HAL
open science

Etude des mécanismes d'endommagement d'aciers martensitiques associés au SSC (Sulphide Stress Cracking)

Daniella Guedes Sales

To cite this version:

Daniella Guedes Sales. Etude des mécanismes d'endommagement d'aciers martensitiques associés au SSC (Sulphide Stress Cracking). Matériaux. Université de La Rochelle, 2015. Français. NNT : 2015LAROS041 . tel-03091976

HAL Id: tel-03091976

https://theses.hal.science/tel-03091976v1

Submitted on 1 Jan 2021

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

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

ÉCOLE DOCTORALE
SI-MMEA

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

THÈSE

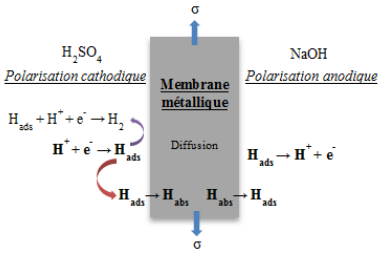
présentée par :

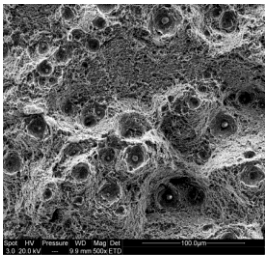
Daniella GUEDES SALES

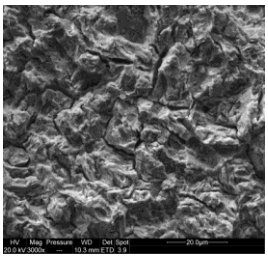
soutenue le 14 décembre 2015
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

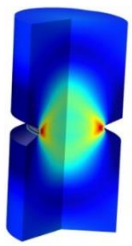
Discipline : ***Génie des Matériaux***

Etude des mécanismes d'endommagement d'aciers martensitiques associés au SSC (Sulphide Stress Cracking)









Membres du Jury

Christine BLANC	Professeur, CIRIMAT, ENSIACET	Rapporteur
Vincent VIGNAL	Directeur de recherche CNRS, ICB Dijon	Rapporteur
Frantz MARTIN	Ingénieur de recherche, CEA Saclay	Examinateur
Jean-Bernard VOGT	Professeur, ENSC, Lille	Examinateur
Isabelle AUBERT	Maître de conférences, I2M, Bordeaux	Examinatrice
Jamaa BOUHATTATE	Maître de conférences, LaSIE, Université de La Rochelle	Encadrante de thèse
Juan CREUS	Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle	Encadrant de thèse
Xavier FEAUGAS	Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle	Directeur de thèse
Florian THEBAULT	Dr. Ingénieur de recherche SCC, Vallourec	Encadrant de thèse
Vincent ROCHE	Chef de service SCC, Vallourec	Invité

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Madame la professeur Christine Blanc et Monsieur le directeur de recherche Vincent Vignal d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse. Je remercie également chaleureusement les membres du jury Jean-Bernard Vogt, Isabelle Aubert et Frantz Martin, d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre d'une thèse Cifre. Je tiens donc à remercier l'entreprise Vallourec d'avoir financé ce travail et de m'avoir fait confiance. Un grand merci donc à tous ceux que j'ai côtoyé au VRCF pendant ces trois dernières années de thèse à l'ancienne chef de service SCC Diana Koschel et l'actuel Vincent Roche et à tous mes futures collègues de travail. En outre, ce travail a été réalisé en grande partie au sein du laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (Lasie UMR 7356) à l'université de La Rochelle. Je tiens à remercier le Professeur Karim Aït-Mokhtar Directeur du Lasie de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Mes remerciements vont ensuite à mon directeur de thèse Xavier Feaugas et à mes encadrants de thèse Florian Thebault, Jamaa Bouhattate et Juan Creus pour l'accompagnement et l'aide scientifique qu'ils ont su m'apporter tout au long du projet. Merci également à l'ingénieur d'étude et mon troisième et quatrième bras Stéphane Cohendoz, sans toi, les essais de perméation sous contrainte n'auraient pas été aussi funs.

Je tiens à manifester ma gratitude à toutes les personnes travaillant dans ce laboratoire pour leur gentillesse et l'aide qu'ils m'ont apportée, plus spécialement à Christelle Rébéré, Cyril Berziou et à Bruno Peraudeau. Je pense également à Egle Conforto pour les longs moments et les discussions que nous avons pu avoir lors de l'utilisation du MEB.

Mes pensées vont également aux doctorants, post-docs et ingénieurs d'étude que j'ai pu rencontrer durant ces trois années de thèse : Claire, Germain, Benjamin, Rémi, Mathieu, Jiaqi, Rym, Felana... et plus spécialement ceux que j'ai eu la chance de mieux connaitre : Charlotte, Coralie, Amandine, Geoffrey, Esaie, Loïc, Alaric, Bachirbuzz, Jean-Yves, Maximinette et Alex.

Je remercie ma famille et mes amis pour le soutien quotidien qu'ils m'ont apporté même à distance. Vocês apostaram em mim mais do que ninguém e são os que mais compartilharam minhas alegrias. Obrigada Minha Mãe, Meu Pai, Mana, minha gatinha Valentina, meus avós, Roberta, Karine, Tinha, Fanny, Julie, Ophélie, Manu, Larissa e Marilaine. Divido com todos vocês mais uma etapa de minha vida.

Pour finir, je voudrais écrire quelques mots pour la personne qui m'a donné la force et le soutien pour aller jusqu'au bout de cette aventure. Merci à toi Alex, pour ta disponibilité quand j'ai eu besoin, ta patience et pour m'aider à relativiser les moments difficiles.

Table des matières

Introduction **1**

Chapitre I : Revue bibliographique **7**

A. Influence de l'hydrogène sur les modes de rupture : faciès de rupture 9

A.I.1 – Modes de rupture des aciers martensitiques en l'absence d'hydrogène 10

A.I.2 – Mécanismes de rupture en présence d'hydrogène 13

A.I.2.1 – Rupture intergranulaire le long de l'ex-grain γ 14

A.I.2.2 – Rupture transgranulaire 16

A.I.3 – Synthèse 18

B. Processus de diffusion et piégeage de l'hydrogène et leurs contributions à la fragilisation par l'hydrogène 18

B.I.1 – Environnement 19

B.I.1.1 – Environnements gazeux 19

B.I.1.2 – Environnement liquide 20

B.I.2 – Solubilité, diffusion et piégeage de l'hydrogène 21

B.I.2.1 – Diffusion 23

B.I.2.2 – Piégeage 28

B.I.3 – Mécanismes de Fragilisation 39

B.I.4 – Synthèse 47

C. Comportement et caractéristiques des aciers en milieu H_2S 48

C.I.1 – Corrosion et mécanismes de chargement de l'hydrogène dans le matériau 49

C.I.1.1 – Influence de la température 52

C.I.1.2 – Influence de l'H_2S sur le coefficient de diffusion 52

C.I.1.3 – Influence de la densité de dislocations 54

C.I.2 – Analyse de l'endommagement sous H_2S 55

C.I.3 – Synthèse 58

Vers nos problématiques 59

Chapitre II : La microstructure et son influence sur la diffusion et piégeage de l'hydrogène **63**

A. Description des aciers martensitiques de notre étude 65

A.II.1 – Les matériaux 65

A.II.2 –Métallurgie et microstructure 65

A.II.2.1 – Méthodologie et caractérisations microstructurales 67

A.II.2.2 – Résultats des analyses microstructurales 68

A.II.3 – Synthèse 83
B. Chargement, diffusion et piégeage de l'hydrogène au sein des aciers martensitiques QTM 87
B.II.1 – Techniques et méthodologie 87
B.II.1.1 – Perméation électrochimique 87
B.II.1.2 – Spectroscopie de thermo-désorption (TDS) 95
B.II.2 – Comportement du QTM9 99
B.II.3 – Synthèse 118

Chapitre III : L'influence des champs de contrainte et déformation sur la diffusion et piégeage d'hydrogène 123
A. Techniques et protocole expérimentaux utilisés 125
A.III.1 – Perméation sous-contrainte 125
A.III.2 – Protocole expérimental 129
B. Résultats et discussions 131
B.III.1 – Influence du courant résiduel 132
B.III.1 – Influence de l'hydrogène sur le comportement mécanique 134
B.III.2 – Influence de l'état mécanique sur le flux d'hydrogène (QTM6) 142
B.III.3 – Comportement à rupture sur des éprouvettes entaillées 150
B.III.3.1 – Analyse d'éprouvettes axisymétriques 150
B.III.3.2 – Analyse éprouvettes plates 158
C. Contribution de la plasticité à l'endommagement : impact de l'hydrogène sur les mécanismes de plasticité 173
C.III.1 – Quelques définitions 173
C.III.1.1. Régime thermiquement activé 174
C.III.1.2. Contrainte effective et contrainte interne 174
C.III.1.3. Volume d'activation 176
C.III.2 – Résultats expérimentaux 177
Conclusions 184

Chapitre IV : Approche locale de rupture 189
A. Modélisation macroscopique du comportement mécanique 191
A.IV.1 – Maillage des éprouvettes 191
A.IV.2 – Modèle élasto-plastique/critère de plasticité 192
A.IV.2.1 – Détermination de la loi de comportement et des paramètres d'écrouissage du matériau 193
A.IV.2.2 – Simulation du comportement des éprouvettes de traction axisymétriques 194

A.IV.2.3 – Simulation du comportement des éprouvettes de traction plates 202
A.IV.3 – Critère de rupture 208
A.IV.4 – Critère d'amorçage ductile 211
B. Distribution de l'hydrogène au sein des éprouvettes 214
B.IV.1 – Modèle numérique 215
B.IV.1.1 – Etape de sorption (éprouvettes axisymétriques)..... 215
B.IV.1.2 – Désorption (éprouvettes axisymétriques)..... 217
B.IV.1.3 – Distribution de l'hydrogène sous flux à contrainte imposée (éprouvettes plates)..... 222
C. Synthèse 225

Chapitre V : Influence d'un milieu H_2S 229
A. Méthode A 231
B. Méthode D 235
C. Synthèse 240

***Conclusions et perspectives* 241**

***Références* 249**

ANNEXE 1 : Modèles de diffusion et piégeage 263
A. La diffusion de l'hydrogène dans les métaux 263
B. Le piégeage de l'hydrogène dans les métaux 264
C. Expression du nombre de sites de piégeages N_T 267
ANNEXE 2 : Traitements thermiques et chimie des matériaux retenus dans cette thèse 269
ANNEXE 3 : Mesure de la densité de lacune et contraintes internes 271
A. DSC – Differential Scanning Calorimetry 271
B. DRX – Diffraction des rayons X 271
ANNEXE 4 : Dimensions des éprouvettes plates et axisymétriques 273
A. Eprouvettes plates 273
B. Eprouvettes axisymétriques 274
ANNEXE 5 : Mise en évidence de la mobilité des deux types de dislocations 276
A. Mobilité des dislocations coins 276
B. Mobilité des dislocations vis 277

Introduction

Le Sulphide Stress Cracking (SSC) est une forme d'endommagement qui se produit lorsque des matériaux à haute limite d'élasticité sont soumis à une contrainte appliquée ou résiduelle en présence de sulfure d'hydrogène H_2S. La fragilisation par l'hydrogène (FPH) est suspectée comme étant un élément clef dans ce processus. En effet, l'H_2S en combinaison avec l'eau et un faible pH libère de l'hydrogène. En raison de leurs petites tailles, les atomes d'hydrogène sont absorbés par le matériau et interagissent avec ce dernier, conduisant à la détérioration de ses propriétés mécaniques. Des teneurs en H_2S élevées, de basses températures, un pH faible et une sollicitation mécanique sont des facteurs qui combinés, mènent à un amorçage de fissures qui peut être suivi d'une étape de propagation conduisant à la rupture catastrophique du matériau. Ce phénomène peut avoir lieu même lorsque les contraintes sont sensiblement inférieures à la limite d'élasticité du matériau.

L'H_2S est un gaz naturellement présent dans le pétrole et le gaz naturel. Les solutions tubulaires utilisées dans l'industrie pétrolière doivent donc être capables de résister au Sulphide Stress Cracking. De plus, aujourd'hui, les milieux « sour service » (milieu agressif acide contenant de l'H_2S) posent de nouveaux défis avec des puits plus profonds, des pressions plus élevées et des conditions corrosives extrêmes. Il est donc nécessaire de créer des matériaux de microstructure appropriée pour de telles conditions et fournir des solutions de façon à pousser ces limites de manière sûre et fiable. L'un des matériaux utilisé dans les milieux « sour service » pour le «casing » (tube de cuvelage) et le «tubing» (tube de production) est l'acier martensitique trempé et revenu à haute limite d'élasticité. Aujourd'hui, les activités R&D en Corrosion Sous Contrainte, notamment celles du centre de recherche de Vallourec (Valloure Research Center France), permettent d'enrichir les connaissances en matière de FPH pour les grades d'acier dits «Sour Service».

Plusieurs modèles ont montré que les problématiques de l'endommagement dans la FPH sont liées au processus de diffusion et de ségrégation de l'hydrogène [Brass1996, Altunoglu1996, Zakroczymski 2006, etc.]. Ainsi, afin d'appréhender les premiers stades de la FPH, il est nécessaire d'obtenir une meilleure compréhension du comportement de l'hydrogène dans les matériaux. Des études expérimentales et numériques peuvent être conduit à différentes échelles afin d'obtenir une vue complète de l'ensemble du phénomène. La figure 1 illustre les échelles structurales pouvant contribuer au processus général d'endommagement. En débutant par l'étape d'expertise, l'analyse se situe à l'échelle de la structure réelle affaiblie par hydrogène. Le comportement du matériau peut alors être analysé à l'échelle de la membrane et de son volume élémentaire représentatif (EVR). La microstructure joue également un rôle prépondérant sur le comportement de l'hydrogène (transport et piégeage). Ainsi les défauts tels que les joints de grains, les joints de lattes, les précipités, les dislocations, les lacunes, les inclusions, etc… doivent être considérés. En parallèle de l'impact de la microstructure de l'acier, en condition de service, les structures sont soumises à l'action de contraintes mécaniques qui modifient également les effets induits par l'hydrogène. L'étude réalisée lors de ces travaux de thèse s'inscrit dans cette optique. Différentes techniques de caractérisation de la microstructure et la technique de perméation électrochimique classique ou sous contrainte sont employées afin de mettre en évidence le rôle de la microstructure et de la contrainte sur la diffusion, la solubilité et le piégeage de l'hydrogène. Cette approche est par la suite utilisée afin de comprendre l'impact de l'hydrogène (diffusible et piégé) sur les propriétés mécaniques du matériau. Différents aciers à haute limite d'élasticité (HSLA) de microstructure martensitique trempée et revenue sont analysés. La variabilité des aciers utilisés (microstructures, défauts …), de par leurs compositions chimiques et le traitement thermique qu'ils ont subis, permet ainsi d'approcher la problématique industrielle.

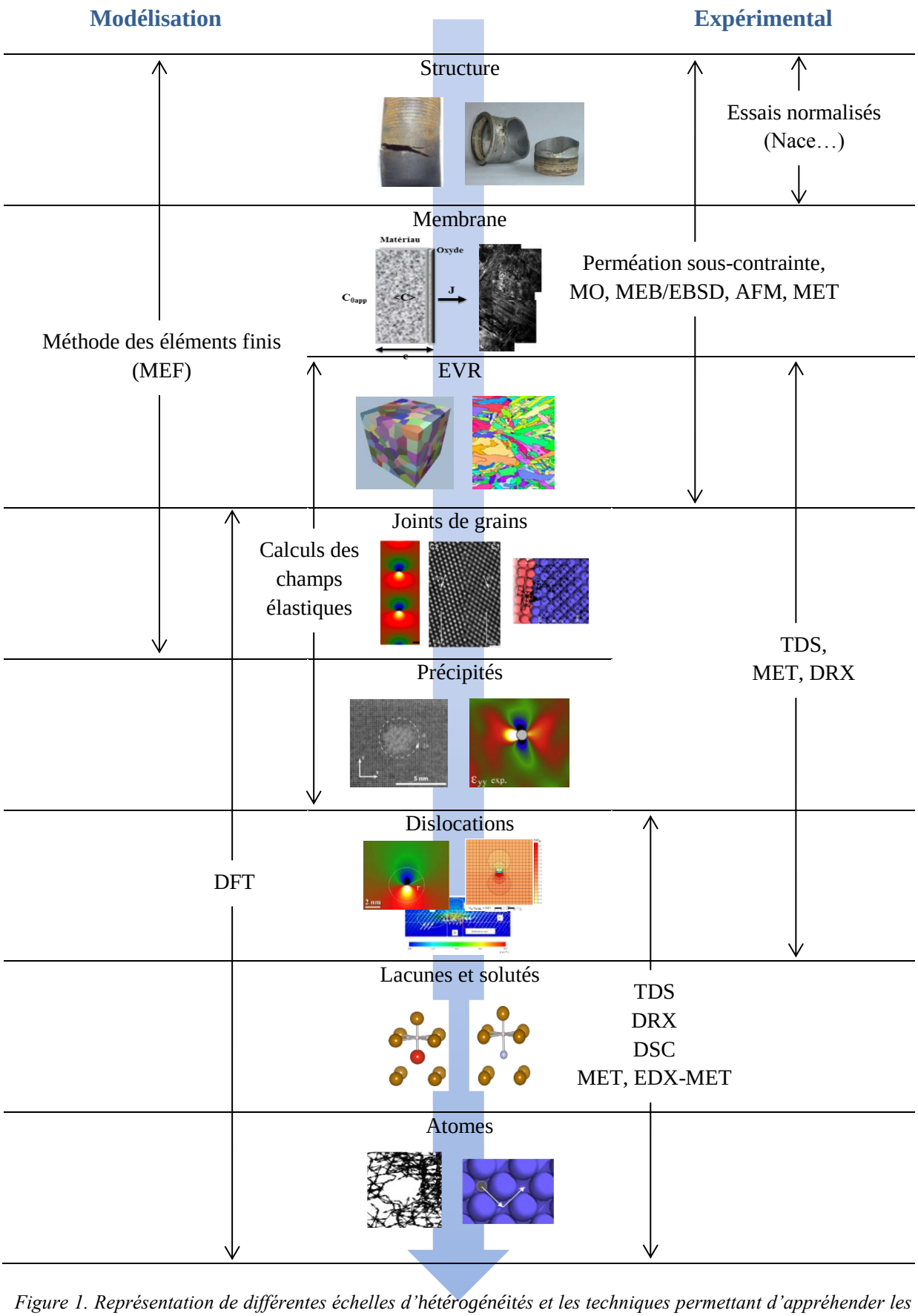


Figure 1. Représentation de différentes échelles d'hétérogénéités et les techniques permettant d'appréhender les interactions hydrogène/matériaux [Frappart2011a].

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres. Une synthèse des résultats pertinents et les perspectives qui en découlent sont présentées en conclusion.

Dans le **chapitre I**, une revue bibliographique synthétise l'état des connaissances sur les modes de rupture observés en présence d'hydrogène dans le cas des aciers martensitiques. Une attention particulière sera portée sur la relation pouvant exister entre les mécanismes de rupture identifiés et les échelles microstructurales. Nous examinerons également le comportement de l'hydrogène dans les matériaux (diffusion, piégeage), les différentes approches de la littérature des modèles de diffusion et de piégeage seront expliquées en détail dans l'annexe 1. Nous décrirons rapidement les différents modes de pénétration de l'hydrogène. Nous exposerons les effets possibles sur l'endommagement associés à l'absorption de l'hydrogène ainsi que les différentes hypothèses sur les mécanismes qui mènent à la fragilisation du matériau. Enfin dans une dernière partie, une synthèse relative aux comportements et caractéristiques des aciers de haute résistance en milieu H_2S sera présentée. De cette synthèse bibliographique découle la démarche expérimentale entreprise dans le cadre de mes travaux de thèse.

La première partie du travail expérimental (**chapitre II**) a donc consisté à la caractérisation microstructurale à différentes échelles des aciers utilisés. Il est connu que la microstructure de l'acier a une influence majeure sur les processus de diffusion et piégeage de l'hydrogène. En revanche, même si l'influence des défauts est incontestablement reconnus dans les phénomènes de piégeage et donc également de diffusion, leurs effets en fonction de leur nature sont en revanche plus sujet à controverse. L'utilisation de plusieurs aciers de compositions et microstructure variées avec des défauts métallurgiques de nature et concentration différentes (joints de grains, joints de lattes, précipités, dislocations, lacunes, inclusions…) doit permettre de mieux corréler ces défauts avec les phénomènes de diffusion et piégeage de l'hydrogène. C'est pourquoi deux catégories d'acier ont été utilisés dans ces travaux ou antérieurs [Frappart2011a, Courlit2011]: d'une part les aciers modèles de composition chimique contrôlée et simplifiée et d'autre part, des alliages industriels (notés aciers QTM, Quenched and Tempered Martensite) qui se rapprochent davantage de la problématique matériaux « sour-service » du VRCF*. Après avoir caractérisé ces différentes hétérogénéités microstructurales à l'aide de différentes techniques (MEB, l'EBSD, l'EDS, DSC…), l'ensemble des hétérogénéités sont confrontées aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène en réalisant des essais de perméation électrochimique et de spectroscopie de désorption thermique (TDS), cette partie constitue le chapitre II de ce manuscrit. Ces deux dernières techniques nous permettrons de différencier l'hydrogène diffusible de l'hydrogène piégé et dans un deuxième temps de les corréler aux défauts microstructuraux des matériaux.

La suite de ce travail (**chapitre III**) va consister à déterminer l'influence de l'hydrogène sur l'état mécanique macroscopique du matériau et réciproquement. Pour ce faire, la technique de perméation électrochimique sous contrainte a été modifiée de façon à pouvoir appliquer une contrainte durant la perméation et aller jusqu'à rupture des éprouvettes plates lisses et entaillées. Cette méthode nous permet ainsi de suivre le flux d'hydrogène avec le temps dans un état de contrainte et déformation spécifique. De plus, des essais de traction sur des éprouvettes axisymétriques lisses et entaillées précédemment chargées en hydrogène ont également été effectués. Ces tests tentent ainsi à la fois de reproduire les conditions de service (étant donné que la présence d'une contrainte appliquée ou résiduelle est nécessaire pour que le SSC ait lieu) et d'étudier le comportement mécanique du matériau en interaction avec l'hydrogène. Une attention particulière a été portée aux faciès de rupture de façon à pouvoir relier les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène à différents mécanismes et ce à

différentes échelles du matériau. De ce travail, un indice de fragilité a pu être défini. La fin de ce chapitre a été consacrée à mesurer l'impact de l'hydrogène sur les mécanismes de viscoplasticité du matériau afin de souligner l'importance de l'interaction hydrogène/déformation plastique sur les processus d'endommagement.

La notion d'échelle qui a déjà été abordée dans les chapitres précédents sera complétée par une modélisation par éléments finis (MEF) des éprouvettes plates et axisymétriques, lisses et entaillées **(Chapitre IV)**. Cette approche basée sur les résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre III, permet de caractériser localement l'état mécanique ainsi que les concentrations d'hydrogène piégé et diffusible dans le matériau qui ont conduit à la rupture. Cette partie a permis par la suite de définir un critère de rupture locale en relation avec l'hydrogène piégé et diffusible.

Le **chapitre V** constitue un travail préliminaire sur nos matériaux en milieu H_2S. Il a pour objectif de se rapprocher des conditions réellement subies par le matériau en service. Il permet également de comparer ces résultats à ceux obtenus dans les chapitres précédents dans des conditions permettant de mieux contrôler le système (seulement l'impact de l'hydrogène) mais plus éloignées des conditions réelles d'utilisation.

Dans le cadre d'une synthèse, les principales conclusions reliant la microstructure, l'état mécanique du matériau et la diffusion et le piégeage de l'hydrogène sont proposées. Cette partie sera complétée par les principales perspectives et questions qui découlent de ce travail.

VRCF*= Vallourec Research Center France

CHAPITRE I

Revue bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique

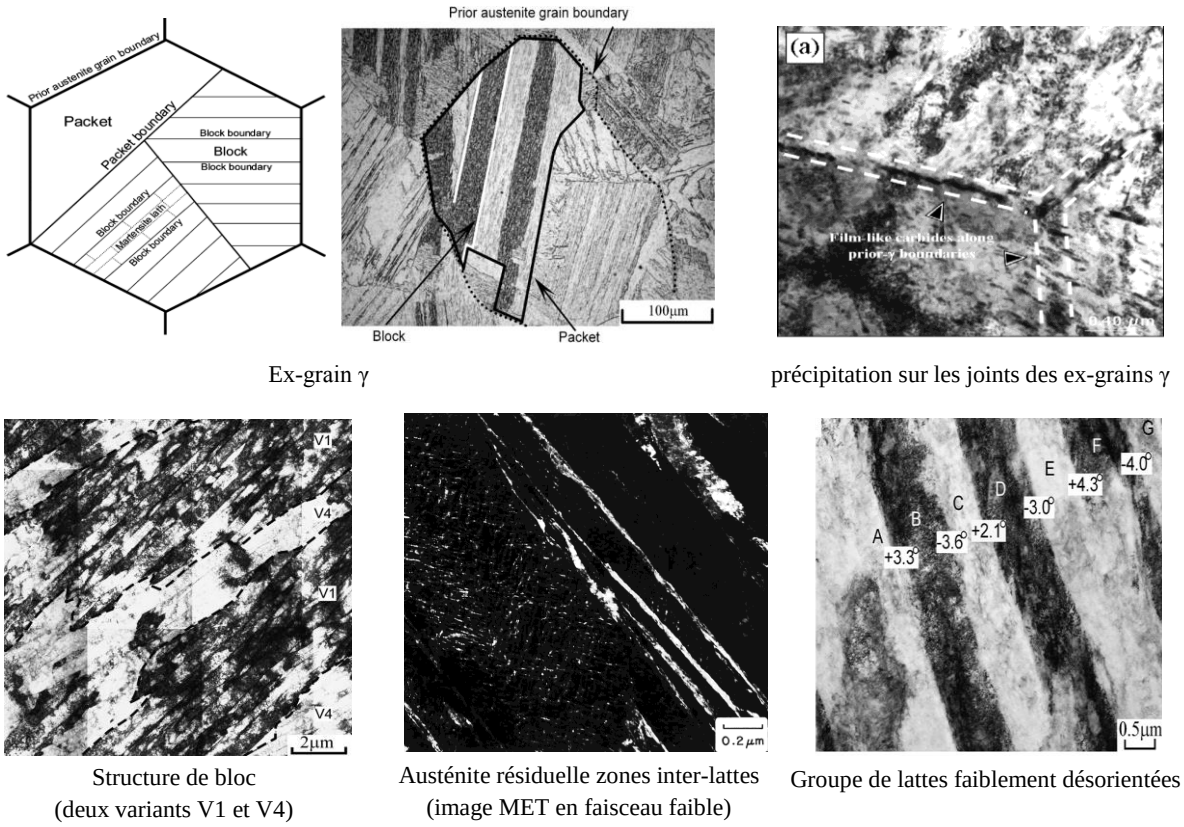
Dans un contexte industriel, le marché du pétrole représente un segment important dans la fabrication des tubes premium. Les tubes utilisés pour les applications pétrolières sont en constante évolution technique de manière à pouvoir s'adapter à des conditions de forage et d'exploitation toujours plus sévères. La sélection des matériaux pour les puits est très importante et leur résistance à la fragilisation par l'hydrogène (FPH) est l'un des principaux critères. Les aciers faiblement alliés martensitiques sont à l'heure actuelle le meilleur compromis coût/performance mécanique/résistance SSC. Bien que ces aciers présentent une sensibilité vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène, elle reste faible par rapport à d'autres aciers avec des microstructures différentes.

L'un des mécanismes résultants de la FPH s'appelle Sulfide Stress Cracking (SSC). Ce phénomène est relié à trois facteurs. Tout d'abord il s'applique aux matériaux de haute résistance (aciers martensitiques) qui de par leur structure complexe et leurs propriétés peuvent être fragilisés par l'hydrogène. En second lieu, il fait intervenir un milieu très agressif contenant du dihydrogène sulfuré H_2S dit « Sour Service » qui favorise le chargement en hydrogène. Et en dernier lieu, une sollicitation mécanique modifie les processus de transport de l'hydrogène et elle permet l'amorçage et la propagation des fissures. En résumé, l'absorption d'hydrogène peut conduire à la détérioration des propriétés mécaniques des nuances d'acier en contact avec un environnement agressif et donc à une détérioration prématurée de ces dernières.

Dans cette revue bibliographique, nous faisons un état des connaissances sur les modes de rupture observés en présence d'hydrogène pour les aciers martensitiques. Une attention particulière sera portée sur la relation pouvant exister entre les mécanismes de rupture identifiés et les échelles microstructurales des alliages. Nous examinerons également le comportement de l'hydrogène dans les matériaux (diffusion, piégeage) en sachant que les différentes approches de la littérature des modèles de diffusion et de piégeage seront expliquées en détail dans l'annexe 1. Nous décrirons rapidement les différents modes d'absorption de l'hydrogène et nous parlerons des effets d'endommagement et des hypothèses sur les mécanismes qui mènent à la fragilisation du matériau. Enfin, nous présentons une synthèse relative aux comportements et caractéristiques des aciers de haute résistance en milieu H_2S retrouvés dans la littérature. De cette démarche découlera la stratégie suivie lors de nos travaux.

