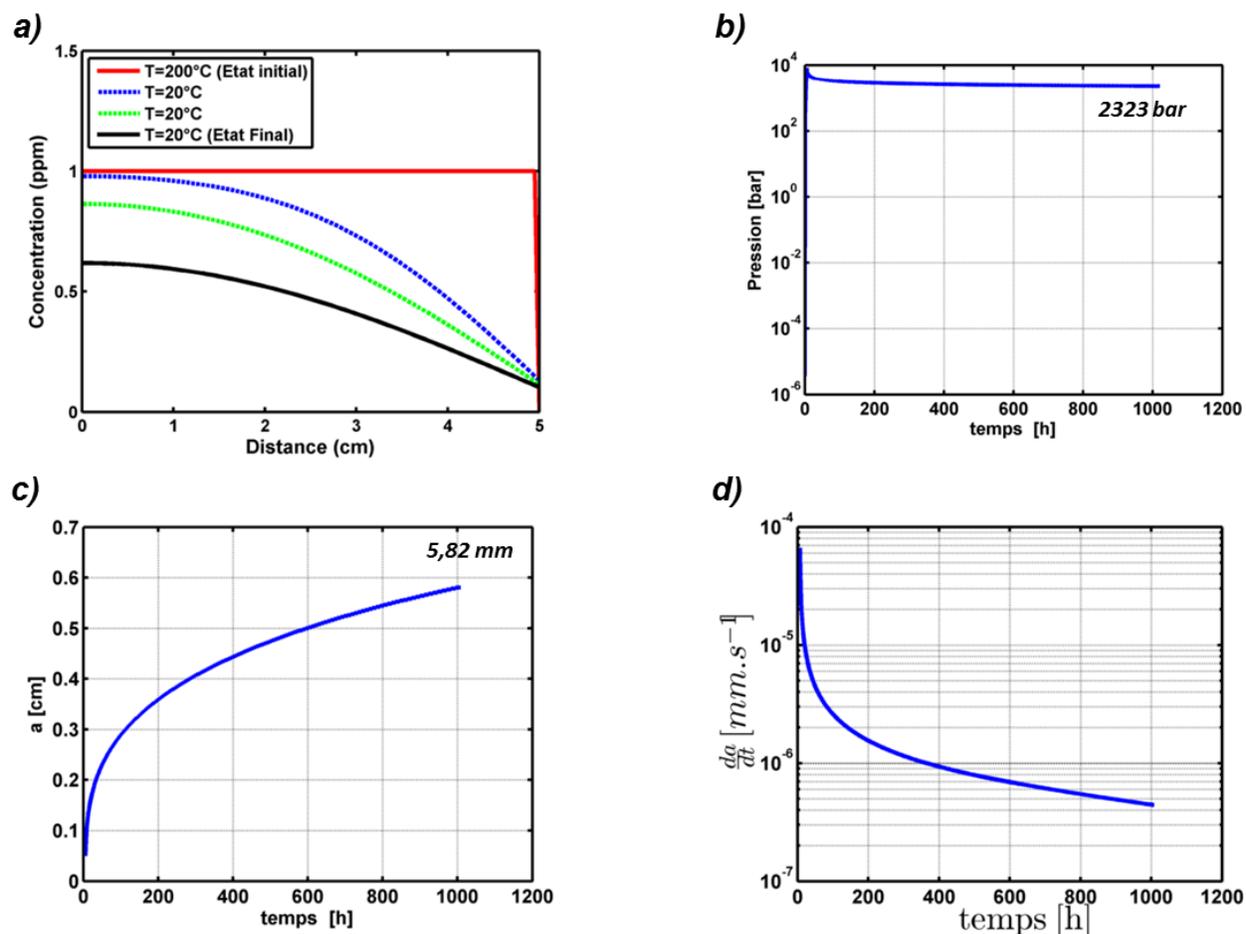
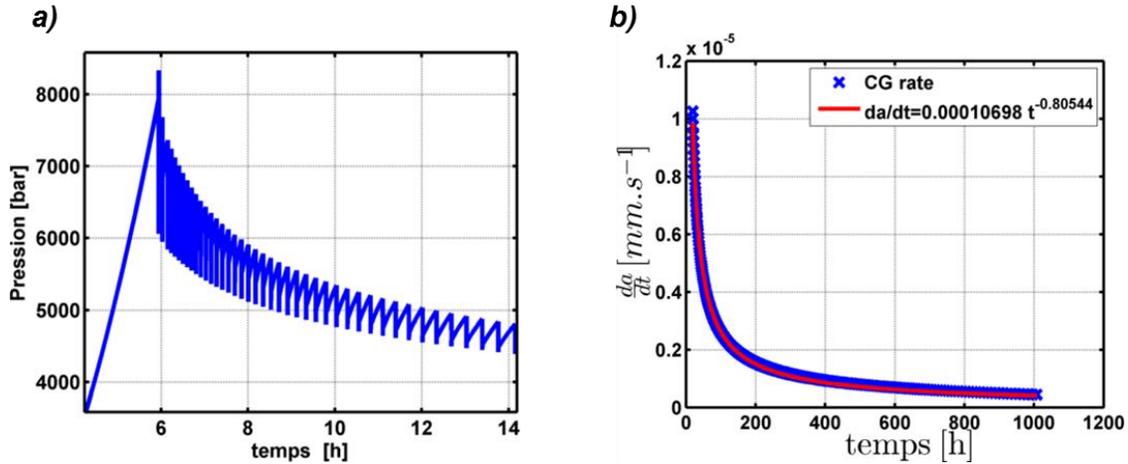


Figure 130 - Simulation préliminaire (n°1) de la redistribution de l'hydrogène à l'échelle de la virole dans un matériau supposé homogène en prenant en compte la propagation de la DDH pour une ténacité de  $20 \text{ MPa.m}^{0.5}$  (vitesse de refroidissement :  $30^\circ\text{C.h}^{-1}$ ,  $c_0=1 \text{ ppm}$ ,  $T_i=200^\circ\text{C}$ ,  $L=5\text{cm}$ )

- a) Profil de concentration de l'hydrogène au travers du domaine de simulation pour différents transitoires (courbes pointillées) partant de l'état initial homogène (courbe rouge) jusqu'à l'état final à 1020h (courbe noire)
- b) Evolution de la pression interne en cours de simulation en considérant la loi d'Abel-Noble modifiée
- c) Evolution de la demi-longueur de défaut en cours de simulation
- d) Evolution de la vitesse de croissance de défaut en cours de simulation



**Figure 131 – Détails de la simulation préliminaire n°1 :**  
 a) Evolution de la pression interne sur les premiers incréments de propagation  
 b) Extrapolation de la vitesse de propagation de fissure

Ce cas d’application semble de prime abord prometteur dans la mesure où il permet d’obtenir des résultats relativement proches des cas réels. Cependant, il serait intéressant de constater dans quelle mesure la valeur de la ténacité influence la longueur finale ; en abaissant par exemple cette valeur d’un facteur deux. Les résultats de ce cas hypothétique sont donnés Figure 132. Les observations liées à ce cas d’application sont identiques au cas précédent à l’exception de la cinétique de propagation de fissure et du niveau d’appauvrissement de l’alliage au terme de la simulation. Dans ce cas, le défaut de longueur identique est obtenu à l’issue de 18 jours simulés. La ténacité du matériau est par conséquent un paramètre clé quant à l’évaluation de la taille finale des DDH et de leur vitesse de propagation.

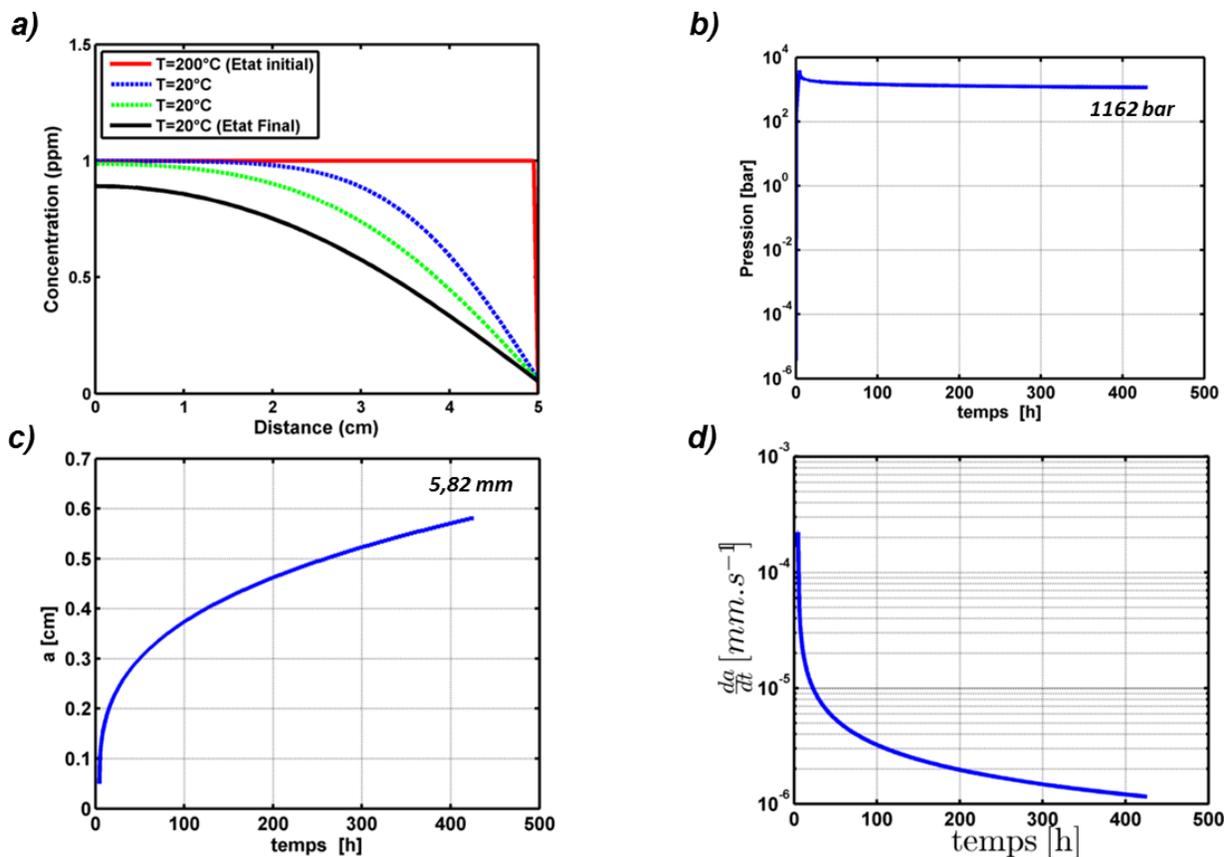


Figure 132 – Simulation préliminaire (n°2) de la redistribution de l'hydrogène à l'échelle de la virole dans un matériau suppose homogène en prenant en compte la propagation de la DDH pour une ténacité de  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  ( $c_0=1 \text{ ppm}$ ,  $T_i=200^\circ\text{C}$ ,  $\dot{T}=30^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $L=5\text{cm}$ )

a) Profil de concentration de l'hydrogène au travers du domaine de simulation pour différents transitoires (courbes pointillées) partant de l'état initial homogène (courbe rouge) jusqu'à l'état final à 1020h (courbe noire)

b) Evolution de la pression interne en cours de simulation en considérant la loi d'Abel-Noble modifiée

c) Evolution de la demi-longueur de défaut en cours de simulation

d) Evolution de la vitesse de croissance de défaut en cours de simulation

Le même cas d'application est simulé pour un matériau présentant une ténacité de  $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ . Les résultats de ce cas intermédiaire sont présentés à titre indicatif par la Figure 133. La pression critique vaut pour ce même défaut 5 945 bar dans ce cas. La demi-longueur de défaut de 5,82mm est obtenue pour 30 jours simulés (715h). Une extrapolation de ce résultat par régression de la courbe de vitesse de propagation de défaut permet d'estimer une longueur totale de défaut à 1,5 mois et 2 mois de 12,5mm et 14,5mm respectivement. Les valeurs issues des simulations, en particulier pour les ténacités de  $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  et  $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ , permettent d'obtenir des longueurs finales de défaut en accord avec le retour d'expérience, mais comme souligné ci-dessus, le modèle dans la version exploitée dans ce sous-chapitre repose sur au moins deux hypothèses très fortes : épaisseur constante d'une DDH et son alimentation en configuration 1D (alors que le défaut se propage dans le plan perpendiculaire à l'axe d'arrivée de l'hydrogène).

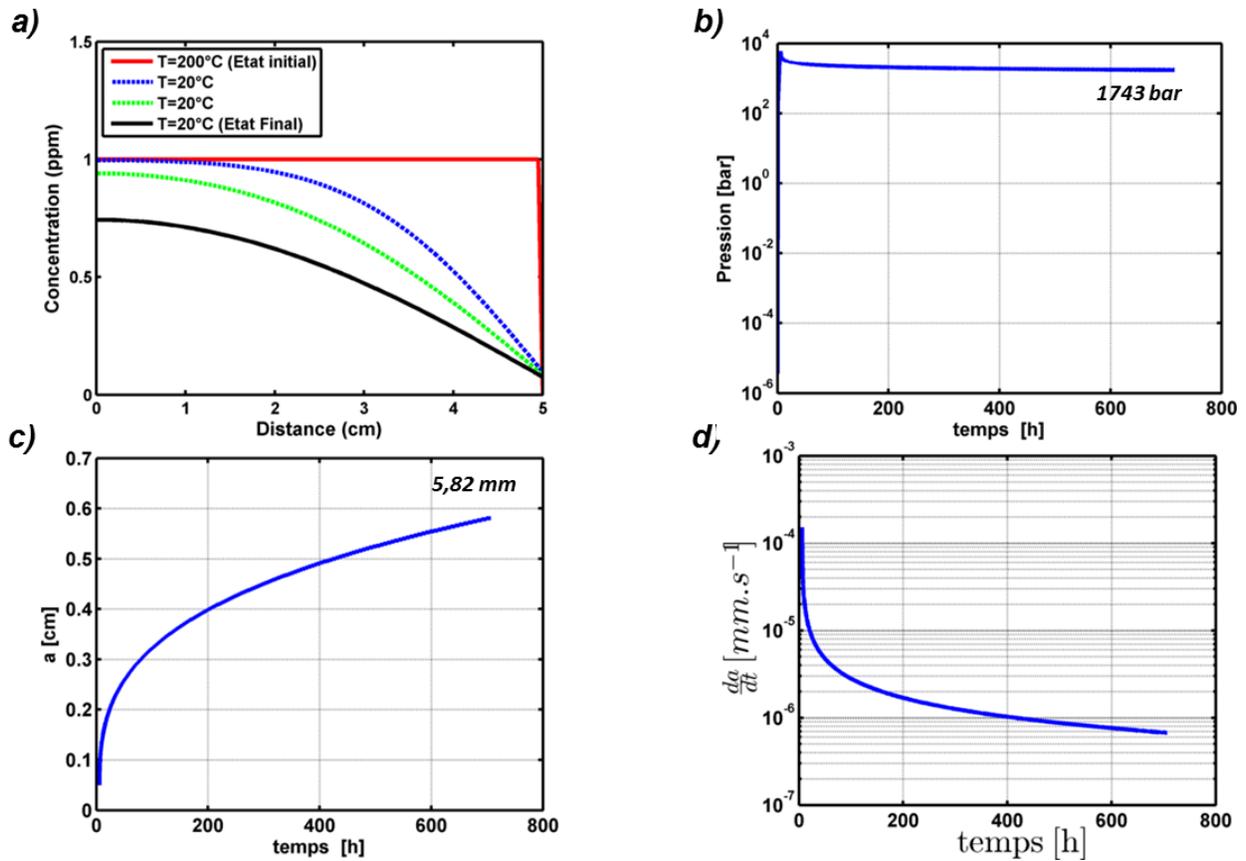


Figure 133 – Simulation préliminaire (n°3) de la redistribution de l'hydrogène à l'échelle de la virole dans un matériau suppose homogène en prenant en compte la propagation de la DDH pour une ténacité de  $15 \text{ MPa.m}^{0.5}$  ( $c_0=1 \text{ ppm}$ ,  $T_i=200^\circ\text{C}$ ,  $T=30^\circ\text{C.h}^{-1}$ ,  $L=5\text{cm}$ )

- a) Profil de concentration de l'hydrogène au travers du domaine de simulation pour différents transitoires (courbes pointillées) partant de l'état initial homogène (courbe rouge) jusqu'à l'état final à 1020h (courbe noire)
- b) Evolution de la pression interne en cours de simulation en considérant la loi NIST
- c) Evolution de la demi-longueur de défaut en cours de simulation
- d) Evolution de la vitesse de croissance de défaut en cours de simulation

Ces simulations préliminaires présentent donc des limites. En effet, une pression interne de l'ordre 800MPa induira indubitablement une déformation, ou un gonflement, de la DDH sous forme d'une cavité « penny-shaped », se traduisant par une augmentation du volume de la cavité. La quantité de matière étant fixe, une dépression importante serait donc attendue, sauf dans le cas d'un apport supplémentaire en hydrogène provenant d'un volume 3D autour d'une DDH

## V.2- Prise en compte du gonflement élastique

### V.2.1 – Ajustement du modèle de diffusion-désorption

Le modèle de diffusion-désorption présenté en chapitre IV repose sur une approche unidimensionnelle, en imaginant la boîte de simulation comme un cylindre d' $1\text{cm}^2$  de section et de 5cm à 6cm de longueur. Dans cette approche, un risque d'appauvrissement exagéré de

l'hydrogène en solution pourrait être rencontré alors que l'apport en hydrogène provenant des directions transverses peut être envisagé. Par ailleurs, la densité de défauts constatée pour la virole VB 395 est très importante, ce qui réduit le volume utile autour d'une DDH, volume qui pourra alimenter la croissance. Ce raisonnement implique l'évaluation au préalable de certains ordres de grandeur.

Dans le but de considérer l'ouverture élastique du défaut sous l'effet de la pression, deux approches ont été envisagées. La première consistant à considérer une évolution homothétique de cette ouverture à mesure que le défaut se propage, approche purement géométrique, a été abandonnée au profit de la seconde, reposant sur des bases physiques. Cette seconde approche propose de faire le lien entre ouverture et longueur en faisant intervenir la pression et les paramètres mécaniques du matériau. Cette ouverture élastique induite par la pressurisation d'un défaut a été démontrée en section II.6.2. Cette dernière étant proportionnelle à la pression et à la demi-longueur de fissure, elle peut ainsi s'exprimer par (V.2.1).

$$\Delta u_y = \xi p a \quad (\text{V.2.1})$$

avec  $\xi = \frac{4\sqrt{2}(1-\nu)}{\pi\mu}$  après identification avec (II.6.8). Il est également possible d'évaluer la déformation plastique  $\delta$  associée à l'aide de l'expression (II.6.14). Les applications numériques pour l'ensemble des paramètres sont données en (V.2.2), (V.2.3) et (V.2.4) pour l'exemple suivant :  $a = 1\text{mm}$ ,  $p = 350\text{MPa}$ ,  $E = 210\text{GPa}$ ,  $\nu = 0,3$ ,  $Re = 400\text{MPa}$ .

$$\mu = \frac{210 \cdot 10^9}{2(1 + 0,3)} = 80,8 \text{ GPa} \quad (\text{V.2.2})$$

$$\Delta u_y = \frac{4\sqrt{2}(1 - 0,3)1,0 \cdot 10^{-3}}{\pi 80,8 \cdot 10^3} 350 = 5,46 \cdot 10^{-6} \text{m} = 5,5 \mu\text{m} \quad (\text{V.2.3})$$

$$\delta = \frac{4(1 - 0,3^2)350}{210 \cdot 10^3 400} \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{3\pi}} = 0,156 \cdot 10^{-6} \text{m} = 0,156 \mu\text{m} \quad (\text{V.2.4})$$

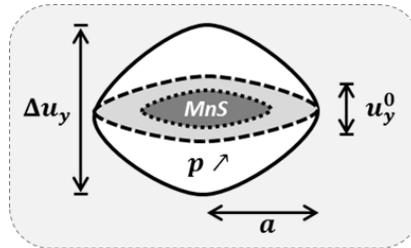
Les valeurs correspondant à une longueur de fissure multipliée par 5, permettant ainsi de s'approcher de l'ordre de grandeur de la longueur finale du défaut, sont données en (V.2.5) et (V.2.6).

$$\Delta u_y = \frac{4\sqrt{2}(1 - 0,3)5,0 \cdot 10^{-3}}{\pi 80,8 \cdot 10^3} = 2,731 \cdot 10^{-5} \text{m} = 27,3 \mu\text{m} \quad (\text{V.2.5})$$

$$\delta = \frac{4(1 - 0,3^2)350}{210 \cdot 10^3 400} \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{3\pi}} = 0,349 \cdot 10^{-6} \text{m} = 0,349 \mu\text{m} \quad (\text{V.2.6})$$

L'ouverture des lèvres de la DDH est donc majoritairement élastique. Par ailleurs, une augmentation de la longueur de défaut d'un facteur 5 engendre une augmentation d'un facteur  $\sqrt{5}$  pour la déformation plastique. Les applications numériques menées à l'instant indiquent que la déformation plastique associée aux défauts considérés est négligeable devant son ouverture élastique. Seule la déformation élastique sera par conséquent prise en considération dans les

simulations lors du calcul du gonflement de la DDH sous l'effet de la pression. Cette approche est illustrée de manière synthétique par la Figure 134.



**Figure 134 – Gonflement élastique de la DDH sous l'effet de la pression interne. L'ouverture initiale  $u_y^0$  formée en cours de refroidissement sous l'effet de la dilatation thermique augmente progressivement sous l'effet de la pression interne (résultante de la désorption de l'hydrogène).**

Afin de prendre en compte cette augmentation de volume de la DDH dans le calcul de l'état d'équilibre, il convient de redéfinir la fonction  $g_e$  définie par (V.2.7) dont les zéros valent la pression d'équilibre. Cette fonction est établie de manière similaire à (IV.2.25) en considérant (V.2.1) dans l'expression du volume de la cavité (les volumes considérant une section  $S_y$  égale à celle du défaut).

$$g_e(p) = V_{MAT} S \sqrt{p \exp\left(\frac{pb(p)}{RT}\right)} + 2 \frac{\pi a^2 p (L_{HIC}^0 + \xi p a)}{RT + pb^0 - 1.955 \cdot 10^{-15} p^2} - c^0 V_{MAT} \quad (\text{V.2.7})$$

avec  $a$  demi longueur de défaut,  $L_{HIC}^0$  ouverture initiale de la DDH prise égale à 20nm dans le chapitre précédent sur la base des calculs thermiques de la partie III.5.1. L'augmentation de volume étant conséquente, une chute importante de la pression d'équilibre est attendue entraînant de fait un appauvrissement important de l'hydrogène en solution dans l'alliage (équilibre de Sievert).

En considérant les observations émises suite au retour d'expérience et de l'expertise du défaut, section III.2, une évaluation de la quantité d'hydrogène minimale nécessaire pour atteindre les tailles de défaut observées sera menée. Les DDH sont supposés répartis conformément à la Figure 135. Pour une épaisseur utile de 170mm, l'hydrogène au voisinage des parois interne et externe ne contribuant pas à la croissance du défaut, un volume total de  $6,05 \cdot 10^9 \text{mm}^3$  est disponible. En considérant 5000 défauts, cela suggère donc que seulement  $1,21 \cdot 10^6 \text{mm}^3$  d'acier est disponible par défaut. En considérant une concentration moyenne de 1 ppm (soit  $7,81 \cdot 10^{-6} \text{mol.cm}^{-3}$ ), il en résulte une quantité moyenne d'hydrogène disponible par DDH de  $9,46 \cdot 10^{-3} \text{mol}$  d'hydrogène en solution du fait de la concentration moyenne de 1 ppm.

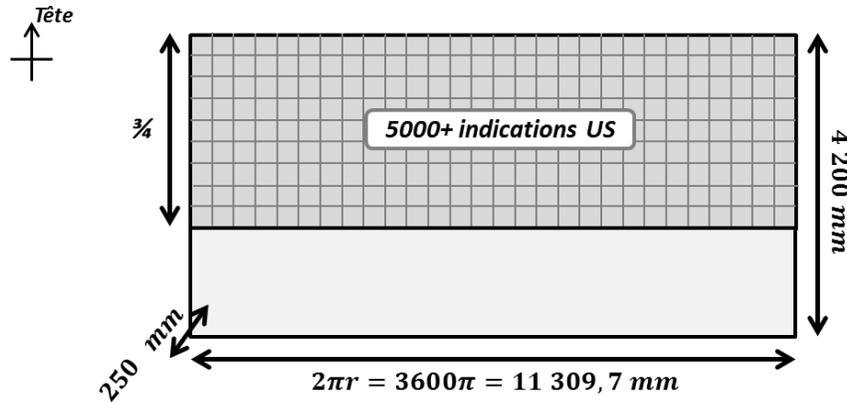


Figure 135 - Distribution supposée des DDH pour les calculs approchés

L'évaluation de la quantité d'hydrogène nécessaire pour atteindre une pression significative du point de vue de l'endommagement a été menée comme suit. Les différents paramètres permettant de conduire ce calcul sont synthétisés dans le Tableau 13. La valeur de ténacité prise pour ce calcul est de  $22 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ , valeur maximale permettant la propagation pour les valeurs de pression atteintes au cours des simulations précédentes. Partant d'une DDH initiale correspondant à une nappe de MnS évoluant vers la DDH finale observée, la pression critique nécessaire pour propager le défaut est calculable. Connaissant les dimensions de la DDH et sa pression interne, la déformation élastique est ainsi calculable par (V.2.1). Cela permet ainsi d'avoir accès au volume de la DDH sous pression et donc à la quantité de matière  $n_H(DDH)$  nécessaire pour atteindre la pression cible, supposée de l'ordre de la pression critique. Cette quantité reste donc à comparer à la quantité maximale d'hydrogène disponible. Le Tableau 13 indique successivement les valeurs intéressantes pour mener cette évaluation. Connaissant la taille et l'ouverture des défauts, le volume total de la DDH est ainsi calculé. La valeur de la ténacité étant fixée, la pression critique associée a ensuite été calculée donnant ainsi un ordre de grandeur à la pression interne dans la DDH. Connaissant sa dimension et la pression interne, la déformation élastique  $\Delta u_{\text{élastique}}$  permet de rendre compte de son gonflement (ou ouverture sous pression dans le tableau) défini comme la somme de l'ouverture et de  $\Delta u_{\text{élastique}}$ . Un nouveau volume de la DDH peut ainsi être calculé donnant accès à la quantité finale en hydrogène dans cette DDH  $n_H(DDH)$ . Compte tenu de la quantité d'hydrogène en solution disponible par DDH et du fait qu'une fraction de l'hydrogène reste en solution (équilibre chimique), la taille de défaut attendue se situe autour de 15mm. La valeur de  $1,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  indique que la quasi-totalité de l'hydrogène disponible désorbe dans la DDH en moins de deux mois sans tenir compte de l'équilibre de Sievert. La valeur de  $2,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  semble donc plus plausible au regard des  $9,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  disponibles dans l'acier.

**Tableau 13 – Détail du calcul de la quantité minimale d’hydrogène en solution nécessaire pour propager un DDH jusqu’à son état final**

	<b>Initial</b>	<b>Intermédiaire</b>	<b>Final</b>
<b>Taille</b>	<i>1 mm</i>	<i>15 mm</i>	<i>20 mm</i>
<b>Ouverture</b>	$2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$	$2 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$	$2 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$
<b>Volume</b>	$1,57 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$	$3,53 \text{ mm}^3$	$6,28 \text{ mm}^3$
<b>Pression critique</b>	<i>871,9 bars</i>	<i>225,1 bars</i>	<i>195,0 bars</i>
$\Delta u_{\text{élastique}}$	$1,36 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$5,27 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$6,09 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
<b>Ouverture sous pression</b>	$1,36 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$7,27 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$8,09 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
<b>Volume sous pression</b>	$1,07 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$	$1,28 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$	$2,54 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$
$n_H(\text{DDH})$	$8,08 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$	$2,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$1,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

L’évolution proposée, à savoir gonflement élastique, peut donc être implémentée à condition de considérer un apport supplémentaire en hydrogène issu des directions transverses afin de mettre à contribution l’ensemble de l’hydrogène disponible dans le volume alloué à une DDH. Il est toutefois important de retenir que ces estimations ne remplacent en aucun cas la simulation numérique. En effet, la simulation permettra de prendre en considération les éléments avancés tels que les différents équilibres chimiques et la cinétique. La suite du paragraphe traitera dans un premier temps de l’intégration du gonflement élastique dans la procédure de diffusion, puis dans un second temps de l’apport supplémentaire de matière conjointement avec la procédure de propagation.

Afin de permettre la résolution du système d’équation (IV.1.33) et (IV.1.34), les expressions (IV.2.17) et (IV.2.20) doivent au préalable être recalculées. En utilisant les formules de composition des dérivées ainsi que les formules de dérivations de la bijection réciproque, la fonction  $p(n)$ , réciproque de (V.2.8), peut ainsi être dérivée pour en déduire l’expression de  $\frac{\partial f}{\partial n}$  (V.2.16) prenant désormais en considération le gonflement élastique. Connaissant la quantité de matière après résolution du système d’équation, la pression associée peut être déduite en calculant les racines du polynôme  $P$  donné en (V.2.17).

$$n_{H_2}(p) = \frac{p(V_0 + \xi p a S_y)}{\alpha p^2 + b^0 p + RT} \quad (\text{V.2.8})$$

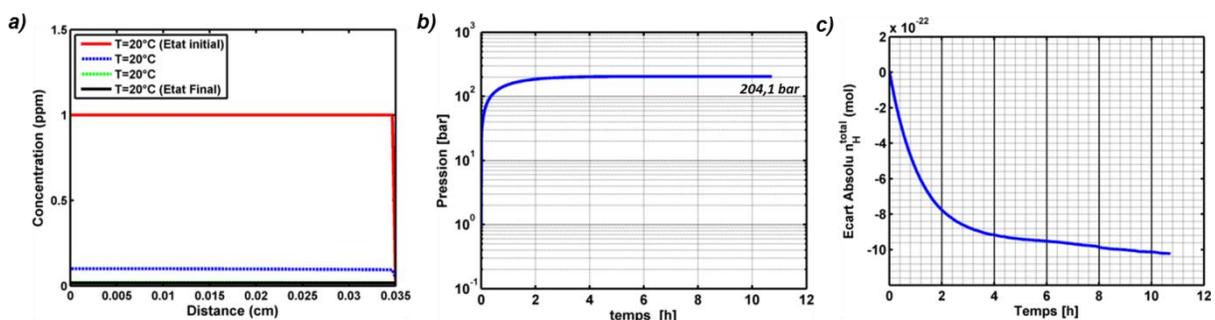
$$\frac{\partial f}{\partial n} = \left[ \left( 1 + \frac{pb^0}{RT} + \frac{2\alpha p^2}{RT} \right) \exp \left( \frac{pb^0}{RT} + \frac{\alpha p^2}{RT} \right) \right] \left[ \frac{(b^0 p + \alpha p^2 + RT)^2}{V^0 RT + 2\xi a S_y RT p + (\xi a S_y b^0 - \alpha V^0) p^2} \right] \quad (\text{V.2.9})$$

$$P(X) = (\alpha n_{H_2}^+ - \xi a S_y) X^2 - (V_0 - n_{H_2}^+ b^0) X + n_{H_2}^+ RT \quad (\text{V.2.10})$$

avec  $V_0$  volume initial de la cavité.

La simulation de deux cas tests a été menée afin de valider l’implémentation de cette évolution du modèle successivement pour les deux échelles d’intérêt : l’échelle micrométrique et l’échelle de la virole. Le premier cas test repose sur le domaine micrométrique présenté en IV.1.4 refroidi jusqu’à l’ambiante à  $30^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ . Les résultats de simulation de ce cas test sont donnés par la Figure

140, en conservant le même code de couleurs que les simulations précédentes. La Figure 140-a) présente la redistribution de l'hydrogène dans le solide au cours du traitement. La Figure 140-b) se focalise sur l'évolution de la pression qui atteint 204,1 bars, correspondant ainsi à un écart de  $3,99 \cdot 10^{-6}$  bar avec la pression d'équilibre ce qui est acceptable. Il est clair sur cet exemple que cette pression excessivement basse est principalement due à l'appauvrissement du solide en hydrogène ; de 1 ppm à seulement  $1,641 \cdot 10^{-3}$  ppm. Ces valeurs sont à comparer à une pression d'équilibre, dans le cas où le gonflement élastique n'est pas pris en considération, de 4 322,1 bars pour une concentration de 0,2406 ppm. Cet appauvrissement est ainsi causé par le gonflement élastique important de 159nm, comparé à l'ouverture initiale de la DDH de 20nm. Enfin, la Figure 140-c) souligne la conservation de la masse en cours de calcul celle-ci étant voisine de la précision de calcul numérique comme évoqué précédemment. L'implémentation du gonflement élastique a donc été validée sur ce cas test.



**Figure 136 - Simulation de la redistribution de l'hydrogène entre la matrice et la cavité à mi- épaisseur de virole à l'échelle de la microstructure en considérant le gonflement élastique induit par la pression interne ( $c_0=1$  ppm,  $T_i=20^\circ\text{C}$ ,  $\dot{T}=0^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $L=350\mu\text{m}$  homogène)**

a) Evolution du champ de concentration en à température constante. L'état initial est donné par la courbe rouge en trait plein tandis que l'état stationnaire est donné par la courbe noire ; Les transitoires étant donnés en pointillés.

b) Evolution temporelle de la pression interne dans la cavité en cours de simulation jusqu'à 204,1 bar

c) Variation de la quantité de matière totale en cours de calcul

L'implémentation du gonflement élastique étant validé, une simulation à l'échelle de la virole permettra d'évaluer la pression atteignable dans une cavité déformable, pour l'instant sans tenir compte d'un quelconque apport supplémentaire. Cette simulation est conduite à température constante, et les résultats sont présentés à la Figure 137 en respectant la convention adoptée jusque-là. Les conditions initiales étant analogues à la simulation présentée à la Figure 122 de la partie IV.2.2.c, celle-ci servira ainsi de point de référence dans la présentation et la discussion des résultats. La Figure 137-a) souligne un appauvrissement important de l'hydrogène en solution. Cet appauvrissement traduit une élévation tempérée de la pression jusqu'à 3927 bar, cette dernière étant divisée par 2,2 comparé à la simulation de référence d'après la Figure 137-b) ; l'évolution de cette pression pour les 28 premiers jours étant donnée par la Figure 138. Dans ce cas, l'ouverture totale de la DDH est égale dans ce cas de figure à  $3,06\mu\text{m}$  ce qui représente un facteur 154 sur l'augmentation de volume. Enfin la Figure 137-c) indique que la conservation de la masse est toujours respectée dans ce cas.

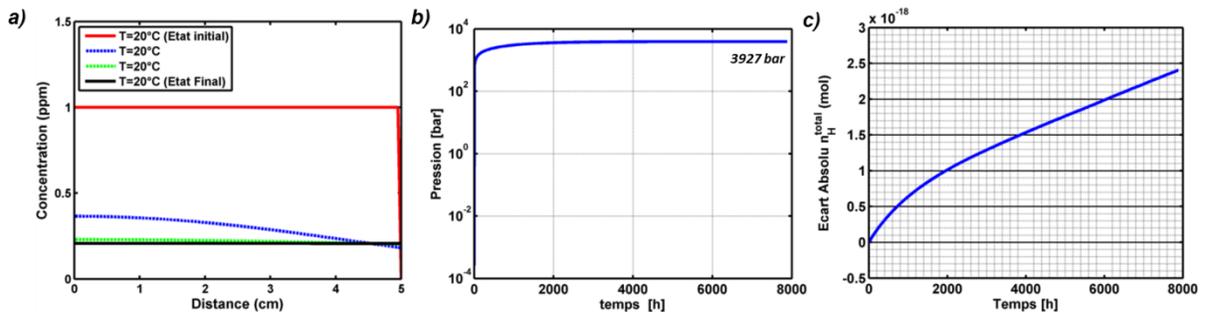


Figure 137 - Simulation de la redistribution de l'hydrogène entre la matrice et la cavité à mi- épaisseur de virole à l'échelle de la virole en considérant le gonflement élastique induit par la pression interne ( $c_0=1$  ppm,  $T_i=20^\circ\text{C}$ ,  $\dot{T}=0^\circ\text{C.h}^{-1}$ ,  $L=5\text{cm}$  homogène)

- a) évolution du champ de concentration en à température constante. L'état initial est donné par la courbe rouge tandis que l'état stationnaire est donné par la courbe noire ; Les transitoires étant en pointillés.
- b) Evolution temporelle de la pression interne dans la cavité en cours de simulation jusqu'à 3927 bar
- c) Variation de la quantité de matière totale en cours de calcul ; la valeur demeure tolérable

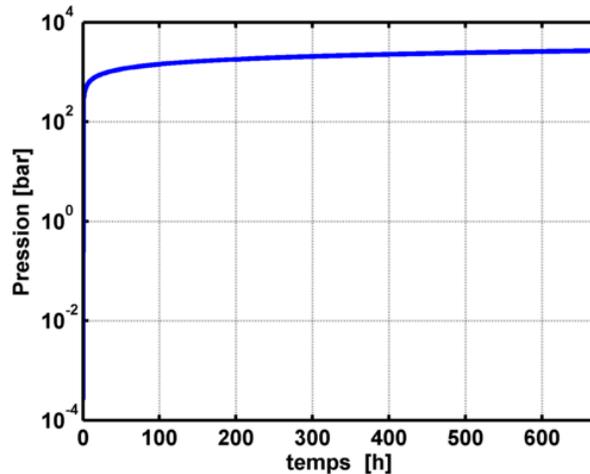


Figure 138 - Simulation de la redistribution de l'hydrogène entre la matrice et la cavité à mi- épaisseur de virole à l'échelle de la virole en considérant le gonflement élastique induit par la pression interne ( $c_0=1$  ppm,  $T_i=20^\circ\text{C}$ ,  $\dot{T}=0^\circ\text{C.h}^{-1}$ ,  $L=5\text{cm}$  homogène): Evolution de la pression interne sur 28 jours

Il est ainsi important de souligner que le gonflement élastique, en plus d'être proportionnel à la pression interne dans la DDH, est proportionnel à la demi-longueur de fissure. Il est par conséquent primordial de considérer un apport supplémentaire en hydrogène avant d'envisager la simulation de la propagation de la DDH.

### V.2.2 – Ajustement du modèle de propagation

Il a donc été mis en évidence au paragraphe précédent l'importance de l'apport d'hydrogène provenant de la direction transverse, notée  $r_\gamma$ . Afin de le prendre quantitativement en compte, il est envisagé de corriger le champ  $c(x, t)$  par l'ajout de l'hydrogène contenu au voisinage, le voisinage étant défini dans ce cas par la longueur caractéristique de diffusion. Cette correction s'inscrit dans la procédure de diffusion-désorption comme schématisé dans la Figure 139. Afin d'adapter le modèle présenté jusqu'à présent, deux approches peuvent être envisagées.

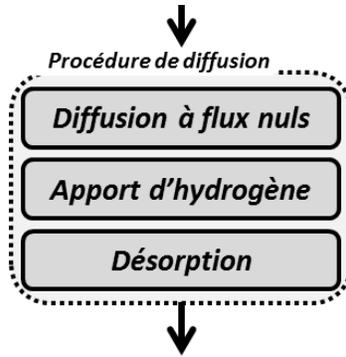


Figure 139 – Intégration de l’apport d’hydrogène dans la logique du Time-Splitting

La première, correspondant à une approche globale, considère un apport moyenné sur la totalité du domaine de simulation. Plus précisément, en un temps  $dt$  le domaine de diffusion augmente d’un volume  $V_n$  vers un volume  $V_{n+1}$ . Quel que soit l’état considéré la quantité présente dans le domaine s’exprime selon (V.2.11).

$$q_i = \langle c_i \rangle V_i = \langle c_i \rangle S_i L \quad (\text{V.2.11})$$

avec  $\langle c_i \rangle$  concentration moyenne à l’instant  $i$ .

Les processus diffusifs étant considérés à flux sortant nuls, la concentration moyenne est conservée entre les deux états. Il est ainsi possible d’exprimer le rapport des quantités globales en fonction du rapport des volumes comme l’indique (V.2.12).

$$\frac{q_{n+1}}{q_n} = \frac{S_{n+1}}{S_n} \quad (\text{V.2.12})$$

Par ailleurs, le domaine considéré étant cylindrique, il est ainsi possible de relier les sections  $S_y$  au temps en prenant en compte la longueur caractéristique de diffusion  $\sqrt{Dt}$ . La quantité  $q_{n+1}$  s’exprime ainsi par le rapport des temps de diffusion (V.2.13).

$$q_{n+1} = \frac{t_{n+1}}{t_n} q_n \quad (\text{V.2.13})$$

L’inconvénient d’une telle approche repose sur le caractère global de l’ajustement du champ de concentration. De manière plus précise, la correction apportée reposerait sur une moyenne de la concentration sur l’intégralité du domaine. L’ajustement de la concentration ne se fera donc pas en fonction de l’appauvrissement en hydrogène au voisinage du DDH. Cela conduit donc à envisager une approche alternative pour la correction de ce champ de concentration.

Cette seconde approche consiste à considérer un apport par tranche. La croissance de la section cylindrique est ainsi considérée sur la longueur  $dx$  de manière coïncidente avec la discrétisation implémentée dans le modèle 1D. Le rayon de cette dernière est donc proportionnel à la racine carré du temps en considérant un rayon initial égal à la demi-longueur de défaut initiale  $a_0$  (V.2.14).

$$r_y(t) = \sqrt{Dt} + a_0 \quad (\text{V.2.14})$$

L’augmentation incrémentale du rayon du domaine évolue donc en fonction du temps selon (V.2.15)

$$dr_y(t) = \frac{D}{2\sqrt{Dt}} dt \quad (\text{V.2.15})$$

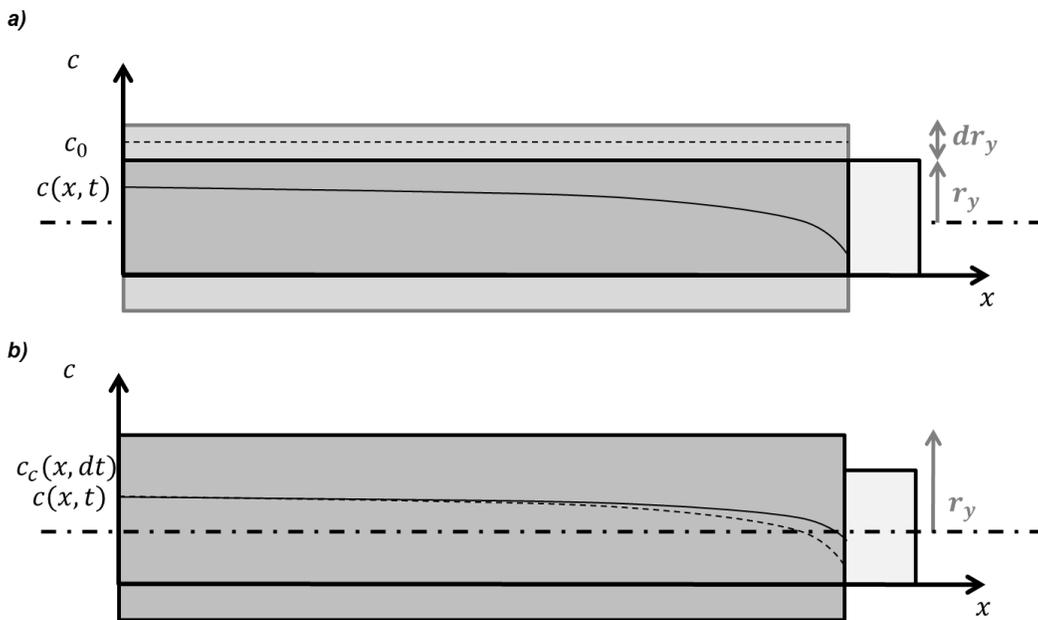
L'ajout de cette quantité d'hydrogène entraîne une modification du champ de concentration  $c_c(x, t)$  tel que (V.2.16), expression pouvant être réécrite sous la forme (V.2.17) :

$$c_c(S_y + dS_y) dx = cS_y dx + c_0 dS_y dx \quad (\text{V.2.16})$$

$$c_c = \left(1 + \frac{dS_y}{S_y}\right)^{-1} \left(c + c_0 \frac{dS_y}{S_y}\right) \quad (\text{V.2.17})$$

avec  $S_y$  section du domaine de diffusion, exprimée par  $S_y = \pi r_y^2$  et  $\frac{dS_y}{S_y} = 2 \frac{dr_y}{r_y}$ .

Cela revient à considérer un apport moyen des directions transverses permettant ainsi de conserver l'approche unidimensionnelle précédemment décrite comme illustré dans la Figure 140. L'unique constante demeurant inconnue dans l'expression (V.2.17) est le rayon initial du domaine  $r_0$ . Il sera proposé d'initialiser ce domaine en coïncidence avec le rayon de la DDH,  $a_0$ .