A. Influence de l'hydrogène sur les modes de rupture : faciès de rupture

Les aciers martensitiques trempés/revenus dédiés à des tubes pour des milieux sour-service sont des matériaux qui possèdent une structure complexe et hiérarchisée. Leur structure garde généralement la mémoire des ex-grains γ qui se trouvent constitués de paquets, eux-mêmes structurés en blocs de lattes de martensites d'orientation morphologique similaire. A cette échelle, il existe donc quatre types d'interfaces susceptibles d'être fragilisées par l'hydrogène : l'ex-joint de grains γ, l'interface entre paquets, le joint inter-blocs et les joints de lattes de martensite (figure I.1). Ces interfaces peuvent être fragilisées en présence ou non d'hydrogène par un état inclusionnaire, un état de précipitation, une ségrégation d'espèces chimiques et de l'austénite résiduelle. Toutes les particules de seconde phase (γ résiduelle, précipité, inclusion) ou les interfaces et interphases peuvent être considérées comme des inclusions dont les propriétés mécaniques et les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène sont différentes de celles de la matrice (ici la martensite). Les inclusions ont un rôle important sur l'endommagement des alliages. En effet, l'incompatibilité de déformation inclusion/matrice peut conduire à des contraintes locales favorisant une rupture de l'inclusion ou une décohésion de l'interface. Si la matrice métallique qui entoure « l'inclusion » est ductile, les cavités ainsi créées croissent ensuite au cours de la déformation plastique et conduisent à la rupture finale généralement par un processus de coalescence. Nous obtenons alors un faciès de rupture à cupules. Si la matrice métallique est moins ductile, les cavités apparues au niveau des particules peuvent jouer le rôle de fissures internes et si le facteur d'intensité de contrainte excède la ténacité du matériau, la propagation de la fissure est alors brutale et catastrophique, en d'autre terme fragile [Philibert1998].



Ex-grain γ

précipitation sur les joints des ex-grains γ

Structure de bloc
(deux variants V1 et V4)

Austénite résiduelle zones inter-lattes
(image MET en faisceau faible)

Groupe de lattes faiblement désorientées

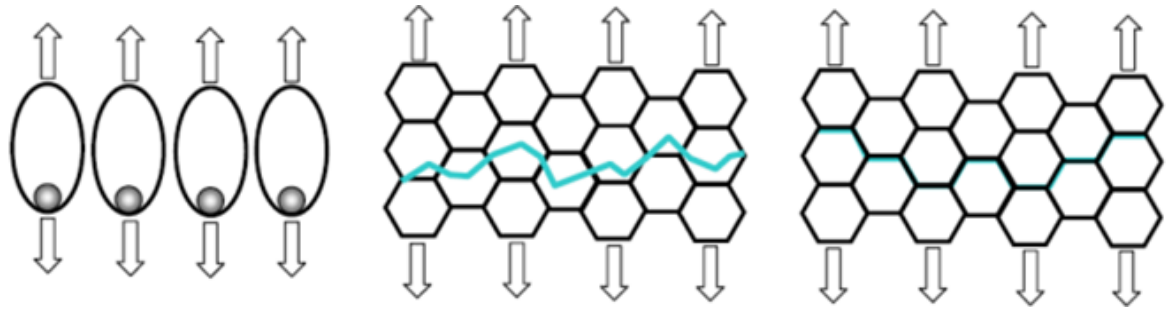
Figure I.1. Hiérarchie des diverses échelles microstructurales des aciers martensitiques [Bilme2000, Krauss2001, Kitahara2006, Morito2006, Kim2009].

Notons enfin, que la fraction d'austénite résiduelle est un paramètre important vis-à-vis du phénomène de fragilisation par l'hydrogène puisque la solubilité de l'hydrogène dans la phase γ est bien supérieure à celle dans la phase α (ferrite) ou α' (martensite). Ainsi, l'interface α'/ γ est un site qui peut s'avérer être favorable à l'endommagement sous contrainte. Chacun de ces éléments doit être pris en compte lors d'une analyse précise des origines des processus d'endommagement.

Plusieurs types de rupture sont relatés en présence d'hydrogène. Ces derniers sortent parfois du cadre classique qui consiste à séparer les modes de fragilisation de type ductile et fragile. Nous débuterons notre analyse par un rappel des modes de rupture observés sur les aciers martensitiques en l'absence d'hydrogène pour, par la suite, décrire l'impact de cette espèce sur ces derniers. Enfin nous proposerons des éléments de réflexion sur les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène déduit des faciès de rupture.

A.I.1 – Modes de rupture des aciers martensitiques en l'absence d'hydrogène

Deux modes de rupture sont rapportés pour les aciers martensitiques en absence d'hydrogène : une rupture ductile sous la forme de cupules de type transgranulaire et/ou intergranulaire et une rupture fragile généralement de type intergranulaire (figure I.2) [Krauss2001]. Notons que la nature transgranulaire ou intergranulaire fait référence à l'ex-grain γ dans nos travaux.



(a) (b) (c)

Figure I.2. Mecanismes de rupture (a) ductile par cupules (b) fragile par clivage ou transgranulaire (c) fragile intergranulaire.

La figure I.3 illustre clairement le rôle de la température de trempe et de la concentration en carbone sur les mécanismes de rupture attendus pour les aciers martensitiques. La rupture ductile est observée sous la forme de cupules résultant de la germination, croissance et coalescence de micro-cavité ou de nano-cavité (figure I.2a). Dans la majorité des cas, les sites d'amorçage de l'endommagement ductile sont les inclusions ou les particules de seconde phase présentes dans le matériau. La rupture du type transgranulaire (figure I.2b) intervient lorsque l'énergie de déformation locale, due aux sollicitations extérieures, devient égale à l'énergie nécessaire à la décohésion atomique. Elle est fréquemment associée à un comportement fragile du matériau. Par contre, une rupture intergranulaire survient lorsqu'il y a accumulation d'impuretés ou d'inclusions (présence de seconde phase aux joints de grain ou ségrégation d'un élément chimique), qui sont à l'origine d'une fragilité introduite, par exemple la fragilité au revenu ou la fragilisation par l'hydrogène.

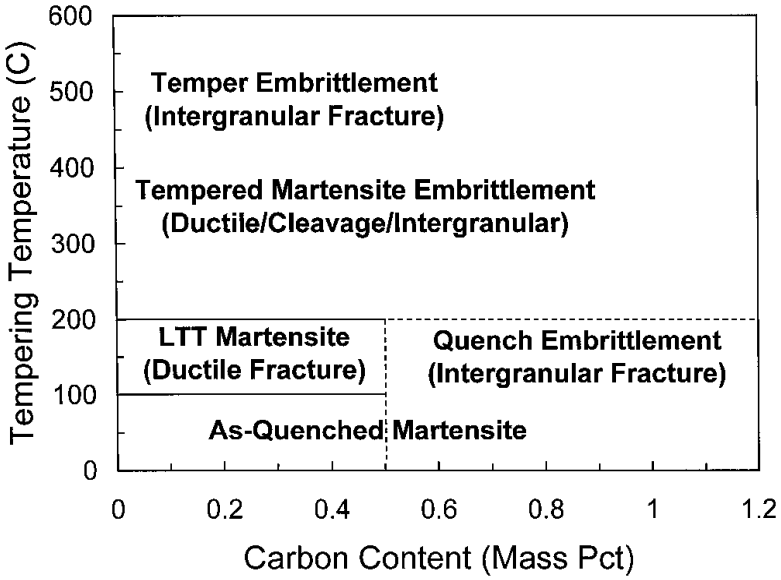


Figure I.3. Modes de rupture en fonction de la température des traitements thermiques et de la concentration en carbone pour les aciers QTM (martensitiques trémpés et revenus) [Krauss2001].

La nature transgranulaire de la rupture est illustrée sur les figures I.4 à I.6 pour divers aciers martensitiques sollicités en traction simple sur éprouvette de traction lisse ou entaillée et sur éprouvette de type CT (Compact Tension). Pour certaines nuances d'acier, il existe un état inclusionnaire (figure I.5) ou une seconde phase (austénite résiduelle, figure I.4) pour lesquels l'échelle dimentionnelle des cavités est de l'ordre du micron, voire de la dizaine de micron. En parallèle une échelle plus « fine » de cavités est observée (variant de la dizaine à la centaine de nanomètre) en relation avec la présence de différents carbures (figure I.6). Malgré la grande variabilité de composition des alliages considérés, la contrainte critique de décohésion des carbures est de l'ordre de 4 GPa [Argon1975, Saeglitz1997].

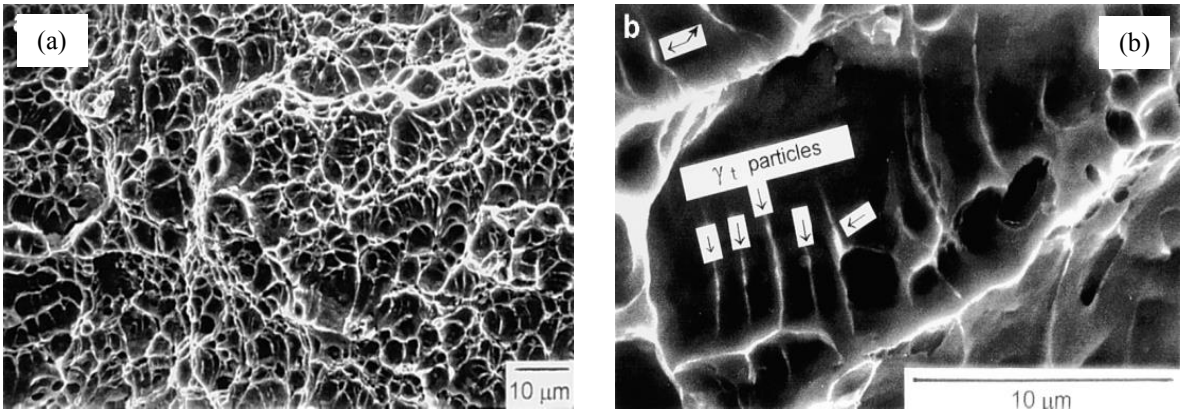


Figure I.4. (a) Rupture ductile transgranulaire (b) acier 13Cr–NiMo en présence d'austénite résiduelle [Bilme2000].

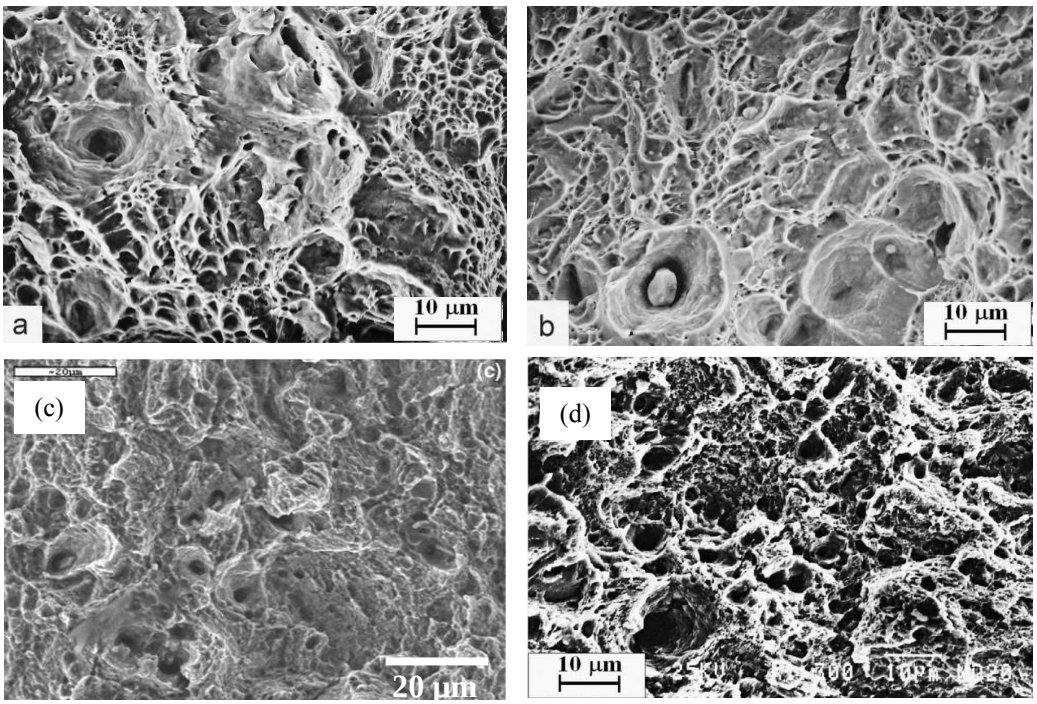


Figure I.5. Rupture ductile transgranulaire en présence d'un état inclusionaire pour différents aciers QTM (a) QT AISI 4130 (traction à 150°C [Kraus2000]), (b) QT AISI 4140 (traction à 150°C [Kraus2000]), (c) QT AISI 4340 (traction à 20°C [Tartaglia 2008]), (d) QT AISI 4340 (traction à 20°C sur éprouvette entaillée en V [Eliaz2002]).

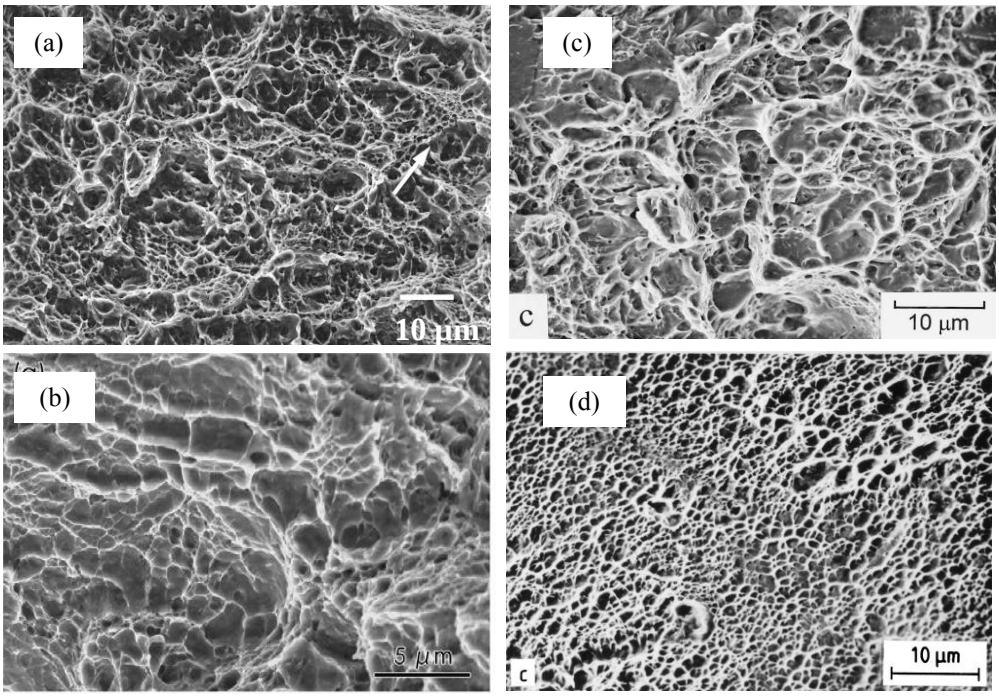


Figure I.6. Rupture ductile transgranulaire pour différents aciers QTM: présence de cupules de dimensions comparables à celle des carbures. (a) QT ARMET100 (essai de ténacité, épouvette CT sollicitée à 23°C [Thomas2003]), (b) QTM (Mo, Si, Mn) éprouvette lisse [Nagao2012], (c) QT AISI 4150 centre de l'éprouvette (traction à 150°C [Kraus2000]), (d) QT AISI 4150 bord de l'éprouvette en cisaillement (traction à 150°C [Kraus2000]).

Bien que la rupture fragile puisse être de nature intragranulaire (par clivage, un mécanisme qui nécessite peu d'énergie), le mode de rupture généralement raporté est de nature intergranulaire. Elle semble être fortement dépendante de la présence de cémentite résiduelle, de carbures et de ségrégation de solutés localisés sur les ex-joints de grain austénitique (figure I.7) [Kraus2000].

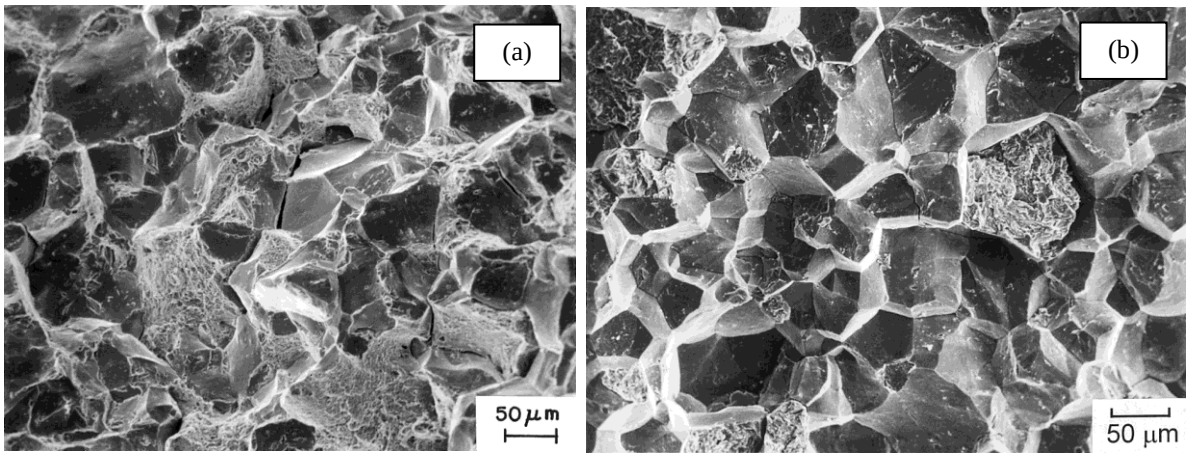


Figure I.7. Rupture fragile intergranulaire observée pour de faible teneur en carbone en présence de phosphore (a) (QT AISI 4340, 0.03 ppm wt de phosphore) et pour de forte teneur en carbone (b) (QT 52100) [Kraus2000].

A.I.2 – Mécanismes de rupture en présence d'hydrogène

Un rôle marqué de l'hydrogène sur la ductilité et les modes de rupture (figure I.8) est rapporté par de nombreux auteurs dans les alliages ferritiques et martensitiques [Neeraj2012, Nie2012, Thomas2003, Wang2007, etc.]. L'aspect général des faciès de rupture est de type pseudo-clivage (figure I.8b) sans pour autant être catégorique sur la nature fragile du processus de rupture et sans écarter la contribution possible de la plasticité.

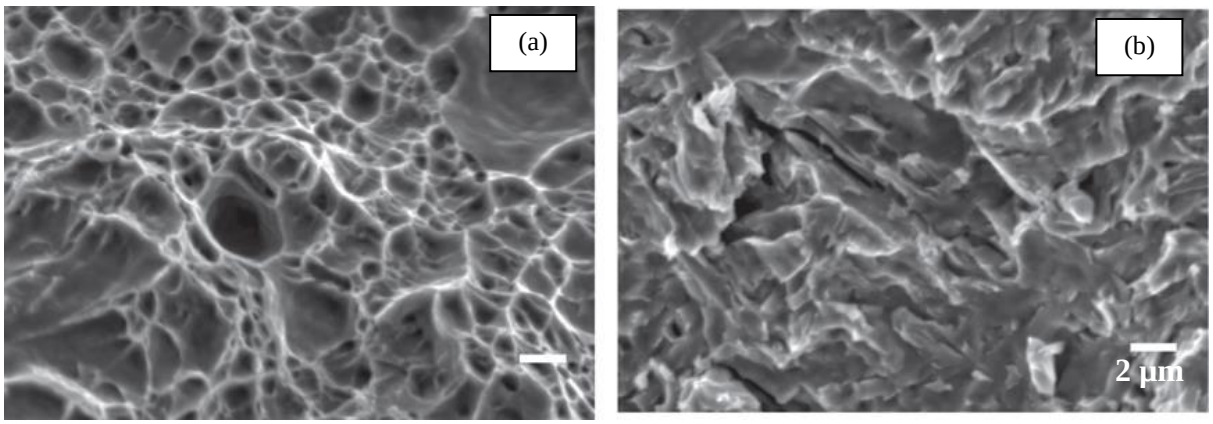


Figure I.8. Faciès de rupture d'acier ferritique X80: (a) ductile, sans chargement en hydrogène (b) fragile après chargement de 4 ppm wt en hydrogène [Neeraj2012].

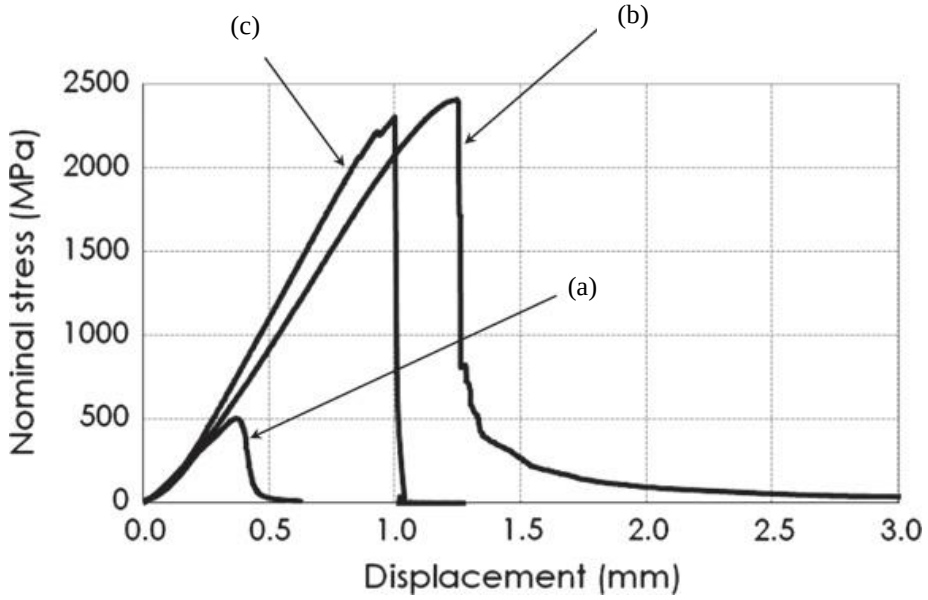


Figure I.9. Courbes contrainte-déplacement d'éprouvettes entaillées sous différentes conditions (a) pré-chargée en hydrogène à température ambiante, (b) non-chargée en hydrogène et à température ambiante et (c) non-chargée en hydrogène et à basse température (-150°) [Nagao2012].

Les influences de l'hydrogène et de la température peuvent être comparées sur la figure I.9 d'un point de vue purement mécanique (contrainte *versus* déplacement) [Nagao2012]. Dans le cas de l'éprouvette pré-chargée en hydrogène à température ambiante (teneur en hydrogène de 0.57 ppm wt) (figure I.9a), la contrainte nominale diminue significativement par rapport au cas de la figure I.9b (état non-chargé en hydrogène et sollicité à température ambiante*)*. Après avoir atteint sa valeur maximale (près de 501MPa) nous observons encore une élongation. L'éprouvette soumise à une température négative (-150°C) présente une diminution de contrainte à rupture négligeable (figure I.9c). Mais celle-ci intervient pour un déplacement plus faible, ce qui suggère un mécanisme de rupture fragile comme nous pourrions le prévoir à basse température. Comme nous avons pu l'observer (figure I.9), la présence d'hydrogène dans l'acier et la diminution de la température de l'essai ont tous les deux un impact négatif sur les propriétés mécaniques du matériau. Cependant, le profil d'élongation de la courbe contrainte-déplacement corroboré par l'analyse des faciès de rupture faite par Nagao *et al.* [2012] mettent en évidence une activité significative des dislocations pour l'éprouvette chargée en hydrogène tandis que la rupture du matériau soumis à une basse température a été similaire à celui d'un matériau non déformé.

A.I.2.1 – Rupture intergranulaire le long de l'ex-grain γ

Plusieurs auteurs rapportent la présence de ruptures fragiles de nature intergranulaire sur les ex-joints de grains γ [Nie2012, Tartaglia2008, Wang2005]. Ce processus semble dépendre de la teneur en hydrogène et du facteur de concentration de contrainte K_t (figure I.10). Les alliages concernés sont multiples : AISI 4340 (34CrNiMo6), ARMET 100 dont la composition et caractéristiques sont rapportées dans le tableau annexe 2. Pour de faibles teneurs en hydrogène, le mode de rupture peut être de nature intergranulaire mais conserve toujours un caractère ductile [Nie2012] (figure I.11a). Plus la teneur en hydrogène augmente plus le caractère fragile de la rupture intergranulaire devient prédominante (figures I.11b et I.11c).

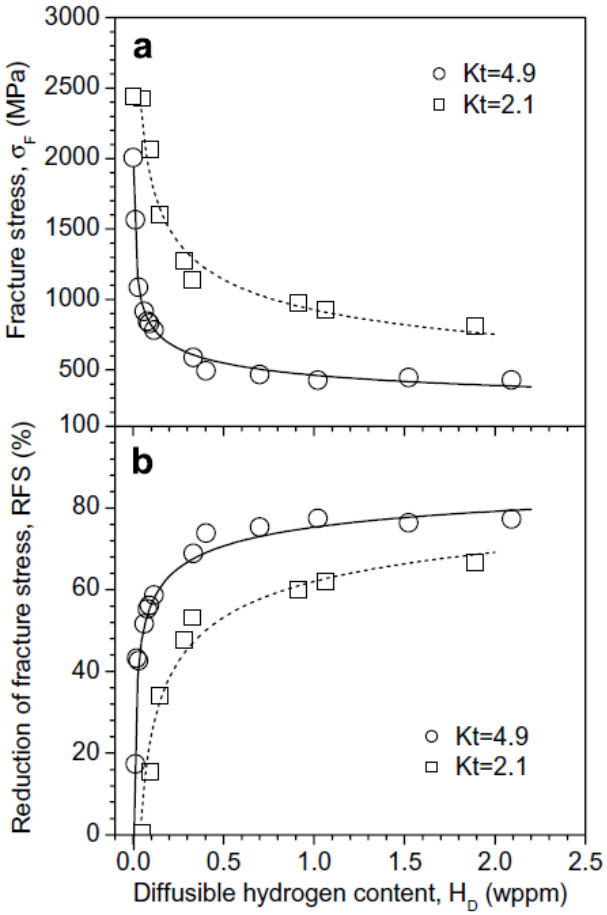


Figure I.10. Dépendance de (a) la contrainte à rupture et (b) du ratio de la contrainte de rupture avec hydrogène minorée par celle sans hydrogène, en fonction de la teneur en hydrogène pour des K_t=4,9 et 2,1 [Wang2007].

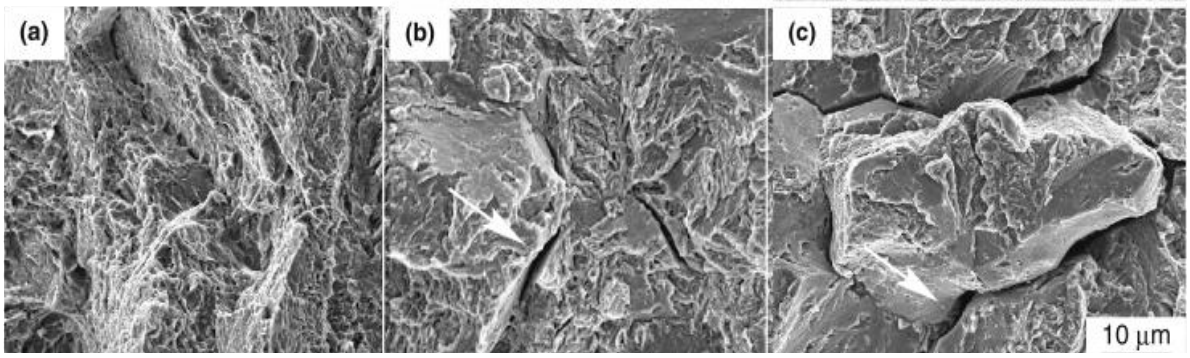


Figure I.11. Influence de la teneur en hydrogène sur la rupture intergranulaire d'un QT AISI 4135 (1500 MPa) sur éprouvette entaillée de K_t=4.9, (a) 0 ppm wt, (b) 0.27 ppm wt et (c) 0.99 ppm wt [Nie2012].

Selon Wang *et al*. [2007], dans une éprouvette d'un alliage AISI 4135 (35CrMo4), où K_t=1, il est possible d'identifier le mode de rupture intergranulaire à partir de 0.27 ppm wt en hydrogène. Par contre, en présence de concentrations de contrainte, la rupture intergranulaire fragile peut être observée pour K_t = 4.9 et à partir de teneurs en hydrogène de 0.1 ppm wt. La rupture fragile est aussi reportée pour des essais Charpy et de ténacité lorsque l'hydrogène atteint une certaine teneur variant selon le matériau (figure I.12).

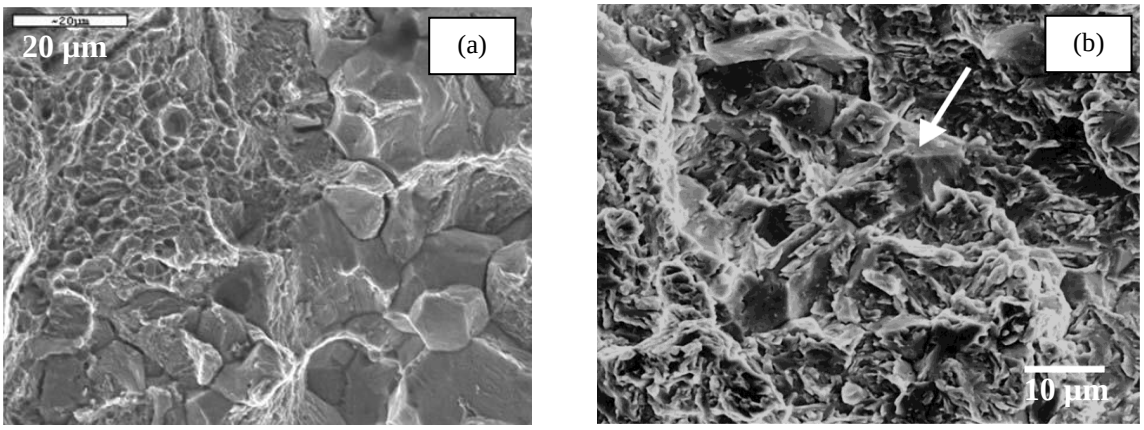


Figure I.12. Rupture fragile intergranulaire après chargement en hydrogène suite: (a) à un essai Charpy à température ambiante (QT AISI 4340) [Tartaglia 2008] et (b) à un essai de ténacité à 23°C (ARMET 100) pour 7.6 ppm wt [Thomas2003].