**Figure 140 – Représentation du champ de concentration avant (a) et après (b) prise en considération de l'apport transverse. Dans les deux schémas, la partie sombre correspond au volume de l'alliage relatif aux profils en trait plein. L'illustration (a) représente la concentration  $c$  à un instant  $t$  et la concentration initiale  $c_0$  supposée constante. L'illustration (b) représente le champ  $c_c$  issu de  $c$  (ici en pointillés) et corrigé de  $c_0$  en fonction de l'augmentation du volume.**

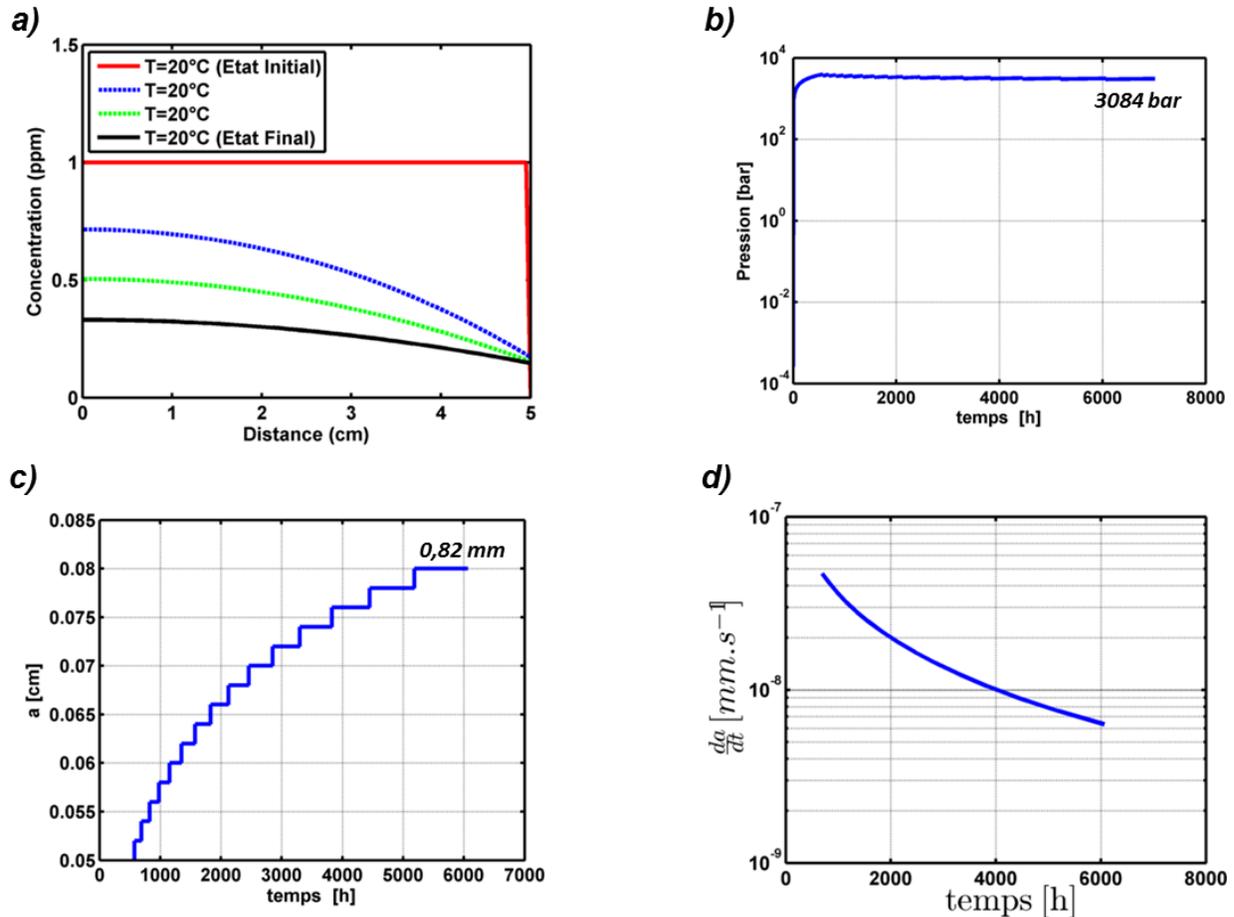
Le retour d'expérience indique que les défauts sont bordés d'un volume de matière relativement limité ; ce volume ayant été précédemment évalué à  $1,21 \cdot 10^6 \text{ mm}^3$ . En rapportant ce volume à un cylindre de 5cm de long (domaine de simulation précédent), la limite supérieure pour la section est donc de  $2,42 \cdot 10^2 \text{ cm}^2$  correspondant à un rayon de 8,77cm. Au-delà, de ce rayon, aucun apport en hydrogène ne pourra être considéré dans la mesure où les DDH sont considérées dans ce cas

comme non interagissantes. En revanche, cela ne signifie nullement que les DDH ne pourront pas poursuivre leur croissance, cette dernière ne devant s'appuyer que sur l'hydrogène contenu dans ce domaine limite pour poursuivre son extension. Considérant un coefficient de diffusion de  $2,26 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , un rayon maximal  $r_{max}$  de 8,77cm serait atteint en 390 jours de diffusion à température ambiante. Par ailleurs, la pression maximale atteinte pour cet état d'équilibre se calcule en recherchant les zéros de la fonction  $h$  donnée en (V.2.18). Cette fonction se différencie de la fonction  $g_e$  établie en (V.2.7) par la prise en compte de la totalité du volume d'acier au regard du volume réduit de la DDH. La pression associée est de 6 656 bars obtenus au terme d'une durée simulée supérieure à l'année. La contribution de la diffusion transverse dans le modèle envisagé est donc relativement lente.

$$h(p) = \pi r_{max}^2 L_{MAT} S \sqrt{p \exp\left(\frac{pb(p)}{RT}\right)} + 2 \frac{\pi a^2 p (L_{HIC}^0 + \xi p a)}{RT + pb^0 - 1.955 \cdot 10^{-15} p^2} - c^0 \pi r_{max}^2 L_{MAT} \quad (\text{V.2.18})$$

L'implémentation de cet apport supplémentaire en hydrogène a été effectuée en considérant un coefficient de diffusion transverse égal à la diffusivité du matériau. Il est utile de noter que les calculs effectués avec un coefficient de diffusion transverse de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-40} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  convergent vers les solutions présentées lors du paragraphe précédent négligeant cet apport.

Un cas analogue à la simulation préliminaire n°2 (correspondant à la Figure 132 obtenue avec le modèle initial) prenant en compte les deux évolutions du modèle présentées dans cette section est illustré par la Figure 141. Cette simulation correspond ainsi à la propagation d'un défaut accolé à la matrice homogène (5cm) à température ambiante. Les résultats y sont présentés de manière identique à la Figure 132. En revanche, ces simulations sont réalisées avec une ténacité égale à  $10 \text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ , ce qui permet de constater une propagation sur des durées inférieures à l'année. Ce cas de figure souligne le caractère indispensable de l'apport transverse en hydrogène puisque la pression critique (dans le cas 1D) est supérieure à la pression d'équilibre pour le volume initial d'acier considéré (3963 bar contre 3928 bar). Par conséquent, la propagation (et la cinétique associée) est principalement régie par l'expansion progressive du domaine de diffusion de l'hydrogène. Cette dernière étant formulée en fonction de  $\sqrt{Dt}$ , l'avancée de fissure est dans ce cas plutôt lente. En effet, au terme de cette simulation, la Figure 141-c) indique que la demi-longueur de fissure atteint 0,82 mm en 292 jours (7017 h). Cette durée de simulation permet de prendre en compte un domaine de rayon 7,60cm, ce qui demeure en deçà du rayon limite. Ainsi, pour des durées simulées plus longues, la longueur du défaut final sera légèrement supérieure.



**Figure 141 – Simulation de la propagation d’une DDH à l’échelle de la virole dans un matériau supposé homogène pour une ténacité de  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  en prenant en considération l’apport en hydrogène dans les directions transverses à température constante ( $c_0=1 \text{ ppm}$ ,  $T_i=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{T}=0^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $L=5\text{cm}$  homogène)**  
**a) Profil de concentration de l’hydrogène au travers du domaine de simulation pour différents transitoires (courbes pointillées) partant de l’état initial homogène (courbe rouge) jusqu’à l’état final à 7017 h (courbe noire)**  
**b) Evolution de la pression interne en cours de simulation en considérant la loi d’Abel-Noble modifiée**  
**c) Evolution de la demi-longueur de défaut en cours de simulation jusqu’à 0,82 mm**  
**d) Diminution progressive de la vitesse de croissance de défaut en cours de simulation**

Par ailleurs, la concentration initiale en hydrogène sur la virole VB395 n’ayant pu être dosée, celle-ci demeure une inconnue du problème. Il est admis, dans ce cas précis, que dans le cas d’un dégazage sous-estimé de l’ordre de la centaine d’heure, cette valeur ne peut excéder 1,5 ppm (basé sur le retour d’expérience compte tenu des techniques de coulées). Les résultats de simulation pour cette concentration maximale envisagée sont donnés Figure 142. Ce cas d’application met en évidence une élévation plus importante de la pression permettant ainsi d’obtenir une taille de défaut plus importante pour un temps simulé moindre. De manière plus précise, la demi-longueur de fissure atteinte au terme de cette simulation est de 0,94mm en 185 jours (4438 h). Cette durée de simulation permet de prendre en compte un domaine de rayon 6,06cm. En revanche, de manière similaire au cas précédent, de telles durées ne s’accordent pas

avec le retour d'expérience. Les DDH auraient dans ce cas une taille caractéristique de 1,52mm au terme d'une incursion de 2 mois à l'ambiante (1488 heures).

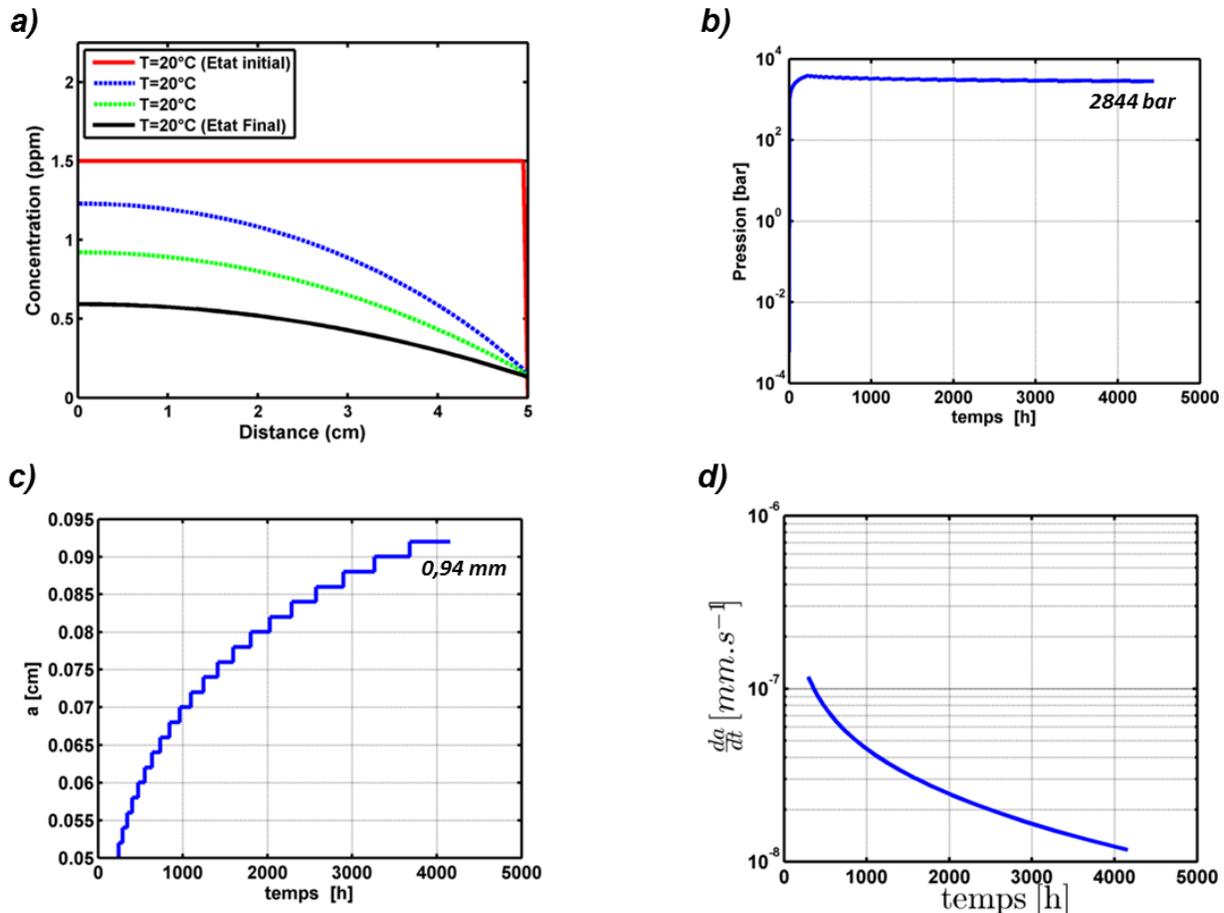


Figure 142 – Simulation de la propagation d'une DDH à l'échelle de la virole dans un matériau suppose homogène pour une ténacité de  $10 \text{ MPa.m}^{0.5}$  en prenant en considération l'apport en hydrogène dans les directions transverses ( $c_0=1,5 \text{ ppm}$ ,  $T_i=20^\circ\text{C}$ ,  $\dot{T}=0^\circ\text{C.h}^{-1}$ ,  $L=5\text{cm}$  homogène)

a) Profil de concentration de l'hydrogène au travers du domaine de simulation pour différents transitoires (courbes pointillées) partant de l'état initial homogène (courbe rouge) jusqu'à l'état final à 1020h (courbe noire)

b) Evolution de la pression interne en cours de simulation en considérant la loi d'Abel-Noble modifiée

c) Evolution de la demi-longueur de défaut en cours de simulation pour atteindre 0,94mm

d) Evolution de la vitesse de croissance de défaut en cours de simulation

### V.3- Application du modèle en rapport avec la problématique industrielle

Afin de confronter le retour d'expérience avec les modèles jusqu'alors présentés, une série de deux campagnes de simulations sera effectuée. En effet, un certain nombre de paramètres n'ayant pu être déterminés par l'expertise des DDH existants, une étude paramétrique sera conduite afin de préciser ces aspects. Précédemment, les simulations de la redistribution de l'hydrogène dans un milieu hétérogène, c'est-à-dire composé de matrice et de zone ségréguée, ont mis en évidence une pression supérieure dans le cas du matériau homogène. Par ailleurs, la solubilité de

l'hydrogène étant plus faible dans la matrice comparée aux zones ségréguées, le domaine considéré pour cette étude paramétrique se focalisera sur la propagation d'une DDH accolée à la matrice.

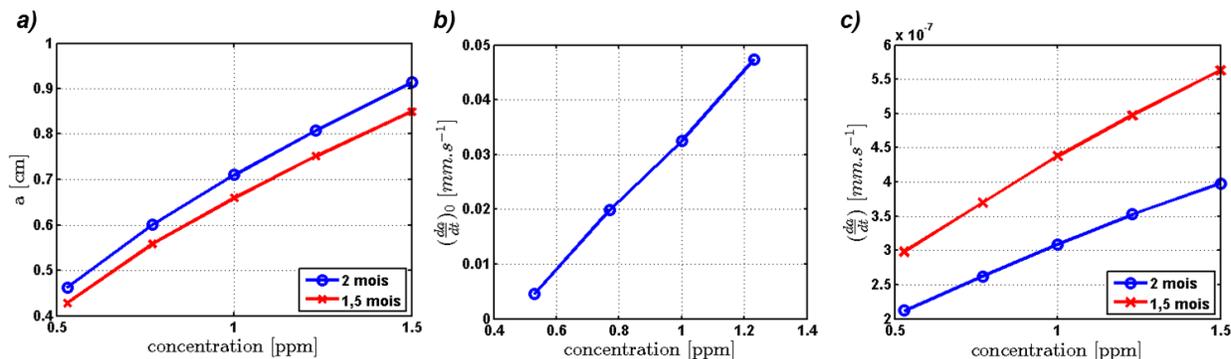
Deux modèles de propagation seront d'intérêt dans ce paragraphe. Dans un premier temps cette étude paramétrique sera conduite avec le modèle initial de propagation impliquant une DDH d'épaisseur fixe de 20nm, puis, dans un second temps, considérant le modèle affiné intégrant le gonflement élastique et l'apport complémentaire en hydrogène provenant des directions transverses.

Tous les résultats de simulation présentés dans ce paragraphe supposeront des conditions initiales identiques à l'exception de la concentration initiale  $c_0$  et de la ténacité du matériau  $K_{Ic}$ . Ainsi, le domaine de simulation correspondra à un matériau homogène (matrice) de 5cm de long comportant une DDH accolée d'ouverture initiale de 20nm. La rampe de température se réduit à un refroidissement de 200°C à 20°C à raison de 30°C.h<sup>-1</sup>. La longueur initiale de défaut sera elle considéré à 0,5mm correspondant à une amorce millimétrique.

### **V.3.1 – Modèle initial de propagation**

Les simulations contenues dans ce paragraphe supposeront une concentration initiale en hydrogène comprise entre 0,53 ppm et 1,5 ppm. Ces valeurs limites se situent respectivement autour de la concentration de référence et des valeurs maximales du procédé (la virole d'intérêt ayant subi un palier de dégazage supérieur à 100 heures). Les ténacités apparentes définies en accord avec (III.4.1) seront comprises entre 10 MPa.m<sup>0,5</sup> et 20 MPa.m<sup>0,5</sup>. La valeur de 20 MPa.m<sup>0,5</sup> se situe autour de la ténacité maximale autorisant la propagation d'un défaut de 1mm de long accolé à 5cm de matrice pour une concentration initiale de 1 ppm. La valeur minimale quant à elle se situe bien en deçà de la valeur indicative de la ténacité déterminée en III.4.2 (estimée à 19,1 MPa.m<sup>0,5</sup>). Ce choix peut se justifier par le fait que le refroidissement lent au four aurait pu promouvoir la ségrégation du phosphore au joint de grains et donc de surcroît son caractère fragilisant abaissant ainsi la ténacité apparente du matériau. Or, le matériau dans son état de livraison a subi des traitements thermiques supplémentaires postérieurs à ce refroidissement singulier subi dans le four ; certains dépassant la température d'austénitisation. Dans l'hypothèse où la ségrégation du phosphore aux joints de grains aurait abaissé d'avantage la ténacité du matériau, ce dernier élément serait remis en solution suite aux dernières étapes du traitement thermique rendant par conséquent cette fragilisation additionnelle non évaluable sur l'état de livraison. Cela justifie donc le choix d'une ténacité minimale de l'ordre de 10 MPa.m<sup>0,5</sup> pour cette étude paramétrique. Il est également important de noter que les simulations sont conduites à l'échelle de la virole, soit sur un domaine de 5cm de large (dimension caractéristique en considérant une DDH à mi-épaisseur d'une paroi de 20cm, comme justifié au chapitre précédent) et une DDH initialement ouverte de 20nm (du fait de la dilatation thermique).

La Figure 143 synthétise les résultats pertinents issus de l'étude paramétrique à concentration variable, la ténacité étant supposée fixe et égale à  $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$  ; cette valeur permettrait de prime abord d'assurer une propagation du défaut initial pour la valeur minimale de la concentration. La Figure 143-a) présente les demi-longueurs de défauts en fonction de la concentration initiale pour des durées de 1,5 mois et de 2 mois. Ces durées constituent les durées typiques de maintien à température ambiante du point de vue industriel. Une nette augmentation de la longueur de fissure en fonction de la concentration initiale est constatée pour les deux durées simulées. En revanche, la croissance de l'écart entre les longueurs de défauts de 1,5 mois et de 2 mois avec la concentration initiale indique que la vitesse de propagation du défaut demeure plus soutenue dans le cas d'une concentration initiale de 1,5 ppm comparé à 0,53 ppm, par exemple. Ce constat s'explique naturellement par une quantité plus importante d'hydrogène disponible au voisinage de la DDH permettant ainsi une augmentation de la pression interne plus soutenue suite à la propagation. La Figure 143-b) fournit les valeurs de la vitesse de propagation du défaut pour les premiers incréments en fonction de la concentration. Ce paramètre semble croître de manière linéaire avec la concentration initiale. La Figure 143-c) présente l'évolution de la vitesse d'avancée de fissure à 1,5 mois et à 2 mois en fonction de la concentration. De manière cohérente avec la Figure 143-a), ce paramètre et l'écart associé entre les deux durées augmente avec la concentration initiale. Une identification de la vitesse d'avancée de fissure est par ailleurs proposée en Figure 144 à titre indicatif pour le cas 1,00 ppm.



**Figure 143 – Etude paramétrique relative au modèle de propagation initial (DDH de 20nm) pour une ténacité initiale de  $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$  ( $c_0$  variable,  $T_i=200^\circ\text{C}$ ,  $\dot{T}=30^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $L=5\text{cm}$  homogène):**

- a) Demi longueur de fissure en fonction de la contraction initiale en hydrogène après 1,5 et 2 mois de dégazage et de propagation
- b) Vitesse d'avancée de fissure initiale en fonction de la concentration
- c) Vitesse d'avancée de fissure en fonction de la concentration à 1,5 et 2 mois

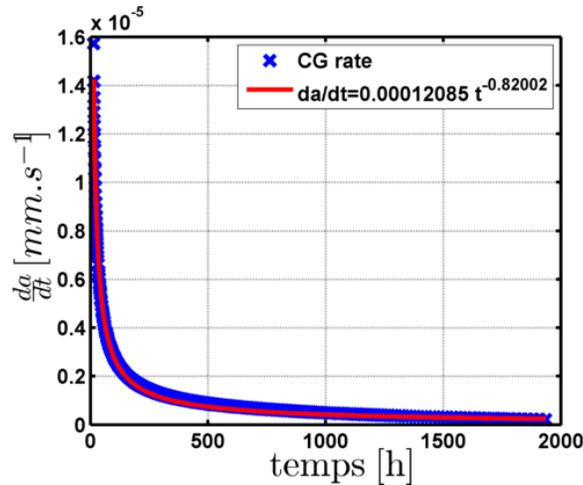


Figure 144 – Identification du comportement de la vitesse de propagation du DDH en supposant une loi puissance (simulation pour  $c_0=1,00$  ppm et  $K_{Ic}=15$  MPa.m<sup>0,5</sup>,  $T_i=200^\circ\text{C}$ ,  $\dot{T}=30^\circ\text{C.h}^{-1}$ ,  $L=5\text{cm}$  homogène)

La Figure 145 permet d’observer l’évolution de la demi-longueur de défaut (a) et de la vitesse de propagation (b) à 1,5 mois pour trois valeurs de ténacité ainsi que pour deux valeurs de concentration : 1,00 ppm et 1,50 ppm. Ces deux graphes montrent clairement que la longueur de défaut ainsi que la vitesse de propagation de fissure diminuent à mesure que la ténacité du matériau augmente. Par ailleurs, ces simulations montrent que les résultats relatifs au couple (1,50 ppm ; 20 MPa.m<sup>0,5</sup>) sont très comparables aux résultats issus du couple (1,23 ppm ; 15 MPa.m<sup>0,5</sup>) présentés par la Figure 143.