La figure I.13 montre que pour une même concentration de contrainte (K_t=3.3), la taille de la surface fragilisée (intergranulaire) diminue ou augmente selon la quantité d'hydrogène dans le matériau. Cela démontre bien que l'endommagement est gouverné par une combinaison de la contrainte locale et de la teneur en hydrogène [Wang2005].

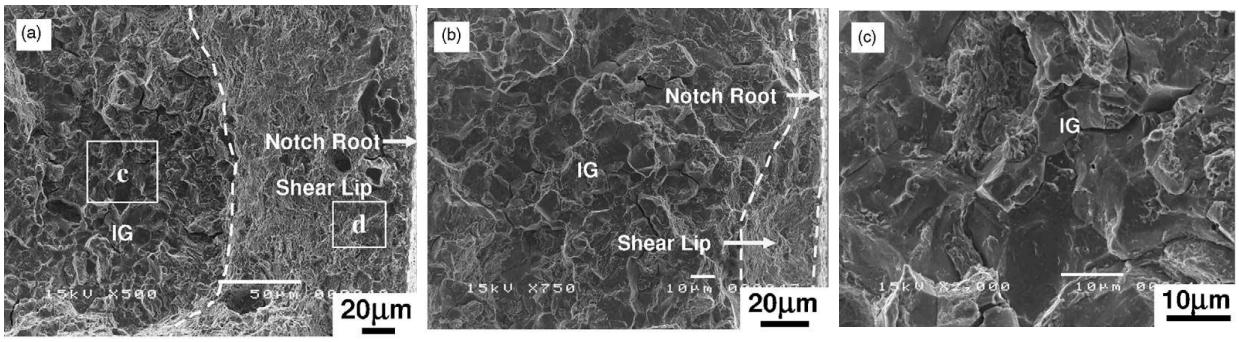


Figure I.13. Rupture fragile intergranulaire après chargement en hydrogène pour un K_t de 3.3: (a,c) 0.4 ppm wt, (b) 1 ppm wt (QT AISI 4135) [Wang2005].

A.I.2.2 – Rupture transgranulaire

La rupture transgranulaire (ex grain γ) peut être de nature inter-lattes et/ou trans-lattes. Elle est relatée dans des alliages pour lesquels la concentration en impuretés est faible au niveau des ex-joints de grain γ et dans le cas où l'hydrogène peut être piégé sur des précipités cohérents de type $(Fe,Cr,Mo)_2C$ (AerMet 100) [Thomas2003]. Les observations de Thomas *et al.* ou celles de Nagao *et al.* illustrent un faciès de rupture très proche de la microstructure des alliages avec une alternance de rupture inter-lattes et de rupture trans-lattes d'apparence fragile (figure I.14) [Thomas2003, Nagao2012]. Ce mode de rupture coexiste avec une rupture fragile de type inter-blocs et/ou inter-grains γ comme l'illustre la figure I.15. Notons que ces zones de rupture plane laissent apparaître des objets de taille voisine de celle des lattes. La rupture quasi-fragile des espaces inter-lattes (figure I.14) semble être favorisée par la localisation du glissement dans des bandes (arrangements des dislocations sur des plans bien particuliers de la structure cristalline de façon à accommoder la deformation plastique)

d'après Nagao *et al*. [2012]. La suggestion faite par ces auteurs d'une possible contribution de la plasticité est intéressante mais n'est pas complètement convaincante en regard de la densité initiale de dislocations déjà importante avant toute sollicitation mécanique.

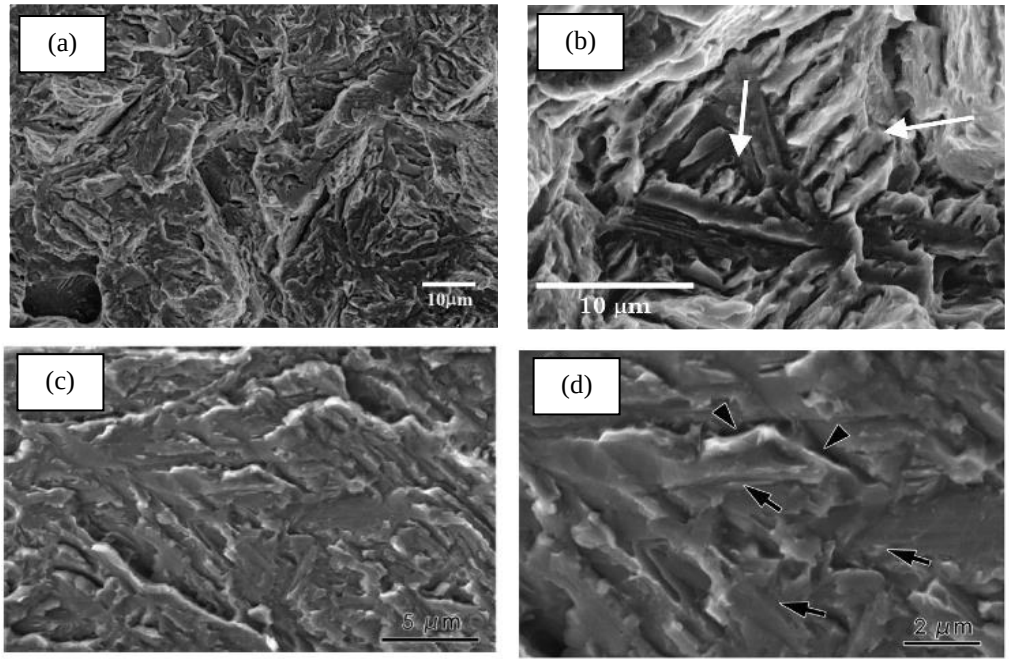


Figure I.14. Rupture quasi-fragile inter-lattes pour (a,b) l'AERMET 100 (4 ppm wt d'hydrogène) [Thomas2003] et pour (c,d) un acier (Fe, C, Mn, Si, S, Mo, Al) [Nagao2012].

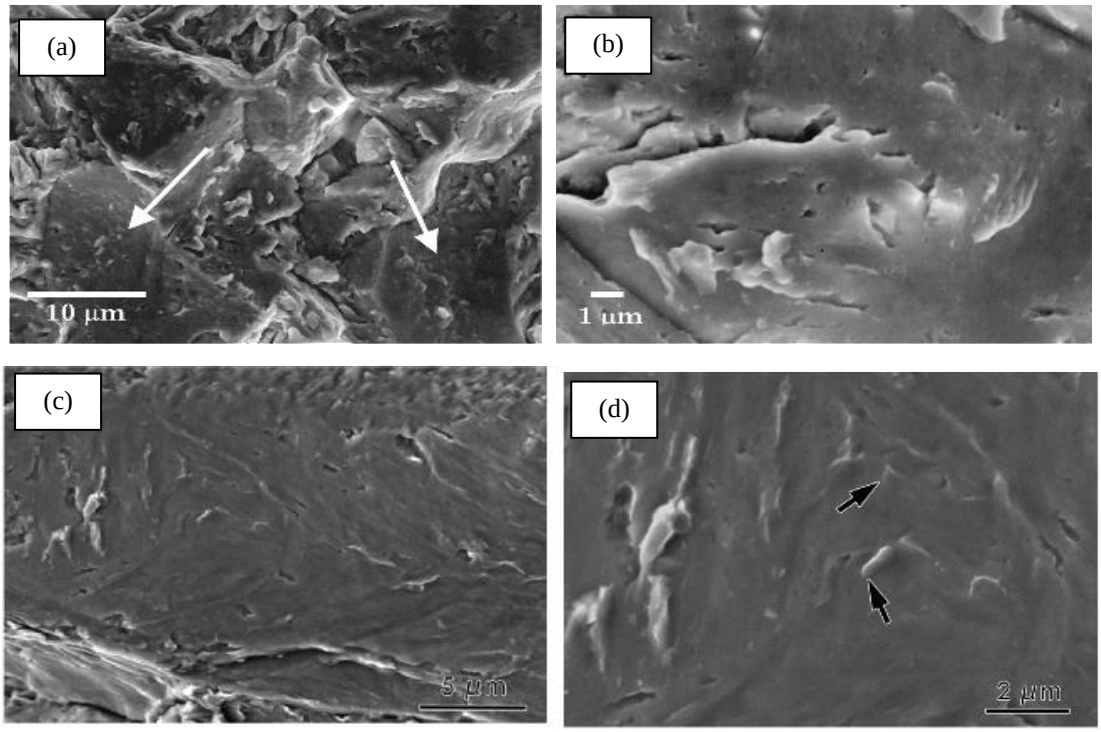


Figure I.15. Rupture intergranulaire laissant apparaître des objets de taille voisine de celle de lattes de martensite (a,b) l'ARMET 100 (4 ppm wt d'hydrogène) [Thomas2003] et pour (c,d) un acier (Fe, C, Mn, Si, S, Mo, Al) [Nagao2012].

Plus récemment, Neeraj *et al.* [2012] ont conduit des travaux d'observation à une échelle très fine (nanométrique) des zones de quasi-clivage sur des faciès de rupture d'un acier ferritique (figure I.16). Une rugosité à l'échelle nanométrique est observée ce qui suggère que la rupture de l'interface est associée à la présence de nano-cavité résultant de la condensation de lacunes. Ces travaux conduisent Neeraj *et al.* [2012] à proposer un modèle de rupture impliquant des lacunes sur-abondantes (SAV, Supra-Anbondantes Vacancies), c'est-à-dire des lacunes dont la formation et la stabilisation sont favorisées par la présence d'hydrogène.

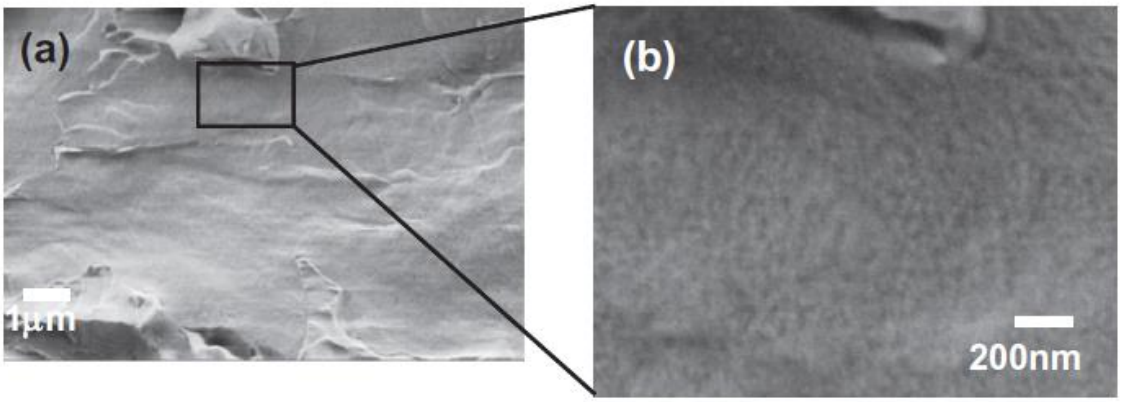


Figure I.16. Rupture d'un acier X60 CT dans un milieu gazeux H_2 à 21 MPa (a) quasi-clivage mais en augmentant le grossissement (b) nano-cupules [Neeraj2012].

A.I.3 – Synthèse

Malgré un effet fragilisant de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques, il reste difficile de statuer sur la présence d'un mécanisme déterminant par la seule observation des faciès de rupture. Ce constat est en partie lié à la grande variété d'hétérogénéités structurales héritées des traitements thermo-mécaniques complexes et d'un nombre important d'échelles structurales impliquées. Cependant un certain nombre de points mérite d'être souligné.

L'hydrogène fragilise l'ensemble des interfaces présentes dans l'alliage (précipités, inter-lattes, inter-blocs, inter-grains γ, inclusions, inter-phases,…) sans pour autant supprimer la plasticité. L'implication de cette dernière aux différents processus ne présente pas de signature claire sur les faciès de rupture. Enfin, la formation de lacunes en présence d'hydrogène n'est pas à écarter dans la définition d'un mécanisme de rupture.

B. Processus de diffusion et piégeage de l'hydrogène et leurs contributions à la fragilisation par l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus léger avec une structure atomique composée d'un proton et d'un électron et il est, dans son état naturel, un gaz moléculaire diatomique, H_2. La molécule d'hydrogène est trop grande pour entrer directement par la surface d'un métal solide, et doit être dissociée en atomes simples pour traverser facilement l'interface entre l'environnement et le métal. L'hydrogène peut également se dissocier en un proton H^+ et un électron de conduction e^-. L'hydrogène soit sous-forme atomique (H) ou soit sous forme ionique (H^+), de fait de sa petite taille, a un volume d'activation (variation de volume qui accompagne un saut de diffusion) négligeable et une faible masse qui lui permet une fréquence de saut élevée entre sites interstitiels. Ainsi, il peut pénétrer et diffuser sur de longues distances dans les matériaux métalliques, même à température ambiante. De

plus, il est connu pour entraîner d'importantes détériorations du métal et ainsi une chute catastrophique de ses propriétés mécaniques.

Tableau I.1. Grandeurs relatives à l'hydrogène [Chêne2009].

Trois isotopes : ^{1}H, ^{2}H, ^{3}H	
Masse molaire H_2 : 2,016g	
1 cm^3 H_2 = 5,38 x 10^{19} atomes	
$d_{M-H} \approx 1{,}5 \times 10^{-1}$ nm ; $d_{H-H} \approx 0{,}74 \times 10^{-1}$ nm ; $r_H \approx 0{,}53 \times 10^{-1}$ nm	
Volume molaire partiel : 2cm^3/mol	
Mobilité : $D_{HF}\alpha \approx d_{M-H} \approx 9 \times 10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ à 20°C	
Taille des sites interstitiels	
Feα ‹cc›	Sites tétraédriques : $r_i \approx 3{,}7 \times 10^{-2}$ nm
	Sites octaédriques : $r_i \approx 1{,}9 \times 10^{-2}$ nm
Feγ ‹cc›	Sites tétraédriques : $r_i \approx 2{,}9 \times 10^{-2}$ nm
	Sites octaédriques : $r_i \approx 5{,}2 \times 10^{-2}$ nm
r_H : rayon atomique de l'hydrogène	
r_i : rayon des sites interstitiels	
d : distance interatomique	

Les phénomènes de piégeage et de diffusion de l'hydrogène sont fortement influencés par la microstructure du matériau, la composition et son traitement thermique. Les phases présentes, les joints de grains, la morphologie des grains, les interfaces avec les inclusions non métalliques et les précipités, les lacunes et les dislocations peuvent réduire la mobilité d'hydrogène en agissant comme des pièges ou des courts-circuits de diffusion. Ainsi, il est important de disposer de données précises sur l'absorption et la diffusion de l'hydrogène, sa localisation et son interaction avec les défauts microstructuraux du matériau.

B.I.1 – Environnement

L'environnement joue un rôle important dans les processus de pénétration de l'hydrogène dans le matériau. La solubilité et la diffusion de l'hydrogène dépendent de la manière dont le système est chargé en hydrogène. Ce dernier peut se présenter à l'état gazeux à l'interface matériau/environnement, il peut être formé par polarisation cathodique dans un électrolyte, ou encore être associé à la décomposition de l'eau ou d'autres espèces hydrogénées à la surface du métal.

B.I.1.1 – Environnements gazeux

A l'interface métal/gaz H_2, trois étapes se produisent. La première étape consiste en la physisorption des molécules de dihydrogène à la surface du métal. Cette étape est suivie par le fractionnement de ces molécules et la chimisorption des atomes d'hydrogène, puis leur adsorption. Ces étapes sont le plus souvent résumées sous la forme d'une seule équation [Chêne2009] :

$$2M + H_2 \rightarrow 2MH_{ads} + Q \qquad (I.1)$$

Avec Q qui exprime le caractère exothermique ou endothermique de la réaction.

La solubilité de l'hydrogène dissous peut-être représentée par une loi de Sieverts (Eq. I.2), en supposant une solution diluée et un taux de recouvrement faible de la surface du métal. Les impuretés sur la surface peuvent jouer un rôle déterminant sur la pénétration effective de l'hydrogène dans le matériau.

$$S = S_o P^{1/2} \exp\left(\frac{-\Delta H}{KT}\right) \quad \text{(I.2)}$$

Où ΔH est l'enthalpie de dissolution, P la pression, T la température et S_o une constante.

B.I.1.2 – Environnement liquide

Pour qu'un mécanisme de corrosion électrochimique ait lieu, l'existence d'une interface électrolyte (solution aqueuse)/électrode (métal) est nécessaire. Cette interface va permettre les transferts de charges issus des réactions électrochimiques (anodiques et cathodiques). Dans un environnement contenant de l'eau ou qui est source de cations H^+, deux interactions sont possibles, en fonction du milieu et de son pH (Eq I.3 et I.4). Ces réactions sont les sources d'hydrogène dégagé à la surface de la cathode.

$$H^+_{sol} + e^- \rightarrow H_{ads} \quad \text{(en milieu acide)} \quad \text{(I.3)}$$

$$H_2O + e^- \rightarrow H_{ads} + OH^- \quad \text{(en milieu alcalin)} \quad \text{(I.4)}$$

En considérant un milieu acide, lorsque l'hydrogène est en contact avec la structure, l'étape suivante d'adsorption électrochimique intervient sur la surface du métal :

$$M + H^+ + e^- \rightarrow MH_{ads} \quad \text{(Volmer)} \quad \text{(I.5)}$$

Cependant, selon le métal étudié et la polarisation appliquée à la face d'entrée, une étape de recombinaison peut avoir lieu. Ainsi, une recombinaison chimique (Etape de Tafel) ou une recombinaison électrochimique (Etape d'Heyrovsky) peuvent avoir lieu:

$$2MH_{ads} \rightarrow H_2 + 2M \quad \text{(Tafel)} \quad \text{(I.6)}$$

$$MH_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2 + M \quad \text{(Heyrovsky)} \quad \text{(I.7)}$$

En parallèle, il existe une réaction purement chimique :

$$MH_{ads} \rightarrow H_{abs} + M \quad \text{(étape d'absorption)} \quad \text{(I.8)}$$

Les cinétiques de ces étapes déterminent l'absorption d'hydrogène. Cependant, d'autres paramètres peuvent influencer, tels que le taux de recouvrement, l'énergie d'adsorption et la surtension de l'hydrogène sur la surface.

Dans un environnent liquide, certaines espèces sont considérées comme promoteurs d'hydrogénation dans le matériau. Sans détailler la façon dont ces composés favorisent l'entrée d'hydrogène (soit en agissant comme poison de la réaction de recombinaison de l'hydrogène, soit en

augmentant la concentration d'hydrogène atomique en surface, soit simplement en catalysant l'entrée d'hydrogène) nous citerons quelques espèces connues comme étant des promoteurs [Ly2009]:

- phosphore, arsenic (As_2O_3), antimoine, soufre, sélénium, tellure;
- les anions cyanures : CN^-, CNS^- ;
- les composés suivants du carbone : CS_2, CO, CON_2H_4 ;
- le thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN) [Takagi2012].

Nous nous intéressons spécialement au sulfure de dihydrogène H_2S car en plus de rendre le milieu plus corrosif, est un fort promoteur d'entrée de l'hydrogène dans l'acier [Cancio2007]. Ces deux facteurs liés à une sollicitation mécanique créent une situation très propice à la FPH. Les effets détaillés de cette espèce sur le matériau seront relatés ultérieurement. Mais, à titre d'exemple, selon Zhou *et al.* [2013] la croissance d'un facteur 10 de la pression partielle de H_2S dans une solution 5% NaCl, multiplie par trois la concentration d'hydrogène diffusible dans la membrane métallique. De plus, cette augmentation sensibilise en plus le matériau à l'HIC. Nous pouvons observer sur la figure I.17 que le taux de cloques est au moins 15 fois plus élevé dans l'éprouvette soumis à une pression de 1MPa en H_2S que celle à une pression 0.1MPa en H_2S. En revanche, Zhou *et al.* [2013] ont également mis en évidence le fait que la vitesse de corrosion du métal diminue à des pressions partielles plus élevées en H_2S, cela est dû à la couche de sulfure de fer (FeS) difficilement soluble qui se forme sur la surface.

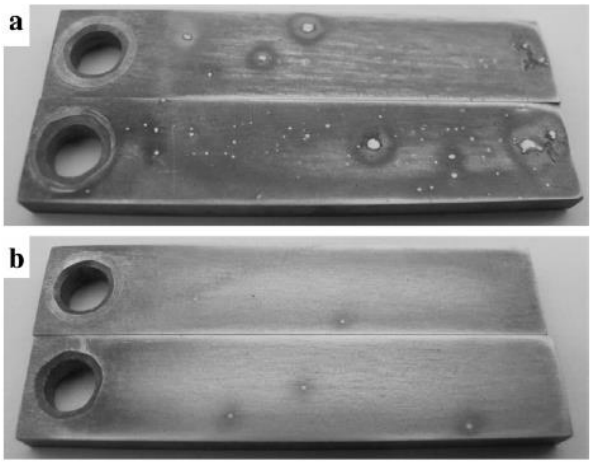


Figure I.17 Analyse des cloques sur des éprouvettes immergées dans une solution 5% NaCl à différentes pressions partielles de H_2S (a) 1.MPa (b) 0.1MPa [Zhou2013].

B.I.2 – Solubilité, diffusion et piégeage de l'hydrogène

Après être absorbé en subsurface, de par sa forte mobilité, l'hydrogène diffuse dans le matériau. La force motrice de ce phénomène est le gradient de potentiel chimique existant dans la matrice métallique. Si nous considérons un réseau métallique parfait, l'hydrogène serait localisé dans les sites interstitiels tétraédriques pour une structure cubique centré (cc) et dans les sites octaédriques pour une structure cubique à face centrée (cfc) [Wimmer2008]. Ce sont des sites privilégiés pour le fer et ses alliages. En revanche, du fait de ses propriétés électroniques, l'hydrogène a une faible solubilité. Ainsi, la ségrégation de l'hydrogène sur les défauts microstructuraux est favorisée et sa localisation change selon les matériaux, d'où l'importance de bien les connaitre et les caractériser.

Moli-Sanchez *et al.* [2012] ont mesuré la solubilité par la technique de perméation gazeuse et comparer ces valeurs à celles trouvées dans la littérature. La figure I.18 montre une grande dispersion de la solubilité en fonction de la composition de l'acier et de sa microstructure (ferrite, martensite, bainite). Cette divergence augmente à basse température en raison des faibles niveaux de solubilité de l'hydrogène [Nagumo2004]. La concentration de gaz dissous (ou solubilité C) en équilibre avec une pression de gaz est donnée par la relation suivante :

$$C = K_S^0 \sqrt{f_H} \tag{I.9}$$

Avec, K_S^0 la constante de Sieverts et f_H la fugacité du gaz à l'entrée de l'échantillon.

A partir de la perméabilité ($\Phi = J_\infty.L$) et D (généralement déterminés à partir des lois empiriques d'Arrhenius), il est possible de déterminer la constante de Sieverts (K_S^0) si la fugacité f_{H2} du gaz à l'entrée de l'échantillon est connue. Pour une microstructure donnée, la détermination de D et Φ sont effectuées à des températures élevées. Moli-Sanchez *et al.* [2012] ont montré que les extrapolations de ces valeurs à des températures plus basses peuvent induire des erreurs. En effet, la température peut modifier les sites de piégeage et donc la diffusivité, la solubilité et la perméabilité de l'hydrogène dans le matériau.

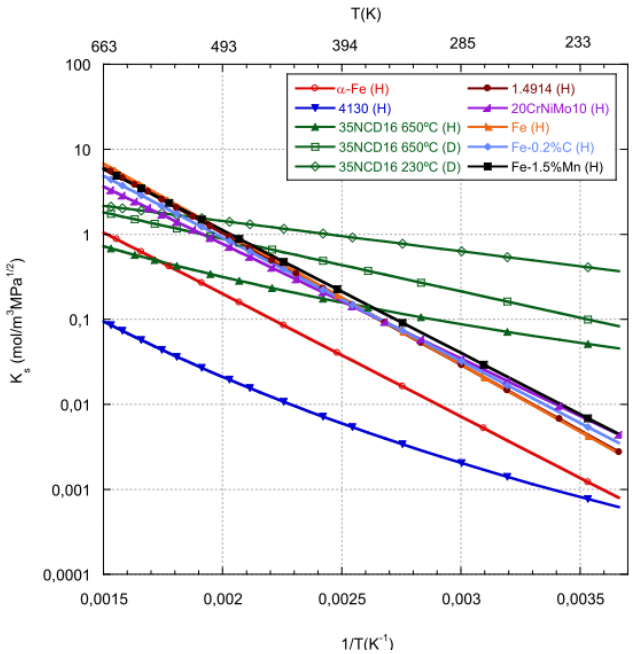


Figure I.18. Courbes d'Arrhenius de la solubilité de l'hydrogène dans le fer α et dans différents aciers martensitiques selon les données de la littérature issues de perméation gazeuse, avec K_s la constant de Sieverts [Moli-Sanchez2012].

Il faut cependant rester prudent car l'utilisation des isotopes de l'hydrogène (^{2}H, ^{3}H) et de méthodes autres que la perméation gazeuse peut impliquer une plus grande dispersion des valeurs de solubilité.

La compréhension des phénomènes de diffusion et piégeage d'hydrogène dans un matériau complexe est très important pour élucider le rôle des pièges et de l'hydrogène mobile dans la fragilisation par l'hydrogène. Les pièges réversibles peuvent fonctionner comme des sources qui fournissent l'hydrogène localement à des sites d'initiation de la rupture [Dadfarnia2011, Li2004]. De

même, la cinétique de la fragilisation par l'hydrogène peut être ralentie par l'augmentation de la densité de pièges réversibles et irréversibles, en sachant que le nombre et le type de pièges dans un acier donné sont associés à sa microstructure [Thomas2003].

B.I.2.1 – Diffusion

La diffusion est étudiée à partir des deux équations de Fick (Eq I.10 et Eq I.11).

$$J(x,t) = -D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$ **1ère loi de Fick** (I.10)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$ **2ème loi de Fick** (I.11)

La première loi définit que le flux d'hydrogène *J* est proportionnel au gradient de concentration d'hydrogène à l'intérieur du matériau, où *C* est la concentration en hydrogène, et *D* le coefficient de diffusion. La deuxième loi relie la variation de la concentration d'hydrogène en fonction du temps avec la variation du flux d'hydrogène à l'intérieur du matériau.

L'un des moyens d'étudier la diffusion d'hydrogène est réalisé grâce à la méthode de la perméation électrochimique (EP). Cette technique permet de mesurer le flux d'hydrogène en fonction du temps. La microstructure complexe des matériaux étudiés conduit à des différences entre le modèle théorique en utilisant les lois de Fick et les expériences. Cette différence est attribuée au phénomène de piégeage.

En adoptant ainsi les lois de Fick de diffusion et en considérant une membrane plane d'épaisseur *L*, le flux en fonction du temps peut être décrit par l'équation I.12 [Kittel2011, Crank1975] :

$$\frac{J(t)}{J_{max}} = 1 + 2 \times \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \times \exp(-n^2 \times \pi^2 \times \frac{D \times t}{L^2})$$ (I.12)

Avec J_{max} le flux stationnaire ou flux maximale. J_{max} peut être déterminé par la première loi de Fick (Eq I.13).

$$J_{max} = D.C_0/L$$ (I.13)

Avec C_0 la concentration en hydrogène sur la surface d'entrée.

L'épaisseur joue un rôle important dans l'interprétation des données de perméation. Il est donc fréquemment défini et utilisé par certains auteurs [Crolet2001, Kittel2011, Frappart2011a] les notions de « membranes minces » et « membranes épaisses ». Selon ces auteurs nous pourrions déterminer un flux de chargement cathodique (J_{ch}) et un flux de dégazage physique (J_{deg}). Ainsi, si nous effectuons un bilan de matière à l'équilibre, de façon simplifiée J_{max} serait défini par :

$$J_{max} = J_{ch} - J_{deg}$$ (I.14)

La diffusion de l'hydrogène dans une membrane épaisse, étant l'étape limitante dans l'essai de perméation, permettrait ainsi que les réactions d'absorption et d'adsorption d'hydrogène sur la face d'entrée soient en équilibre et les flux de chargement et dégazage soient similaires (Eq. I.15) :

$$J_{max} << J_{ch} \approx J_{deg} \quad (I.15)$$

Dans ce cas J_{max} dépend seulement de l'épaisseur L comme démontré dans l'équation I.13. Cependant pour des membranes minces :

$$J_{deg} << J_{max} \approx J_{ch} \quad (I.16)$$

Cela signifie que les réactions de transfert d'hydrogène à la surface du matériau ne sont plus en équilibre et que l'hydrogène diffuse très rapidement vers le cœur de la membrane. La concentration dans la face d'entrée serait alors définie par l'expression ci-dessous (Eq I.17) et le flux de diffusion (J_{max}) ne dépendrait plus de l'épaisseur du matériau.

$$C^* = J_{ch} \times \frac{L}{D} < C_0 \quad (I.17)$$

Comme décrit par Crolet *et al.* [2001], les cas de membranes épaisses et minces sont schématisés dans la figure I.19. Nous observons une épaisseur critique (d_{crit}) qui représente une transition entre ces deux régimes et varie selon la nature du matériau et l'environnement.

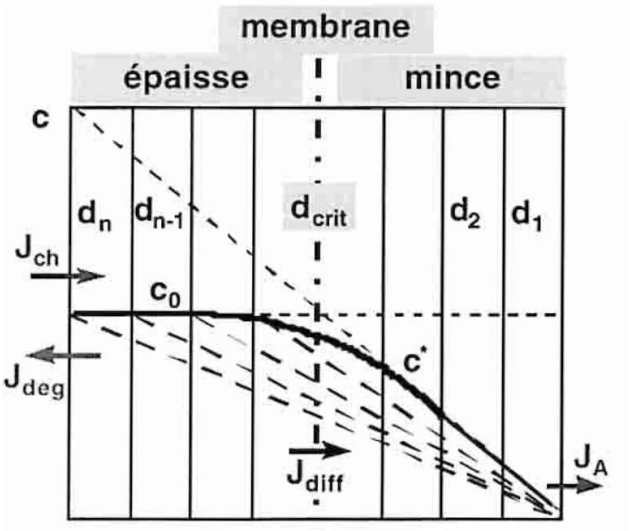


Figure I.19. Évolution de la concentration C sous la face d'entrée (——) et du gradient de concentration à travers la paroi (– – –) entre les situations de membranes mince et épaisse [Crolet2001]. Avec $J_{diff} = J_{max}$, J_A le flux de hydrogène de la face de sortie par extraction anodique et de l'épaisseur.

Pour mettre en évidence la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans le matériau, le cas de membrane épaisse est le plus souvent utilisé car pour les membranes minces, ce sont les phénomènes de surface comme l'absorption qui contrôle la cinétique de diffusion de l'hydrogène à travers la membrane. D'après Frappart *et al.* [2011a] pour des aciers martensitiques, l'épaisseur critique de transition de membrane mince à épaisse serait de 0,75 mm.

Lors d'un essai de perméation électrochimique, il est souvent évoqué l'utilisation d'un dépôt électrolytique de palladium du côté de la détection [Devanathan1962, Manolatos1989]. Ce métal de faible réactivité chimique, est fréquemment adopté car il assure l'oxydation quasi-totale de l'hydrogène en sortie de la membrane de perméation en limitant la recombinaison de H^+ en H_2. Pour plusieurs auteurs comme Manolatos *et al.* [1995] par exemple, il est impératif d'utiliser cette couche

de palladium. Selon eux, la formation d'une couche passive sur un matériau non palladié du côté anodique (détection) provoquerait des erreurs de mesure lors de l'évaluation du coefficient de diffusion et dans la quantification de l'hydrogène piégé. En outre, pendant l'étape de désorption, la sortie de l'hydrogène du côté chargement augmenterait et celle du coté détection diminuerait [Vucko2014]. L'oxyde jouerait un rôle de barrière à la diffusion de l'hydrogène et empêcherait que la concentration en hydrogène soit quasiment nulle en face de sortie. Selon certains auteurs le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde peut varier de 10^{-16} m^2/s [Sukhotin1985], 10^{-18} m^2/s [Tison1983] voire 10^{-21} m^2/s [Bruzzoni1992] selon la nature et l'évolution du film. Tandis que D_{app} possède une valeur maximale de 10^{-8} m²/s pour le fer α et 10^{-9} m²/s pour de la martensite selon une compilation des données de la littérature faite par Frappart *et al.* [2011a]. Du côté chargement, quelle que soit la couche d'oxyde formée spontanément avant l'essai de perméation électrochimique, elle est réduite au cours du chargement en hydrogène par le courant cathodique [Casanova1996].
Legrand *et al.* [Legrand2013] ont étudié par modélisation numérique les profils de concentration en hydrogène au sein d'une membrane en acier avec et sans couche d'oxyde en face de détection comme le montre la figure I.20. Les évolutions ne sont pas les mêmes. En présence d'une couche oxyde, le profil de concentration tend à devenir constant dans l'épaisseur de la membrane, car le coefficient de diffusion dans la couche d'oxyde est inférieur à celui du matériau.

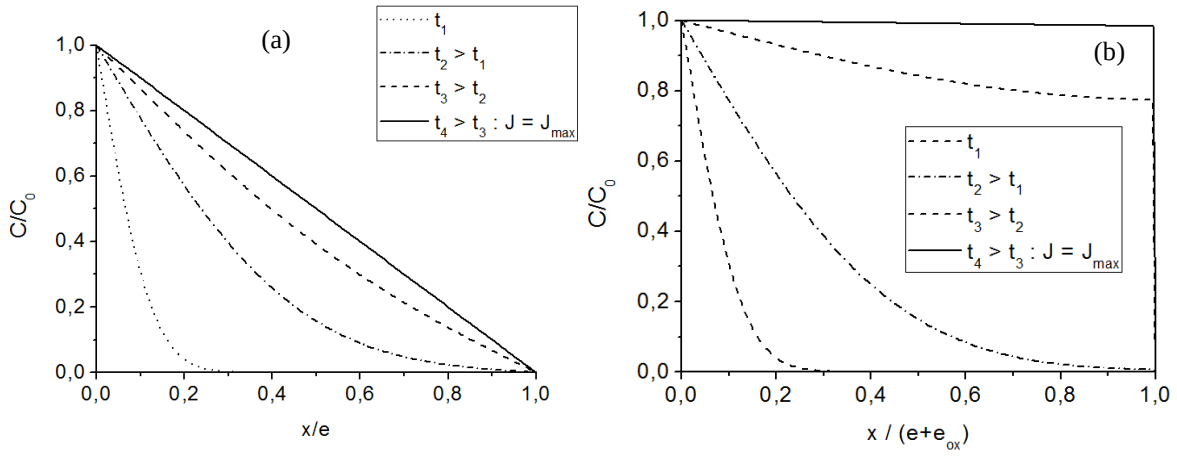


Figure I.20. Evolutions du profil de concentration en hydrogène dans la membrane (a) sans couche d'oxyde (b) avec couche d'oxyde [Legrand2013].

Casanova *et al.* [Casanova1996] ont constaté que la couche passive formée sur le métal serait stable et reproductible. Tandis que la formation d'un dépôt de palladium uniforme et identique pour chaque expérience serait une tâche difficile à obtenir. De plus, d'autres auteurs [Frappart2011a, Brass1994] ont montré que l'interface métal/palladium électrodéposé serait une zone privilégiée de piégeage pour l'hydrogène. Il a été également démontré [Frappart2011a, Vucko2014], que le coefficient de diffusion apparent demeure équivalent quel que soit l'état de surface du matériau. Frappart *et al.* [2011a] ont mis en évidence une augmentation de la concentration subsurfacique pour le système acier/palladium (indiquée par la flèche sur la figure I.21) qui pourrait être due à l'augmentation des sites de piégeages. Cependant, le coefficient de diffusion apparent à saturation (D_{app}^{s}) n'a pas été affecté (figure I.21). Seul le régime d'augmentation de D_{app} en fonction de C est translaté pour des teneurs plus élevées en présence d'un dépôt de palladium.

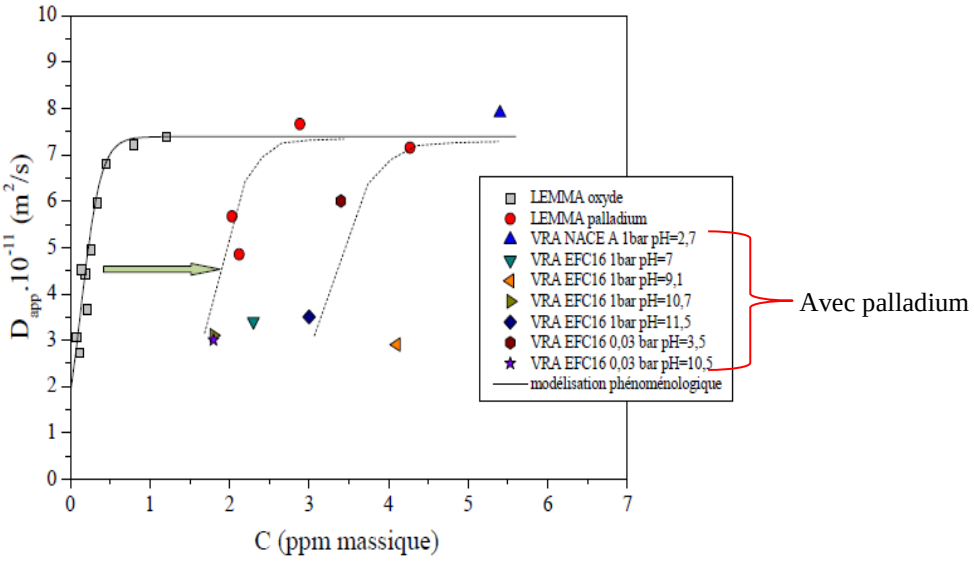


Figure I.21. Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de la concentration moyenne d'hydrogène C d'une membrane revêtue ou non d'un dépôt de palladium [Frappart2011a] (acier martensitique QTM6).

Cependant, le flux maximal en hydrogène augmenterait avec un dépôt de palladium comme le montre la figure I.22. Ceci démontre l'effet de barrière à la diffusion de l'hydrogène lorsqu' une couche d'oxyde est présente sur la surface de l'acier. Néanmoins, Frappart *et al.* [2011a] ont démontré que les coefficients de diffusion apparents ne sont pratiquement pas affectés par l'augmentation de la concentration en sub-surface (Figure I.21). En outre, il est important de prendre en compte qu'une forte concentration en hydrogène peut produire des dommages dans les matériaux. Ainsi l'évaluation d'une concentration critique semble être décisive pour évaluer la résistance du matériau vis-à-vis de la FPH [Kim2008].

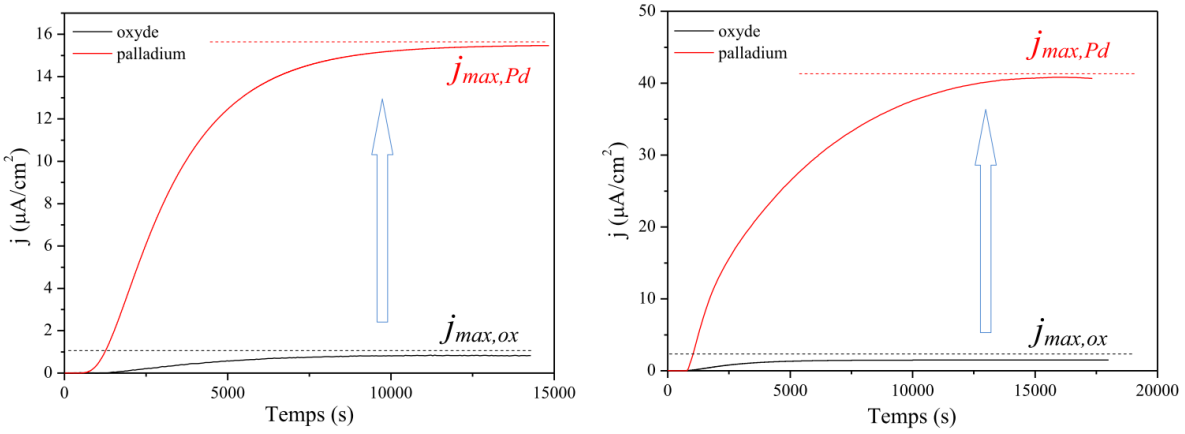


Figure I.22. Influence du dépôt de palladium sur la face de détection comparée à un film d'oxyde, sur le flux de perméation dans 1M H_2SO_4 à 20°C pour une densité de courant de (a) 20mA/cm² (b) 100mA/cm² [Frappart2011a].

Le dépôt de palladium conduirait à des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé plus élevées mais en continuité des résultats obtenus avec un film d'oxyde comme le montre la figure I.23 issue des résultats de travaux de Frappart *et al.* [2011a].

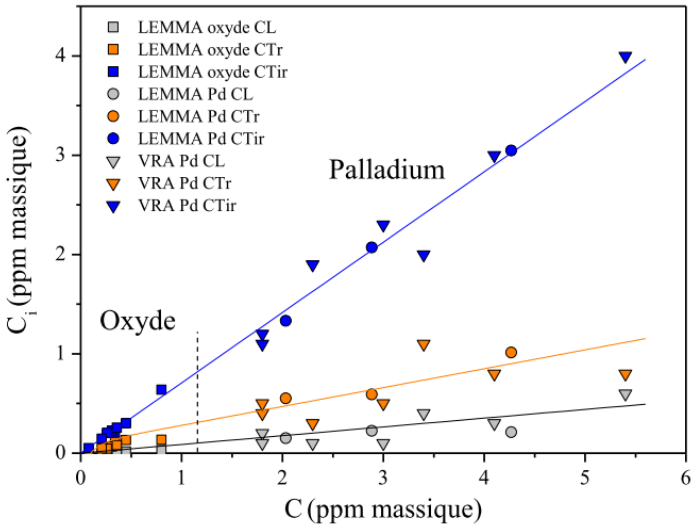


Figure I.23. Evolution des concentrations en hydrogène interstitiel, piégé réversiblement et irréversiblement en fonction de la concentration moyenne d'hydrogène C avec et sans dépôt de palladium [Frappar2011a].

Afin de mettre en évidence l'importance de l'état de surface dans l'absorption et la diffusion de l'hydrogène, Moli-Sanchez *et al.* [2014] ont démontré pour un acier martensitique $34CrMo_4$ que l'utilisation d'un dépôt de palladium ou de différents modes de chargement (gazeux ou aqueux) peuvent influencer le mécanisme de fragilisation et par conséquent modifier le faciès de rupture lors de l'imposition d'une contrainte.

Lorsqu'une contrainte a été appliquée à une éprouvette palladiée sous un environnement gazeux, la rupture a lieu dans le domaine élastique et son faciès est de type intergranulaire (figure I.24a) tandis que la même éprouvette sans palladium rompt dans le domaine plastique de façon intragranulaire (figure I.24b). Ils expliquent cet effet par l'interaction hydrogène/champs de contrainte et de déformation. Ainsi, lorsqu'un dépôt de palladium recouvre l'échantillon en face de détection, l'hydrogène s'accumule rapidement dans les joints de grains dû à l'activité élevée de l'hydrogène à la surface, associée à un champ de contraintes élastiques qui favoriserait l'absorption de l'hydrogène et sa migration vers les défauts et notamment les joints de grains. Pour le spécimen non-palladié et exposé à un environnement gazeux, le film d'oxyde qui couvre l'échantillon agirait comme une barrière à la diffusion de l'hydrogène, ce qui entrainerait une très faible activité de l'hydrogène à l'interface oxyde/métal. Ainsi, lorsque le domaine plastique serait atteint, l'absorption de l'hydrogène par le métal serait assez faible. Cependant, lorsque le domaine « microplastique » serait atteint, quelques lignes de glissement émergeraient à la surface et favoriseraient la fissuration du film d'oxyde exposant alors le métal au milieu hydrogéné.

Moli-Sanchez *et al.* [2014] n'ont pas réalisé le même parallèle entre une éprouvette palladiée ou non lors d'un chargement en milieu aqueux. Néanmoins, ils ont réalisé des essais mécaniques sur des échantillons non palladiés chargés cathodiquement. Ce matériau ne suit pas le même comportement mécanique par rapport à un échantillon palladié et sollicité dans un chargement gazeux, cependant son faciès de rupture a été également de type intergranulaire (figure I.24c). En outre, le mécanisme fragilisant n'a pas été le même. Dans le cas d'un chargement cathodique, l'activité de l'hydrogène serait moyenne, et le champ élastique de contrainte et déformation ne sembleraient pas suffisante pour concentrer et ségréger suffisamment d'hydrogène aux joints des grains pour amorcer la

fissuration. Cependant, la quantité d'hydrogène dans le matériau serait suffisante pour interagir avec les dislocations mobiles qui traîneraient l'hydrogène sur de longues distances, à partir des sites interstitiels vers les joints de grains. L'accumulation d'hydrogène dans ces interfaces pourrait éventuellement induire l'initiation d'une fissure puis sa propagation.

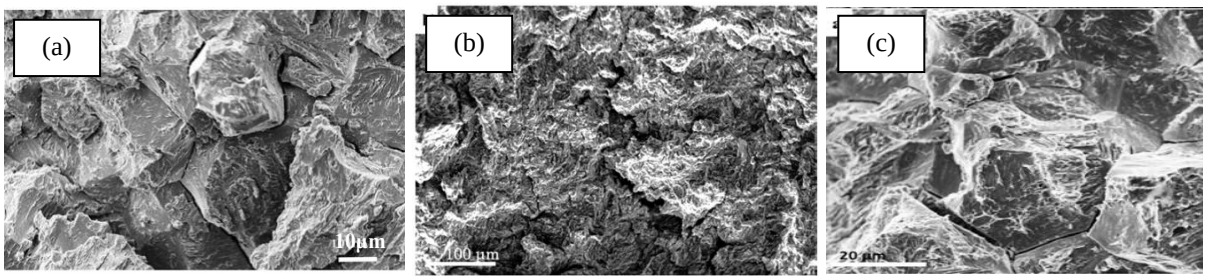


Figure I.24. Faciès de rupture (a) intergranulaire, éprouvette palladiée soumise à un environnement gazeux 30MPa H_2 (b) intragranulaire, éprouvette non-palladiée soumise à un environnement gazeux 30MPa H_2 (c) intergranulaire, éprouvette non-palladiée soumise à un chargement cathodique de 50mA/cm^2 [Moli-Sanchez2014].

B.I.2.2 – Piégeage

La faible solubilité de l'hydrogène dans la matrice, sa grande mobilité et son grand volume molaire partiel rend l'hydrogène sensible aux champs de contraintes et favorise sa ségrégation sur les défauts. En resumé, les pieges sont des sites où l'hydrogène peut reduire la valeur de son potentiel chimique.

Le rôle des pièges a été souvent mis en question dans le cadre de la FPH. Certains auteurs comme Pressouyre et Bernstein [1981] estimaient que la fragilisation par l'hydrogène se produirait lorsque l'hydrogène dans le matériau dépasserait une teneur critique, ces derniers ont même suggéré l'utilisation de « bons pièges ». Ceux-ci auraient la capacité d'augmenter le temps nécessaire pour atteindre la concentration critique ou posséderaient le pouvoir de disperser l'hydrogène, de sorte que la teneur locale critique ne soit pas atteinte. Ainsi, les pièges apporteraient une amélioration de la résistance des aciers à la fragilisation. Pour Scamans *et al.* [1976, 1978, 1987] la précipitation intergranulaire piégerait l'hydrogène et réduirait la quantité d'hydrogène mobile responsable selon lui de la fragilisation.

Li *et al.* [2010] ont comparé les propriétés mécaniques à partir des tests de corrosion cyclique (CCT) de deux aciers martensitiques, AISI4135 et NIMS17, ce dernier est un prototype enrichi de nanocarbures de molybdène. Ces carbures ayant pour but de piéger l'hydrogène et d'augmenter sa résistance à la FPH. Toutefois, lorsque l'entrée d'hydrogène est continue dans un environnement fortement corrosif, l'ajout de pièges augmente l'absorption totale d'hydrogène (figure I.25) mais ne diminue pas la concentration de l'hydrogène libre qui provoque la rupture. Dans son étude, l'effet attendu de pièges d'hydrogène pour atténuer la fragilisation n'était pas flagrant, même si sa résistance à la fragilisation a été améliorée dans une certaine mesure.

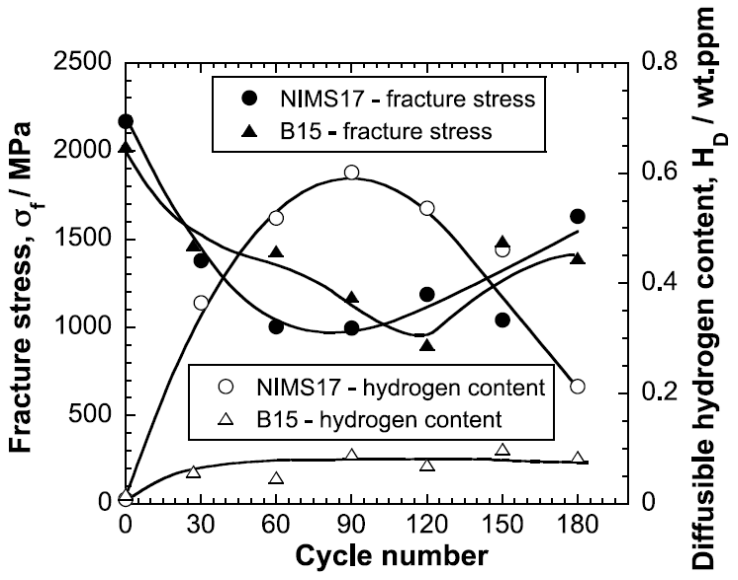


Figure I.25. Contrainte à rupture et teneur en hydrogène diffusible (HD) en fonction du nombre de cycles de CCT (tests de corrosion cyclique) pour les aciers NIMS17 et B15 [Li2010].

Dadfarnia *et al.* [2011] ont démontré par simulations numériques, que les pièges irréversibles (>0,6eV) ralentissaient le temps nécessaire pour que l'hydrogène se ségrége dans des zones endommagées. Pourtant, le rajout des pièges irréversibles n'aurait pas d'effet sur la concentration en hydrogène diffusible, ni sur les pièges réversibles, les deux responsables selon l'auteur de l'endommagement. La notion que nous avons adopté de pièges réversible et irréversibles sera donnée par la suite.

a) Classification des pièges

Il existe plusieurs classifications du piegeage [Pressouyre1979, Chêne1999, Frappart 2011a,b,Leblond], selon sa localisation, son origine physique, l'existence ou non d'une interaction à longue distance entre le piège et l'atome interstitiel, etc. Dans nos travaux, nous retiendrons plutôt les notions de pièges reversibles et irreversibles qui sont basés sur les niveaux d'énergie de piegeage ΔE_{TL} (figure I.26).

La figure I.26 présente d'une façon schématique les différences d'énergie entre les sites interstitiels et de piégeage d'un réseau métallique. Les énergies de sites de piégeage sont plus élevées que celle des sites interstitiels. Notons que ΔE_{LT} est l'énergie nécessaire pour qu'un atome d'hydrogène saute d'un site interstitiel (L=lattice) à un site de piégeage (T=trapping). ΔE_{TL} représente le saut dans le sens inverse : d'un site de piégeage à un site interstitiel. Comme ΔE_{TL}>ΔE_{LT}, l'énergie de piégeage (ΔE_T) est égale à $\Delta E_{TL} - \Delta E_{LT}$.

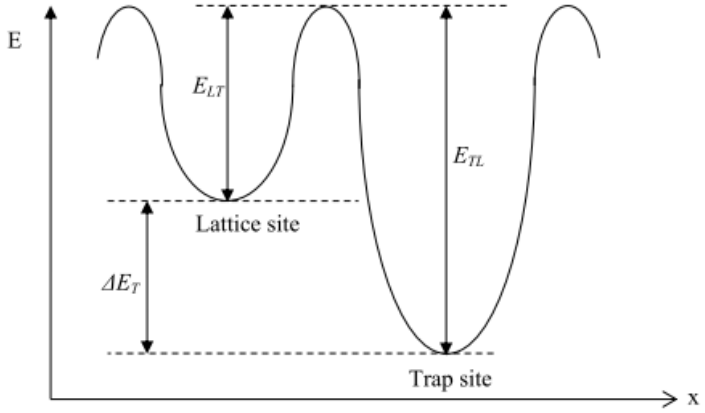


Figure I.26. Représentation schématique des niveaux d'énergie associés aux sites interstitiels et de piégeages avec ΔE_{LT} l'énergie d'activation de la diffusion, ΔE_T l'énergie de piégeage et ΔE_{TL} l'énergie totale du piège.

Les pièges réversibles permettraient aux atomes d'hydrogène de s'échapper sans avoir besoin d'un approvisionnement énergétique extérieur. Ces pièges agissent en tant que source d'hydrogène pour son environnement. Au contraire, un piège irréversible possède une barrière d'énergie suffisamment élevée pour empêcher les atomes piégés de quitter leur position (cette classification est faite pour une temperature donnée). Ainsi, si nous considérons la température ambiante, les pièges réversibles auraient leur niveau d'énergie de piégeage compris entre 0,2 et 0,45eV selon Pressouyre *et al.* [1979] et les irréversibles au-dessus de 0,5eV. Le tableau I.4 [Frappart2011a] illustre les différentes catégories de pièges et leurs énergies de piégeage dans le fer α et α' sachant que pour deux pièges de même énergie, il n'est pas possible de les différencier.

Tableau I.4. Pièges potentiels de l'hydrogène associés à leurs énergies de piégeage dans le fer α et α' (DFT : Density Functional Theory, TDS : Thermal Desorption Spectroscopy) [Frappart2011a].

Catégories de pièges	ΔE_{TL}	Technique	Ref.
Anciens grains γ	0,52	-	[Parvathavarthini2001]
Joints de paquets	0,64	TDS	[Dogan2007]
Lattes de martensite	0,28	-	[Thomas2002]
	0,50-0,62	DFT	[Matsumoto2009]
Champ élastique	0,28	TDS	[Choo1982]
	0,36	TDS	[Wei2005]
	0,3	-	[Thomas2002]
	0,2	DFT	[Matsumoto2009]
Dislocation (cœur)	0,47-0,60	-	[Thomas2002]
Dislocation vis (cœur)	0,45	DFT	[Matsumoto2009]
Dislocation coin (cœur)	0,49	DFT	[Matsumoto2009]
Dislocation géométriquement nécessaire	0,50-0,62	DFT	[Matsumoto2009]
Mo_2C	0,29	-	[Thomas2002]
$(Fe, Cr, Mo)_2C$	0,12	TDS	[Dogan2007]
Fe_3C	0,69-0,80	-	[Pressouyre1979]
TiC cohérent	0,3-,034		[Wei2006]
TiC semi-cohérent	0,56	TDS	[Wei2006]
TiC incohérent	0,68-1,4		[Wei2006]

Lacunes	0,36	TDS	[Choo1982]
	0,57-0,60	DFT	[Counts2010]
	0,63	-	[Fukai1993]
Site octaédrique	0,34	DFT	[Counts2010]
Site tétraédrique	0,31	DFT	[Counts2010]

b) Etat de l'hydrogène dans la matière

La mesure des concentrations en hydrogène dans le matériau et l'interaction des sites de piégeage avec des atomes d'hydrogène sont importantes pour comprendre les mécanismes de fragilisation. Cependant, les microstructures sont difficiles à caractériser en raison de différentes phases et compositions. Cela peut induire une incertitude dans les mesures de concentration d'hydrogène et des types de piège mis en jeux.

Les techniques de perméation électrochimique et de spectroscopie de désorption thermique (TDS) sont souvent employées en complémentarité, afin d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. Elles permettent d'identifier les concentrations et les énergies associées aux différents états de l'hydrogène dans les solides, comme l'illustre la figure I.27 dans le cas d'une microstructure martensitique [Frappart2011a].

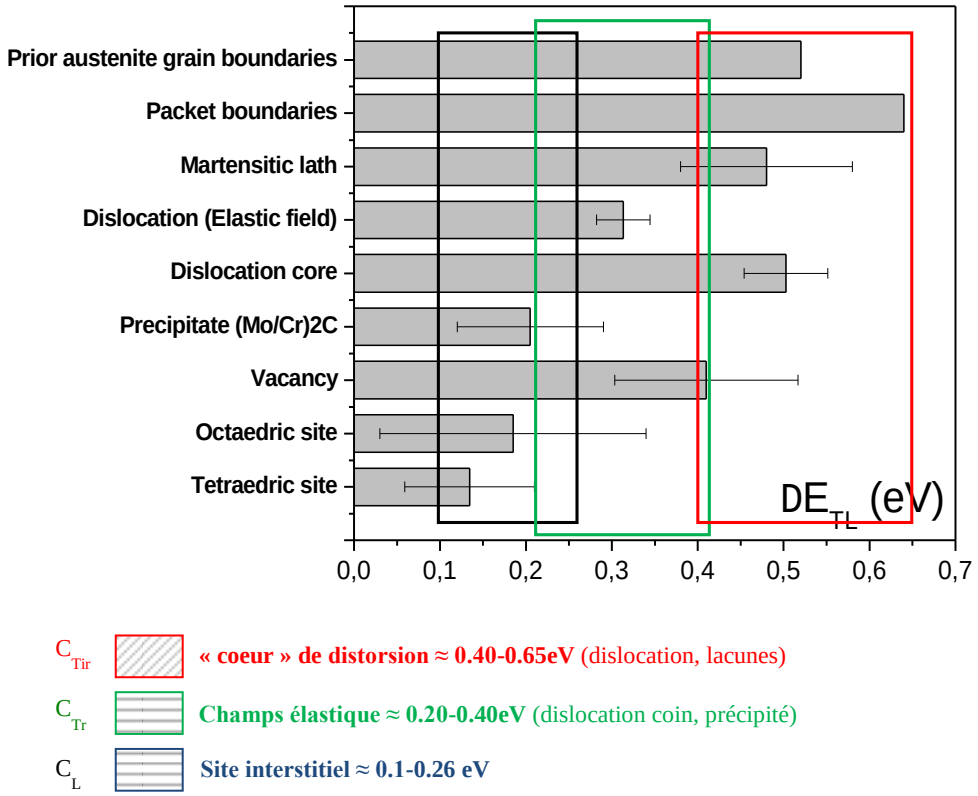


Figure I.27. Energies des pièges pour une microstructure martensitique [Frappart2011a].

La figure I.28 présente les concentrations C_{Tir}, les énergies des sites interstitiels ΔE_L, des sites de piégeage réversible ΔE_{LTr} et irréversible ΔE_{LTir} mesurées par TDS en fonction de celles obtenues par perméation pour le nickel polycristallin et monocristallin et des aciers martensitiques [Frappart 2011b, Oudriss 2012]. Nous pouvons remarquer une bonne corrélation entre les deux techniques. Dans l'évaluation des énergies, les valeurs obtenues par TDS sont en moyenne 0,1 eV inférieures à celles

déterminées par essais de perméation (figure I.28a). Cette différence provient des incertitudes sur les températures mesurées par la TDS [Frappart2011b, Oudriss2012]. Le graphique des concentrations est présenté en échelle logarithmique (figure I.28b). Des différences entre les concentrations existent, mais pour le cas des aciers martensitiques elles sont considérées comme négligeables en raison des faibles valeurs de concentrations de C_{Tir} dans ce type de matériaux [Frappart2011b]. En revanche, dans le cas du nickel, il a été constaté des concentrations C_{Tir} déduites des essais de perméation plus importantes que celles obtenues par TDS. D'après Oudriss et *al.* [2012], cette surestimation est due au phénomène de double désorption (faces d'entrée et de sortie) qui pour les aciers martensitiques, est pratiquement inexistant en raison de la couche d'oxyde (barrière à la désorption) qui se forme instantanément en face d'entrée lorsque l'étape de chargement est interrompue. Ainsi, l'hydrogène sortirait quasi uniquement du côté de la face de détection.