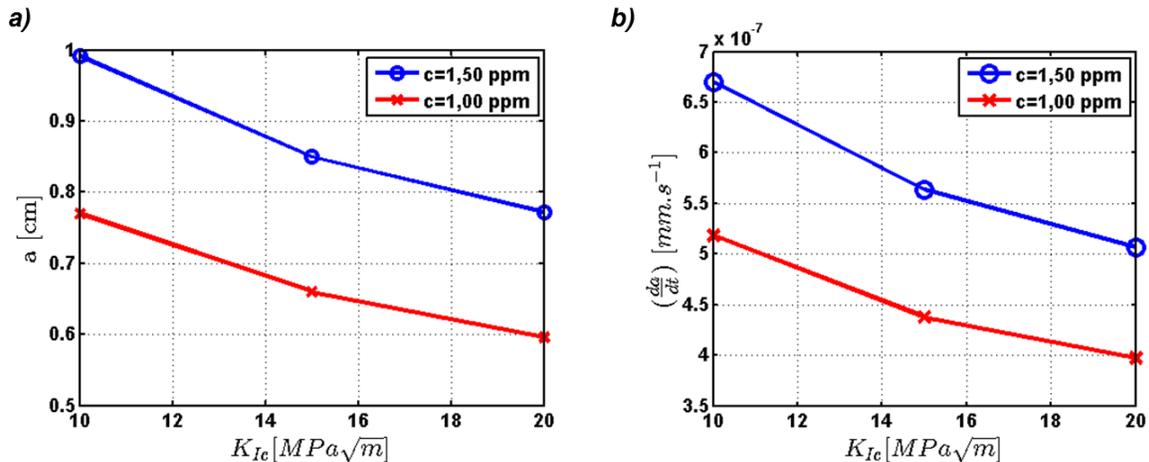


Figure 145 – Etude paramétrique relative au modèle de propagation initial pour une concentration initiale de 1,00 et 1,50 ppm ( $K_{Ic}$  variable,  $T_i=200^\circ\text{C}$ ,  $\dot{T}=30^\circ\text{C.h}^{-1}$ ,  $L=5\text{cm}$  homogène):  
 a) Demi longueur de fissure à 1,5 mois en fonction de la ténacité  
 b) Vitesse d’avancée de fissure à 1,5 mois en fonction de la ténacité

Cette étude paramétrique a montré que l’application de ce premier modèle de propagation a permis de mettre en évidence deux couples de paramètres probables pour ce cas industriel. Compte tenu du retour d’expérience, une concentration initiale de l’ordre de 1,50 ppm

d'hydrogène en solution demeure l'option peu probable car cette concentration est proche des teneurs contenues dans le lingot avant forgeage. Or, cette virole ayant subi un traitement de dégazage de l'ordre de la centaine d'heures, la teneur en hydrogène a donc été nécessairement abaissée. A titre indicatif, les abaques montrent que le traitement d'une centaine d'heures permettrait un abaissement de la teneur totale en hydrogène de l'ordre de 0,7 ppm pour une pièce de cette dimension. Cela supposerait donc une teneur en hydrogène de l'ordre de 1,90 ppm pour le lingot et  $1,9 - 0,7 = 1,2$  environ pour la virole, valeurs acceptables. En revanche, cette concentration relativement basse de 1,23 ppm, implique une ténacité associée nécessairement basse. Cela correspondrait à un effet fragilisant de l'hydrogène très important (ainsi que d'autres éléments tel que le phosphore par exemple). Cette étude paramétrique permet néanmoins de souligner le fait que le modèle prédit des tailles finales de défauts non négligeables pour les concentrations usuelles (de l'ordre de la ppm). Or, pour ces concentrations, aucune DDH n'est créée pour les autres viroles de générateur de vapeur forgées par le passé. Par conséquent, la ténacité du matériau aurait dû être, dans le cas particulier de la virole VB 395, beaucoup plus faible que les valeurs usuelles. La fragilisation liée à la ségrégation du phosphore au joint de grains permettrait de justifier cette valeur de ténacité attendue particulièrement basse. Le modèle de propagation proposé permet ainsi de justifier des valeurs de concentrations et de ténacité proches de 1,23 ppm et de  $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ . Les tailles de défauts associés seraient de 15,0mm et 16,1mm pour une incursion à la température ambiante de 1,5 mois et 2 mois respectivement, en rappelant toutefois que ces résultats supposent une DDH d'épaisseur constante de 20nm avec apport unidirectionnel de l'hydrogène.

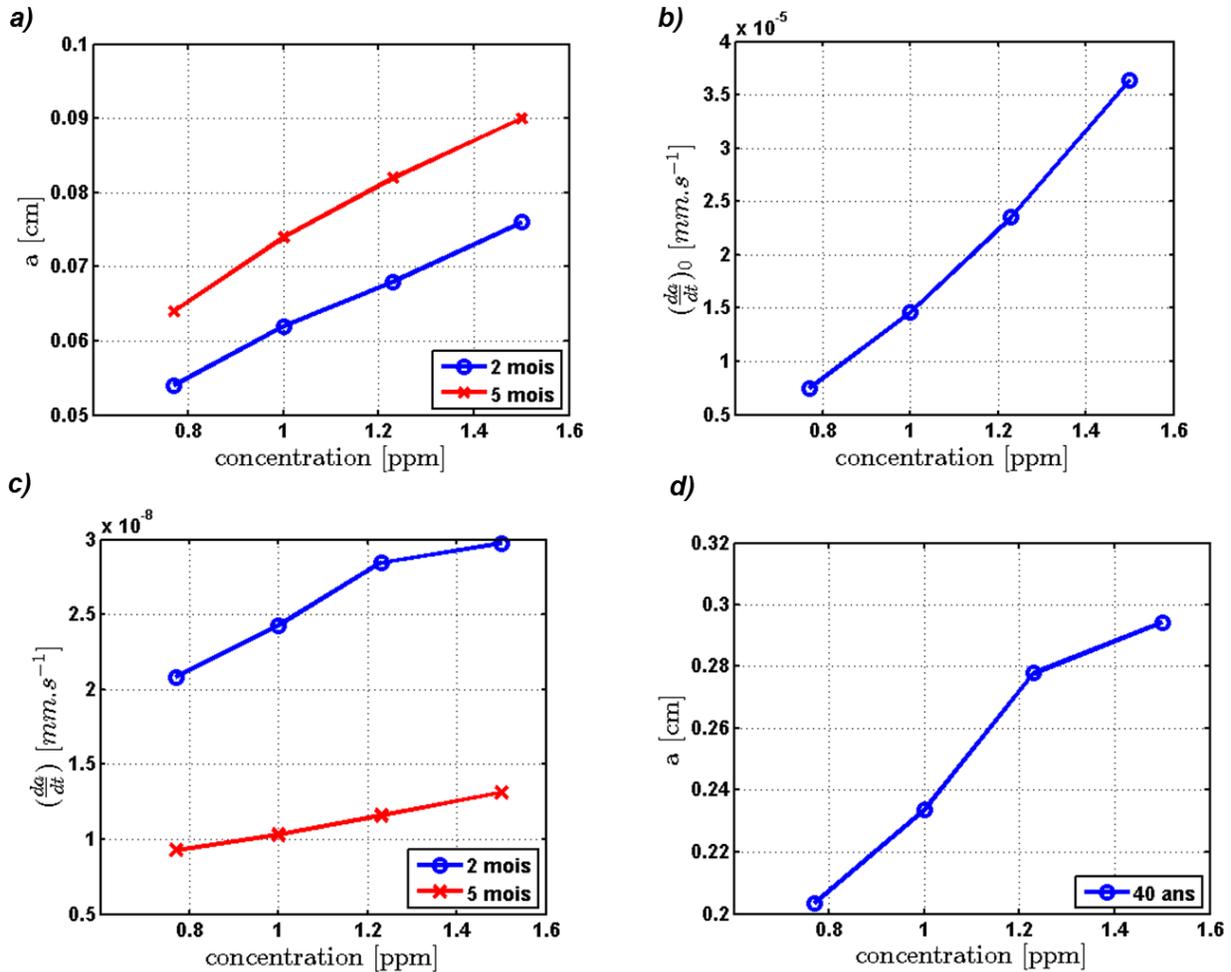
Ce modèle de propagation a permis une estimation des valeurs attendues pour les paramètres manquants tels que la ténacité du matériau et la concentration initiale en hydrogène. Une étude paramétrique impliquant le modèle raffiné prenant en compte le gonflement élastique de la cavité sous pression ainsi que l'apport en hydrogène dans les directions transverses sera conduite dans le paragraphe suivant afin de le confronter à nouveau au retour d'expérience.

#### **V.3.2 – Prise en compte des évolutions du modèle**

Les évolutions du modèle tels que la prise en compte du gonflement élastique suite à la montée en pression de la cavité et les apports en hydrogène dans les directions transverses seront appliquées pour des concentrations comprises entre 0,77 ppm et 1,50 ppm et pour des ténacité comprises entre  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$  et  $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ .

L'étude paramétrique à concentration variable a été menée supposant une ténacité abaissée à  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ . Ces résultats sont synthétisés Figure 146 et présentent les valeurs des paramètres pertinents à 2 et 5 mois simulés. Les tendances et dépendances sont globalement identiques à l'étude paramétrique du paragraphe précédent. En revanche, les valeurs numériques ainsi que la cinétique sous-jacente sont fortement modifiées. La Figure 146-a) présente la demi-longueur de défaut après 2 mois simulés en bleu et 5 mois simulés en rouge. Les longueurs de défaut sont grandement abaissées comparé au modèle précédent malgré l'apport supplémentaire en

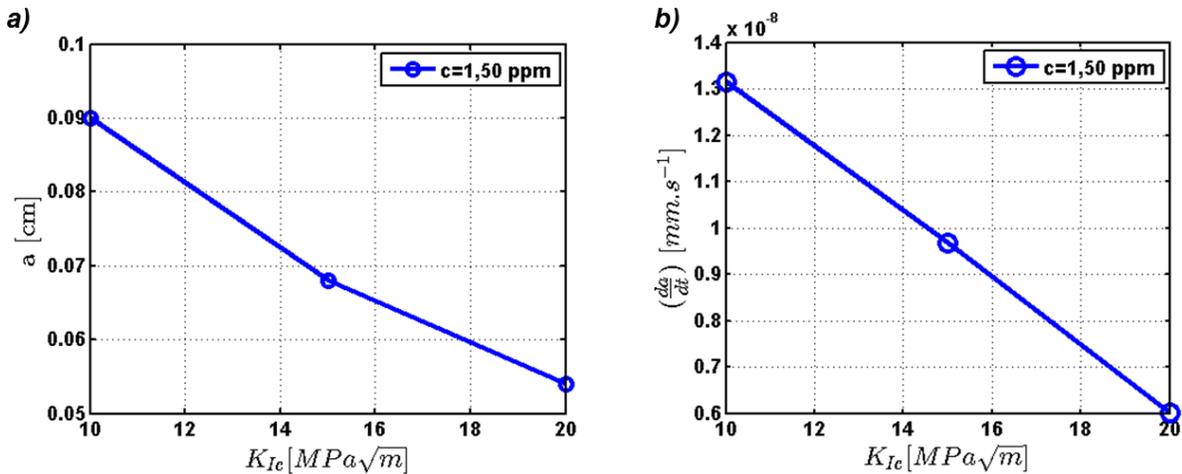
hydrogène et ce en raison de la déformation élastique induite par la pression interne. La Figure 146-b) montre l'abaissement de la vitesse de propagation du défaut de 3 ordres de grandeurs comparé à l'étude paramétrique précédente. La Figure 146-c) permet de suivre l'évolution de la vitesse de propagation du défaut à 2 mois et à 5 mois en fonction de la concentration initiale dans l'alliage étudié. Cette vitesse se voit abaissée d'un ordre de grandeur pour ce modèle de propagation. La Figure 146-d) propose une projection de la demi-longueur de défaut atteignable après 40 ans. Cette extrapolation permet de souligner que bien que la décroissance de la vitesse d'avancée de fissure soit très prononcée après plusieurs mois, cette vitesse permettrait d'atteindre pour certains cas particuliers des longueurs de défaut non négligeables. Le choix de la durée de 40 ans correspond à la durée de service typique des réacteurs PWR mis en service dans les années 70 (Doel 3 par exemple). La projection à 40 ans a été effectuée en identifiant la courbe de vitesse de propagation de défaut supposée suivre une loi puissance. Les longueurs de défaut sont comprises entre 2cm et 2,9cm qui sont des valeurs a priori réalistes ou du moins non aberrantes, en particulier pour le cas le plus pénalisant de la concentration initiale à 1,50 ppm. Il est toutefois important de noter que compte tenu de la taille des défauts en fin de simulation, ces projections sont données à titre d'information. En effet, en supposant une croissance de ce défaut de 20 $\mu$ m par incrément, ces simulations ne comportent qu'un faible nombre d'incrément (autour d'une dizaine). De fait, la précision des paramètres de régression pourrait en être affectée.



**Figure 146 – Etude paramétrique prenant en compte les évolutions du modèle pour une ténacité initiale de 10 MPa.m<sup>0,5</sup> (c<sub>0</sub> variable, T<sub>i</sub>=200°C, Ṫ=30°C.h<sup>-1</sup>, L=5cm homogène):**

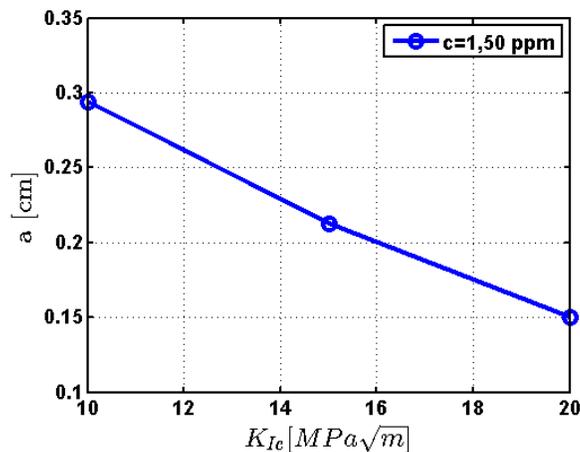
- a) Demi longueur de fissure en fonction de la contraction initiale en hydrogène à 2 mois et 5 mois
- b) Vitesse d'avancée de fissure initiale en fonction de la concentration
- c) Vitesse d'avancée de fissure en fonction de la concentration à 2 mois et 5 mois
- d) Demi longueur de fissure obtenue par extrapolation des résultats de simulation – projection à 40 ans

Cette étude paramétrique a permis également d'évaluer l'effet d'une variation de la ténacité du matériau ; les résultats associés étant donnés par la Figure 147 à 5 mois simulés. La Figure 147-a) présente la décroissance de la demi-longueur de défaut en fonction de la ténacité pour une contraction initiale de 1,50 ppm. La Figure 147-b) montre l'évolution de la vitesse de propagation de défaut en fonction de la ténacité pour une concentration initiale de 1,50 ppm. Contrairement au modèle précédent, la décroissance semble linéaire traduisant une évolution du comportement du système pour ce cas de figure.



**Figure 147 – Etude paramétrique prenant en compte les évolutions du modèle pour une concentration initiale de 1,50 ppm ( $K_{Ic}$  variable,  $T_i=200^\circ C, \dot{T}=30^\circ C.h^{-1}$ ,  $L=5cm$  homogène):**  
 a) Demi longueur de fissure à 5 mois en fonction de la ténacité  
 b) Vitesse d’avancée de fissure à 5 mois en fonction de la ténacité

La Figure 148 donne les résultats de la projection à 40 ans pour les simulations à ténacité variable. Cette étude paramétrique montre ainsi que ce modèle ne permet pas d’expliquer la formation de DDH, ceux-ci n’excédant pas 6mm de longueur après 40 ans, dans les conditions les plus pénalisantes.



**Figure 148 - Etude paramétrique prenant en compte les évolutions du modèle pour une concentration initiale de 1,50 ppm : demi-longueur de fissure obtenue par extrapolation des résultats de simulation (projection à 40 ans)**

Ce modèle présente donc certaines limites puisqu’il ne permet pas de soutenir la formation de DDH pour les teneurs en hydrogène rencontrées au cours du procédé. Un abaissement, même local, de la ténacité du matériau ne permettrait non plus d’expliquer les observations issues du retour d’expérience.

Plusieurs aspects permettraient d’expliquer un tel écart avec les expertises. D’une part, l’approche simplifiée mise en œuvre afin d’intégrer l’apport de l’hydrogène issu des directions

transverses dans le modèle de diffusion-désorption-propagation unidimensionnel pourrait sous-évaluer l'entrée de l'hydrogène dans le système. En effet, en considérant un appauvrissement au centre d'un disque de 8,77cm de rayon, cette approche permet de prendre en considération l'hydrogène situé à la limite en 390 jours. Or, les simulations de redistribution de l'hydrogène (faisant abstraction de la propagation) montrent une élévation notable de la pression pour une durée nettement inférieure à la centaine d'heure et soulignent en parallèle que la totalité du champ de concentrations du domaine de 5cm est affecté par la désorption (sans pour autant atteindre l'équilibre, celui-ci étant atteignable après un temps beaucoup plus long). En parallèle, les extrapolations à 40 ans conduisent à une taille de défaut acceptable ce qui valide la définition du domaine. Le frein porte donc sur les aspects cinétiques. Une solution pour affiner les prédictions serait de formuler le problème de diffusion en deux dimensions. Le champ de concentration serait ainsi défini sur tous les points du domaine et les résultats seraient par conséquent plus précis cela au détriment des ressources informatiques requises (qui pourraient s'avérer limitantes pour des simulations très longues de l'ordre de plusieurs mois voire de l'année). Une telle approche aurait donc pour effet de prendre en compte la diffusion dans l'ensemble du volume. Dans le cas présent, seule la diffusion dans le sens radial  $r$  est considéré (modèle unidimensionnel). L'apport supplémentaire implémenté se réduisant à une moyenne sur la direction circonférentielle  $\theta$ , la diffusion dans le plan ( $r\theta$ ) est donc négligée.

En plus d'un raffinement des aspects diffusifs, il est également envisageable d'affiner la modélisation mécanique de ce phénomène. En effet, la modélisation présentée ne tient à aucun moment compte de la multitude d'amas de MnS présents dans une zone restreinte. Ces interactions entre fissures, liées au caractère multifissuré du matériau, permettraient d'abaisser le critère de propagation à des pressions plus faibles. La cinétique de propagation en serait ainsi accélérée ce qui permettra d'atteindre des tailles de défauts plus importantes à un temps donné. Ces évolutions seront introduites ultérieurement et expliquées plus en détail au paragraphe V.4.

En complément des raffinements proposés du modèle de propagation de fissure, des phénomènes physiques supplémentaires peuvent être pris en considération. En effet, aucune quantification de la fragilisation conjointe du matériau par l'hydrogène avec la ségrégation du phosphore aux joints de grains n'a été réalisée. Un abaissement très important de la ténacité du matériau ainsi qu'un mode de rupture intergranulaire seraient attendus. Des essais ont permis d'évaluer la valeur de la ténacité en milieu fortement hydrogénant. Cette ténacité étant inférieure à  $20 \text{ MPa.m}^{0.5}$ , une ténacité de l'ordre de la dizaine de  $\text{MPa.m}^{0.5}$  pourrait ainsi être envisagée en présence de joints de grains fragilisés par le phosphore. Ce travail expérimental s'inscrit donc dans les perspectives de cette étude. Pour se faire, un traitement thermique de fragilisation devra être réalisé afin de ségréger le phosphore aux joints de grains. Or, les vitesses de refroidissement associées à ce phénomène sont très lentes influençant ainsi la microstructure du matériau. Il existe donc deux solutions permettant la réalisation de ce traitement en prenant en compte la contrainte sur la microstructure du matériau. La première consiste à réaliser une austénitisation suivie du refroidissement adéquat pour assurer la transformation bainitique. Dans ce cas, la ségrégation du

phosphore sera assurée par un maintien (pouvant être très long) à une température adéquate (relativement basse) pour permettre la diffusion du phosphore aux joints de grains. La seconde option reposerait sur un maintien à une température légèrement inférieure à  $Ac_1$  en supposant le phosphore totalement en solution puis de procéder à un traitement de fragilisation usuel autour de  $400^{\circ}C-450^{\circ}C$ . A la suite du traitement de fragilisation par le phosphore, un chargement cathodique permettrait d'assurer un chargement de l'hydrogène et donc une fragilisation conjointe. Compte tenu du fait que les céramiques possèdent une ténacité maximale située autour de  $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  [114], la valeur de  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  pour le matériau fragilisé par ces deux éléments pourrait être considérée comme une borne inférieure (cette hypothèse pouvant être naturellement réfutée a posteriori sur la base de résultats expérimentaux).

Aussi, la présence d'un piégeage de l'hydrogène a été mise en évidence par les dosages par fusion. En effet, le stockage des échantillons dosés à l'ambiante durant plusieurs années devrait en théorie appauvrir drastiquement l'acier en hydrogène (l'air contenant 0,5 ppm volumique de dihydrogène [115]). Or les dosages par catharométrie indiquent une concentration de l'ordre de 0,7 ppm. Il est ainsi tout à fait envisageable que suite au départ du défaut, l'hydrogène contenu dans les pièges réversibles repasse en solution afin de promouvoir la montée en pression des DDH.

A la vue de ces simulations, il est dès lors possible de formuler un scénario de formation des DDH au regard du procédé industriel et de l'histoire thermomécanique singulière de la virole VB395, et ce, malgré l'incompatibilité des résultats issus du second modèle de propagation avec le retour d'expérience. Ce scénario donné en V.5 permettra ainsi de clore ce chapitre.

### ***V.4- Raffinement de l'approche mécanique dans le cas d'un matériau multi fissuré***

#### **V.4.1 – Homogénéisation des propriétés mécaniques**

Afin de prendre en considération la distribution des MnS en amas au sein du matériau, une homogénéisation des propriétés mécaniques du matériau sera menée. Les paramètres équivalents seront ainsi définis en accord avec l'approche décrite par Kachanov et rappelée dans la revue bibliographique en II.6.3. Il a été montré par ailleurs en annexe A.1 que le cas de fissures vides et non inter-agissantes constituait une bonne approximation avec une erreur ne dépassant pas 5%, compte tenu de la compressibilité du gaz réel envisagé. De plus, considérer le cas de fissures vides, constitue le cas limite de la structure la plus molle, le gaz sous pression ayant un effet rigidifiant.

L'évaluation de ces propriétés apparentes sera basée sur l'observation des DDH dans le plan normal au sens de propagation de celle-ci. La Figure 149 présente ainsi deux exemples d'amas de MnS observés dans la direction circonférentielle tandis que la Figure 150 représente ces mêmes

#### V.4 – Raffinement de l'approche mécanique dans le cas d'un matériau multi fissuré

inclusions dans une zone représentative proche de la DDH. Etant donné les entrées du modèle d'homogénéisation considéré, seule la longueur la plus grande ainsi que la surface d'intérêt seront quantifiées. En supposant ces amas comme étant représentatifs, la quantification associée est résumée dans le Tableau 14 pour les trois micrographies considérées. Selon ce tableau, les effets induits par les microfissures sont considérables dans la mesure où l'assouplissement résultant est de l'ordre de 30%.