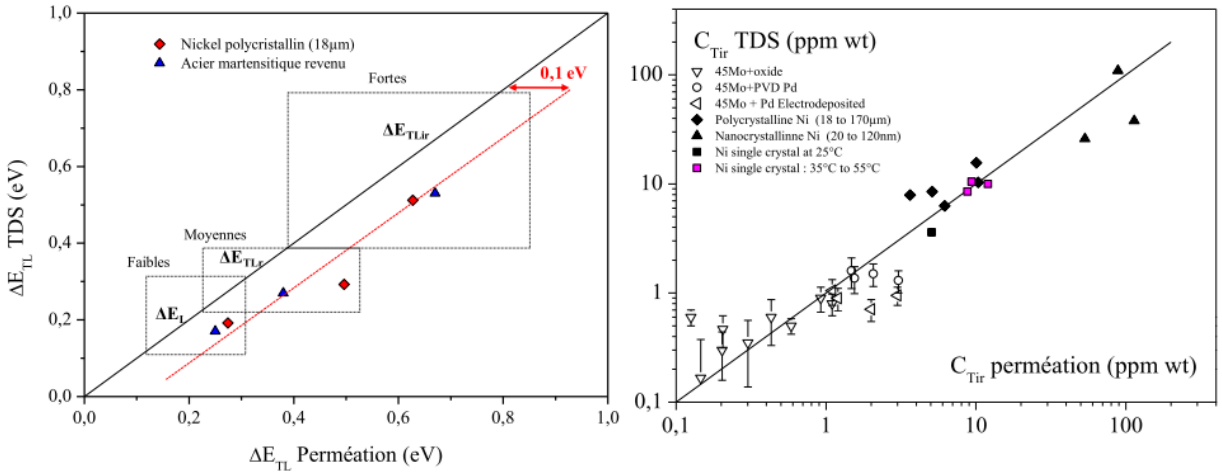


Figure I.28. Comparaison pour les aciers martensitiques et le nickel (a) entre les énergies de dé-piégeage obtenues en perméation et en TDS et (b) des concentrations d'hydrogène irréversible C_{Tir} obtenues en perméation et en TDS [Frappart 2011b; Oudriss2012].

c) Influence des joints des grains

Le piégeage, d'un point de vue macroscopique, est indiqué par la diminution du coefficient de diffusion effectif [Nagumo1999a, Nagumo1999b, Huang2003, Fukai2010, Frappart2011b; Frappart2012, Oudriss2012, Legrand2013] et par l'augmentation de la solubilité apparente en hydrogène [Choo1982, Nagumo1999a, Nagumo1999b, Huang2003, Frappart2012, Legrand2013].

Comme déjà mentionné, la diffusion de l'hydrogène peut être perturbée par la présence d'hétérogénéités microstructurales. L'un des facteurs très important dans le processus de diffusion et piégeage sont les interfaces. Des joints de grains peuvent soit augmenter la diffusion de l'hydrogène en fournissant des chemins d'accès plus rapides (court-circuits) ou réduire la mobilité de l'hydrogène en agissant comme des sites de piégeage de l'hydrogène au niveau des nœuds et les points de jonction [Calder1973, Kimura1988,Tsuru1982].

Ichimura *et al.* [1991] ont démontré dans leurs travaux une dépendance de la diffusivité de l'hydrogène avec la fraction de joints de grains pour différents alliages d'aluminium de tailles de grains variées. Ils ont constaté l'existence d'une taille optimale pour laquelle la diffusion est plus rapide dans ce matériau. Ainsi, la vitesse de diffusion diminuerait pour des grains plus fins ou grossiers qu'une taille particulière. Ces arguments ont été confortés par les travaux de Yazdipour *et al.*

[2012]. Ils affirment qu'une microstructure à grain fin présente une densité plus élevée de nœuds et jonctions triples qui agissent comme des pièges potentiels pour les atomes d'hydrogène. Cela se traduit par une réduction de la mobilité de l'hydrogène. Par contre, ils soulignent que la surface des joints de grains par unité de volume augmente à mesure que les grains deviennent plus petits et par conséquent la mobilité des atomes d'hydrogène devrait augmenter en fonction de la fraction des joints des grains dans les microstructures les plus fines. Comme résultat de cet effet contradictoire, la diffusivité serait maximale pour une taille de grain spécifique. Yazdipour *et al.* [2012] base ses études sur des simulations numériques et des observations expérimentales pour un acier de type X70. La taille optimale de grain calculée pour une grande diffusivité de l'hydrogène pour ce type de matériau serait de 46µm (figure I.29).

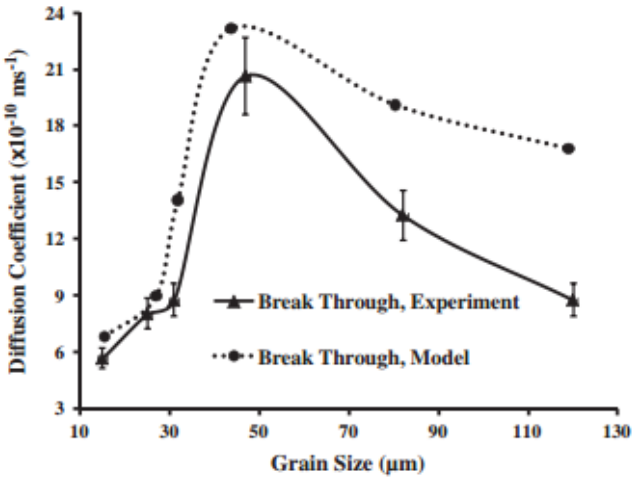


Figure I.29. Effet de taille de grains moyenne sur le coefficient de diffusion. Résultats expérimentales des études de perméabilité et résultats de modélisation de coefficients de diffusion obtenus de différentes microstructures avec différentes tailles de grains (d_0= 10 – 117 µm) [Yazdipour2012].

Madrid *et al.* [1985] ont également observé une dépendance similaire à celle relatée par Yazdipour *et al.* [2012] et Ichimura *et al.* [1991] dans le fer pur. Ainsi, le coefficient de diffusion augmentait initialement avec l'augmentation de la taille des grains et diminuait ensuite après avoir atteint une valeur maximale. De plus, ils ont noté que la concentration en hydrogène par unité de surface des joints de grains était indépendante de la taille de grain au-dessus de 76 µm. Ils ont expliqué leurs résultats par la différence de désorientation des joints de grains dans des microstructures fines et grossières [Madrid1985]. Ces résultats montrent qu'il faut prendre en compte la nature des joints de grains (désorientation, joint de flexion, joint de torsion…) lors de leur évaluation en tant que piège ou court-circuit de diffusion.

Oudriss *et al.* [2012] ont étudié l'effet des joints de grains qui possèdent les facultés à la fois d'accélérer ou de piéger l'hydrogène dans le nickel pur polycristallin. Ils ont révélé que le comportement prépondérant de ces interfaces est fonction du type de joint de grains et de leur degré de percolation (connectivité). Ils ont également déterminé que les chemins de diffusivité les plus élevés étaient les joints de grains généraux/random. Ces derniers sont caractérisés par de fortes désorientations et une structure désordonnée liée à un excès de volume libre et une forte énergie, ce qui permet le transport préférentiel de l'hydrogène le long de ces interfaces. Cependant, certains types de joints de grains « spéciaux » seraient des zones préférentielles pour la ségrégation de l'hydrogène. La figure I.30 présente l'évolution des coefficients de diffusion effective $D_{eff,\ c}$ et $D_{eff,\ d}$ en fonction de

la taille des grains [Doyle1995, Arantes1993, Oudriss2012]. $D_{eff,c}$ a été mesuré lors de l'étape de chargement de perméation électrochimique et il est affectée par les phénomènes de piégeage. $D_{eff,d}$ est mesuré au début de l'étape de désorption pour éviter l'effet de piégeage. Pour des tailles de grains entre 100 nm et 168 µm (domaines I à III), $D_{eff,d}$ augmente avec la diminution de taille de grains, montrant les effets de courts-circuits de diffusion. L'augmentation de $D_{eff,c}$ se produit dans le domaine I. Pour des grains plus petits, $D_{eff,c}$ chute dû aux phénomènes de piégeage. Cependant, dans les domaines III et IV, $D_{eff,c}$ augmente à nouveau avec la diminution de la taille des grains, en raison de la prédominance du comportement accélérateur de l'hydrogène. Cette augmentation est amplifiée par l'existence des jonctions triples (pouvant être composés des joints de grains généraux ou random) [Legrand2013].

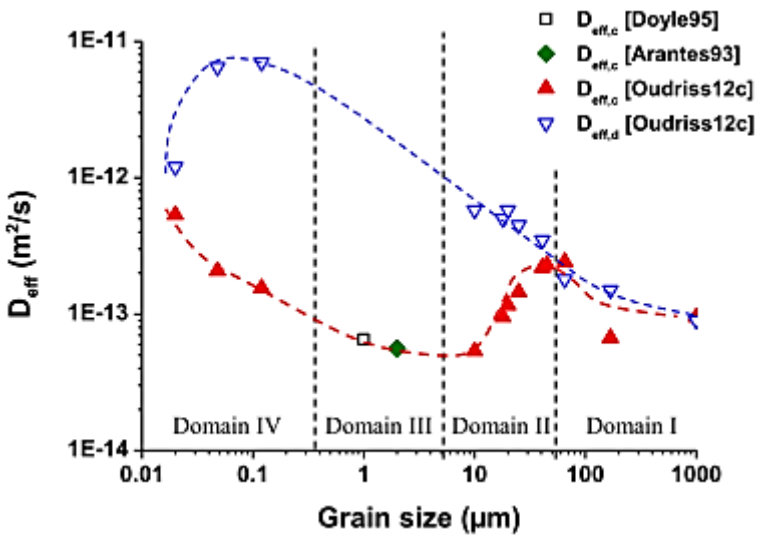


Figure I.30. Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la taille des grains, en considérant le chargement en hydrogène et la désorption [Doyle1995, Arantes1993, Oudriss2012, Legrand2013].

d) Influence des précipités et inclusions

Afin de confirmer certaines théories issues d'expériences et d'éviter les difficultés expérimentales associées à l'analyse des processus de diffusion et de piégeage, des calculs *ab-initio* de type DFT (Density Functional Theory) peuvent être utilisés. Ces calculs permettent, d'une part, de déterminer l'énergie d'atomes individuels et leurs interactions. Ceci permet également d'accéder à l'effet de l'hydrogène sur les niveaux les plus fondamentaux des liaisons atomiques. Des calculs DFT permettent par exemple d'évaluer l'influence des éléments d'alliage sur la diffusion. Hickel *et al.* [Hickel2014] ont démontré que le molybdène (Mo) s'est avéré être un piège à forte énergie dans l'austénite (0,42 eV), mais pas dans la ferrite ou la martensite. Ils ont également noté que le manganèse (Mn) augmentait la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans l'austénite.

Kawakami *et al.* [2012], en combinant des calculs *ab initio* et par élément fini ont affirmé que l'hydrogène est piégé par des précipités de types TiC et V_4C_3. Pourtant, le piégeage a lieu à l'interface TiC-matrice pour les premiers et dans les sites laissés vacants par le carbone pour les V_4C_3. La taille des précipités jouerait également un rôle dans l'amélioration de la résistance à la fragilisation par l'hydrogène. Ainsi, avec une taille nanométrique, les précipités de TiC, VC et NbC seraient les plus efficaces en raison de leur affinité pour piéger l'hydrogène [Wei2003, Wei2004]. Cette efficacité contre la fragilisation serait corrélée avec la cohérence des précipités avec la matrice.

Takahashi *et al.* [2010] ont également étudié l'influence des nanoparticules de TiC en tant que pièges d'hydrogène par sonde atomique tomographique (APT). Cette technique permet la visualisation de la distribution de l'hydrogène à une nano-échelle. Ils suggèrent que le piégeage de l'hydrogène a plutôt lieu le long des interfaces matrice/précipités que dans les champs de contrainte qui entourent ces particules. De plus, ils ont observé que les atomes de deutérium (^2H) ne se ségrégaient pas autour des TiC de moins de 3 nm, bien que de l'hydrogène était toujours observé pour des précipités plus grands. Ceci indique que le piégeage et donc son énergie sont modifiés de manière discontinue avec la taille des précipités. Ainsi, selon Takahashi *et al.* [2010] deux possibilités pourraient expliquer l'origine des sites de piégeages profonds à l'interface de précipités: les sites laissés vacants par le carbone sur la surface du précipité et/ou le cœur des dislocations qui accommode le taux de désaccord cristallographique (misfit) à l'interface. Un précipité peut être cohérent (continuité cristallographique avec la matrice), semi-cohérent (présentant une cohérence avec la matrice que selon certains plans) ou incohérent (aucune relation cristallographique avec la matrice). Les petits précipités cohérents et/ou semi-cohérents sont associés à des pièges de faible énergie mais qui ont la capacité de piéger une grande quantité d'hydrogène tandis que les précipités incohérents sont associés à des pièges de forte énergie qui piègent très peu d'hydrogène [Frappart2011a]. En outre, une distorsion élastique peut se créer du fait de la perte de cohérence au voisinage des interfaces [Miyata2003, Wei2006, Douin2010] et elle peut être accommodée élastiquement ou élasto-plastiquement (par la présence de dislocations géométriquement nécessaires à l'interface précipité/matrice [Wei2006]).

Ces différents travaux montrent que la nature et l'état de précipitation (taille, cohérence avec la matrice…) peuvent modifier fortement le processus de piégeage. Cependant, d'autres paramètres tels que la localisation (intra ou inter-lattes) et leurs énergies d'interfaces [Mauriès2008] doivent être prises en compte pour obtenir une vision plus précise du rôle des précipités.

Les inclusions, en tant que défauts, sont toujours incohérentes avec la matrice et elles sont des sites de piégeage de forte énergie. Ashok *et al.* [1981] ont suggéré pour le cas du nickel pur, dans lequel il n'y avait que peu d'inclusions, que l'hydrogène semblait affaiblir les joints de grains. Ceci était probablement dû à la ségrégation des inclusions non-métalliques à ces interfaces ou à la haute énergie de ces joints de grains. Cependant, lorsqu'un grand nombre d'inclusions était présent, comme pour le cas du nickel commercial, l'hydrogène semblait affaiblir préférentiellement l'interface entre les inclusions et la matrice. Ceci entrainait une fragilisation du matériau sans changement du mode de rupture qui continuait à être ductile. Cependant, selon eux, l'hydrogène conduisait à l'apparition de diamètres de cupules plus grands [Ashok1981].

De nombreux types d'inclusions telles que celles enrichies en aluminium et silicium, les oxydes de magnésium et de calcium, les inclusions de sulfure de manganèse ont été étudiés dans les aciers [Atkinson2003]. Il a été constaté que le nombre, la forme, la taille et la répartition des inclusions sont des paramètres importants sur l'endommagement. Selon certains auteurs [Ciszewski1977, Jin2010, Xue2011], des fissures induites par l'hydrogène sont principalement associées à des oxydes ou des inclusions mixtes et les inclusions de sulfure de manganèse ne semblent pas être la source de l'amorçage des fissures. Kim *et al.* [Kim2008] ont montré que les inclusions d'oxyde avec des longueurs de plus de 20 µm pouvaient provoquer la fissuration par l'hydrogène (HIC) dans les aciers possédant une structure ferrito-bainitique.

Afin de comprendre ces phénomènes, Otsuka *et al.* [2005] ont étudié la distribution de l'hydrogène autours de certaines inclusions et précipités (MnS, Al_2O_3 et des carbures de Cr) dans un acier martensitique trempé/revenu (JIS-SCM440) par autoradiographie de tritium (figure I.31). Dans le cas de MnS, l'hydrogène était réparti non homogènement dans la matrice de ferrite entourant l'inclusion. Ceci serait dû probablement au fait que l'hydrogène est piégé dans les défauts formés autour des MnS (microcavités…). Cette répartition inhomogène de l'hydrogène pourrait provenir du

champ de contrainte asymétrique produit par une contraction de la phase MnS pendant le traitement thermique (le MnS possède une dilatation thermique supérieure à celle de la phase ferrite). Dans le cas de l'Al_2O_3, l'hydrogène a été principalement localisé au niveau des interfaces particule/matrice. Ceci serait provoqué par les contraintes résiduelles positives à la frontière entre la matrice ferritique et l'Al_2O_3 (la contraction de la phase ferrite est plus élevée que celle de l'inclusion pendant le refroidissement). De même, des atomes d'hydrogène se sont accumulés dans la matrice autour des carbures de chrome. Cependant, l'hydrogène a été plus largement distribué autour de ces précipités car la différence de dilatation thermique entre le carbure de Cr et la phase ferrite est inférieure à celle entre l'Al_2O_3 et la même phase. Les auteurs ont observé également de l'hydrogène à l'intérieur des carbures de chrome.

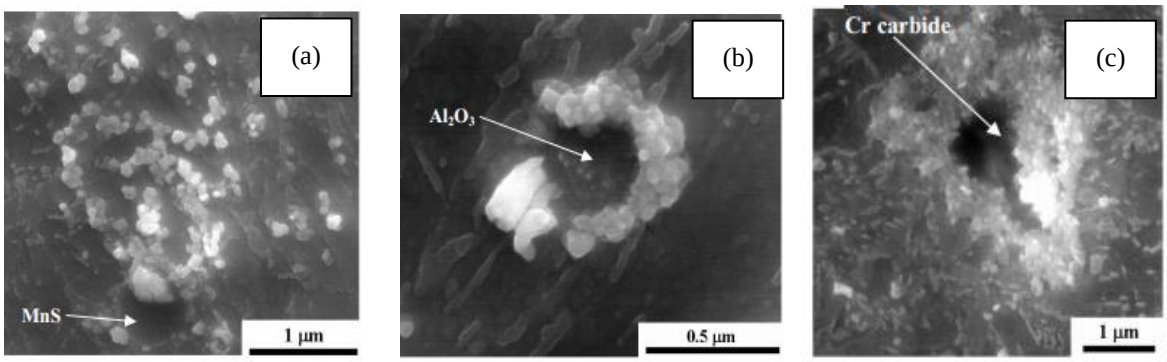


Figure I.31. L'image FE-SEM de l' autoradiographie de tritium autour d'inclusions de (a) MnS (b)Al_2O_3 et (c) carbure de chrome. Les taches blanches lumineuses sont des particule d'Ag correspondant aux emplacements du tritium dans l'acier [Otsuka2005].

Zheng *et al.* [2012] ont analysé des aciers A350LF2 vis-à-vis de leurs propriétés mécaniques et leurs comportements à rupture après leurs expositions à un environnement H_2S. Ils ont observé un effet de synergie entre les atomes d'hydrogène et des inclusions non métalliques dans l'acier, conduisant ainsi à l'apparition des zones de rupture du type quasi-clivage autour d'elles (fig. I.32). Ils ont également constaté (figure I.32a) une grande fissure qui existait dans la zone des bandes d'inclusions qui se prolongeait le long de ces mêmes particules. Ceci indiquerait que les fissures auraient la tendance à s'amorcer autour des inclusions pour un milieu H_2S.

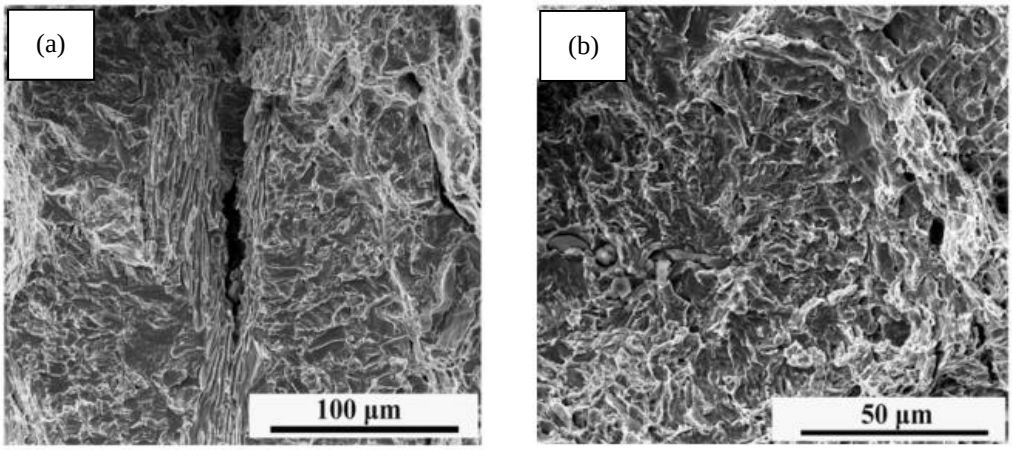


Figure I.32. Faciès de rupture dans un milieu H_2S pour l'acier A350LF2 type: (a) A350 I, pH =1, 25°C (b) A350 II, pH =2.7, 25°C [Zheng2012].

La nature des inclusions peut agir sur le type d'endommagement (HIC, SOHIC, SSC expliqués plus en détail ultérieurement). Par exemple, il existe certains aciers résistants à l'HIC (Hydrogen Induced Cracking) qui ne sont pas forcément résistants au SOHIC (Stress Oriented HIC). Cayard *et al*. [2002] attire l'attention sur le fait que l'addition de calcium pour contrôler les taux de sulfure dans certains alliages a un impact important sur le SOHIC. Ainsi, les oxydes formés avec ce composant sensibiliseraient le matériau au SOHIC mais pas à l'HIC.

e) Influence d'un champ de contrainte sur la solubilité et la diffusivité de l'hydrogène

L'application d'une contrainte peut modifier la distribution de l'hydrogène dans le matériau. De plus, l'augmentation de la déformation induite par la contrainte fait croitre la densité de dislocation et par conséquent la densité de sites de piégeage qui affecte à leur tour la solubilité et la diffusivité de l'hydrogène dans le métal.

L'atome d'hydrogène peut interagir avec le champ de contrainte élastique. La relation qui décrit l'effet du champ hydrostatique (σ_h^*= (σ_{11}+σ_{22}+σ_{33})/3) sur la solubilité d'hydrogène (C_H^*) est donnée par l'équation I.18 [Wriedt1970]:

$$C_H^* = C_0 exp\left(\frac{\sigma_h^* \bar{V}_H}{RT}\right) \quad \text{(I.18)}$$

Où C_0 est la solubilité d'hydrogène dans le matériau sans contrainte, R la constante des gaz parfaits, T la température et $\bar{V}_H$ le volume molaire partiel d'hydrogène dans le réseau qui pour les aciers est d'environ 2×10^{-6} m^3/ mol selon Hirth *et al.* [1980]. Cette expression montre que lorsque le matériau est soumis à une distorsion élastique positive, une plus grande quantité d'hydrogène interstitiel peut entrer dans le matériau dû à l'élargissement des sites interstitiels disponibles pour la diffusion [Bockris1971]. En outre, l'effet de la contrainte sur la solubilité est supérieur à basse température. Des hétérogénéités de la contrainte hydrostatique peuvent être associées à des défauts, microcavités ou des sites d'initiation des fissures qui conduisent à une augmentation locale et de manière significative de la concentration en hydrogène.

Frappart *et al.* [Frappart2011a] ont démontré que la sollicitation mécanique influerait sur certains paramètres de la diffusion dans des aciers martensitiques. Ainsi, le coefficient de diffusion apparent resterait constant en-dessous d'un certain seuil de contrainte (qui varie selon le matériau) puis diminuerait rapidement. La concentration moyenne augmenterait de manière exponentielle jusqu'à une certaine valeur et puis chuterait. Selon eux, ces contraintes seuils correspondraient à la transition entre la micro-plasticité et la plasticité pour le coefficient de diffusion apparent et à la transition entre l'élasticité et la micro-plasticité pour la concentration moyenne (figure I.33). Cependant, la concentration moyenne ré-augmenterait progressivement dans les domaines de micro-plasticité et de plasticité [Frappart2011a].

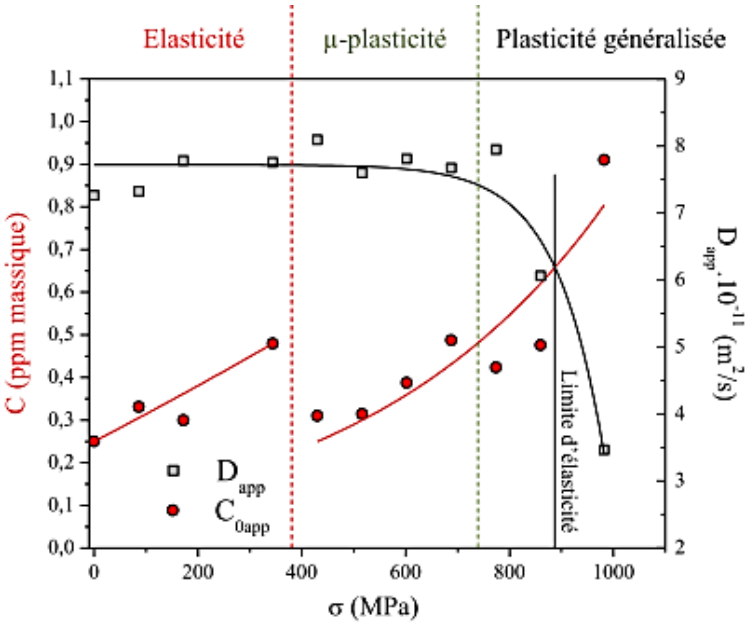


Figure I.33. Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} et de la concentration moyenne C en fonction de la contrainte appliquée σ pour un acier martensitique sous un flux d'hydrogène de j_{ch} =20mA/cm^2 et T=20°C.

L'importance des dislocations dans le piégeage de l'hydrogène serait confirmée par l'augmentation de la concentration moyenne en hydrogène et la diminution du coefficient de diffusion dans le régime plastique [Huang2003]. Ceci est en accord avec des modèles existants [Oriani1970] qui prennent en compte le gradient de contrainte hydrostatique et le piégeage d'hydrogène par des dislocations générées pendant la déformation plastique. Frappart *et al.* [Frappart2011a] mettent également en évidence le rôle des lacunes qui expliquerait la variation de la concentration en hydrogène dans les domaines d'élasticité, de micro-plasticité et de plasticité généralisée. Par exemple, les transitions observées entre les domaines d'élasticité et de micro-plasticité pourraient être dues à une restauration partielle du matériau par la réduction de la densité de lacunes.

f) Rôle des dislocations dans le transport et piégeage de l'hydrogène

La dislocation, à la fois, piège l'hydrogène d'une façon réversible et irréversible ou traine l'hydrogène de façon à assister le mécanisme de diffusion d'hydrogène, d'où la complexité de cette interaction. Chêne *et al.* [1999] ont observé par autoradiographie du tritium le transport accéléré de l'hydrogène par les dislocations. Lorsque des superalliages monocristallins base nickel ont été déformés plastiquement, l'activité du tritium a augmenté et le coefficient de diffusion de désorption du tritium s'est accru, ce qui n'a pas été observé dans le régime élastique.

Le concept que l'hydrogène serait transporté sous-forme d'atmosphères de Cottrell par les dislocations mobiles a été introduit par Bastien et Azou en 1951 [Bastien1951]. Les atomes d'hydrogène seraient attirés par le champ de contrainte autour des dislocations lors d'une déformation plastique et resteraient « accrochés » par la dislocation en suivant son mouvement.

Hashimoto *et al.* [Hashimoto1988] ont démontré par simulation numérique que les atomes d'hydrogène sont concentrés sur une distance de quelques-vecteurs de Burger du noyau de la dislocation et par conséquent, la région du cœur accommode la plupart des atomes d'hydrogène en

excès autour d'une dislocation. Ils ont également conclu, pour des tests de traction lente, que la plupart des atomes d'hydrogène sont transportés par des dislocations mobiles et que la quantité d'hydrogène trainé dépend de la vitesse moyenne de déplacement des dislocations. Ils ont proposé un mécanisme d'interaction dynamique entre l'hydrogène et la dislocation. Ainsi, le flux d'hydrogène résultant serait affecté par deux facteurs : les dislocations générées pendant la déformation plastique qui piègeraient l'hydrogène et les dislocations mobiles qui le transporteraient.

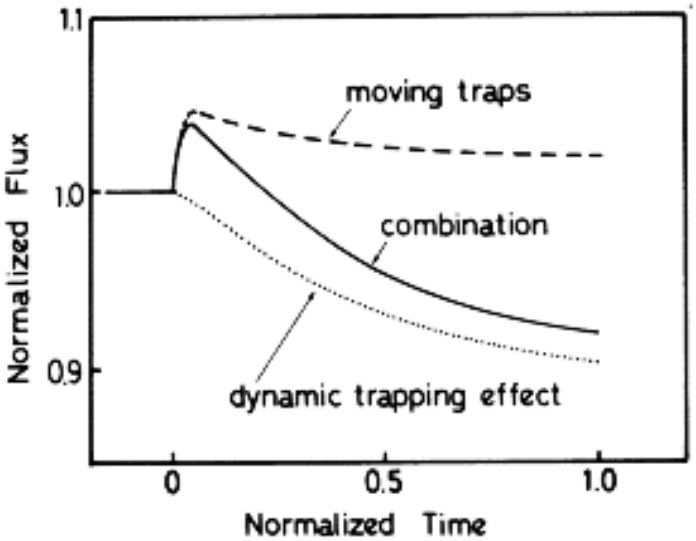


Figure I.34. Schéma proposé par Hashimoto et al. [Hashimoto1988] comme exemple de calcul numérique représentant la compétition entre les dislocations mobiles (moving traps) et ce qu'il appelle effet dynamique du piégeage (dislocations stockées).