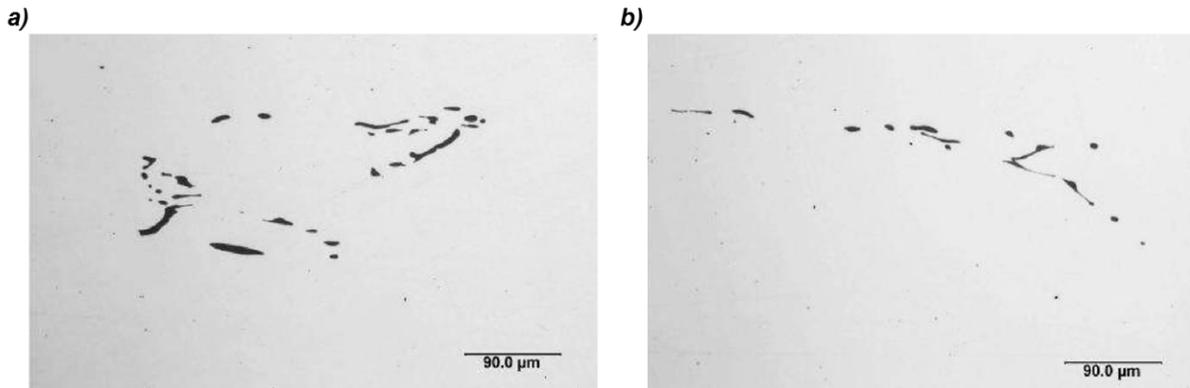


Figure 149 – Exemple d'amas de MnS observés dans la direction circonférentielle [112]

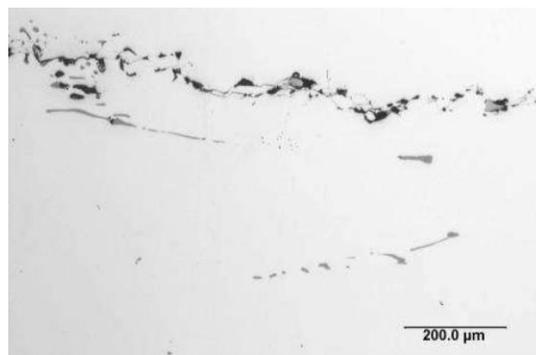


Figure 150 – Zone représentative au voisinage de la DDH contenant des MnS [112]

**Tableau 14 - Détermination des paramètres mécaniques du matériau multi fissuré homogénéisé**

Zone	Paramètre	Quantification										
Figure 149-a	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	51,9	27,6	9,5	13,2	8,3	10,2	15,0	49,1	15,3	3,4	11,1
		15,5	15,8	13,0	14,7	8,3	52,4	9,3	16,6	12,6	14,7	6,6
		8,9	19,6	28,2	3,2	6,0	3,9	9,3	42,4			
	$A$	46540,3 $\mu\text{m}^2$										
	$E$	168,5 MPa										
	$\nu$	0,24										
Figure 149-b	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	35,4	17,1	13,2	10,8	24,0	36,8	7,5	9,5	39,8	46,0	35,6
		9,0	3,3	5,8								
	$A$	15958,6 $\mu\text{m}^2$										
	$E$	145,5 MPa										
	$\nu$	0,20										
Figure 150	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	17,2	19,4	11,5	14,7	19,8	5,1	50,4	96,9	63,9	37,0	24,5
		118,4	196,4	33,2	25,7	20,9	32,6	8,7	8,7	12,0	21,2	10,6
		9,6										
	$A$	107265 $\mu\text{m}^2$										
	$E$	134,8 MPa										
	$\nu$	0,19										

Un module d'élasticité ainsi qu'un coefficient de Poisson moyen peuvent être déduits de l'observation de ces trois micrographies. Ces paramètres valent donc dans ce cas 149,6 GPa et 0,21 respectivement.

#### V.4.2 - Incidence sur la redistribution de l'hydrogène

Un tel assouplissement entraînerait une augmentation de l'ouverture élastique induite par la pression. Une application numérique dans le cas d'un défaut millimétrique, pour une pression de 3500 bar sera effectuée afin de permettre la comparaison de cette ouverture avec le cas déjà calculé auparavant. Le module de Coulomb pour le matériau assoupli est donné en (V.4.1) tandis que les ouvertures élastiques et plastiques associées sont données par (V.4.2) et (V.4.3) respectivement.

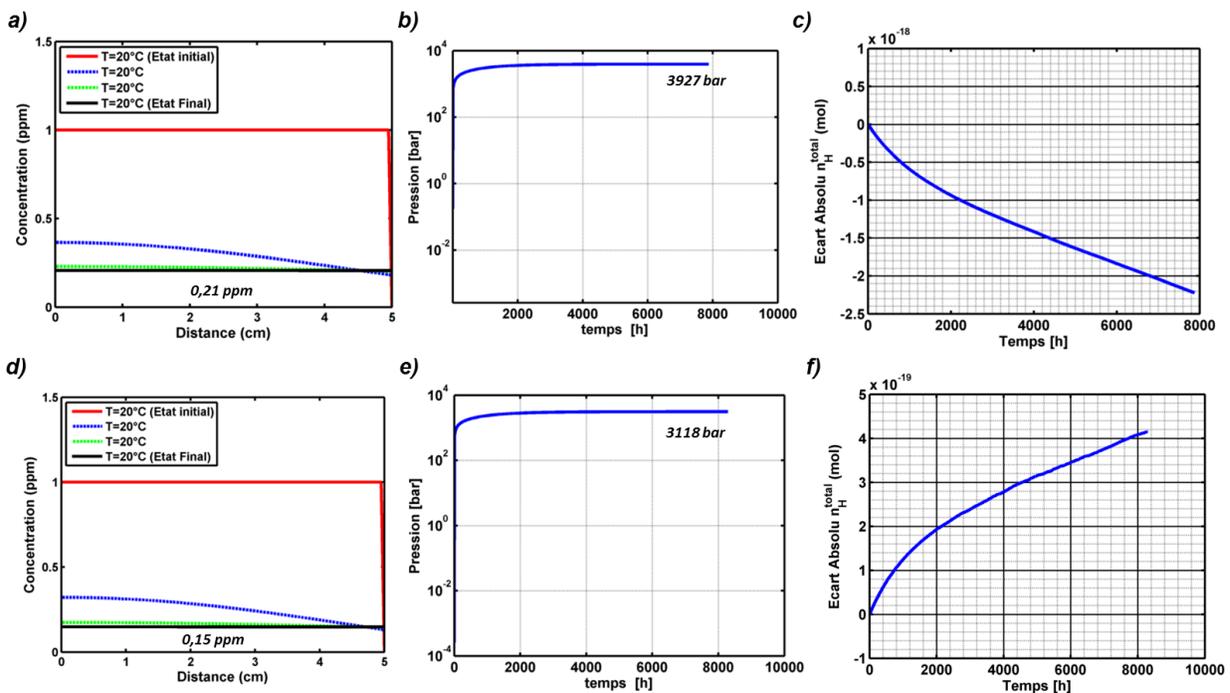
$$\mu = \frac{149,6 \cdot 10^9}{2(1 + 0,21)} = 61,8 \text{ GPa} \quad (\text{V.4.1})$$

$$\Delta u_y = \frac{4\sqrt{2}(1 - 0,21) \cdot 350 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}}{\pi \cdot 61,8 \cdot 10^3} = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 8,1 \mu\text{m} \quad (\text{V.4.2})$$

$$\delta = \frac{4(1 - 0,21^2)350}{149,6 \cdot 10^3 \cdot 400} \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{3\pi}} = 0,23 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 0,23 \mu\text{m} \quad (\text{V.4.3})$$

Cette augmentation de près de 40% de l'ouverture élastique a pour principale conséquence la diminution de la pression d'équilibre dans le défaut dans la mesure où la quantité totale d'hydrogène allouable à la montée en pression demeure constante.

Deux simulations sont présentées par la suite afin de souligner l’effet de cet assouplissement sur la pression interne de la cavité. Ainsi, pour des raisons de clarté, ces simulations s’appuieront sur le modèle de redistribution de l’hydrogène entre un matériau homogène de 5cm d’épaisseur accolé à une cavité initialement ouverte de 20nm à température ambiante. La Figure 151 présente l’ensemble des résultats issus des deux simulations de façon similaire aux calculs conduits jusqu’alors. La Figure 151-a,b,c) fait référence au matériau nominal, c’est-à-dire possédant les propriétés mécaniques initiales tandis que la Figure 151-d,e,f) est relative au matériau homogénéisé et donc multi fissuré. Ces simulations montrent un abaissement de 20,6% de la pression malgré une quantité supérieure d’hydrogène dans la cavité (diminution de la concentration en hydrogène dans la matrice de 28,6%. Cette différence est due à l’augmentation du volume de la cavité dans le cas du matériau multi fissuré. La Figure 151-c) et Figure 151-f) montrent par ailleurs que la variation globale de la masse dans le système demeure satisfaisante dans ce cas de figure. Ces deux cas d’application soulignent également que les durées des transitoires sont allongés de 5% pour le matériau assoupli ; ce dernier cas nécessitant d’avantage d’hydrogène pour atteindre l’état d’équilibre.



**Figure 151 - Influence de l'assouplissement de la structure sur la redistribution de l’hydrogène à l’échelle de la virole dans le matériau homogène ( $c_0=1$  ppm,  $T_i=20^\circ\text{C}$ ,  $\dot{T}=0^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $L=5\text{cm}$  homogène):**  
**a) profil de concentration au travers de la virole avec les propriétés nominales (référence)**  
**b) Evolution de la pression en cours de calcul avec les propriétés nominales (référence)**  
**c) Variation de la masse en cours de calcul avec les propriétés nominales (référence)**  
**d) Profil de concentration au travers de la virole après homogénéisation**  
**e) Evolution de la pression en cours de calcul après homogénéisation**  
**f) Variation de la masse en cours de calcul après homogénéisation**

Malgré la diminution de la pression interne dans la DDH, la prise en compte de l'assouplissement de la structure pourrait se présenter comme étant une évolution majeure du modèle mécanique afin d'expliquer la présence de DDH à l'issue de la fabrication de la virole.

### V.4.3 – Evolution du modèle mécanique vers une approche locale

L'objectif de ce développement est de montrer qu'une modélisation plus fine du point de vue mécanique permettrait de considérer une extension du défaut pour une pression interne plus faible. En effet, le modèle d'homogénéisation élaboré par Kachanov et présenté en détail dans la partie II.6.3 permet de définir les propriétés élastiques apparentes pour un matériau multi-fissuré. Ce modèle offre l'opportunité d'assimiler l'amas de MnS contenant les interfaces non cohérentes sous pression comme une inclusion dans un massif élastique. La pression résultante d'une incursion prolongée à température ambiante permet de considérer un gonflement de l'amas engendrant de fait une contrainte à l'extrémité de l'amas elliptique ; les diamètres dans les sens axial, circonférentiel et radial seront notés respectivement  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Cette évolution est schématisée par la Figure 152.

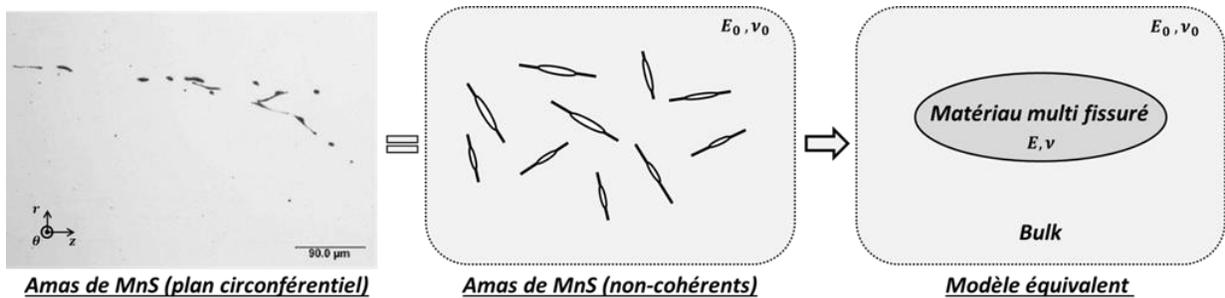


Figure 152 – Evolution du modèle de propagation de la DDH : prise en compte du caractère multi-fissuré de la structure reposant sur la répartition des MnS en amas

Cette inclusion elliptique permettrait de concentrer les contraintes aux extrémités. La tendance attendue est donc une augmentation de cette concentration de contrainte avec l'augmentation du rapport de forme  $\frac{a}{c}$ .

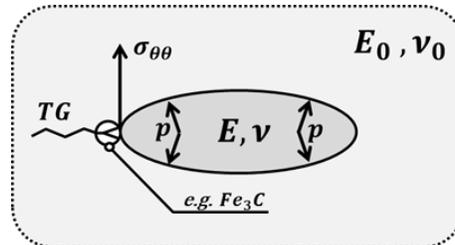
En notant  $\alpha$  ce coefficient d'assouplissement, deux cas limites peuvent être distingués dans une telle approche : le cas  $\alpha = 0$  correspondant à une structure infiniment souple (soit une cavité) et  $\alpha = 1$  correspondant à une structure saine. Ainsi, le cas  $\alpha = 1$  ne permet pas de générer de contraintes aux extrémités de l'amas et la contrainte sera donc proportionnelle à  $p$ . Ce coefficient de proportionnalité est par la suite noté  $A$ . En revanche, le cas  $\alpha = 0$  possède une solution analytique, établie par Inglis dans [113]. La contrainte d'ouverture autour d'un trou elliptique dans un massif élastique est donnée par (V.4.4) pour un chargement extérieur noté  $\sigma$ .

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma} = 1 + 2 \frac{a}{c} \quad (V.4.4)$$

Dans le cas de l'amas de MnS, cette cavité possède une raideur. Les deux cas limites permettent de définir un facteur  $(1 - \alpha)$ . Il est donc approprié d'émettre l'hypothèse d'une contrainte

d’ouverture homogénéisée (Figure 153) de la forme (V.4.5) <sup>1</sup> issue de la combinaison linéaire des deux cas limites.

$$\sigma_{\theta\theta} = p \left( \alpha A + (1 - \alpha) \left( 1 + 2 \frac{a}{c} \right) \right) \quad (\text{V.4.5})$$



**Figure 153 – Evolution du modèle de propagation de la DDH vers une approche locale faisant intervenir la contrainte de clivage**

L’unique inconnue dans cette formulation est le paramètre  $A$ , pouvant être calculé numériquement par la méthode des éléments finis.

Le paragraphe V.4 a permis d’évaluer entre autres les valeurs du couple  $(a, c)$  et de  $\alpha$ . Ces paramètres valent respectivement  $(280\mu\text{m} ; 14\mu\text{m})$  et  $0,721$ . Dans l’hypothèse où  $A$  serait unitaire, la valeur de  $\sigma_{\theta\theta}$  serait respectivement de  $10457 \text{ MPa}$  et  $8512 \text{ MPa}$  pour des pressions de  $8600 \text{ bar}$  et  $7000 \text{ bar}$ . Cette concentration de contrainte importante est donc à prendre en compte localement, à l’extrémité d’une DDH située en bordure du domaine équivalent elliptique. Cette approche remet ainsi en question l’approche globale de la mécanique de rupture. En effet, une hypothèse sous-jacente intervenant dans la définition du facteur d’intensité de contraintes est l’élasticité linéaire du matériau. Par conséquent, un critère de rupture formulé en ténacité ne peut être utilisé pour un raisonnement à l’échelle de la microstructure. L’approche globale reste donc valide, à condition de satisfaire une certaine homogénéité du matériau (ce qui est le cas car le matériau est considéré à l’échelle millimétrique). Par contre, pour des échelles plus fines, ici de l’ordre de quelques dizaines de microns, il sera plus pertinent de formuler le critère de propagation suivant une contrainte d’ouverture. Les paramètres intervenant dans la loi de Hall-Petch n’ayant pas été déterminés pour cet alliage, cette contrainte à rupture ne peut être calculée. Afin d’évaluer le niveau de pression interne (conduisant à la rupture) induit par cette approche, les valeurs usuelles seront prises en compte. Pour les aciers, cette contrainte de clivage vaut autour de  $1000 \text{ MPa}$  et  $2000 \text{ MPa}$ . En prenant  $2300 \text{ MPa}$ , valeur usuelle pour le 16MND5 [116], la pression associée est de  $1769 \text{ bar}$  (toujours sous l’hypothèse forte d’un paramètre  $A$  unitaire) ce qui représente autour d’un facteur 4 par rapport à la pression critique initiale. Il peut d’ailleurs sembler important de préciser qu’une telle approche suppose implicitement la présence de carbure de dimensions voisines à l’épaisseur de l’ellipse équivalente afin de permettre une quelconque propagation (mode de rupture usuel des aciers structuraux).

<sup>1</sup> Dans la mesure où les ordres de grandeurs issus de cette approche ont été validés par Almahdi REMMAL, doctorant à Areva NP DTIM et à l’Université Pierre et Marie Curie, nos remerciements lui sont adressés pour sa contribution.

La présente discussion permet de considérer que la prise en compte de la multiplicité des MnS constitue une piste viable quant à la construction d'un modèle prédictif concernant la problématique DDH. En contrepartie, l'utilisation d'une telle approche soulève des interrogations supplémentaires à propos de différentes barrières énergétiques constituées par les éléments microstructuraux, du contrôle de l'avancée de fissure en clivage et de l'intégrité de la structure en considérant une rupture probabiliste (généralement selon une loi de Weibull). De plus, le mode de rupture supposé implicitement au cours de ce développement est la rupture par clivage transgranulaire. En présence de phosphore et pour ce type d'alliage, la valeur de la contrainte de rupture intergranulaire chute d'environ 20% pour un taux de recouvrement des interfaces de 30% [16].

Ces divers aspects nécessitant d'être examinés plus en détails avant d'être couplés au modèle de diffusion-désorption-propagation, ils s'inscrivent par conséquent dans les perspectives du travail présenté dans ce rapport.

### ***V.5 – Formation des DDH au cours du procédé industriel***

Les expertises de ce défaut présentées au Chapitre III ont montré que la formation des DDH, s'est opérée au cours du cycle thermique. En effet, les sites préférentiels d'amorçage sont générés en cours de refroidissement suite à l'écart entre les coefficients de dilatation thermique de l'alliage étudié et des sulfures de manganèse. Les interfaces entre ces deux entités initialement non cohérentes conduisent à la formation des cavités de forme « penny-shaped » en fin de refroidissement, d'autant plus que la morphologie des MnS est allongée suite au corroyage de la virole. Par ailleurs, la propagation fragile de la DDH suppose une fragilisation du matériau (par l'hydrogène et par le phosphore).

Les différentes simulations du Chapitre IV ont mis en évidence le caractère critique de l'incident survenu dans le four suite à la première austénitisation du traitement thermique de précaution. Ce refroidissement aurait également permis la ségrégation du phosphore aux joints de grains, fragilisant ainsi ces interfaces. Cet évènement singulier étant postérieur au traitement thermique de dégazage, une incursion prolongée à température ambiante a donc été supposée inoffensive d'un point de vue DDH. Or, la teneur initiale effective en hydrogène de cette virole étant inconnue, la durée de dégazage appliquée a probablement été sous-estimée permettant ainsi d'envisager des teneurs légèrement supérieures à la ppm. En parallèle, la simulation montre que compte tenu de la quantité d'hydrogène nécessaire pour réaliser la montée en pression et du caractère non idéal du dihydrogène aux pressions considérées, le problème de la propagation de ces défauts doit nécessairement être traité à l'échelle de la virole. Les pressions obtenues étant supérieures à 8500 bar, il est ainsi envisageable de considérer la propagation de ce type de défaut sous l'effet de la pression interne à partir des amas de sulfures de manganèses de taille millimétriques qui ont pu être observés sur le faciès de rupture. Par ailleurs, le retour

d'expérience et les tests de fragilisation par l'hydrogène permettent de justifier une baisse importante de la ténacité du matériau. Elle est ainsi probablement comprise dans la gamme [10 MPa.m<sup>0,5</sup> ; 20 MPa.m<sup>0,5</sup>]. Le cas particulier des DDH dans la VB395 borne l'incursion à la température ambiante à des durées comprises entre 1,5 mois et 2 mois. La simulation montre que cette durée est suffisante pour atteindre des pressions significatives permettant la propagation d'un défaut millimétrique conformément aux observations expérimentales.

Deux modèles de propagation de ce type de défauts ont pu être formalisés et implémentés dans le but de compléter le modèle de diffusion-désorption présenté au Chapitre IV. Pour le premier modèle, l'étude paramétrique a permis de quantifier les valeurs pour le moment inconnues de la teneur initiale en hydrogène au moment du traitement de précaution et la ténacité associée en fin de refroidissement au four à température ambiante. Le couple (1,23 wt ppm ; 15 MPa.m<sup>0,5</sup>) permet donc d'obtenir des défauts dont les dimensions (15,0mm et 16,1mm respectivement pour 1,5 et 2 mois) sont en accord avec les différentes expertises jusqu'alors réalisées. Des évolutions de ce premier modèle ayant pour but d'affiner les prédictions, intégrant le gonflement élastique des cavités et l'apport supplémentaire de l'hydrogène en géométrie 2D simplifiée, ont été proposées et implémentées. Ces évolutions nous permettent de disposer d'un modèle qui prend actuellement en compte tous les mécanismes physiques conduisant à la propagation des DDH, mais doit être encore raffinée, cf. ci-dessous, pour retrouver des tailles de DDH compatibles avec le retour d'expérience. Il convient également de travailler sur la fiabilité des données d'entrée ou ce modèle a déjà permis d'asseoir la thèse de l'abaissement important de la ténacité locale du matériau et donc l'hypothèse sous-jacente d'une fragilisation conjointe par l'hydrogène-et le phosphore.

A la vue des résultats issus de ce second modèle, un certain nombre de pistes ont pu être établies afin de rendre le modèle de propagation plus prédictif au regard de la problématique de formation des DDH. Trois axes d'amélioration permettront de tendre vers cet objectif :

- ✘ L'évolution de la procédure de diffusion vers une approche bidimensionnelle, voire tridimensionnelle
- ✘ L'identification expérimentale de la fragilisation conjointe de l'alliage par l'hydrogène et le phosphore
- ✘ Le raffinement du modèle mécanique vers une approche locale en prenant en compte le caractère multifissuré du matériau induit par les amas de MnS

En revanche, le travail réalisé n'a pas permis de clarifier certains mécanismes fondamentaux de fragilisation par hydrogène. Dans cette optique, une modélisation de la diffusion de l'hydrogène à une échelle plus fine est nécessaire. Le modèle proposé pouvant être appliqué à toutes échelles, ce dernier requière toutefois les paramètres adaptés à l'étude cible. Le contexte de l'étude a conduit à considérer l'ensemble des phénomènes liés au piégeage de l'hydrogène dans une unique variable : la solubilité. Or, à cette échelle, une modélisation plus précise du piégeage est

nécessaire. Ainsi, le modèle de diffusion-piégeage développé par Krom se présente comme un candidat privilégié pour ces fins. Ainsi, sous réserve de caractériser en détails les différents pièges (analyse TDS d'échantillons chargés cathodiquement par exemple), cet outil pourrait contribuer à la réalisation d'études plus fondamentales liées à la fragilisation par l'hydrogène dans les aciers.

A la vue de l'ensemble des éléments présentés jusqu'à présent, un scénario d'amorçage peut être proposé, celui-ci étant synthétisé par la Figure 154. Les MnS ont été identifiés comme des sites d'amorçages privilégiés du point de vue DDH. Or les pressions permettant la propagation de la DDH sur ces MnS corroyés (200 µm de long au maximum) sont comprises entre 17700 bar et 177000 bar selon le niveau de fragilisation de l'alliage. Ces pressions étant incompatibles avec les résultats de simulation, un site millimétrique est donc requis. Par ailleurs, les amas de MnS étant principalement alignés sur la mi- épaisseur de la virole et préférentiellement contenus dans les veines sombres, il est possible de proposer le scénario suivant. Partant d'un MnS isolée, le refroidissement four après austénitisation permettrait la ségrégation du phosphore aux anciens joints de grain austénitiques situés entre les MnS de l'amas, fragilisant ainsi ces derniers. En effet, la concentration en phosphore est trois fois supérieure dans la veine sombre comparée à la matrice. Ensuite, le refroidissement jusqu'à température ambiante permettrait la décohésion de l'interface MnS-métal. La redistribution de l'hydrogène s'opérant, une fragilisation conjointe du milieu par l'hydrogène interne est également attendue. Enfin, le maintien à température ambiante permettrait la montée en pression dans les décohésions puis la rupture IG dans la veine sombre (entre les MnS contenus dans l'amas). Ces amas étant millimétriques, le site d'amorce ainsi créé permettrait de la propagation de la DDH pour des pressions de l'ordre de 8600 bar. Cette rupture ne s'opérant plus dans la veine sombre, la fragilisation de l'alliage ne sera induite que par l'hydrogène. Cela expliquerait au passage la présence de zones IG millimétriques localisées aux abords des amas de MnS puis la rupture principalement TG partout ailleurs.

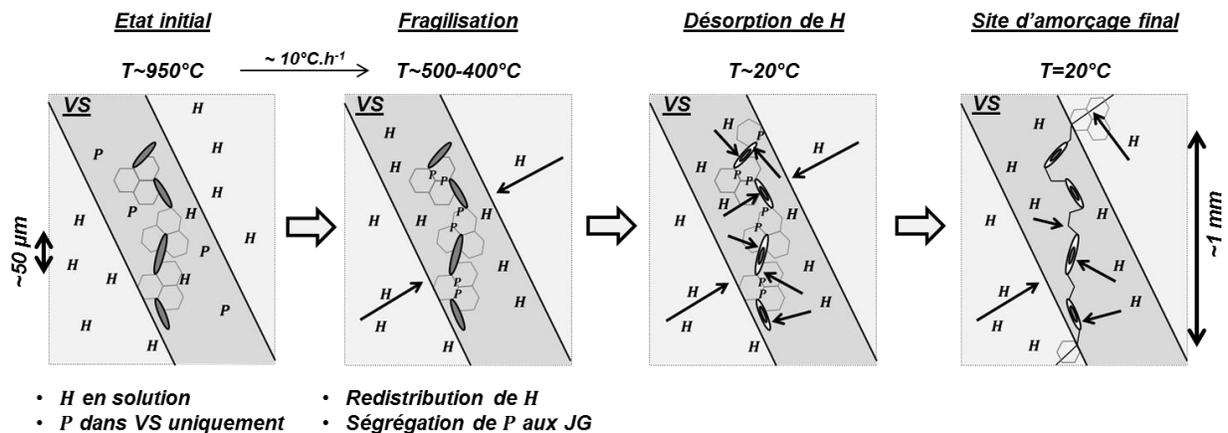


Figure 154 – Scénario d'amorçage de la DDH au cours du refroidissement four.

Afin d'évaluer la pertinence de ce scénario, une évaluation de l'ordre de grandeur de la ténacité locale nécessaire entre deux MnS isolés sera conduite. Pour cela, la nappe de MnS sera assimilée à des fissures uniformément distribuées dans un massif infini (Figure 155). Le chargement étant interne à la fissure, la ténacité associée sera exprimée en fonction de la pression interne par (V.5.1).

$$K_I = \frac{2p}{\pi} \sqrt{2b \tan\left(\frac{\pi a}{2b}\right)} \quad (\text{V.5.1})$$

En considérant le couple  $(a, b) = (25,4 \mu\text{m}; 33,7 \mu\text{m})$  et une pression de 8600 bar, la ténacité requise afin de rompre de manière IG le ligament situé entre deux MnS d'un amas est de l'ordre de  $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ . Cette valeur peut être jugée comme vraisemblable puisque le matériau est dans ce scénario fragilisé conjointement par le phosphore et l'hydrogène.

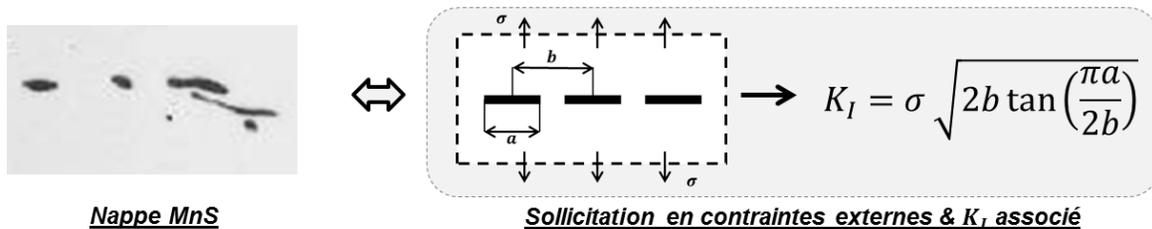


Figure 155 – Evaluation de la ténacité locale du matériau fragilisé par P et H conjointement : modèle équivalent d'une nappe de MnS (amorce) et concentration de contrainte associée

En prenant en considération le scénario d'amorçage proposé ainsi que les résultats issus du modèle de propagation de la DDH, il est désormais possible de proposer une synthèse de la formation des DDH dans la VB395 au cours du traitement thermique. Celle-ci est illustrée Figure 156.

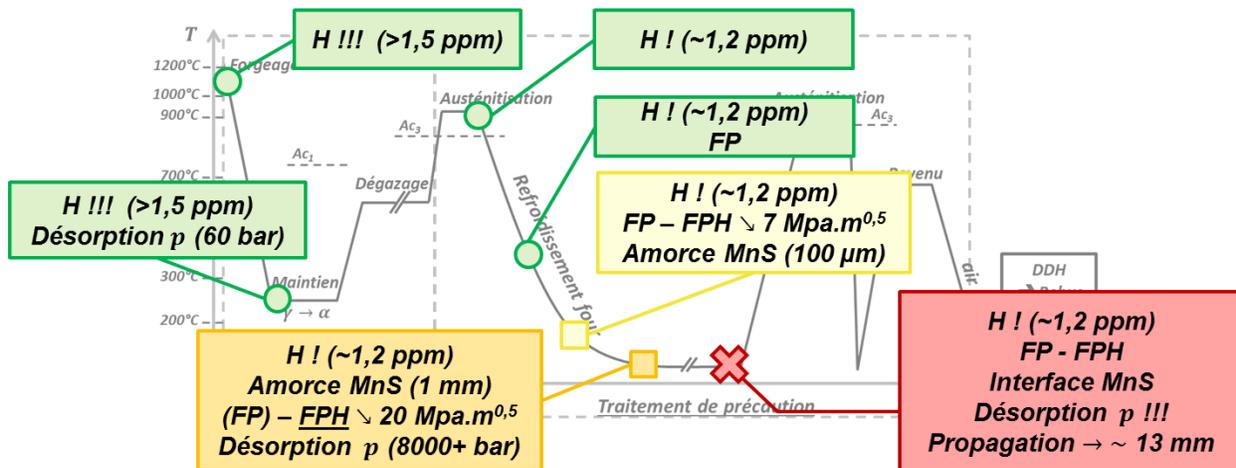


Figure 156 - Synthèse de la formation des DDH dans la VB395 en cours de traitement thermique



---

## Chapitre VI – Conclusions et perspectives

### *VI.1 – Conclusion générale*

Cette étude ayant pour objectif principal de clarifier les mécanismes de formation des défauts dus à l'hydrogène et de modéliser leur propagation s'est très largement basée sur l'expertise d'un cas industriel. Au terme du procédé de fabrication d'une virole de 80 tonnes, au cours du contrôle qualité intermédiaire, plus de 5000 indications ultrasonores ont pu être constatées dans les trois premiers quarts cotés Tête. Ces défauts ont été associés à la désorption de l'hydrogène interne. La pression interne de l'hydrogène s'inscrit donc, dans cette étude, comme un paramètre clé à déterminer afin d'expliquer plus en détails la formation de tels défauts.

La stratégie adoptée dans le but d'atteindre cet objectif repose sur quatre aspects :

- ✘ La caractérisation du matériau et l'expertise des défauts issus de ce cas industriel,
- ✘ La construction d'un modèle de diffusion-désorption adapté au matériau hétérogène constitué de la matrice de composition nominale et des veines sombres et contenant des cavités,
- ✘ L'évolution de ce modèle de diffusion-désorption en y intégrant une procédure gérant la propagation de ces défauts,
- ✘ La proposition d'un scénario concernant la formation de ces défauts compatible avec le cas industriel.

La caractérisation du matériau ainsi que l'expertise du défaut ont permis de déterminer différentes caractéristiques de la microstructure permettant de définir de manière fine le domaine d'étude. Compte tenu de la géométrie du problème ainsi que des dimensions caractéristiques des zones ségréguées, le problème a pu être traité par une étude de la redistribution unidimensionnelle de l'hydrogène dans la virole. De plus, l'expertise de ce cas industriel a permis de mettre en évidence un émoussement généralisé du faciès de rupture indiquant que la propagation de ces défauts s'est effectuée en cours de traitement thermique. La comparaison de ce faciès de rupture avec des surfaces de références ayant subi un traitement calibré permet d'affirmer que ces défauts ont été exposés à une température supérieure à 825°C et donc que leur formation a précédé la dernière austénitisation. En admettant que les décohésions liées aux interfaces acier-MnS ont été générées en cours de refroidissement par les écarts de coefficient de dilatation thermique, deux refroidissements peuvent être identifiées comme étant critiques au regard de cette problématique : le premier refroidissement après forgeage d'une part et l'incursion à température ambiante après le dégazage et la première austénitisation lors de l'incident rencontré à l'ouverture du four, d'autre part. Ces deux refroidissements posent aussi la question de la microstructure pouvant aussi bien être bainitique que ferrito-perlitique.

Par ailleurs, le faciès de rupture étant majoritairement fragile, la formation de ce type de défauts a été postulée comme résultant de la fragilisation par hydrogène. Les différents essais sous

chargement cathodique ont mis en évidence un abaissement des propriétés mécaniques (plus précisément résistance mécanique et ténacité), cet abaissement pouvant être particulièrement important (*e.g.* chute de 100 MPa sur la  $R_m$ ) pour des concentrations de l'ordre de 1,30 ppm et ce pour les deux microstructures les plus probables. En effet, pour ces concentrations, un abaissement de 13,5% de la résistance mécanique a été observé. De plus une chute de 72% et de 81% a été constatée respectivement pour l'allongement et la striction à rupture pour l'état bainitique. Pour la microstructure ferrito-perlitique, ces quantités sont respectivement de 16,4%, 59% et 65%. Concernant la ténacité du matériau à température ambiante, un essai après un chargement cathodique de 96h a permis de l'évaluer à 18 MPa.m<sup>0,5</sup> ce qui représente une fragilisation d'un facteur 10 environ comparé à la valeur nominale de la matrice. La présence avérée de facettes intergranulaires sur les lèvres de la DDH conjointement avec les temps de refroidissement long permettent d'émettre l'hypothèse d'une fragilisation supplémentaire telle que la ségrégation du phosphore aux joints de grains.

La pression interne dans le défaut en cours de traitement thermique n'étant pas quantifiable par les biais de techniques expérimentales, un modèle de redistribution de l'hydrogène dans les milieux hétérogènes a été proposé. Ce modèle unidimensionnel permet de simuler la redistribution en hydrogène entre la matrice, les zones ségréguées et les cavités aux interfaces acier-MnS en cours de traitement thermique et permet donc de calculer la pression interne maximale dans de tels défauts. Les simulations ont mis en évidence un champ de concentration discontinu au travers de l'interface matrice - zone ségréguée ; l'amplitude de cette discontinuité étant directement reliée au rapport des solubilités des deux milieux. Or, la solubilité étant définie par une loi d'Arrhenius, ce rapport augmente à mesure que la température diminue jusqu'à entraîner une localisation maximale de l'hydrogène dans les zones ségréguées à température ambiante. En parallèle, l'abaissement de la solubilité en cours de refroidissement entraîne une élévation de la pression interne dans les cavités induite par l'équilibre thermodynamique de Sievert. Les simulations du refroidissement de la virole jusqu'à 200°C ont mis en évidence une pressurisation insuffisante de la cavité, de l'ordre de 60 bars, qui ne permet donc pas d'envisager une quelconque propagation, y compris en prenant en compte la fragilisation du matériau. Ces pressions internes faibles justifient le maintien de la virole à 200°C pour accomplir la transformation gamma-alpha avec le dégazage de l'hydrogène et en même temps permettent d'écarter l'idée de formation des DDH lors de cette phase du cycle thermique après forgeage.

Par conséquent, seule l'incursion à la température ambiante succédant à la première austénitisation peut justifier de la présence de tels défauts. A la vue des pressions élevées attendues, le comportement réel de l'hydrogène a été pris en considération en utilisant la loi de comportement d'Abel-Noble. Cette loi a par la suite été optimisée afin de garantir la pertinence des prévisions, notamment en s'appuyant sur la base de données du NIST concernant les paramètres thermodynamiques de l'hydrogène. La simulation de la diffusion-désorption de l'hydrogène, à l'échelle centimétrique lors d'une incursion à l'ambiante (correspondant à la

désorption dans un défaut situé à mi-épaisseur), a permis de calculer la pression en hydrogène dans le cas du matériau homogène puis dans le cas de l'alliage de composition hétérogène. Ces pressions sont respectivement de l'ordre de 8600 bar et 4500 bar. Comparé aux paramètres d'Abel-Noble usuels présentés dans la littérature, le raffinement du covolume molaire de l'hydrogène sur la base des données NIST a permis d'estimer des pressions 10% plus élevées. En revanche, du fait du caractère non linéaire du comportement du gaz, la quantité de matière nécessaire pour atteindre une telle pression sera plus importante puisqu'il a été montré que deux fois plus d'hydrogène est requis pour induire une augmentation de la pressurisation de 25% avec les paramètres issus des données NIST comparé aux valeurs usuellement utilisés.

Ce modèle de diffusion-désorption a ensuite été couplé à une procédure de mécanique de la rupture afin d'estimer la taille de défaut atteignable au terme des deux mois de maintien à température ambiante. Un premier modèle unidimensionnel de diffusion-désorption à température ambiante, avec un défaut de taille initial d'1mm et d'épaisseur fixe de 20nm, basé sur un critère en ténacité a été proposé. Ce modèle supposant une concentration de contrainte issue d'un défaut assimilée à une fissure de forme « penny-shaped » sous pression fournit des tailles finales de défaut au bout de deux mois de propagation qui sont relativement proches des dimensions issues des expertises, comme précisé ci-dessous. Bien que les différentes observations permettent d'expliquer la présence dans l'alliage de sites d'amorçage millimétriques (présence de MnS corroyés et donc elliptique) une diminution importante de la ténacité est en revanche nécessaire afin d'expliquer une quelconque extension du défaut. Une première étude paramétrique a été conduite afin de déterminer les concentrations initiales en hydrogène et les ténacités critiques en deçà desquelles la formation de défauts de dimensions comparables est envisageable. Dans une gamme de concentration variant de 0,53 ppm à 1,50 ppm et de ténacité variant de 10 MPa.m<sup>0,5</sup> à 20 MPa.m<sup>0,5</sup>, le couple (1,23 ppm ; 15 MPa.m<sup>0,5</sup>) constitue le candidat le plus probable pour expliquer de tels défauts du point de vue de la simulation numérique puisque les tailles de défauts à 1,5 mois et 2 mois sont de 15,0mm et 16,1mm (concordant avec le retour d'expérience). D'un point de vue physique, bien que cette concentration en hydrogène puisse être jugée cohérente avec l'histoire du matériau, un tel abaissement de la ténacité du matériau pourrait impliquer un phénomène supplémentaire, à savoir, la fragilisation induite par la ségrégation du phosphore.

Un second modèle a par la suite été proposé en espérant une estimation plus fine de ce couple (concentration initiale ; ténacité apparente) ou bien de la taille finale de défaut au terme du traitement thermique et plus précisément du retour lent à température ambiante après la première austénitisation, *i.e.* un refroidissement lent suivi d'un pallier d'un mois et demi environ à température ambiante. Ces évolutions reposent sur l'implémentation de deux phénomènes supplémentaires. D'une part, il a été montré que les déformations de la cavité induites par la montée en pression sont non négligeables. En effet, l'ouverture élastique est très grande devant l'ouverture initiale tandis que l'ouverture plastique est négligeable devant cette dernière. Par conséquent, seule l'ouverture élastique a été considérée. Cette ouverture augmentant avec la

longueur de défaut, un paramètre prenant en compte l'augmentation progressive du domaine dans les directions transverses a été introduite pour tenir compte de l'apport supplémentaire en hydrogène par rapport au modèle purement unidimensionnel. La concentration en hydrogène a ainsi été moyennée dans cette direction transverse en accord avec la longueur caractéristique de diffusion. L'étude paramétrique relative à ce modèle a conduit à des durées nécessaires de diffusion de l'ordre de l'année pour des défauts demeurant millimétriques ce qui implique l'utilisation d'une approche 3D et la prise en compte d'une diffusion accélérée de l'hydrogène entre dans la zone de pressions critiques, *i.e.* en dessous de 100°C. En effet, la méthode employée pour intégrer cet apport supplémentaire à la modélisation fait abstraction de la diffusion de l'hydrogène non radiale, sous estimant ainsi les aspects cinétiques. De plus, il conviendrait également de simuler la montée en pression de l'hydrogène en simulant finement le refroidissement de la virole en dessous de 100°C, là où la diffusion de l'hydrogène est encore significativement plus rapide qu'à température ambiante. Enfin, étant donné que la fragilisation conjointe de l'alliage par l'hydrogène et le phosphore n'a pas été clairement quantifiée, comme déjà indiqué pour notre premier modèle, la question de la ténacité réelle du matériau suite à l'incident du four peut naturellement être soulevée.

Il a également été discuté d'un raffinement du modèle mécanique. Les amas de MnS peuvent ainsi être assimilés à un matériau multi-fissuré et donc de surcroît à une structure homogénéisée elliptique. Le gonflement de cette zone assouplie permet de calculer une contrainte d'ouverture sur une DDH en bordure. Sachant que le paramètre de Kachanov est estimé à 0,721, cela conduit à atteindre, en zone équatoriale de l'amas, l'ordre de grandeur classique des contraintes de clivage dans cet acier, à savoir 2300 MPa, pour une pression désorbée de l'ordre de 1800 bars. C'est donc pour cette pression qu'un défaut initial de l'ordre de 1 mm de diamètre amorcer et ensuite croître en une DDH de diamètre centimétrique. Cette modélisation permet de mieux ajuster les résultats de simulation sur le retour d'expérience.

### ***VI.2 – Perspectives***

L'ensemble des travaux présentés pourraient être développés selon divers axes évoqués points par points au cours des différents chapitres de ce rapport. Les perspectives les plus pertinentes du point de vue expérimental concernent la caractérisation de la ténacité du matériau en fonction des différents niveaux de fragilisation. Cette fragilisation pourrait aussi bien concerner l'exposition à l'hydrogène par le biais de chargements que la ségrégation intergranulaire du phosphore. Conformément aux différents développements jusqu'alors effectués notamment dans le premier modèle, la contrainte critique résultant de la pression interne de l'hydrogène dans un défaut « penny-shaped » d'un millimètre de diamètre, implique des valeurs de ténacité de l'ordre de la vingtaine de MPa.m<sup>0.5</sup>. Une ténacité inférieure pourrait être envisagée pour des spécimens ayant subis un prétraitement de fragilisation au phosphore (refroidissement lent permettant la diffusion-ségrégation du phosphore aux joints de grains).

---

Du point de vue de la modélisation du phénomène, les évolutions contenues dans le second modèle de propagation ne permettent pas d'expliquer la présence de ces défauts au terme du procédé de fabrication. Afin de satisfaire cet objectif, un développement supplémentaire de ce modèle doit être conduit. Premièrement, la prise en compte de l'ouverture élastique durant la phase de désorption de l'hydrogène dans le défaut implique nécessairement un apport supplémentaire important d'hydrogène dans le défaut. Or, l'apport issu des directions transverses pourrait être estimé de manière précise par le biais d'une simulation 2D axisymétrique ou 3D dans une configuration hémisphérique. Par ailleurs, un modèle local de propagation permettrait de compléter cette étude en traitant les DDH comme des colonies des fissures. Cette approche permettrait de définir une zone affectée par les DDH correspondant à une zone mécaniquement hétérogène (homogénéisation des propriétés mécaniques d'un matériau multi-fissuré). La pertinence d'une telle approche a été discutée au cours du précédent chapitre puisqu'il en résulterait un abaissement de la pression interne satisfaisant le critère de rupture ; cet effet venant compenser les limitations introduites par l'introduction du gonflement élastique dans le précédent modèle. Cependant, leur mise en œuvre soulève certaines interrogations quant au contrôle de l'avancée de fissure en cours de simulation pour les raisons évoquées au cours de la discussion. Ces pistes pourraient conduire à un modèle cinétiquement viable du point de vue des différents retours d'expérience aussi bien relatifs à la formation des DDH qu'aux problématiques de blistering rencontrés dans l'industrie de l'Oil & Gas ; la modélisation ne restreignant nullement l'application de ce modèle à d'autres alliages, à condition d'en adapter les paramètres. Ce modèle offrant la possibilité d'estimer en amont la pression interne dans ce type de défauts en fonction des propriétés mécaniques et chimiques du matériau, les finalités de ce modèle sont multiples. En effet, sous réserve d'apporter les évolutions proposées dans ce paragraphe, cette modélisation se présente comme un outil d'optimisation du procédé de fabrication des viroles forgées.