L'effet de l'hydrogène sur les dislocations a été également observé par d'autres auteurs [Tabata1983, Lynch1984]. Tabata *et al.* [1983] ont suggéré que l'hydrogène augmentait la vitesse moyenne de la dislocation de type vis. Kramer *et al.* [Kramer1984] a observé que la densité de dislocation suite à une déformation plastique était plus élevée dans un milieu hydrogène que dans un environnement inerte. Ces arguments serviront à corroborer les différentes théories traduisant les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène existants [Lynch1988, Birnbaum1994, Robertson1986, etc.] et seront plus amplement décrits par la suite.

Les lacunes sont toujours présentes dans les matériaux et servent également comme pièges irréversibles pour l'hydrogène. Ces défauts semblent jouer un rôle essentiel dans l'endommagement des matériaux par l'hydrogène. Par exemple, il est établi que l'hydrogène pourrait induire une super abondance des lacunes dans un certain nombre de métaux, tels que Pd, Ni, Cr, etc. [Fukai1994, Fukai2003a]. La concentration des lacunes estimées dans ces systèmes pourrait atteindre des valeurs aussi élevées que 23% at. [Fukai2003b]. Nous aborderons plus en détails ces défauts lorsque nous discuterons des mécanismes de fragilisation.

B.I.3 – Mécanismes de Fragilisation

Trois éléments vont jouer un rôle majeur sur les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène : les énergies des interfaces, les dislocations et les lacunes. Ces facteurs permettent de comprendre les mécanismes mis en jeux lors de la fragilisation et ainsi pouvoir les confirmer ou discriminer.

- **La diminution des énergies d'interfaces**

La diminution des énergies d'interfaces est liée à des mécanismes impliquant l'hydrogène qui se concentre dans les régions où le réseau s'est légèrement dilaté à cause de contraintes hydrostatiques élevées. Ceci aurait pour effet la diminution de la contrainte nécessaire à l'amorçage et à la propagation des fissures. La décohésion induite par l'hydrogène pourrait se produire non seulement aux joints de grain mais également entre les interfaces séparant deux phases [Lynch2011] ou encore entre des plans cristallins. Cette approche est basée sur des faciès de rupture intergranulaire sans signe évident de déformations localisées, mais également sur des calculs de mécanique quantique qui montrent que les atomes d'hydrogène (ainsi comme certaines impuretés) peuvent affaiblir les liaisons interatomiques aux joints de grains [Gerberich1990, McMahon2001]. Pour qu'un mécanisme de décohésion se produise, il est nécessaire que le taux de recouvrement en hydrogène soit élevé et donc que la température soit modérée et que l'état de surface et l'environnement soient favorables [Themacorr2013].

- **Les dislocations**

Il est important de retenir que l'interaction dislocation/hydrogène dépend de la structure du matériau et des facteurs comme le degré de pureté, la vitesse de déformation et la température. En ce qui concerne les dislocations, l'hydrogène peut influencer leurs propriétés individuelles mais également plusieurs mécanismes d'interactions et réactions existantes entre elles.

En analysant la distribution d'hydrogène à l'état d'équilibre sur la figure I.35 il est possible de constater que l'hydrogène est sensible au champ de contrainte hydrostatique des dislocations. La concentration en hydrogène augmente dans des zones de contraintes positives en provoquant la dilatation du réseau et elle est plus faible dans des régions en compression autour des dislocations. La variation locale de la concentration en hydrogène dans le matériau va entrainer des contraintes hydrostatiques. En effet, selon le principe de superposition en élasticité linéaire, la contrainte hydrostatique totale est la somme des contraintes dues à toutes les sources présent dans le matériau telles que les dislocations coins, mixtes et l'hydrogène [Themacorr2013]. D'après Girard *et al*. [2004], cette répartition asymétrique de l'hydrogène permet de relaxer les contraintes de cisaillement induite par la dislocation.

Il a été également démontré que l'hydrogène diminue la force d'interaction élastique entre deux dislocations coins de même signe (interaction de paires) comme nous pouvons observer sur la figure I.36 [Château2002].

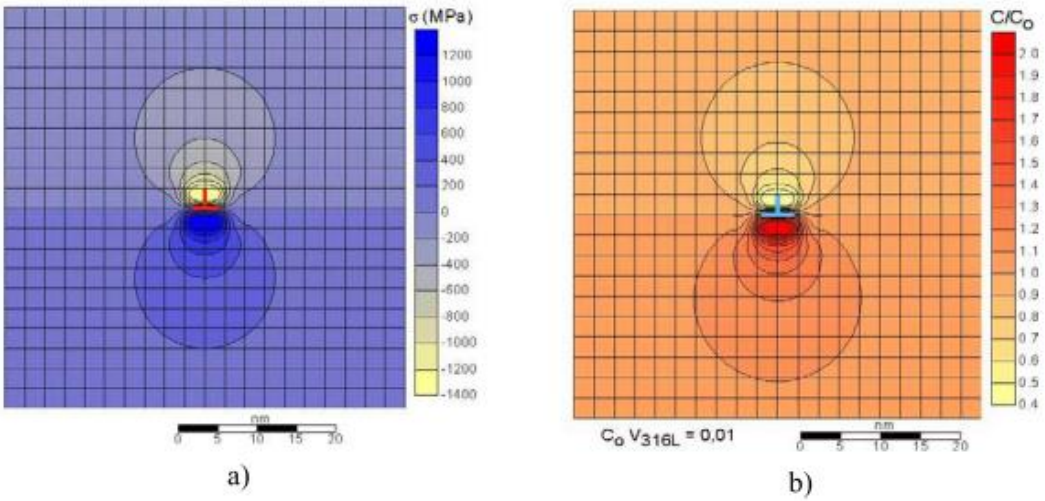


Figure I.35. Ségrégation de l'hydrogène, à 390K, autour d'une dislocation coin dans le 316L. (a) profil de contrainte hydrostatique, (b) distribution de l'hydrogène à l'état d'équilibre au voisinage des dislocations [Château2002].

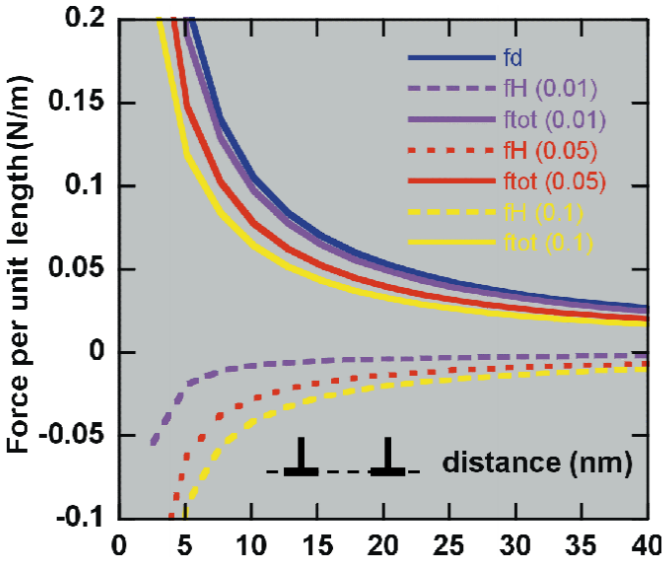


Figure I.36. Force d'interaction de type élastique entre deux dislocations coins en présence ou non d'hydrogène [Château2002].

Ainsi, certains auteurs [Delafosse2001, Château2002] ont introduit la notion d'indice d'écrantage *S*. Ce dernier est un paramètre adimensionnel qui met en évidence la modification (réduction) des interactions élastiques de paires de dislocations coins en présence d'une concentration moyenne d'hydrogène « *c* » et à une température *T*. (Eq. I.19)

$$S(T,c) = \frac{S_0}{1+\beta\frac{T}{c}} \qquad \text{(I.19)}$$

$$\text{Où } \beta = \frac{9(1-\nu)RV_M}{2EV^{*2}} \qquad \text{(I.20)}$$

Avec S_0 la valeur maximale d'écrantage et V_M le volume molaire du métal. Le coefficient β est

spécifique à chaque type de matériau. Il vaut 2,33x10^{-4} K^{-1} dans le cas du nickel et 2,52x10^{-4} K^{-1} pour l'acier 316L [Girardin2004]. *R* est la constante des gaz parfaits, *E* le module d'Young, ν le coefficient de Poisson et *V** le volume molaire partiel de l'hydrogène en solution solide interstitielle. En outre, Château *et al.* [2002] ont montré que la valeur maximale d'écrantage (S_0) est indépendante de la nature du matériau et est toujours égale à 75%. Il a été également démontré que l'effet d'écrantage relatif est indépendant de la distance de séparation entre dislocations [Delafosse2012].

L'introduction de ce coefficient d'écrantage dans les équations d'énergie de déformation élastique associées aux dislocations ayant un composant coin non nul permet de réduire l'énergie des lignes de segments de dislocations coins et la tension de ligne des composants type vis le long d'une ligne de dislocation courbé [Delafosse2012]. Ces effets favorisent la diminution de la contrainte critique pour l'activation de sources de Frank-Read et de la force d'expansion isotrope d'une boucle. Par conséquent, l'hydrogène réduit la contrainte critique liée à l'émission des dislocations, favorisant sa multiplication.

Dans les travaux des Girardin *et al.* [2004], la problématique d'un effet à la fois adoucissant ou durcissant de l'hydrogène dans le matériau a beaucoup été discutée. Ce comportement avait déjà été mentionné par d'autres auteurs tels qu'Eastman *et al.* [1982] qui ont observé de l'adoucissement ou du durcissement de la solution solide pour des alliages de nickel et carbone suivant la teneur relative de l'hydrogène et du carbone dans le réseau. La conclusion de l'étude de Girardin *et al.* [2004] ne révèle pas un seul effet mais de multiples effets de l'hydrogène dont l'importance varie en fonction du matériau analysé. Girardin *et al*. [2015] ont également étudié le couple dislocation / hydrogène à différents stades de déformation. Ces recherches ont été corroborées par des observations au MET, ce qui a permis de mettre en évidence des paramètres géométriques associés aux hétérogénéités de déformation (figure I.38b et I.38c). De par leurs raisonnements sur du nickel pur par exemple, ils ont notamment remarqué que l'hydrogène diminue la probabilité de glissement dévié. Ce comportement est généralement attribué à la diminution de l'énergie d'empilement (EDE) en présence d'hydrogène. En effet, l'écrantage des interactions de paires provoque un élargissement du ruban de faute et donc une augmentation du travail nécessaire à la recombinaison des dislocations partielles en une dislocation vis parfaite (nécessaire pour que le glissement dévié ait lieu). Cependant, Girandin *et al.* [2004] en s'appuyant sur les résultats de Ferreira *et al.* [1996] pour un acier inoxydable AISI 310s, n'écartent pas les effets de cœur sur ce comportement en plus de l'effet élastique.

En outre, l'hydrogène retarderait l'apparition du stade II de déformation (durcissement linéaire). Dans le stade I (glissement facile), des systèmes de glissements uniques sont activés. La déformation plastique au cours de cette étape est régie par l'activation des sources de Frank-Read et quelques obstacles empêchent le déplacement des boucles de dislocations émises, résultant en un taux d'écrouissage très faible.

Dans le premier stade de déformation, l'hydrogène faciliterait les multiplications des dislocations et son glissement planaire. Ce qui aura des impacts directs sur les autres étapes de déformation par le développement d'un réseau dense de parois planes de dislocations, au lieu d'une microstructure cellulaire (figure I.37c) favorisant ainsi le durcissement (augmentation du taux d'écrouissage). De plus, la fin du stade I et sa transition au II est directement liée à un effet d'auto-durcissement du système de glissement primaire, qui est à son tour contrôlé par la formation de jonctions colinéaires [Madec2003]. Ces dernières peuvent avoir un composant non nul de caractère coin. Dans ce cas, les résultats issus de la modélisation permettent de prédire leur affaiblissement par la présence d'hydrogène à travers des interactions de paires [Delafosse2014]. Cette dernière contribution est une manifestation macroscopique directe de « l'adoucissement induit par hydrogène » prédit par certains auteurs [Birnbaum1994].

Un autre effet qui a lieu dans le stade I et qui est illustré par la figure I.37a est l'augmentation

de la contrainte d'écoulement (effet durcissant du matériau). Ceci est dû au traînage visqueux des atmosphères d'hydrogène par les dislocations mobiles à la température ambiante. Ce phénomène a été constaté également par Kirchheim *et al.* [2010]. De plus, l'hydrogène réduit l'espace entre GNBs (λ) et par conséquent augmente le taux d'écrouissage (stade II et III). Cet effet est plus réduit pour des matériaux avec des énergies d'empilement plus faibles comme l'acier austénitique 316L car il faut garder en mémoire qu'au cours du stade III pour un échantillon sans hydrogène le glissement dévié joue un rôle prépondérant dans la diminution du durcissement.

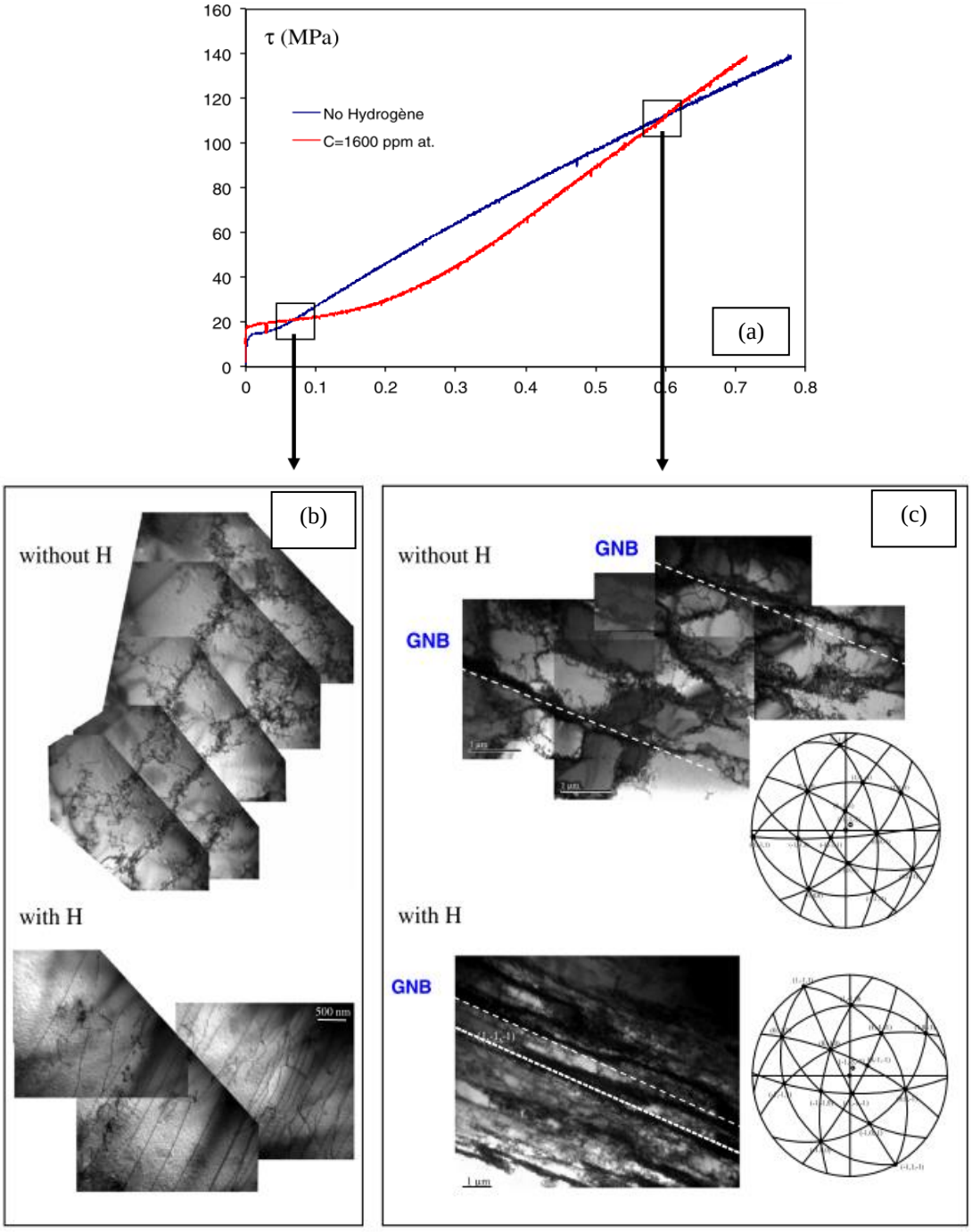


Figure I.37. (a) Courbes contrainte résolue-cisaillement à la température ambiante de monocristaux de nickel orientés pour glissement simple et microstructures associées à deux stade de déformation (b) 4% (c) 30% pour le Ni et pour le Ni-H [Girardin2015].

- **Les lacunes**

La lacune est le défaut le plus simple dans un matériau, elle consiste dans un site atomique vide avec une faible relaxation périphérique [Barnoush2007]. L'hydrogène est fortement attiré par ces défauts (initialement présents dans le matériau et situés principalement aux joints de grains) car ils sont des sites hautement énergétiques (~0,60eV) et ainsi favorise le piégeage. Selon Fukai *et al.* [2003a] une lacune pourrait piéger de 3 à 6 atomes d'hydrogène ce qui correspondrait au nombre des sites octaédrique autour d'elle pour une structure CFC ou CC. Ce nombre pourrait être porté à 12 atomes pour l'aluminium selon Lu *et al.* [2005]. Dans des modèles impliquant des lacunes et d'autres défauts (joints de grains, dislocations…), ces derniers modifient aussi les énergies du site pour les atomes de soluté dans son entourage (distorsion de nature élastique). En prenant l'interaction hydrogène/lacune, les atomes de solutés se ségrégent au niveau du défaut et son énergie est abaissée par rapport à la solution solide d'un cristal parfait. C'est-à-dire que l'interaction lacune-/hydrogène conduit à une diminution de l'énergie des atomes de soluté. Cependant, cette interaction peut être décrite dans le cadre de la thermodynamique d'un point de vue différent. Ainsi, non seulement l'énergie libre totale diminuerait mais également l'énergie de formation de défauts s'abaisserait [Kirchheim2007]. Cela renforce l'idée que la concentration des lacunes dans les métaux est augmentée en présence d'hydrogène. Takai *et al.* [2008] ont mis en évidence (pour des alliages de nickel et de fer), l'effet de la présence de lacunes dans la perte de ductilité. Ainsi, lors de leurs expériences de traction, la perte de ductilité persistait même si l'hydrogène était retiré lors d'une étape de désorption. En effet, les amas de lacunes peuvent servir d'embryon pour l'amorçage de fissures et de microcavités (généralement au niveau des joints de grains). Cet effet ajouté à une concentration locale en hydrogène plus élevée que la valeur moyenne dans le matériau peut aggraver la fragilisation [Lu2005].

D'autre part, les travaux réalisés par Krystian *et al.* [2010] sur des éprouvettes de palladium ont démontré que les amas de lacunes générés dans un milieu hydrogéné pendant la déformation plastique coexistent avec les mono-cavités formées par la déformation et les atomes d'hydrogène interstitiel. Il souligne que les amas de lacunes peuvent seulement être formés à partir de la déformation plastique car, à des basses températures, la concentration des cavités générées thermodynamiquement est négligeable. Ils suggèrent également que l'hydrogène stabiliserait les dislocations et les joints de grains.

Kirchheim *et al.* [2010] ont développé un nouveau concept décrivant l'interaction soluté-défaut dans un cadre thermodynamique qui permettrait de comprendre l'interaction dislocations, lacunes et interfaces avec l'hydrogène à une échelle nanométrique. Selon leur théorie, des solutés comme l'hydrogène se ségrégent sur des défauts réduisant l'énergie de formation de ces derniers. Ce résultat a été démontré d'une manière directe par des expériences de nano-indentation pour lesquels la nucléation de boucles des dislocations est facilitée en présence d'hydrogène.

- **Principaux mécanismes de FPH**

Au cours des années, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont conduit à un certain nombre de mécanismes proposés pour la fragilisation par l'hydrogène [Lynch1988, Birnbaum1994, etc]. Cependant, il reste compliqué d'établir un consensus sur l'impact de l'hydrogène mobile et piégé sur les mécanismes d'endommagement. Ci-après, certains d'entre eux sont examinés et discutés brièvement.

L'AIDE (Adsorption-Induced Dislocation-Emission) [Lynch1988] se base sur l'affaiblissement des liaisons atomiques en pointe de fissure induit par l'adsorption d'hydrogène externe. Cela favorise l'émission des dislocations sur des plans symétriques alternés qui engendre

l'avancée et l'ouverture de la fissure directement depuis la pointe et par conséquent la localisation des glissements et la formation de nano-cavités (figure I.38). L'une des limitations de cette théorie est d'expliquer pourquoi la réduction de la barrière d'énergie par l'oxygène comme pour d'autres gaz n'ont pas le même effet endommageant.

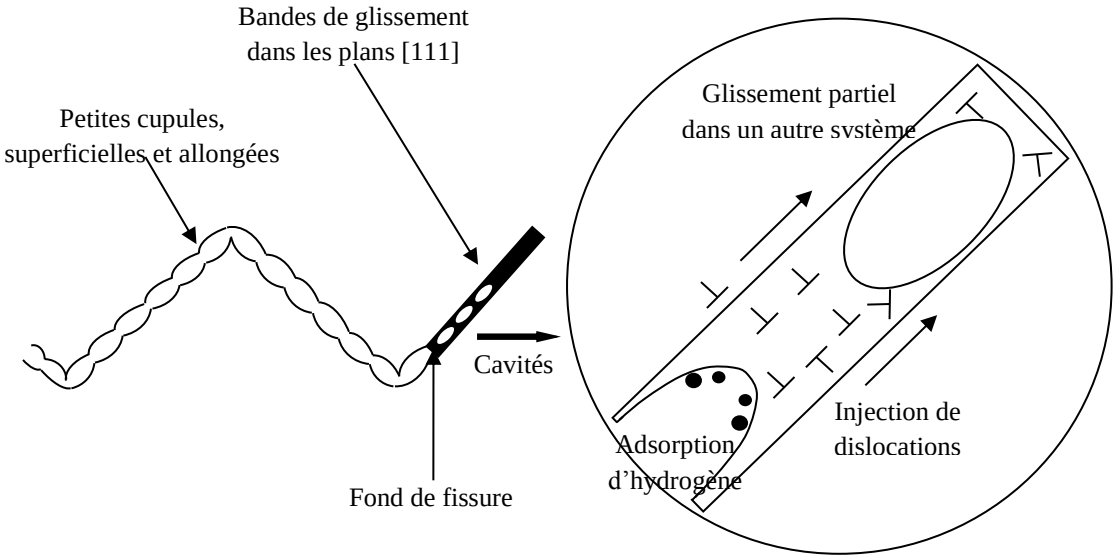


Figure I.38. Diagramme illustrant le mécanisme AIDE [Lynch1989].

Le modèle de décohésion (Hydrogen Enhanced DEcohesion, HEDE), proposé par Troiano *et al.* [Troiano1960], suggère que l'hydrogène en solution remplit la bande « d » des électrons de fer, ce qui conduit à une diminution des forces interatomiques de cohésion des plans de clivage. Cette théorie suppose l'existence d'une concentration critique en hydrogène accumulé surtout dans des interfaces telles que les joints de grains, au-dessus de laquelle une rupture fragile peut se produire. Ce modèle limite sa validité à une fracture fragile intergranulaire, mais ne peut pas expliquer la plasticité qui peut l'accompagner (figure I.39). De plus, dans les travaux de Wang *et al.* [Wang2001], il a été démontré que l'hydrogène mobile réduit l'énergie de cohésion de façon plus significative que l'hydrogène piégé. Ainsi, l'idée que seule la ségrégation de l'hydrogène peut induire une fissuration semble inadaptée.

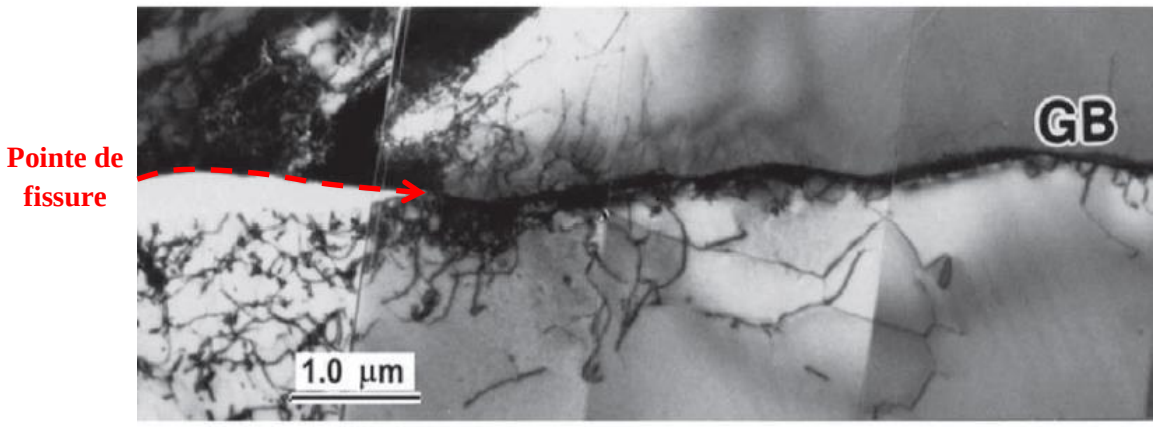


Figure I.39. Rupture intergranulaire par décohésion dans le Ni+S+H, le long d'un joint, accompagnée d'une activité plastique localisée à la pointe de la fissure et d'une émission de boucles de dislocations le long de l'interface [Engelmann1996].

L'autre mécanisme très connu est le Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (HELP). Il a été proposé à priori par Birnbaum *et al.* [1994], mais d'autres auteurs [Robertson1986, Rozenak1990, Ferreira1998, Robertson2001] ont relaté expérimentalement ce phénomène. Pour ce processus, le taux de déformation localisée dans la région près de la surface de rupture augmente à cause de l'hydrogène qui diminue la barrière d'énergie nécessaire à l'activation du mouvement des dislocations (figure I.40). Cela aurait lieu en raison d'une diminution de la contrainte de Peierls-Nabarro (contrainte de cisaillement nécessaire pour déplacer une dislocation et vaincre tous les frottements du réseau), notamment pour les matériaux cubiques centrés [Matsui1979]. Cependant selon les matériaux, cela pourrait également provenir d'un affaiblissement de l'ancrage des dislocations par d'autres atomes de solutés présents [Eastman1982] ou à une diminution des interactions élastiques avec les autres dislocations [Birnbaum1994]. L'hydrogène qui est rentré dans le matériau en pointe de fissure conduirait à la formation des bandes de cisaillement très intenses et fines (plasticité très localisée). Cela se traduirait macroscopiquement par une rupture avec des caractéristiques de rupture fragile. Néanmoins, ce modèle n'explique pas comment des cisaillements intenses provoquent plutôt une rupture au lieu des déformations par glissement [Themacorr2013].

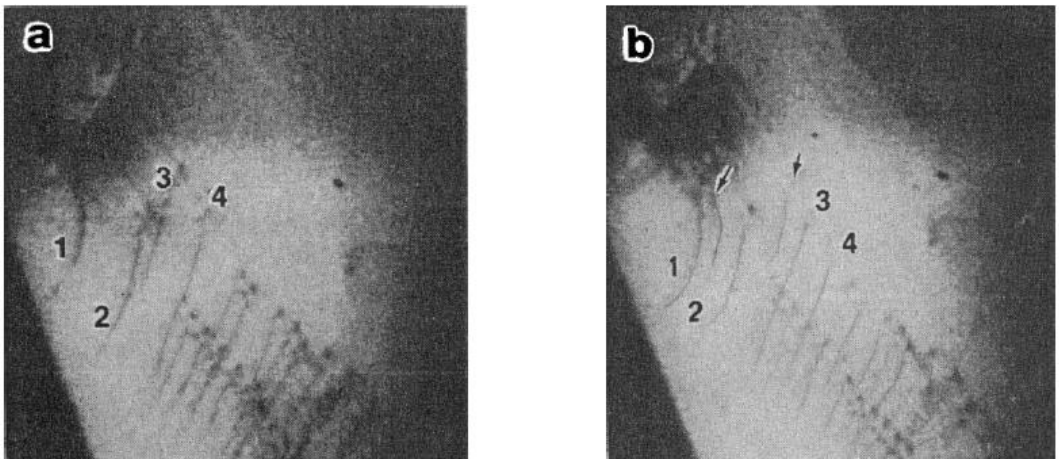


Figure I.40. Effet de l'hydrogène sur la « mobilité » des dislocations dans un acier austénitique AISI 316 d'après Rozenak et al. [1990]. (a) Sous vide les positions des dislocations sont indiquées par les numéros 1 à 4. (b) Sous une pression partielle de 6 KPa d'hydrogène, les flèches indiquent les nouvelles dislocations générées.

Parmi les théories de rupture liées à l'hydrogène, le modèle HELP semble être l'un des phénomènes possibles. En effet, il est corroboré par de fortes observations expérimentales. Cependant, le processus aboutissant à l'adoucissement du matériau par l'hydrogène à une échelle microscopique mais résultant en un faciès apparemment fragile demeure encore mal compris.

D'autres modèles suggèrent un mécanisme de stabilisation et de formation des lacunes par l'hydrogène [Nagumo2001, Nagumo2004]. Ainsi, d'autres auteurs [Fukai2003b, Nagumo2001, Sakaki2006] ont prouvé expérimentalement qu'indirectement la déformation en présence d'hydrogène peut entrainer une accumulation de lacunes dans le fer et l'acier. Ces amas de lacunes (SAV - Super Abondant Vacancy) peuvent diminuer la ductilité du matériau qui romprait par coalescence de ces microcavités. Cependant, ce modèle manque d'observations qui démontrent expérimentalement comment les amas des lacunes conduisent à une fracture fragile.