---

## Références bibliographiques

- [1] RCC-M, "Design and Construction Rules for Mechanical Components of PWR Nuclear Islands", AFCEN, vol. II ch. M200.
- [2] Communication MHI – Basic System Configuration (APWR)
- [3] MHI Ltd. "Global Deployment of Mitsubishi Standard APWR as an Effective Countermeasure Against Global Warming", Technical Review Vol. 45 No. 3, 2008
- [4] AREVA NP, "Rapport d'essai métallurgique, Examen fractographique d'un DDH ouvert », Note technique interne REM 141004.
- [5] Arcelor Mittal, compte rendu d'examen MEB, CRMC – MEB 2012 – 054.
- [6] E.J. Pickering, ISIJ International, Vol. 53 (2013), No. 6, p 935
- [7] C.Naudin *et al.*, "Intergranular fracture stress and phosphorus grain boundary segregation of a Mn-Ni-Mo steel", Scripta Materialia, vol.40 n°9, 1999, pp. 1013-1019
- [8] L.Bedel *et al.*, "Comparaison des aciers de cuve utilisés dans les programmes Rupther et Krakatoa", Technical Note DEM n°98/15, CEA Grenoble
- [9] J.Campbell, "Complete Casting Handbook : Metal Casting Processes, Techniques and Design", Elsevier Science, 2011, pp.246-253
- [10] Communication ACF – Plaquette de présentation "Creusot Forge Mécanique"
- [11] AFNOR, " Produits sidérurgiques - Tôles pour chaudières et appareils à pression - Aciers alliés traités à haute limite d'élasticité - Nuances et qualité", NF A36-210, 1988
- [12] P.Le Bec *et al.*, "Etude des transformations en refroidissement continu de produits représentatifs de veines sombres observées dans les pièces forgées en acier de type 18MND5", Technical Note EDF HT-41/NEQ 1613-A, 1993
- [13] M. Durand-Charre, "La microstructure des aciers et des fontes – Genese et interpretation", SIRPE, 2003, ISBN 2906643270
- [14] H.K.D.H. Bhadeshia *et al.*, "The mechanism of bainite formation in steel", Acta Met. vol. 28, 1980, pp. 1265-1273
- [15] H.K.D.H. Bhadeshia *et al.*, "Bainite in steels", Metall. Trans. vol. 21, 1990, pp. 767-797
- [16] C. Naudin, "Modélisation de la ténacité de l'acier de cuve REP en présence de zones de ségrégation", PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 1999
- [17] H.I. Aaronson *et al.*, "Crystallographic and mechanistic aspects of growth by shear and diffusional process", Metall. Trans. vol. 21A, 1990, pp. 2369-2409
- [18] W.T. Reynolds Jr, "A summary of the present diffusionist views on bainite", Mater. Trans. JIM, vol.32 N°8, 1991, pp. 737-746
- [19] M.Hillert, "The nature of bainite", ISIJ International, Vol. 35 No. 9, 1995, pp. 1134-1140
- [20] C.Zener *et al.*, "Kinetics of the decomposition of austenite", Trans. AIME vol. 167, 1946, pp. 550-583
- [21] D.Quidort *et al.*, "The role of carbon on the kinetics of bainite transformation in steels", Scripta Mater. Vol.47 N°9, 2002. Pp. 151-156
- [22] F.Waackel, " Une loi de comportement thermo-métallurgique des aciers pour le calcul mécanique des structures", PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 1994
- [23] Y. Ōmori *et al.*, "The Bainite in low carbon low alloy high strength steels", Tetsu to Hagane 10<sup>th</sup> conference, 1971, pp. 1690-1705 (*in Japanese*)
- [24] S.Sekfali, "Influence de la microstructure sur le comportement local dans les aciers 16MND5", PhD Thesis, Ecole Centrale Paris, 2004
- [25] Y. Adda *et al.*, "Eléments de métallurgie physique 4 : Diffusion et transformation", INSTN CEA, 1987, ISBN : 2727201109
- [26] J. Chene *et al.*, "Corrosion sous contrainte – phénoménologie et mécanismes : Interaction hydrogène – métal", Ed. D. Desjardins et R. Oltra, Les Editions de Physique, 1992
- [27] P. Shewmon, "Diffusion in solids – second edition", Wiley, 2010
- [28] R. Gibala, "Internal friction in hydrogen-charged iron", Transactions Metal Society AIME, vol. 239, 1967, pp.1574-1585
- [29] J. Philibert, "Atom movements diffusion and mass transport in solids", EDP Sciences 1995
- [30] S. Frappart *et al.*, "Hydrogen trapping in martaensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy", Scripta Materialia, vol.65 (10), 2011, pp. 859-862

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [31] R.P. Feynman, "The Feynman lectures on physics", volume I, 43-5
- [32] J. Crank, "The mathematics of diffusion – second edition", Oxford university press, 1975
- [33] J. Coirier, "Mécanique des milieux continus – 2e édition", Editions Dunod, 2001
- [34] M. Rappaz *et al.*, "Modélisation numérique en science et génie des matériaux", Traité des matériaux vol. 10, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1998
- [35] R.D.Kolasinski *et al.*, "A continuum-scale model of hydrogen precipitate growth in tungsten plasma-facing materials", J. Nucl. Mater. 415, 2011, pp.S676-S679
- [36] A.Traidia *et al.*, "Model of parameters controlling resistance of pipeline steels to hydrogen Induced Cracking", Corrosion, vol. 70, 2013, pp.87-94
- [37] A.Traidia *et al.*, "An effective finite element model for the precipitation of hydrogen induced cracking in steel pipeline", Int. J. Hydrogen Energy, vol. 37, 2012, pp.16214-16230
- [38] M.C.Tiegel *et al.*, "Crack and blister initiation and growth in the purified iron due to hydrogen loading", Acta Materiala, vol. 115, 2016, pp.24-34
- [39] A. Sieverts *et al.*, "Solubility of H and D in solid PD(I)", Z. Phys. Chem. 76 (1935) pp.359-364.
- [40] C.A. Zapffe *et al.*, Metals and Alloys 2, 1940, p.145
- [41] M. Coret *et al.* "Experimental study of the phase transformation plasticity of 16MND5 low carbon steel under multiaxial loading", International Journal of Plasticity 18 (2002) 1707–1727.
- [42] D. Brooksbank *et al.*, "Stress fields around inclusions and their relation to mechanical properties", Journal of the Iron and Steel Institute, vol. 210, 1972, pp. 246-255
- [43] S. Furuseth *et al.*, "On the Properties of  $\alpha$ -MnS and MnS<sub>2</sub>", ACTA Chemica Scandinavica, Vol. 19, pp. 1405-1410. 1965
- [44] G.M. Come, « Cinétique chimique générale – Cinétique expérimentale », Techniques de l'ingénieur, juin 1995, J1 100.
- [45] I. Chorkendorff *et al.*, "Concepts of Modern Catalysis and Kinetics", Wiley, 2006, p.172
- [46] D.E. Jiang *et al.*, "Adsorption and diffusion energetics of hydrogen atoms on Fe(110) from first principles", Surface Science 547, 2003, pp.85-98
- [47] T. Otsuka, *et al.*, "Hydrogen diffusion and trapping process around MnS precipitates in  $\alpha$ Fe examined by tritium autoradiography", Journal of alloys and compounds 446-447, 2007, pp. 655-659
- [48] G.Domizzi *et al.* "Influence of sulfur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steel", Corrosion Science, vol. 41, 2001, pp.325-339
- [49] S.Serna *et al.*, "Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels", Int. J. of Hydrogen Energy, vol. 30, 2005, pp.1333-1338
- [50] E. Esposito, « Combustion – Cinétique chimique », Techniques de l'ingénieur, juin 1991, A1620.
- [51] M. Klell : « chapter 1 : storage of hydrogen in the pure form », « Handbook of Hydrogen storage », M. Hirscher, 2010 – WILEY-VCH
- [52] C. Cocquelet, *et al.* « Propriétés thermodynamiques - Détermination pour les fluides purs », Techniques de l'ingénieur, BE8 030, octobre 2007
- [53] C. San Marchi *et al.*, "Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels in gas pressures", Int. J. Hydrogen Energy, vol. 32, 2007, pp. 100-116
- [54] I.A.Johnston, "The Noble-Abel Equation of State: Thermodynamic Derivations for Ballistic Modelling", Australian Department of Defense, Report DSTO-TN-0670, 2005
- [55] M.C.Tiegel *et al.*, "Crack and blister initiation and growth in the purified iron due to hydrogen loading", Acta Materiala, vol. 115, 2016, pp.24-34
- [56] H. Hemmes *et al.*, "Thermodynamic properties of hydrogen between 100 and 1000K at pressures up to 1Mbar", Physica 139 & 140B, 1986, pp. 116-118
- [57] B. Le Neindre, « Estimation de la viscosité des gaz sous pression », Techniques de l'ingénieur, 2006 K 491
- [58] F. Ruel *et al.*, "The Influence of Temperature and pH on the EAC Behavior of the UNS(1) S32304 Lean Duplex Stainless Steel", Corrosion/14 Conference paper, NACE International, 2014
- [59] S.Lynch *et al.* "Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms", Corrosion Reviews, vol.30 issue 3-4, 2012, pp.105-123
- [60] L. Coudreuse, «Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte ; Corrosion sous contrainte – phénoménologie et mécanismes » , Ed. D. Desjardins et R. Oltra, Les Editions de Physique, 1992, pp. 397-424
- [61] R.D. Kane *et al.*, "Roles of H<sub>2</sub>S in the behavior of engineering alloys: a review of literature and experience", Corrosion/98, paper n°274, NACE International, 1998

- 
- [62] Y.Chen *et al.*, "Influence of H<sub>2</sub>S interaction with prestrain on the mechanical properties of high-strength X80 steel", *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 41, 2016, pp.10412-10420
- [63] P.Wang *et al.*, "Effect of H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> partial pressure ratio on the tensile properties of X80 pipeline steel", *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 40, 2015, pp.11925-11930
- [64] D.P.Dunne *et al.*, "Investigation of the effect of electrolytic hydrogen charging of X70 steel : I. The effect of microstructure on hydrogen-induced cold cracking and blistering", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, 2016, pp. 12411-12423
- [65] R. Kirchheim, "Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background", *Acta Materialia*, vol.55 (15), 2007, pp. 5129-5138
- [66] R. Kirchheim, "Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. II. Experimental evidence and consequences", *Acta Materialia*, vol.55 (15), 2007, pp. 5139-5148
- [67] R. Kirchheim, "Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen-induced homogeneous nucleation of dislocations", *Scripta Materialia*, vol.62(2), 2010, pp. 67-70
- [68] C.A. Zapffe *et. al.*, "Hydrgen flakes and shatter cracks", *Met. Alloys*, AA00722827, vol. 12, pp. 145-151
- [69] A.R. Troiano, "The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals", *Trans. ASM*, vol. 52, 1960, p. 54
- [70] N.J Petch *et. al.*, "Delayed Fracture of Metals under Static Load", *Nature*, vol. 169, 1952, pp. 842-843
- [71] R. Gibala *et. al.*, "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking", *ASM*, ISBN 9781615031788, p. 39
- [72] F. Vucko, "Etude experimentale et modélisation des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et le comportement en fatigue d'un acier à haute limite d'élasticité", PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014
- [73] N.J Petch, "The lowering of fracture-stress due to surface adsorption", *Philosophical Magazine*, vol. 1(4), 1956, pp. 331-337
- [74] S. Matsuoka *et. al.*, "Effect of hydrogen and prestrain on tensile properties of carbon steel SGP (0.078 C-0.012 Si -0.35 Mn, mass %) for 0.1 MPa hydrogen pipelines", *Trans JSME A*, vol. 74 (744), 2008, pp. 1164-1173
- [75] T. Matsuo *et. al.*, "Fatigue crack growth properties of quenched and tempered Cr-Mo steel in 0.7 MPa hydrogen gas", ECF 18 conference proceedings, 2010
- [76] B.P; Somerday *et. al.*, "Elucidating the variables affecting accelerated fatigue crack growth of steels in hydrogen gas with low oxygen concentrations", *Acta Materialia*, vol. 61 (16), 2013, pp. 6153-6170
- [77] S.Lynch *et al.* "Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced-slip process", *Acta Metallurgica*, vol. 36, 1988, pp. 2639-2661
- [78] T. Matsuo *et. al.*, "Effects of hydrogen on tensile properties and fracture surface morphologies of Type 316L stainless steel", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, 2014, pp. 3542-355
- [79] C.D. Beachem, "A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement")", *Metallurgical Transactions*, vol. 3, 1972, pp. 441-455
- [80] H.K Birnbaum *et. al.*, "Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen related fracture", *Material Science and Engineering: A*, vol. 176, 1994, pp.191-202
- [81] J.P. Fidelle, "New graphic classification and theory of H effects on the mechanical properties of metal systems", *Congress proceedings – Metal-Hydrogen systems fundamentals and applications in Stuttgart*, 1988
- [82] D.S. Shih *et. al.*, "Hydrogen embrittlement of  $\alpha$  titanium: In situ term studies", *Acta Metallurgica*, vol. 36, 1988, pp. 111-124
- [83] J. Lufrano *et. al.*, "Modelling of hydrogen transport and elasticity accommodated hybride formation near a crack tip", *Journal of Mechanics and Physics Solids*, vol. 44, 1996, pp. 179-205
- [84] G.M. Pressouyre, "Implication industrielles de l'hydrogène". 3<sup>e</sup> Congrès International Hydrogene et Materiaux", 1982, pp. 1-15
- [85] J. Sojka, "Fragilisation par l'hydrogène d'aciers faiblement allies, utilisés l'industrie nucléaire – rôle de la microstructure et de l'état inclusionnaire", PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 1997
- [86] L. Cailletet *et. al.*, "First Report of H embrittlement of metals", *Compt. Rend*, vol. 58, 1864, p. 327
- [87] B.J. Berkowitz *et. al.*, "Formation and decomposition of nitrous oxides of high volume", *Z. Elektrochem*, vol. 100, 1922, pp. 68-123
- [88] J. McBreen *et. al.*, "Fundamental aspects of stress corrosion cracking", *NACE*, 1969, pp. 51-63
- [89] L.M. SUN, "Adsorption - Aspects théoriques", *Techniques de l'ingénieur*, 2003 J 2 730.
- [90] D. Francois *et. al.*, "La rupture des métaux", *Masson*, 1972
-

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [91] F.M. Beremin, "A local criterion for cleavage fracture of a nuclear pressure vessel steel", *Met. Trans. A*, vol. 14A, 1983, pp. 1277-1287
- [92] S. Pommier, "La simulation numérique de la propagation des fissures", Lavoisier, 2009
- [93] Y. Murakami, "Stress Intensity Factors Handbook", vol.1 & 2, Pergamon Press, 1987
- [94] M. Clavel, "Endommagement et rupture des matériaux 1", Lavoisier, 2009
- [95] G.R. Irwin, "Elasticity and Plasticity", *Encyclopedia of Physics*, vol. 6, 1958, pp. 551-590
- [96] M. Kachanov, "Effective elastic properties of cracked solids", proceedings of the 11th symposium on energy engineering science, 1993
- [97] M. Kachanov, "Effective elastic properties of cracked solids: critical review of some basic concepts", *Appl Mech Rev* vol 45 n°8, 1992.
- [98] K. Sestier, "Evolution microstructurale et comportement mécanique à haute température de l'acier de cuve 16MND5 en situation d'accident grave", PhD thesis, 1998, INP Grenoble.
- [99] M. Houzé, "Influence des traitements thermiques sur le pouvoir thermoélectrique des aciers de cuve", PhD Thesis, 2002, EUDIL
- [100] C. Maidorn *et al.*, "Solidification and segregation in heavy forging ingots", *Nuclear Engineering and Design* 84, 1985, pp.285-294.
- [101] AREVA Creusot forge, « Note de synthèse sur les défauts dus à l'hydrogène », Technical Note NT DT 12-0050
- [102] AFNOR, "Matériaux métalliques - Essai de traction - Partie 1 : méthode d'essai à température ambiante", NF EN ISO 6892-1, 2009
- [103] AFNOR, "Matériaux métalliques - Essai de dureté Vickers - Partie 1 : méthode d'essai", NF EN ISO 6507-1, 2005
- [104] H. Tada *et al.*, "The Stress Analysis of Cracks Handbook", Paris Productions, St Louis, 1985
- [105] ASTM E647 - 15e1 Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates, 2001 pp. 627-669
- [106] D. Francois, "Essais de mesure de la ténacité – Mécanique de la rupture", *Techniques de l'ingénieur*, m4166, 2007
- [107] R. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel", *Acta Met.* Vol.18, n°1, 1970, pp. 147-157.
- [108] I. Farago *et al.*, "On the order of operator splitting methods for time-dependent linear systems of differential equations", *International Journal of Numerical Analysis and Modeling*, vol. 2 n°2-3, 2011, pp. 142-154
- [109] A.Andrieu, "Mécanismes et modélisation multi-échelle de la rupture fragile trans- et inter-granulaire des aciers pour Réacteur à Eau sous Pression, en lien avec le vieillissement thermique", PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 2013.
- [110] "IEEE Standard for Floating-Point Arithmetic", IEEE 754-2008, 2008
- [111] C. San Marchi *et al.*, "Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels in gas pressures", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, 2007, pp. 100-116
- [112] Arcelor Mittal, compte rendu d'examen MEB, CRMC – MEB 2013 – 118.
- [113] C.E. Inglis, "Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners", *Spie Milestone series MS* ; 1997, pp. 3-17
- [114] H. Miyazaki *et al.*, "Measurement of fracture toughness of ceramic thin plates through single-edge V-notch plate method", *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, pp. 4327-4331
- [115] Compressed Gas Association, "Handbook of compressed gases", Springer, 1999, 4<sup>th</sup> edition, ISBN 041278230
- [116] A.Pineau *et al.* "Failure mechanisms of metals", *Comprehensive structural integrity encyclopedia*, vol 2, 2007

---



## Annexes

### A.1. - Homogénéisation d'un matériau multifissuré contenant un fluide compressible

Cette annexe, s'inscrivant dans la continuité de la section II.6, présente la prise en compte d'un fluide compressible au sein de la fissure dans un matériau homogénéisé modélisant l'assouplissement de la structure microfissurée [97]. Pour ce faire, il a été nécessaire de réduire le périmètre d'étude au cas de cavités en flocons (« penny-shaped cavities »). Les notations sont les suivantes :  $l$  représente le rayon du défaut,  $\langle b \rangle$  son ouverture,  $\xi_0 = \frac{\langle b_0 \rangle}{l}$  le facteur de forme,  $q$  la pression interne,  $\Delta q$  la surpression et  $\eta$  la masse volumique du fluide. Le volume de la cavité (assimilé à un disque de rayon  $l$  et d'épaisseur  $\langle b_0 \rangle$ ) est donc donné par  $\pi l^3 \xi_0$ , avec  $\Delta l \gg \langle \Delta b \rangle$  impliquant ainsi la relation :  $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\langle \Delta b_n \rangle}{\langle b_0 \rangle}$ . En considérant la conservation de la quantité de matière dans la cavité, une relation entre les variations logarithmiques a pu être établie (A.1).

$$\frac{\Delta \eta}{\eta_0} = -\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\langle \Delta b_n \rangle}{\langle b_0 \rangle} \quad (\text{A.1})$$

Par ailleurs, le caractère compressible du fluide se traduit par la relation (A.2):

$$\frac{\Delta \eta}{\eta_0} = -\kappa \Delta q \quad (\text{A.2})$$

où  $\kappa$  représente le coefficient de compressibilité.

La combinaison des deux dernières expressions (A.1) et (A.2) entraîne l'expression (A.3).

$$\frac{\langle \Delta b_n \rangle}{\langle b_0 \rangle} = \kappa \Delta q \quad (\text{A.3})$$

Par ailleurs, la définition du coefficient de compressibilité isotherme est donnée par (A.4).

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial q} \right)_{T,n} \quad (\text{A.4})$$

Soit en prenant le gaz réel considéré dans cette étude dont l'équation d'état est de la forme (A.5).

$$qV = ZnRT \quad (\text{A.5})$$

L'expression du coefficient de compressibilité isotherme est ainsi exprimée à nouveau par (A.6).

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{nRT}{q} \frac{\partial Z}{\partial q} - \frac{ZnRT}{q^2} \right) \quad (\text{A.6})$$

Pour la loi d'Abel-Noble affinée définie en IV.2, ce coefficient est calculable à l'aide des deux expressions (A.7) et (A.8) équivalentes.

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left[ \frac{nRT}{q} \left( \frac{b^0}{RT} - \frac{2 \cdot 1,955 \cdot 10^{-15} q}{RT} \right) - \frac{nRT}{q^2} \left( 1 + \frac{qb^0}{RT} - \frac{1,955 \cdot 10^{-15} q^2}{RT} \right) \right] \quad (\text{A.7})$$

$$\kappa = -Z \left( \frac{1}{q} - \frac{1,955 \cdot 10^{-15} q}{RT} \right) \quad (\text{A.8})$$

avec  $b^0 = 1.4598 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La dépendance de l'ouverture de la fissure en fonction de la pression et de la compressibilité du fluide a été établie. Il convient désormais de relier cette ouverture au champ de contrainte dans le solide. En considérant que, pour une fissure dans un matériau homogène infini,  $\langle \Delta b_n \rangle = \mathbf{t} \cdot \mathbf{B}$  (avec  $\mathbf{t}$  traction et  $\mathbf{B}$  tenseur de compliance) et, qu'en 2D,  $\mathbf{B} = \frac{\beta l}{E_0} \mathbf{I}$ , il vient l'expression (A.9) alors en superposant l'effet de la pression interne dans la cavité.

$$\langle \Delta b_n \rangle = \frac{\beta l}{E_0} (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} + \Delta q) \quad (\text{A.9})$$

L'auteur proposant  $\beta = \frac{16(1-\nu_0^2)}{3\pi}$ .

En combinant (A.3) et (A.9),  $\langle \Delta b_n \rangle$  et  $\Delta q$  peuvent être exprimés en fonction des variables connues du système tels que (A.10) et (A.11).

$$\Delta q = -\frac{\beta}{\kappa \xi_0 E_0 + \beta} \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} \quad (\text{A.10})$$

$$\langle \Delta b_n \rangle = \frac{\beta \kappa \xi_0 l}{\beta + \kappa E_0 \xi_0} \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} \quad (\text{A.11})$$

Soit en posant  $\delta = \beta^{-1} \kappa E_0 \xi_0$ , les deux expressions précédentes (A.10) et (A.11) prennent la forme (A.12) et (A.13) respectivement.

$$\Delta q = -\frac{1}{1 + \delta} \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} \quad (\text{A.12})$$

$$\langle \Delta b_n \rangle = \frac{l\beta}{E_0} \frac{\delta}{1 + \delta} \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} \quad (\text{A.13})$$

Connaissant l'expression de  $\langle \Delta b_n \rangle$ , le potentiel élastique est désormais calculable (A.14).

$$f(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha}) = f_0(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha}) + \frac{1}{2V} \sum_i (\mathbf{n}^i \cdot \boldsymbol{\sigma}^i \cdot \langle \Delta b_n \rangle^i) S^i \quad (\text{A.14})$$

Dans cette expression, le second terme correspond aux discontinuités introduites par la présence de fissures. En utilisant la même méthode que pour le cas de fissures non interagissantes, les modules effectifs peuvent être calculés et ont pour expression dans le cas d'une répartition aléatoire (A.15), pour le module d'Young et (A.16) pour le module de Coulomb.

$$\frac{E_0}{E} = 1 + \rho \frac{16(1-\nu_0^2)}{9(1-\frac{\nu_0}{2})} \left\{ 1 - \frac{3}{5} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\nu_0}{2} \right) \frac{\delta}{1 + \delta} \right] \right\} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{G_0}{G} = 1 + \rho \frac{16(1-\nu_0^2)}{9(1-\frac{\nu_0}{2})} \left\{ 1 - \frac{2}{5} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\nu_0}{2} \right) \frac{\delta}{1 + \delta} \right] \right\} \quad (\text{A.16})$$

Il peut également être intéressant de noter que la présence de gaz possède un effet rigidifiant sur la structure comparée au cas de la structure vide.