En observant les mécanismes existant, il semble raisonnable de suggérer qu'ils peuvent intervenir dans la fragilisation séparément ou en parallèle. D'autre part, il peut être compliqué

d'identifier le mécanisme approprié. Par exemple, distinguer entre la croissance de la fissure par un processus de décohésion atomique fragile le long des plans de clivage ou des joints de grains et la croissance de la fissure par un processus localisée de glissement ou de coalescence de nanocavités est difficile lorsque la plasticité est très localisée. Des cupules produites par coalescence, des nanocavités (ou microcavités) peuvent être extrêmement petites (de l'ordre de plusieurs nanomètres), rendant leurs observations par les techniques classiques fractographiques impossibles ou très difficiles. Ainsi, des faciès de rupture produits par la plasticité localisée peuvent apparaître plats comme ceux qui sont formés par décohésion [Lynch2011].

B.I.4 – Synthèse

Dans cette section, nous avons mis en évidence l'importance de bien comprendre les phénomènes de diffusion et piégeage de l'hydrogène, dans un matériau complexe constitué de différents types de pièges, afin de révéler le rôle de ces derniers et de l'hydrogène mobile dans les mécanismes endommageant. L'hydrogène diffusible dans les aciers peut être piégé dans les hétérogénéités microstructurales telles que les dislocations, les joints de grains, les précipités, les inclusions, les lacunes et les interfaces en réduisant ainsi son potentiel chimique. La classification des pièges selon son niveau d'énergie a été adoptée. Ainsi, les pièges dénommés réversibles possèderaient une énergie de piégeage comprise entre 0.2eV et 0.45eV, alors que les pièges dit irréversibles une énergie supérieure à 0.5eV à température ambiante. Cependant, les transitions entre ces niveaux d'énergie varient selon les auteurs et le matériau. Pour la même structure que notre matériau d'étude (acier martensitique), un piège est considéré comme irréversible pour une énergie supérieure à 0.4eV selon Frappart *et al.* [2011].

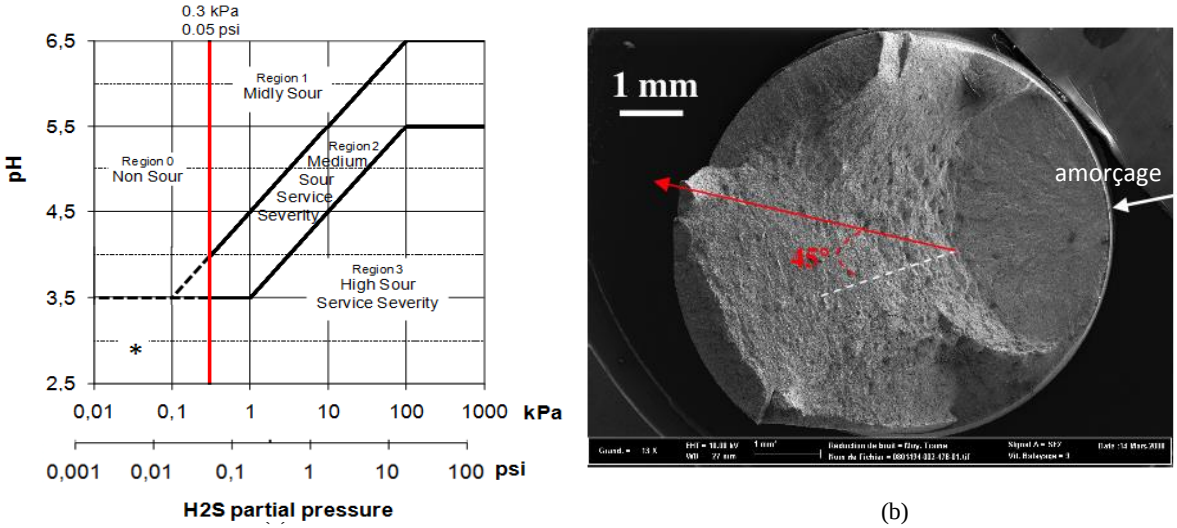
L'état de surface du matériau a également été très étudié puisque cette surface va jouer un rôle primordial lors du chargement. L'une des solutions envisagées par certains auteurs [Manolatos1995] en vue d'optimiser l'oxydation de l'hydrogène à la sortie du matériau, est l'utilisation d'un dépôt de palladium à la surface du matériau. Ainsi, dans des membranes palladiées du côté de la face de détection, le flux d'hydrogène est plus élevé et par conséquent une concentration en hydrogène plus importante dans la membrane est observée. Pourtant ce dépôt peut s'avérer une zone de piégeage, ce qui pourrait amener à des calculs erronés des concentrations d'hydrogène, des quantités de sites de piégeage et de sites interstitiels existant dans le matériau. Le profil de concentration dans un matériau revêtu d'une couche d'oxyde (profil quasi constant) diffère d'une membrane avec palladium (profil linéaire), mais leurs coefficients apparents restent équivalents. De plus, les matériaux sans palladium ont l'avantage d'avoir une couche d'oxyde stable, tandis que les dépôts de palladium homogènes ne sont pas simples à obtenir.

L'interaction hydrogène/dislocation a été soulignée et il a été constaté l'existence d'une probable compétitivité entre le piégeage de l'hydrogène par les dislocations stockées, générées pendant la déformation, et la diffusion accélérée de l'hydrogène transporté par les dislocations mobiles. Les dislocations, les lacunes et les énergies de surface, sont des éléments décisifs dans la compréhension des mécanismes de fragilisation. Ils sont la base pour expliquer des mécanismes tels que l'AIDE, l'HEDE, l'HELP et le SAV qui ont été brièvement exposés. L'état de l'art montre que ces mécanismes nécessitent pour la plupart des recherches plus approfondies, afin de les confirmer ou les préciser.

C. Comportement et caractéristiques des aciers en milieu H_2S

Comprendre le rôle du sulfure d'hydrogène (H_2S) dans les mécanismes de dégradation des aciers s'avère être une étape très importante dans la conception de nombreuses structures dans le secteur pétrolier. L'hydrogène sulfuré augmente la sévérité lors d'un chargement en hydrogène si ce dernier est comparé à un environnement sans H_2S. Deux types de dommage sont généralement relatés (HIC et SSC) et référencés dans les normes associées à ce mode de rupture [NACE2003a, 2003b, 2005, ISO2010]. L'HIC (Hydrogen Induced Cracking) est un mode de fissuration impliquant la diffusion de l'hydrogène atomique vers des sites de piégeage, conduisant par la suite à la formation de l'hydrogène moléculaire, puis une décohésion interne. Notons que cette situation est à l'origine d'un endommagement sans contribution d'une contrainte externe. Lors de la SSC (Sulfide Stress Cracking) la fissuration d'un métal implique des processus de corrosion sous une contrainte (appliquée et/ou résiduelle) en présence d'eau et de H_2S. Dans cette situation, l'hydrogène produit par la réaction cathodique diffuse à l'échelle atomique pour fragiliser la microstructure de l'alliage. Enfin notons le cas particulier de la décohésion interne sous contraintes, ou SOHIC (Stress Oriented HIC). Cette dernière est une forme particulière du HIC pour laquelle les contraintes favorisent la formation de petites fissures reliant des fissures HIC adjacentes.

A l'échelle de l'ingénieur, des méthodes pour sélectionner et prévenir le SSC ont déjà été établies. Celles si sont basées sur des conditions environnementales illustrées sur la Figure 1a, où le niveau de sévérité au SSC est défini en fonction de deux paramètres : le pH et la pression partielle d'H_2S (P_{H2S}) selon la norme NACE MR0175-ISO 15156 [NACE 03]. Sur ce diagramme, les régions 0 et 1 sont dites peu sévères, la région 2 est une zone de sévérité intermédiaire et la région 3 correspond aux risques de SSC les plus élevés. Les observations des faciès de rupture de diverses éprouvettes ont démontré que la fissuration SSC est un mode de fissuration qui s'amorce souvent en surface ou proche surface selon un plan perpendiculaire à la sollicitation mécanique (Figure I.41b). Ces faciès sont très souvent qualifiés de fragile sans que pour autant la démonstration en soit clairement faite.



(b)

Figure I.41. (a) Sévérité des milieux H_2S vis-à-vis de la fissuration de type SSC [Sumitomo]. (b) Faciès de rupture après fissuration sous contrainte à 90% de la limite d'élasticité sous 1 bar d'H_2S et un pH de 3,5 pour un acier martensitique revenu C110. Amorçage du dommage en surface sur une zone orientée à 90° par rapport à la contrainte suivi par une propagation selon une orientation proche de 45° [Smanio2008].

Dans une première partie, nous présenterons l'influence d'H_2S sur les mécanismes de corrosion, sur l'entrée d'hydrogène dans le matériau et sur certains paramètres. Puis nous focaliserons notre discussion sur l'analyse de l'endommagement sous H_2S.

C.I.1 – Corrosion et mécanismes de chargement de l'hydrogène dans le matériau

L'endommagement de type SSC impliquant des mécanismes proches de la surface et/ou de surface, il convient d'en préciser les diverses étapes [Le Boucher1963, Bolmer1965, Nesic1996, Shoesmith1980, Berkowitz1982, Iyer1990, Crolet2001, Singer2007, Kittel2013,]. Le SSC peut se produire quand des métaux à haute caractéristique mécanique sont soumis à un milieu aqueux dans lequel sont dissous des gaz acides, comme H_2S. En effet à température ambiante, ce gaz est soluble dans l'eau et se comporte comme un acide faible. En phase aqueuse, l'H_2S peut conduire à la formation de deux espèces dissoutes (HS^- et S^{-2}) et la production de deux protons selon les équations suivantes :

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad (I.21)$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \quad (I.22)$$

Sachant que ces réactions ont un effet tampon limitant l'augmentation du pH interfacial, Elles peuvent ainsi jouer un rôle indirect sur la réduction du proton.

Notons que certains auteurs proposent des réactions alternatives et/ou en parallèles aux précédentes qui conduisent à la formation du dihydrogène [Nesic1996, Singer2007]. Selon Kittel *et al.* [2013], il s'avère que l'effet de H_2S sur la vitesse de corrosion est essentiellement de nature électrochimique (Eq I.23 et I.24) et non chimique (Eq I.21 et I.22).

$$H_2S + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + S^{2-} \quad (I.23)$$

ou encore $Fe + H_2S \rightleftharpoons H_2 + FeS$ (I.24)

Le mécanisme anodique sur l'acier est exprimé comme suit : $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ (I.25)

En conséquent, quelles que soient la ou les réactions cathodiques retenues, nous obtenons une réaction globale pour laquelle la précipitation de sulfure de fer (FeS) devra être prise en compte :

$$Fe + H_2S \rightleftharpoons 2H_{ad} + FeS \quad (I.26)$$

Dans cette dernière équation H_{ad} représente l'hydrogène adsorbé. Cette réaction se fait en parallèle des réactions cathodiques plus classiques en milieu acide de type Volmer (V)/ Heyrovsky (H):

$Fe + H^+ + e^- \rightleftharpoons FeH_{ad}$ Volmer (V) : étape d'adsorption électrochimique (I.27)

$FeH_{ad} + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2 + Fe$ Heyrovsky (H) : étape de désorption électrochimique (I.28)

L'équation (I.26) est très souvent présentée comme concurrente de l'équation (I.27), les adsorbats de sulfure HS^- et la précipitation de sulfure de fer étant des facteurs limitant de l'adsorption d'hydrogène. Plus récemment, certains travaux ont proposé un schéma en deux étapes pour lequel les adsorbats de sulfure apparaissent comme des catalyseurs de l'adsorption de l'hydrogène [Crolet2001]:

$$H^+_{sol} + HS^-_{ad} \rightleftharpoons H_2S_{ad} \rightleftharpoons HS^-_{ad} + H^+_{ad} \qquad (I.29)$$

Ainsi malgré la présence de la précipitation de sulfure de fer, H_2S favorise l'adsorption d'hydrogène qui se fait maintenant selon deux chemins définis par les étapes réactionnelles (Eq. I.27) et (Eq. I.29). Dans un milieu d'hydrogène sulfuré, la fraction d'hydrogène produit qui rentre dans le métal peut augmenter considérablement, de 6% en absence de H_2S à plus de 60% en présence de H_2S (figure I.42). En outre, la plupart des sulfures de fer possèdent de bonnes propriétés de conduction électrique et des réactions électrochimiques peuvent donc avoir lieu à leurs surfaces [Romero2005, Rickard2007].

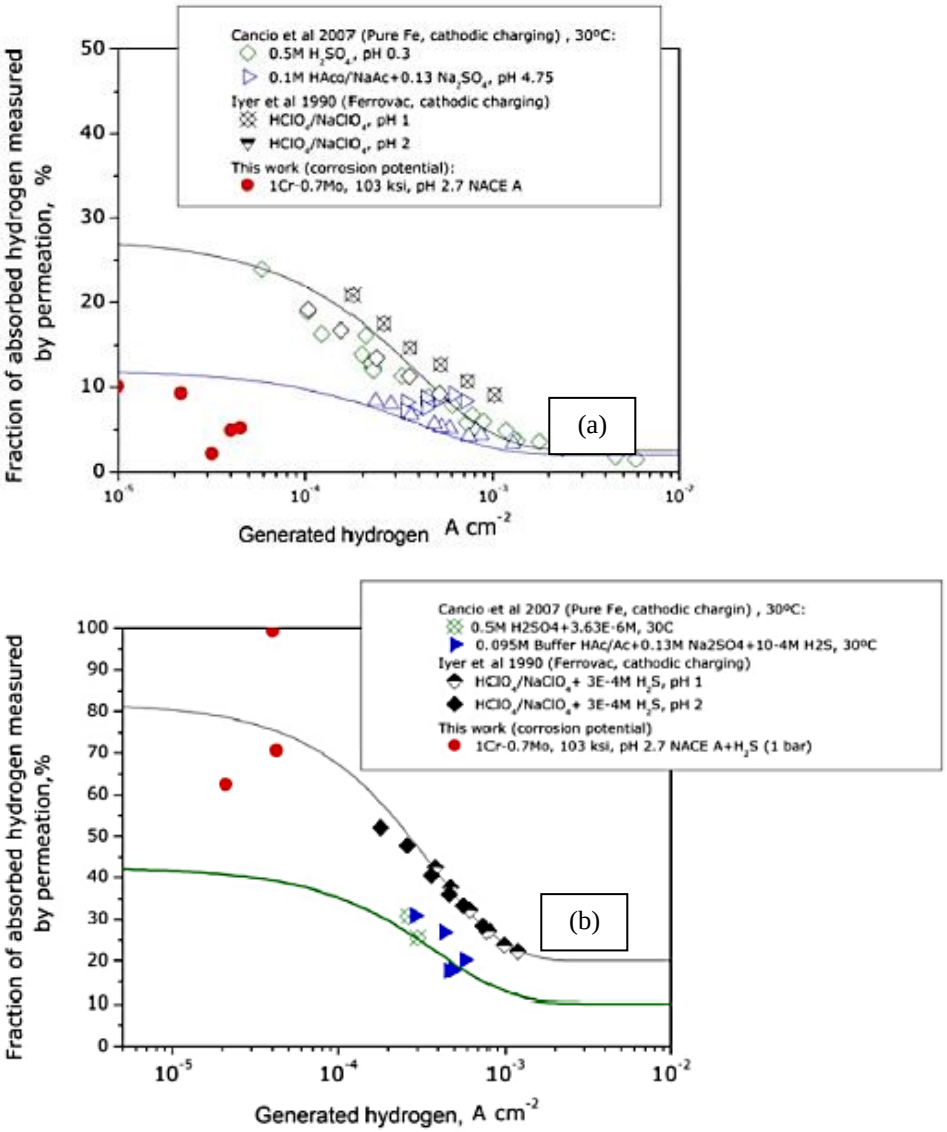


Figure I.42. Fraction d'hydrogène adsorbé dans le Fe pur à partir d'un chargement cathodique et dans un acier 1Cr-07Mo, chargé au potentiel de corrosion : (a) dans une solution NACE A ***sans*** *H_2S et (b) dans une solution NACE A* ***avec*** *H_2S [Cancio2007].*

En définitive, même si à l'heure actuelle il est encore difficile de définir un mécanisme de chargement en hydrogène prédominant par rapport à un autre, nous savons qu'une plus haute teneur de ce gaz augmente la concentration d'hydrogène sub-surfacique (figure I.43a). Cette dernière est directement proportionnelle au flux d'hydrogène maximal (J_{max}) issu d'essais de perméation. J_{max} est une fonction linéaire de la concentration en proton (correspond au mécanisme (I.27)) ; cette dernière est indépendante de la pression d'H_2S pour un pH supérieur à 4.5 (domaine I, figure I.43a). En revanche, pour des pH inférieurs à 4.5, P_{H2S} favorise l'adsorption du proton selon un mécanisme probablement proche de l'équation (I.29) (domaine II, figure I.43a). Notons que cette situation est aussi rapportée par Turnbull *et al.* [2002] pour un acier martensitique 16Cr.

Kittel *et al.* [2006] montrent clairement une corrélation entre les flux d'hydrogène et le diagramme de sensibilité au SSC pour du fer α de pureté commerciale (figure I.43b), suggérant ainsi que l'hydrogène diffusible est un moteur de l'endommagement de type SSC. Ces observations ont été faites alors que le rendement de la réduction du proton (rapport entre le courant de perméation et le courant de corrosion) n'étaient que de 73% pour des membranes d'épaisseur de 1.5mm. Ainsi, l'H_2S n'affecte pas seulement le taux de réduction du proton, mais aussi l'absorption de l'hydrogène. Ces deux facteurs dépendent de la concentration de H_2S et du pH du milieu.

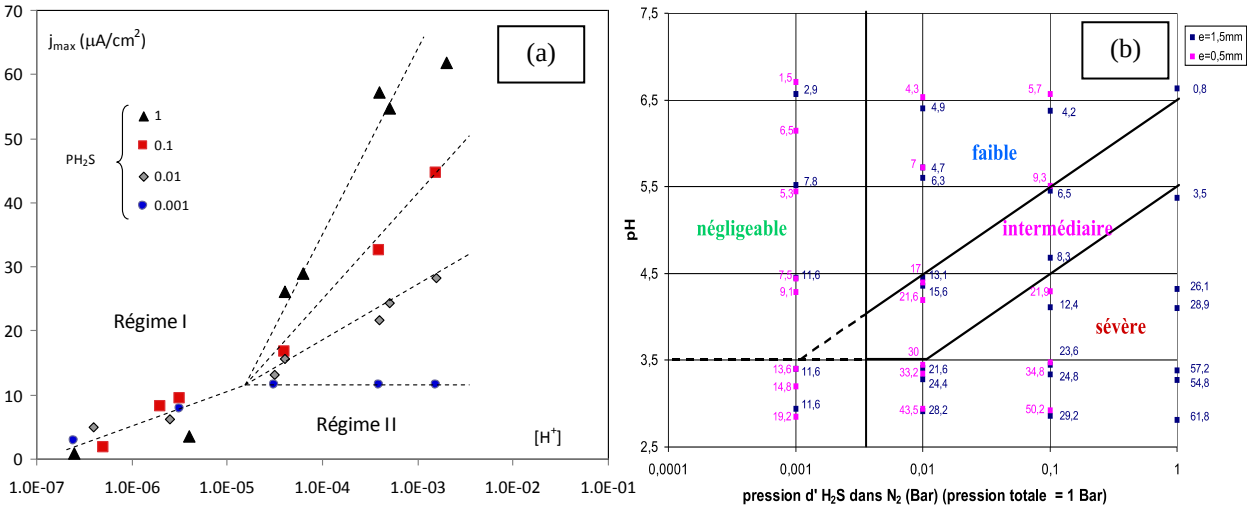
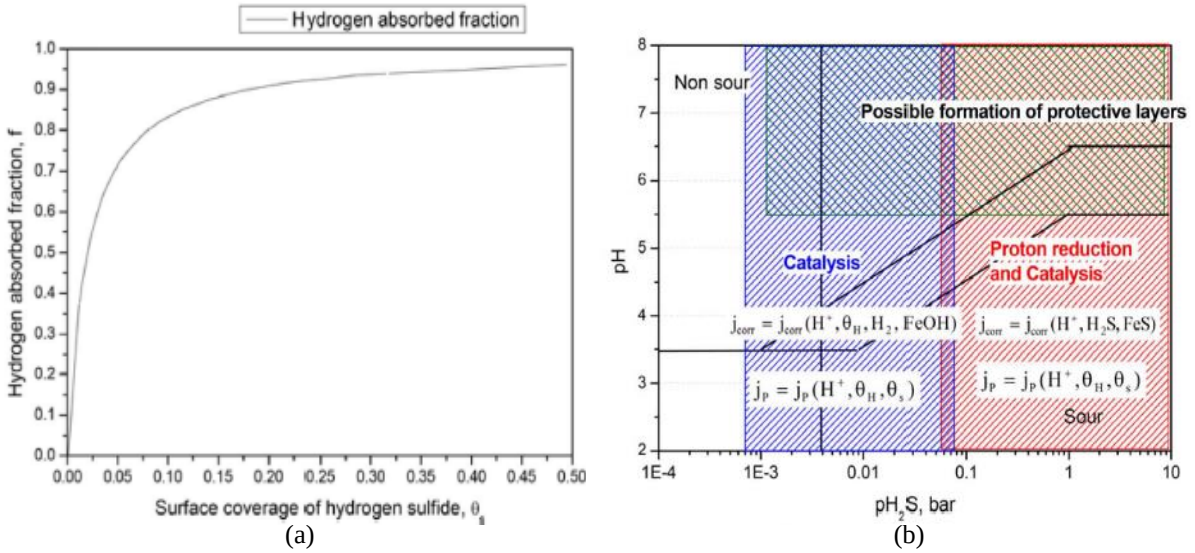


Figure I.43. Flux d'hydrogène en fonction de la concentration en hydrogène pour différentes pressions d'H_2S pour le fer Armco et une épaisseur de membrane de 1,5 mm (a). Correspondance du diagramme de sévérité avec les flux d'hydrogène pour le même alliage et deux épaisseurs (b)[Kittel2006].

Un autre paramètre doit être mis en évidence : le taux de recouvrement de la surface (θ_s) par l'hydrogène sulfuré puisque de petites quantités de H_2S sont nécessaires pour obtenir l'effet catalytique maximal sur l'adsorption d'hydrogène. En d'autres termes, il existe une concentration critique en H_2S, liée à son taux de recouvrement, induisant une adsorption conséquente d'atomes d'hydrogène à la surface du matériau (figure I.44a).

Une nouvelle interprétation du diagramme de sévérité au SSC, corrélée à d'autres paramètres comme le taux de recouvrement θ_s, la couche de sulfure de fer (qui peut être différente en fonction de de la pression en H_2S [Smith2002]), etc. a été proposée par Cancio *et al.* [2007]. Cette dernière est illustrée sur la figure I.44b. Nous remarquons que l'augmentation de la pression d'H_2S favorise l'adhérence et baisse la porosité de la couche de sulfure de fer formée.



(a) (b)

Figure I.44. (a) Fraction d'hydrogène adsorbée en fonction du taux de recouvrement de H_2S (b) diagramme de sévérité et effet de l'H_2S dans le SSC (j_{corr} = courant de corrosion et j_P = courant de perméation) [Cancio2007].

C.I.1.1 – Influence de la température

Les travaux de Turnbull *et al.* [2002], conduits sur un acier martensitique AISI 410 dans une solution à 5% NaCl et pH=2,6, montrent que l'augmentation de la concentration d'hydrogène interstitiel avec la teneur en H_2S est fonction de la température. Cela résulte de l'augmentation de la vitesse de corrosion et de la solubilité de l'hydrogène avec la température (figure I.45). Ce résultat est interprété et confirmé par d'autres auteurs [Frappart2011a] dans le cas d'un chargement cathodique, où l'hydrogène piégé voit sa solubilité diminuer avec T alors que l'inverse est observé pour l'hydrogène interstitiel dans une gamme de température entre 10° et 40°C (figure I.46). L'augmentation de l'agitation thermique liée à l'élévation de la température permettrait à une quantité de l'hydrogène piégé à faible température (10°C) de quitter ces sites à plus haute température (40°C).

En reprenant les données de Turnbull *et al.* [2002] et en les présentant sous la forme C_H=f(1/T) pour différentes concentrations en H_2S, il est possible de déterminer une énergie apparente de solubilité. Celle-ci est de l'ordre de 0.23 eV et elle ne dépend pas de la concentration d'H_2S dans la gamme d'étude (entre 0.3 à 4000 ppm wt). Cette valeur est très proche de l'énergie de solubilité de l'hydrogène dans le fer α (0.25 eV) démontrant ainsi que les étapes de surface ne sont pas limitantes dans la pénétration de l'hydrogène dans le matériau pour les conditions d'étude de Turnbull *et al.* [2002].

C.I.1.2 – Influence de H_2S sur le coefficient de diffusion

L'augmentation du coefficient de diffusion observé dans un milieu H_2S (figure I.47a) peut s'expliquer par le piégeage de l'hydrogène. En présence de n'importe quel type d'élément chimique ou physique, l'entourage des sites interstitiels du réseau cristallin est perturbé, de telle sorte que des atomes de H peuvent être soit piégés, soit complètement exclus de ces sites. Lors d'un chargement avec des quantités plus élevées de H_2S en solution, la teneur en hydrogène adsorbé augmente et les pièges de fortes énergies (irréversibles) sont progressivement remplis. La vitesse de piégeage dC_T/dC_L diminue ce qui conduit à un coefficient apparent proche d'une constante [Cancio2010].

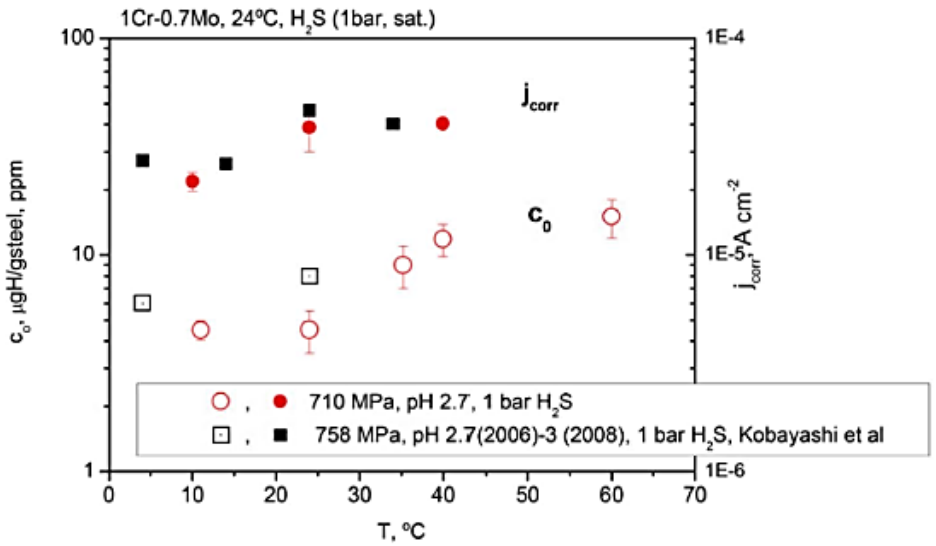


Figure I.45. Teneur en hydrogène C_0 et taux de corrosion J_{corr} en fonction de la température pour des aciers AISI 4130 [Cancio2007].

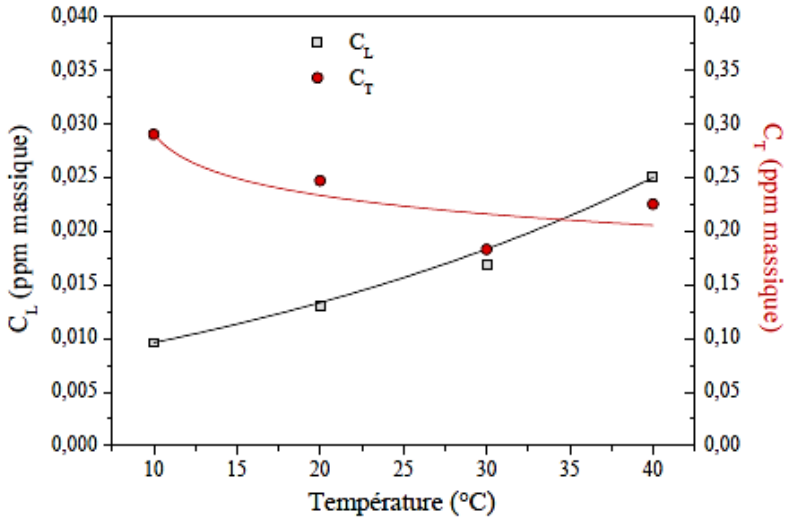
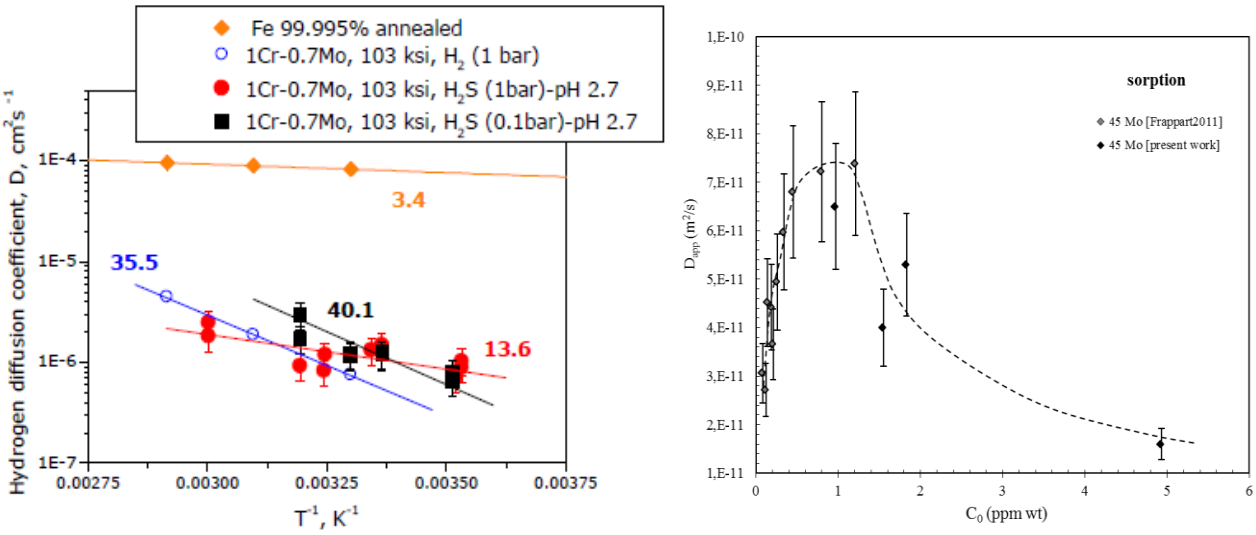


Figure I.46. Evolutions des concentrations en H interstitiel (C_L) et piégé (C_T) en fonction de la température. [Frappart2011a].