## A.1- Homogénéisation d'un matériau multifissuré contenant un fluide compressible

---

La pertinence de ce raffinement doit donc être jaugée au regard de cette étude. Le choix du modèle d'assouplissement dépendra principalement de la valeur de  $\kappa E_0 \xi_0$  comparé au cas limite où ce terme tend vers l'infini (cas de micro fissures ne comportant pas de fluide). En d'autres termes, le modèle de la cavité vide pourrait fournir une approximation satisfaisante. En prenant l'exemple d'un amas de MnS représentatif, ce paramètre peut ainsi être estimé. Les applications numériques sont données par (A.17), (A.18) et (A.19) en considérant le couple  $(q, T) = (4000\text{bar}; 293,15\text{K})$ .

$$\xi_0 = \frac{4.64}{246.44} = 1,88 \cdot 10^{-2} \quad (\text{A.17})$$

$$V = \pi l^3 \xi_0 = 8.44 \cdot 10^{-13} \text{m}^3 \quad (\text{A.18})$$

$$\kappa = - \left( 1 + \frac{qb^0}{RT} - \frac{1,955 \cdot 10^{-15} q^2}{RT} \right) \left( \frac{1}{q} - \frac{1,955 \cdot 10^{-15} q}{RT} \right) = 7,12 \cdot 10^{-9} \text{Pa}^{-1} \quad (\text{A.19})$$

Le paramètre est finalement donné par (A.20) signifiant ainsi que l'influence de la prise en compte d'un fluide interne car la valeur de  $\frac{\delta}{1+\delta}$ , est faible (A.21).

$$\kappa E_0 \xi_0 = 28,81 \quad (\text{A.20})$$

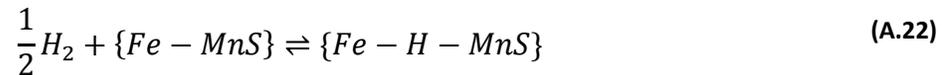
$$\delta = 18,2 \text{ et } \frac{\delta}{1+\delta} = 0,948 \sim 1 \quad (\text{A.21})$$

L'influence de la compressibilité du fluide sur le comportement mécanique d'une structure microfissurée est donc relativement faible et peut donc être négligée. La prise en compte de l'homogénéisation d'une telle structure peut donc se résumer aux modules équivalents définis en (II.6.30) et (II.6.31).



## A.2. – Interactions Fe-H-MnS et cinétique de désorption

Une étude réalisée par Materials Design pour Areva a permis de déterminer les sites préférentiels de l'hydrogène dans le système  $\{Fe - H - \alpha MnS\}$  en vue de cadrer l'étude du mécanisme de propagation des DDH. La première conclusion est l'impossibilité de stocker l'hydrogène dans un MnS. En effet, pour permettre son stockage dans le volume, l'hydrogène devrait se « fixer » sur des lacunes, dont la concentration à l'équilibre est supposée très faible. En revanche, les sites préférentiels pour l'hydrogène atomique sont les surfaces Fe/MnS (énergie de  $-60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ainsi que les interfaces Fe/MnS (énergie de  $-0.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) comme décrit par l'équation bilan (A.22).



A titre comparatif, le fer possède une énergie de bulk (*i.e.* dans le volume) de  $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'interaction hydrogène - MnS serait ainsi limité à des effets de surfaces.

### Interface Fe-MnS

A la vue des données de ce rapport, un mécanisme d'adsorption/absorption peut ainsi être présenté. Dans la suite, le cas de l'absorption du dihydrogène sera considéré. L'hydrogène est donc initialement sous forme gazeuse pour être stocké sous forme atomique dans l'acier assimilé à un réseau de fer pur. La Figure 157 représente les trois états de l'hydrogène rencontrés au cours de ce processus : l'état gazeux (de référence), l'état adsorbé (à la surface libre du fer par exemple) et l'état absorbé (solubilisé ou dissous dans le réseau/bulk). Par la suite, les réactions suivantes correspondant aux étapes ① et ② sont considérés comme des réactions élémentaires. Leurs vitesses peuvent donc être écrites à l'aide de la loi de Guldberg-Waage [44].

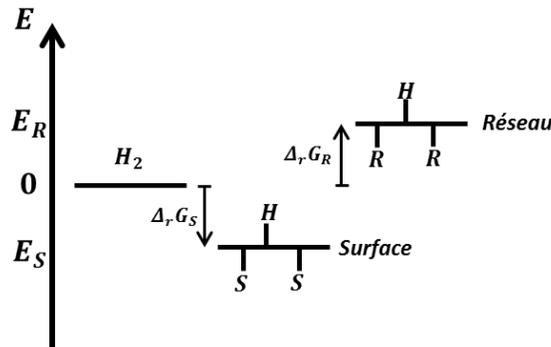


Figure 157 - Illustration des énergies associées aux états de l'hydrogène au cours du processus de d'absorption

La décomposition en étapes élémentaire permet de définir une cinétique du processus ci-dessus. L'étape ① correspond à l'adsorption dont l'équation chimique est rappelée en (A.23).



La vitesse de réaction (A.24) peut ainsi être décomposée à l'aide de deux constantes cinétiques notées  $k_1$  et  $k_2$  (correspondant aux deux sens de réaction).

$$v_S = k_1[H_2][S]^2 - k_2[SH]^2 \quad (\text{A.24})$$

Par ailleurs, en considérant l'équilibre thermodynamique atteint ( $v_S = 0$ ), il est possible d'exprimer le rapport des constantes cinétiques précédentes (A.25) en fonction de l'enthalpie libre de la réaction (la constante d'action des masses suit une loi d'Arrhenius) permettant ainsi d'obtenir (A.26).

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_S}{RT}\right) \quad (\text{A.25})$$

$$v_S = k_1 \left[ [H_2][S]^2 - [SH]^2 \exp\left(\frac{\Delta_r G_S}{RT}\right) \right] \quad (\text{A.26})$$

En notant la concentration totale de sites d'adsorption  $\sigma = [SH] + [S]$ , l'activité des sites libres peut s'exprimer comme le rapport de concentration de ces sites sur la concentration totale, assimilée à l'état de référence (A.27).

$$y = \frac{[S]}{\sigma} \quad (\text{A.27})$$

Cela conduit donc à la relation (A.28) pour la vitesse de réaction.

$$v_S = k_1 \sigma^2 \left[ [H_2]y^2 - (1-y)^2 \exp\left(\frac{\Delta_r G_S}{RT}\right) \right] \quad (\text{A.28})$$

Compte tenu du fait que le produit de la réaction directe d'adsorption est unique, la vitesse de réaction peut se définir comme étant la variation temporelle de l'avancement de la réaction [50]; en d'autres termes  $v_S = \dot{\xi}$  soit  $v_S = -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} [S]$ . Cette vitesse peut donc être exprimée en fonction de  $y$  par (A.29).

$$\dot{y} = -2k_1 \sigma \left[ [H_2]y^2 - (1-y)^2 \exp\left(\frac{\Delta_r G_S}{RT}\right) \right] \quad (\text{A.29})$$

Un raisonnement analogue a par ailleurs été conduit sur l'étape ② correspondant au réseau dont la réaction est rappelée en (A.30).



La vitesse associée  $v_R$  (A.31) sera décomposée à l'aide des constantes cinétiques  $k_3$  et  $k_4$ , correspondant aux réactions directes et inverses.

$$v_R = k_3 [SH][R] - k_4 [RH][S] \quad (\text{A.31})$$

Les enthalpies libres de réaction étant définies pour la réaction élémentaire de décomposition de l'hydrogène sur les différents sites qu'ils soient surfaciques ou associés au réseau, la loi d'action des masses conduit à la l'expression (A.32); état correspondant par ailleurs à  $v_R = 0$ .

$$\frac{[RH][S]}{[SH][R]} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_R + \Delta_r G_S}{RT}\right) = \frac{k_3}{k_4} \quad (\text{A.32})$$

L'expression de la vitesse est ainsi obtenue en (A.33).

$$v_R = k_3 \left[ [SH][R] - \exp\left(\frac{\Delta_r G_R + \Delta_r G_S}{RT}\right) [RH][S] \right] \quad (\text{A.33})$$

En notant  $\rho = [R] + [RH]$  la concentration totale de sites, une activité (A.33) de sites volumiques (*i.e.* associés au réseau) peut être définie.

$$x = \frac{[RH]}{\rho} \quad (\text{A.34})$$

L'expression de la vitesse de réaction (A.35) peut donc être réécrite.

$$v_R = k_3 \sigma \rho \left[ (1-y)x - \exp\left(\frac{\Delta_r G_R + \Delta_r G_S}{RT}\right) (1-x)y \right] \quad (\text{A.35})$$

De même qu'en (A.29), la vitesse est égale à la dérivée de l'avancement de la réaction (A.36).

$$\dot{x} = k_3 \sigma \left[ (1-y)x - \exp\left(\frac{\Delta_r G_R + \Delta_r G_S}{RT}\right) (1-x)y \right] \quad (\text{A.36})$$

Le développement mené jusqu'alors peut ainsi se résumer par le système différentiel (A.37).

$$\begin{cases} \dot{y} = -2k_S \sigma \left[ p_{H_2} y^2 - (1-y)^2 \exp\left(\frac{\Delta_r G_S}{RT}\right) \right] \\ \dot{x} = k_R \sigma \left[ (1-y)x - \exp\left(\frac{\Delta_r G_R + \Delta_r G_S}{RT}\right) (1-x)y \right] \end{cases} \quad (\text{A.37})$$

Partant d'un certain état initial, la résolution du système différentiel ci-dessus donnera accès à l'occupation des différents sites en fonction du temps jusqu'à un état d'équilibre défini par la constante de Guldberg-Waage de l'équation globale (A.38) correspondant à  $\{\textcircled{1} + 2 \cdot \textcircled{2}\}$ .

$$\frac{[RH]^2 p^0}{[R]^2 p_{H_2}} = \exp\left(-\frac{1}{RT} (\Delta_r G_S + 2\Delta_r G_R)\right) \quad (\text{A.38})$$

L'expression peut être réécrite de manière équivalente (en utilisant l'indice « \* » pour les valeurs à l'équilibre) pour donner la relation (A.39).

$$\frac{x_*^2 p^0}{(1-x_*)^2 p_{H_2}} = \exp\left(-\frac{1}{RT} (\Delta_r G_S + 2\Delta_r G_R)\right) \quad (\text{A.39})$$

Afin de vérifier la cohérence de ce mécanisme, il convient de comparer l'état d'équilibre engendré par cette approche avec les données liées à l'équilibre de Sievert. En supposant l'activité de R comme étant celle d'un solvant, R correspondant au volume de fer, il vient en notant  $S$  la solubilité (A.40).

$$\frac{x_*^2 p^0}{p_{H_2}} = \frac{S^2}{p^0} = \exp\left(-\frac{1}{RT} (\Delta_r G_S + 2\Delta_r G_R)\right) \quad (\text{A.40})$$

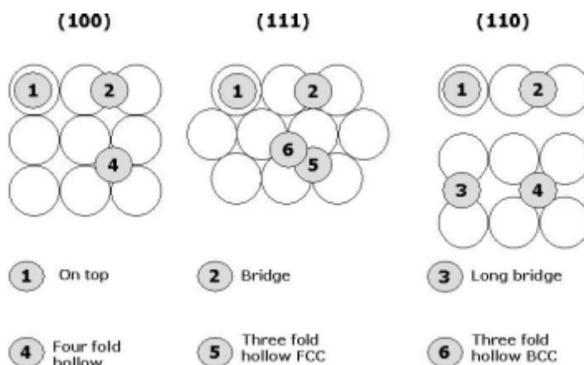
Par conséquent une relation entre l'enthalpie d'activation intervenant dans la définition de la solubilité et les enthalpies libres de réaction est donnée en (A.41).

$$\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \propto \exp\left(-\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{2} \Delta_r G_S + \Delta_r G_R\right)\right) \quad (\text{A.41})$$

D'où la relation (A.42).

$$E_a = \frac{1}{2} \Delta_r G_S + \Delta_r G_R \quad (\text{A.42})$$

Afin de juger de la pertinence de ce modèle, la valeur de la solubilité associée à la matrice du 16MND5 sera considérée, soit  $E_a = 28,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Tableau 11). Par ailleurs,  $\Delta_r G_S = -71 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_r G_R = 91 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (ici  $\Delta_r G_R$  est positif car correspond à la réaction inverse de celle impliquée pour la simulation ab-initio). Avec ces données, un écart de  $27,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  persiste. Cet écart peut s'expliquer par le choix du site d'adsorption. Il en existe principalement de trois types [45]: les sites dits « on top », les « bridges » (pouvant être courts ou longs) et les lacunes (dans notre cas threefold car bcc). Ces sites sont indiqués dans la Figure 158 par les indices ①, (② ;③) et ⑥ respectivement.



**Figure 158 - Position des différents sites d'adsorption pour plusieurs plans/structures cristallographiques [45]**

Dans le cas présent, il en existe donc 4 qui sont, par ordre d'énergie décroissantes d'après [46], en prenant comme référence l'énergie du site threefold (avec un recouvrement de  $\frac{1}{4} ML$ ) : on top (+0.72 eV), short bridge (+0.19eV), long bridge (+0.05 eV), threefold.

Par ailleurs, l'enthalpie libre de réaction correspond à l'enthalpie associée à cette réaction à laquelle le terme entropique est retranché. Or l'état minimisant l'entropie correspond à une couche totalement remplie (le désordre y est minimisé). A l'inverse, une couche vide ne remplissant qu'un unique site d'adsorption représente l'état d'entropie maximale (car la probabilité qu'un site en particulier soit occupé est minimale). Il est donc possible d'affirmer que l'enthalpie libre de la réaction d'adsorption augmente, à mesure que l'occupation des sites croît.

Ces deux explications peuvent, entre autre, expliquer cet écart de  $27,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Dans le cas de la désorption, la réaction est globalement exothermique. L'hydrogène passe alors par un état intermédiaire (adsorption) minimisant l'énergie potentielle du système. L'énergie des sites d'adsorption augmentera donc au fur et à mesure que l'hydrogène peuple la couche limite (*i.e.* en peau) du fer jusqu'à un certain point au-delà duquel le passage  $H_{ads} \rightarrow H_2$  est viable du point de vue énergétique.

De plus, la comparaison des simulations sur le fer pur avec les données recueillies sur un acier n'est pas dénuée de sens dans la mesure où les énergies d'activations sont quasiment identiques comme le montre la Figure 101 (droites parallèles).

Afin de conclure sur ce point, l'équilibre global de désorption proposé par Sievert a été décomposé en mécanismes élémentaires. Ceux-ci permettent d'introduire la notion de site d'adsorption. Ce nouveau paramètre permettrait donc d'ajouter une composante cinétique au processus global de désorption. Une telle description aurait un intérêt limité dans le cas d'une simple désorption puisque ce processus est connu pour être très rapide devant le processus de diffusion. En revanche, le défaut est voué à se propager afin d'atteindre l'état de DDH visible au cours des contrôles ultrason. Cela créera donc de nouvelles surfaces ayant pour état initial  $y = 0$  (sites d'adsorption vacants) ce qui ajoutera une dimension cinétique au phénomène. Cet état étant assimilable à un choc, cette singularité pourra en quelque sorte être lissée en cours de simulation en jouant sur les constantes cinétiques de réaction. Autrement dit, une réduction (voire une borne supérieure) du flux de désorption au cours d'un incrément est attendue pour ainsi réduire l'erreur induite par une éventuelle simulation de la désorption. Cette interprétation restant néanmoins qualitative et devant donc s'appuyer sur une estimation quantitative pour affirmer sa pertinence, elle ne sera pas prise en considération dans la simulation de ce phénomène présentée dans ce rapport.







NNT : 2017LYSEM006

SEZGIN Jean-Gabriel

## Modelling of high pressure hydrogen induced internal cracks in an 18MND5 low alloy steel

Speciality: Material Science and Engineering

Keywords: *Hydrogen diffusion, hydrogen solubility, Abel-Noble equation of state, gaseous hydrogen, heterogeneous alloy, finite difference method, fracture mechanics, environment assisted fracture, hydrogen embrittlement, HE, hydrogen induced cracking, HIC*

### Abstract

Heat generators are manufactured from ingots of 18MND5 (A508 Cl3) low alloy steel exceeding 80t, which result in composition heterogeneities observable at different scales. Under specific conditions (mainly non-respect of process guidelines or high initial content of hydrogen), Hydrogen Induced Cracks (HIC) may result from diffusion-desorption of internal hydrogen during cooling down to room temperature. Since neither hydrogen redistribution nor its internal pressure within cavities could be measured by experimental techniques, quantitative investigation is based on the modeling of related physical phenomena. A scenario of HIC formation under process conditions, based on industrial feedback and mass diffusion-desorption-propagation coupled model, has been proposed. A correlation between these defects, segregated areas as ghost lines and clusters of manganese sulfides (MnS) has been revealed by both alloy characterization and expertise of HIC. It was concluded that cracks were initiated at alloy-MnS non-coherent interface as a very thin penny-shaped sub millimeter cracks. A model of diffusion in heterogeneous alloys has therefore been proposed to assess the maximal pressure of dihydrogen reachable in such defects. Simulation has discriminated the critical step in the industrial thermal cycle, where internal pressures above 860MPa are reached by considering an optimized Abel-Noble real gas behavior. The aforementioned diffusion-desorption model has then been coupled to a failure mechanics procedure to characterize and quantify the crack growth parameters (internal pressure, crack growth rate and its final length ...). Based on a parametric study, a scenario of HIC formation during the cooling has been proposed in accordance with industrial process. Although results from preliminary simulations matched with feedback, the refined model based on the pressure induced elastic deformation of HIC and 3D hydrogen diffusion has been developed but provided an underestimated kinetic of crack propagation. Consequently, the multi-cracked nature of MnS clusters (homogenization of mechanical properties) and the updated failure criterion (now locally defined) have been then demonstrated to be a viable path to adjust predictions issued from this second model. A complete simulation code, integrating all above mentioned ingredients, has been developed and implemented for the quantitative analysis of hydrogen induced crack propagation, in particular in a heterogeneous material containing ghost lines and under anisothermal conditions. Today's main limitations come from uncertainties on numerical values of hydrogen diffusivities and solubility's in such heterogeneous materials under 100°C, a temperature range where hydrogen overconcentration can lead to critical pressure and HIC propagation.

---

NNT : 2017LYSEM006

SEZGIN Jean-Gabriel

## Modélisation de la formation des décohésions dues à l'hydrogène dans l'acier 18MND5

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Mots-clefs : *Diffusion et solubilité d'hydrogène, loi d'Abel-Noble, hydrogène gazeux, alliage hétérogène, méthode des différences finies, mécanique de la rupture, effet d'environnement, fragilisation par l'hydrogène, FPH, décohésions dues à l'hydrogène, DDH*

### Résumé

Les viroles en acier microallié 18MND5 destinées aux générateurs de vapeur, issus de lingots excédant 80 tonnes, présentent une composition hétérogène à plusieurs échelles. En cas d'écart aux conditions nominales du forgeage et du traitement thermique, en particulier pour une teneur en hydrogène excédant un seuil critique, des cavités peuvent se former et conduire à la formation des Décohésions Dues à l'Hydrogène (DDH ou de manière générique « Hydrogen Induced Cracks »). Ces défauts résultent de la diffusion-désorption de l'hydrogène interne pendant la phase de refroidissement jusqu'à la température ambiante. La redistribution de l'hydrogène et la pression interne n'étant pas mesurables par les techniques expérimentales, leur quantification requiert une modélisation de l'ensemble des phénomènes physiques. Afin de préciser les mécanismes sous-jacents, il est proposé dans cette thèse un scénario de formation de ces défauts s'appuyant conjointement sur l'expertise des DDH d'une virole rebutée et la modélisation des processus de diffusion-désorption-propagation associés. La caractérisation du matériau et l'expertise du défaut ont mis en évidence une corrélation entre la formation de ces défauts, les zones ségréguées et les amas de sulfures de manganèse (MnS), ces derniers constituant des sites d'initiation préférentiels. Un modèle de diffusion dans un milieu hétérogène a été proposé afin d'évaluer la pression interne en s'appuyant sur le modèle de gaz réel d'Abel-Noble et sa version optimisée issue des travaux de cette thèse. La confrontation des simulations avec les observations expérimentales a permis de discriminer l'étape critique du traitement thermique industriel. La pression maximale associée se situe ainsi autour de 8600 bar. Le couplage de ce modèle de diffusion-désorption à une procédure issue de la mécanique de la rupture a permis de quantifier l'évolution des paramètres relatifs à la propagation (pression interne, vitesse, taille finale ...). Un scénario de formation des DDH au cours du cycle thermique a été formulé et validé. Un premier modèle de propagation, admettant l'amorçage sur une nappe submillimétrique des MnS a permis, sur la base d'une étude paramétrique, de retrouver la taille finale des DDH, de l'ordre d'une vingtaine de millimètres en deux mois de propagation à température ambiante. Bien que les simulations préliminaires corroborent le retour d'expérience, un modèle plus élaboré, intégrant le gonflement élastique de la cavité sous pression et son alimentation par l'hydrogène en 3D a été développé et implémenté dans le code de calcul. Afin d'affiner les prédictions issues de ce second modèle, des évolutions traduisant le caractère multi-fissuré des amas des MnS (homogénéisation des propriétés mécaniques) ainsi que la définition d'un critère de rupture à une échelle locale a été proposées. Le code de calcul issu de cette thèse est ainsi opérationnel pour tester divers scénarii de formation de DDH, notamment en conditions anisothermes sur le matériau hétérogène, *i.e.* contenant des veines sombres. Les principales limitations viennent aujourd'hui des incertitudes sur les diffusivités et les solubilités de l'hydrogène en dessous de 100°C, zone de températures où des pressions critiques peuvent être atteintes en cas de surconcentration en hydrogène.

---