Nos travaux et ceux de Frappart *et al* [2011a] soulignent un autre point. En effet, un seuil de concentration en hydrogène pourrait exister à partir duquel le coefficient de diffusion diminuerait (figure I.47b). Ceci est valable pour de fortes concentrations en hydrogène absorbées qui conduisent à des dommages internes (fissuration interne). Cet effet est probablement associé à de la décohésion interne (figure I.48) qui augmenterait le nombre de sites préférentiels de stockage de l'hydrogène et aurait alors comme conséquence de diminuer le coefficient de diffusion. La concentration seuil, déduite de chargement cathodique, est de l'ordre de 1,5 ppm massique pour un acier 45Mo (cette valeur dépend probablement de la microstructure). Ainsi de fortes concentrations en hydrogène issues d'un milieu hydrogéné suffiraient pour initier l'endommagement interne (processus HIC).



(a) (b)

Figure I.47. (a) Coefficient de diffusion apparent en fonction de la température et ses énergies d'activation respectives [Cancio2007] (b) Coefficient de diffusion apparent en fonction de la concentration d'hydrogène [Frappart11a et présente étude].

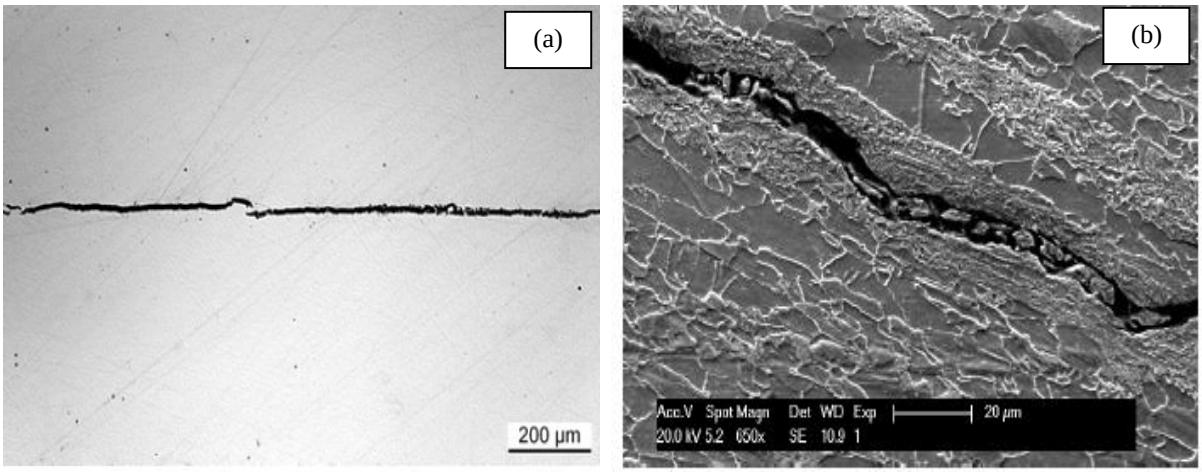


Figure I.48. Observations de fissures dues à l'HIC dans un acier type X65 soumis à un 1 bar de H_2S (a) par microscope optique (b) par MEB [Smanio2008].

C.I.1.3 – Influence de la densité de dislocations

Lors des différentes conditions de chargement montrées sur la figure I.49a, nous pouvons constater que l'adsorption d'hydrogène est sensible à la densité de dislocations et qu'elle peut atteindre une saturation. La conséquence sur l'endommagement est illustrée sur la figure I.49b, une augmentation de la teneur en hydrogène réduit la résistance à la rupture. Ces résultats ont plusieurs implications. Tout d'abord nous confirmons que les dislocations stockées sont des sites de piégeage réversible qui augmentent la solubilité apparente. En outre, la solubilité associée aux dislocations est limitée et finit par saturer, mais cela dépend de l'environnement de chargement (milieu H_2S). D'après Cancio *et al.* [2010], si nous prenons en compte la théorie de la fragilisation par l'hydrogène où l'initiation de la fissure se produit quand une concentration critique en hydrogène est atteinte, cette

concentration devrait inclure l'effet des pièges tels que les dislocations et l'effet de la contrainte sur la solubilité de l'hydrogène. Cette contrainte incrémenterait la solubilité de l'hydrogène, car il contrebalancerait l'effort hydrostatique produit par l'insertion de l'atome d'hydrogène dans le réseau. Ce point a été démontré récemment par Frappart *et al.*, lors d'essais de perméation conduits sous contraintes statiques [Frappart2012]. Ainsi, pour des aciers où les densités de dislocations sont faibles, après avoir atteint la concentration critique, une contribution supplémentaire de la contrainte est nécessaire pour induire la croissance des fissures. Au contraire, dans les aciers à forte densité de dislocations, tels que les aciers à haute résistance, l'augmentation de l'adsorption d'hydrogène associée à la densité de dislocations pourrait être suffisante pour l'amorçage des fissures, même sans application d'une contrainte. Cette analyse reste très subjective mais elle a le mérite de souligner l'aspect concurrentiel entre hydrogène diffusible et piégé sur la FPH. D'autre part, d'après Sckogsberg *et al.* [2001], la relation entre la déformation plastique et le SSC n'est pas aussi évidente. Lors de ses travaux, aucune rupture n'a été observée dans des aciers CYP-110 de haute résistance soumis à différents taux de déformation (4,6 et 8%) et à différentes concentrations de H_2S (0.03, 0.30, 0.60, et 3.0 psi H_2S) pour un pH de 7.4 et à 54.4°C pendant 30 jours. Néanmoins, le pH neutre pourrait expliquer la non-cohérence de ses résultats avec les travaux décrits précédemment.

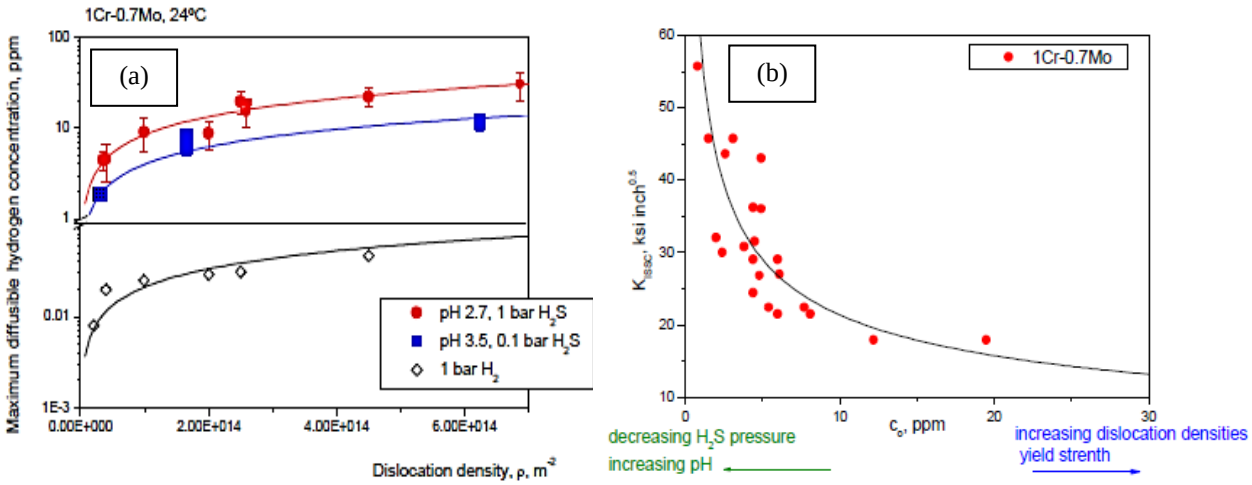


Figure I.49. (a) Concentration maximale d'hydrogène diffusible en fonction de la densité de dislocations pour un acier 1Cr-0.7 dans différentes conditions de chargement à 24°C. (b) K_{ISSC} en fonction de l'hydrogène adsorbé et de la concentration pour 1Cr-0.7Mo [Cancio2010].

Des paramètres cités par Cancio *et al.* [2010] comme C_0 (concentration sub-surfacique en hydrogène) ont été obtenus à partir d'essais de perméation électrochimique. Dans ces travaux, C_0 est supposée égale à <C>, avec <C> la concentration moyenne dans le matériau, car en sortie de membrane il est noté la présence d'un film d'oxyde. Les teneurs en hydrogène déduites de cette approche sont de l'ordre de 10 à 20 ppm wt (figure I.49). Ce sont des concentrations très élevées pour un acier martensitique. Il aurait fallu confronter ces valeurs avec des analyses TDS qui auraient permis d'effectuer des mesures directes de la quantité d'hydrogène présente dans le métal.

C.I.2 – Analyse de l'endommagement sous H_2S

Les différents modes de fissuration peuvent nous amener à de nombreuses confusions. En particulier, entre le type SOHIC et le type SSC puisque tous les deux se produisent en milieu contenant de l'H_2S, et dans des situations où le matériau est soumis à des contraintes résiduelles ou appliquées. Plusieurs auteurs [Kittel2013, Plennevaux2012, Smanio2008] se basent soit sur

l'observation métallographique des fissures, permettant de valider le type d'endommagement, soit sur des techniques de contrôles non destructives (émission acoustique (EA), ultrason) qui donnent le suivi et la localisation de la fissure.

Dans le cas spécifique de l'EA, ce dernier permet de distinguer de façon très claire les modes de fissuration à partir de l'énergie libérée. Comme relatés dans divers travaux, la fissuration du type SOHIC s'amorce d'une manière interne alors que l'amorçage de fissures SSC est lié à des zones de corrosion localisées, associées à des défauts de surfaces et donc un amorçage externe (figure I.50).

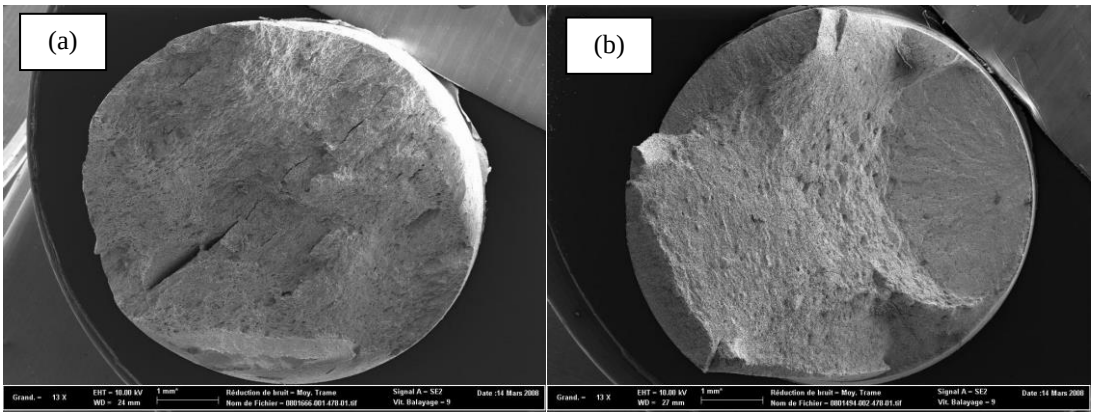
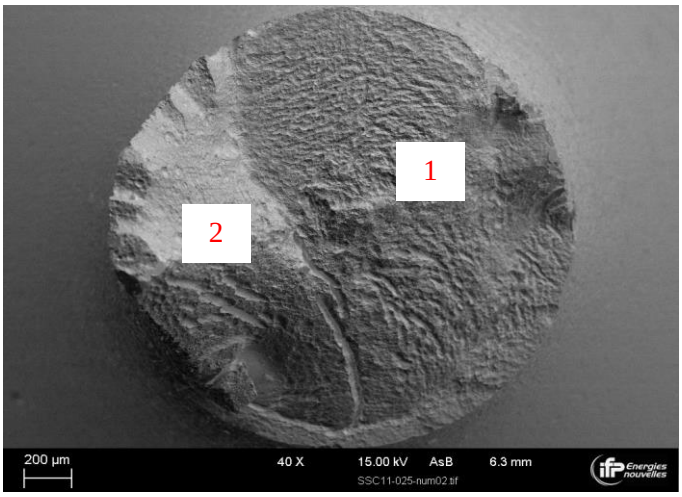
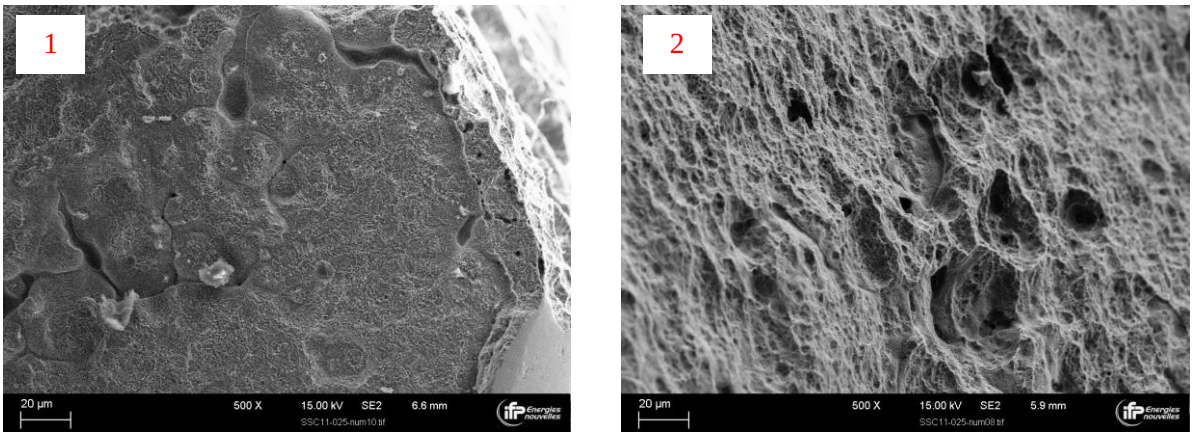


Figure I.50. Faciès de rupture d'échantillons d'acier (a) X65 rupture d'apparence ductile inclinée à 45° de l'axe principal de la force appliquée (SOHIC) et (b) C110 zone de rupture fragile orientée à 90° de l'axe de traction, avec un amorçage en surface. La rupture finale est caractérisée par une zone ductile orientée à 45° (SSC) [Smanio2011].

Sur des clichés MEB [Plennevaux2012, Smanio2008] d'éprouvettes soumises au SSC, il a été constaté que même sous différentes conditions expérimentales, toutes les éprouvettes testées présentaient des faciès de rupture similaires caractérisés par deux zones distinctes : une zone plane apparemment fragile orientée à 90° par rapport à la contrainte appliquée et une zone présentant des cupules, associée à une rupture ductile orientée à 45° (figure I.51).



(a)



(b) (c)

Figure I.51. Faciès de rupture d'une éprouvette SSC en acier C125 (a) vue générale, (b) zone fragile et (c) zone ductile [Plennevaux2012].

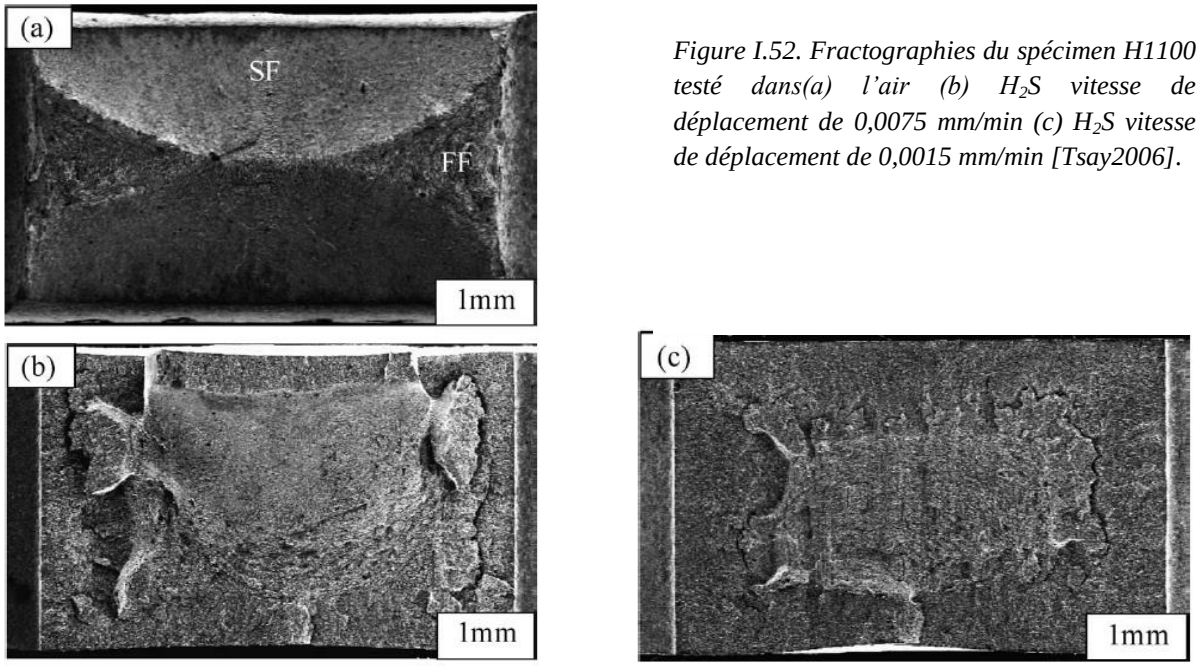


Figure I.52. Fractographies du spécimen H1100 testé dans(a) l'air (b) H_2S vitesse de déplacement de 0,0075 mm/min (c) H_2S vitesse de déplacement de 0,0015 mm/min [Tsay2006].

Les observations du faciès permettent de valider le mode de fissuration sans pour autant être clair en ce qui concerne le mode d'endommagement (les observations ne sont pas faites à un grossissement suffisant). L'une des hypotheses décrite dans le travail de thèse de Smanio [2008] suppose que des éprouvettes exposées au SSC avec des faciès apparemment fragiles auraient plutôt été soumises à une propagation ductile liée à une déformation plastique localisée. En sollicitant des aciers H1100 dans deux milieux : l'air et dans une solution contenant du H_2S à différents temps d'immersion, Tsay *et al.* [2006] ont constaté que l'éprouvette restée le plus longtemps immergée dans le milieu hydrogéné a présenté les caractéristiques les plus fragiles (figure I.52). Cela met en évidence le fort pouvoir fragilisant de l'H_2S pour le matériau. En outre, il a été demontré que pour les processus de type HIC, le temps d'amorçage des fissures est fortement lié au temps de chargement de l'acier en hydrogène. Dans le cas du SSC, les fissures s'amorcent après une centaine d'heures, l'éprouvette étant déjà complètement chargée en hydrogène. Ce qui confirme l'importance de l'hydrogène diffusible dans la fragilisation.

C.I.3 – Synthèse

La contribution locale de l'hydrogène et le fait que sa concentration sub-surfacique soit à l'origine du phénomène de fragilisation du réseau cristallin fait que le SSC est fortement corrélé aux réactions de surface. D'où l'importance de bien connaitre les paramètres environnementaux tels que la présence d'H_2S. Il faut retenir que le couple pH faible / forte pression de H_2S augmente énormément la sévérité du milieu. D'autre part, l'hydrogène sulfuré agit comme catalyseur de la réduction du proton H^+ et par conséquent catalyse l'entrée de l'hydrogène dans le matériau. L'H_2S favorise également la précipitation de produits de corrosion. L'augmentation du flux d'hydrogène à mesure que le milieu devient plus agressif (pH inférieurs à 4.5), suggère la diffusivité de l'hydrogène comme moteur de la fragilisation. Le coefficient de diffusion apparent (D_{app}) est lui aussi affecté par la concentration de H_2S. D_{app} augmente dans la proportion où les sites de piégeages irréversibles sont plus facilement occupés lorsque le matériau est en contact de solutions en forte teneur en H_2S. La diminution du coefficient de diffusion observée parfois pour de fortes teneurs en hydrogène est probablement associée à la décohésion interne (HIC). Pour conclure, même si le mode de fissuration SSC est maintenant connu, l'analyse des faciès qui ont pu être réalisés ne nous permet pas de définir clairement si l'endommagement à l'amorçage est de type fragile ou ductile.

Vers nos problématiques

Dans nos travaux, nous utilisons des aciers martensitiques trempés/revenus dédiés à des tubes pour des milieux sour-service. Ces matériaux de haute résistance mécanique, lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques et à un environnement agressif (qui dépend de la pression en H_2S et du pH de la solution), peuvent rompre en raison d'un phénomène dénommé Sulphide Stress Cracking (SSC). Ce dernier est une forme de fragilisation des aciers qui inclut un amorçage de fissure suivie d'une étape de propagation conduisant à la rupture, dont la contribution de l'hydrogène reste encore insuffisamment comprise.

Suite à l'établissement de la technique de perméation électrochimique par Devanathan et al. [Devanathan1962], il a été possible d'effectuer un grand nombre d'études sur l'interaction hydrogène/matière [Thomas2003, Dadfarnia2011, Tartaglia2008, Frappart2011, Oudriss2012, etc.]. Dans le cadre de ces travaux, il a clairement été établi que l'hydrogène piégé ou diffusible pouvait avoir une forte influence sur les propriétés mécaniques des matériaux. Cependant, cet effet varie de façon importante en fonction de leur microstructure, leur composition chimique et leur traitement thermique. Ainsi, il est nécessaire de réaliser une étude paramétrique pour pouvoir corréler des données électrochimiques (les coefficients de diffusion apparent et interstitiel, les énergies de diffusion et de piégeage, les nombres de sites interstitiels et de piégeage, les différentes espèces d'hydrogènes dans la membrane et leur concentration) qui peuvent être extraites à partir des essais de perméation et de spectroscopie de désorption thermique. Ces derniers sont alors corrélables avec les différentes caractéristiques des microstructures analysées tels que les densités de dislocations, la taille de grains, les précipités, les inclusions, les lacunes et d'autres interfaces qui sont des sites de ségrégation préférentielle de l'hydrogène et qui peuvent jouer un rôle important dans les mécanismes d'endommagement [Frappart2011, Courlit2011].

En parallèle de l'impact de la microstructure de l'acier, les champs de contraintes et de déformations subis par le matériau modifient les effets induits par l'hydrogène. C'est pourquoi le montage de perméation sous contrainte développé lors des travaux de Frappart et al. [2011a] a été modifié afin de pouvoir réaliser des essais mécaniques jusqu'à rupture sous flux d'hydrogène et les comparer au comportement du matériau lorsque celui est sollicité dans un environnement H_2S. Des éprouvettes plates ou axisymétriques, lisses ou entaillées (influence des concentrations de contrainte) ont été utilisées dans différentes conditions de chargement en hydrogène de façon à pouvoir reproduire les effets de l'hydrogène lorsque le SSC a lieu. Les objectifs de nos travaux sont donc de déterminer et de séparer l'influence respective de l'hydrogène diffusible et de l'hydrogène piégé dans le processus de fragilisation du matériau, dont l'état mécanique, électrochimique et microstructural est précisément connu.

Les informations expérimentales obtenues dans ce travail serviront à alimenter un modèle numérique (couplage mécanique/diffusion-piégeage d'hydrogène), qui sera implanté dans un code de calculs afin qu'à terme un critère d'endommagement puisse être établi.

CHAPITRE II

La microstructure et son influence sur la diffusion et piégeage d’hydrogène

Chapitre II : La microstructure et son influence sur la diffusion et piégeage de l'hydrogène

Dans ce chapitre, nous allons présenter les matériaux utilisés dans cette étude et leurs microstructures (des aciers à haute limite d'élasticité de microstructure martensitique trempée et revenue). L'objectif fondamental de cette partie est la caractérisation complète de la nature, de la géométrie et de la densité des défauts microstructuraux (dislocations, lacunes, précipités, inclusions, etc.). Ces derniers sont, en effet, susceptibles d'interagir avec l'hydrogène et ils sont connus pour influencer fortement la diffusion et le piégeage de ce dernier. Il est également fourni (tableaux II.1, II.2 et II.4) les observations microstructurales des matériaux étudiés lors des travaux de recherche de Simon Frappart [2011a] et Geoffroy Courlit [2011], étant donné que nos travaux sont dans la continuité des leurs. Cette démarche nous permet d'avoir une vision plus générale de la problématique FPH/microstructure, en particulier en intégrant des éléments de comparaison sur différents alliages.

Toutes les nuances d'acier martensitique abordées dans les travaux antérieurs ou actuels [Frappart2011a, Courlit2011] peuvent se classer en deux catégories : d'une part les aciers modèles de compositions chimiques contrôlées et simplifiées et d'autre part, les alliages industriels qui se rapprochent davantage de la problématique matériaux sour-service du VRCF (Vallourec Research Center France). Ces nuances industrielles correspondent à des aciers faiblement alliés dédiés à des applications pétrolières qui possèdent une grande résistance mécanique. Les aciers seront désignés par QTM_i [i=1 à 9] (Quenched and Tempered Martensitic steel).

La caractérisation des microstructures a été principalement réalisée par des observations en microscopie optique (MO), microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET), par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) avec traitement d'image, par diffraction des rayons X (DRX) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les caractéristiques microstructurales sont importantes pour l'étude de la diffusion, de la ségrégation et du piégeage de l'hydrogène dans les aciers. Certains défauts peuvent notamment réduire la mobilité de l'hydrogène en agissant comme pièges ou augmenter la diffusion de l'hydrogène en fournissant des chemins d'accès plus rapides. L'analyse des matériaux d'un point de vue électrochimique est donc nécessaire. Par conséquent, la perméation électrochimique (EP) a été employée afin d'évaluer l'impact de la microstructure sur la diffusivité de l'hydrogène. Cette technique nous permet d'accéder à des paramètres tels que le coefficient de diffusion apparent et interstitiel, la concentration moyenne surfacique d'hydrogène dans la membrane, etc. En outre, la spectroscopie de thermo-désorption (TDS) a été également utilisée. Ces deux techniques réunies nous donnent la possibilité d'identifier les concentrations et les énergies associées aux différents états de l'hydrogène dans la matière. Les paramètres microstructuraux et électrochimiques peuvent donc être corrélés afin d'avoir une vision plus précise du rôle des hétérogénéités dans les mécanismes de fragilisation.

A. Description des aciers martensitiques de notre étude

A.II.1 – Les matériaux

La composition chimique et le traitement thermique de chaque nuance d'acier citée dans ce travail sont reportés respectivement dans les tableaux II.2 et II.3 (page suivante).

Les matériaux QTM6 et QTM9 sont nos matériaux d'études tandis que les autres nuances sont mentionnées à titre de comparaison et sont issus de travaux antérieurs. L'acier QTM6 est un matériau de la 1ère catégorie de nature R&D (Recherche et Développement) avec peu d'éléments d'alliages. L'objectif initial était d'étudier exclusivement l'effet du Mo sur le SSC (sulphide stress cracking) en l'absence d'autres éléments d'alliage. L'acier QTM9 est une nuance de la 2ème catégorie (alliage industriel) et il a une limite d'élasticité « garantie » entre 110 et 125 ksi (758 et 862 MPa). Le QTM6 provient d'une coulée en laboratoire laminée en plaque et le QTM9 d'une coulée industrielle laminée en tube pour le cuvelage.

A.II.2 –Métallurgie et microstructure

La résistance des aciers à la fragilisation par l'hydrogène est fortement liée à certains facteurs métallurgiques comme la composition chimique et la microstructure développée suite aux traitements thermomécaniques.

Concernant la composition chimique, il est reporté dans la littérature qu'une augmentation du taux de carbone va accroitre la dureté de l'acier trempé et va donc contribuer à fragiliser le produit [Fleurentin2011]. Bien que le carbone ait un rôle important sur la dureté du matériau, tous les éléments d'alliage affectent également la dureté des aciers faiblement alliés à faible teneur en carbone [Duque1994]. D'autres éléments d'alliage tels que le chrome, le molybdène et le vanadium qui sont des éléments carburigènes vont former différents types de carbures, pièges à hydrogène. Ces précipités, selon leurs tailles et leurs distributions (cf. chapitre I) vont généralement augmenter la résistance des aciers à la fragilisation par l'hydrogène (FPH). D'autres exemples de la littérature montrent qu'augmenter la fraction de Si de 0.2% à 1.8% pds permet de réduire la sensibilité à la rupture intergranulaire. La susceptibilité des aciers martensitiques trempé et revenu à la rupture différée dans un milieu hydrogéné s'en trouve alors fortement réduite [Matsumoto2012]. Toussaint *et al*. [2004] ont montré qu'une diminution de la concentration en phosphore, en dessous de 0.035% voire même à 0.007% serait bénéfique quant aux ruptures intergranulaires. En effet, le phosphore en plus de ségréger aux joints de grains, aurait tendance à favoriser la ségrégation d'autres éléments à ces interfaces (Ni, Cr…). Plusieurs auteurs ont corrélé des ruptures intergranulaires dues à la fragilisation par l'hydrogène à la présence de ces ségrégations [Brian1979, Dayal1987].

Concernant les différents traitements thermiques, un classement par ordre croissante des microstructures résistantes à la FPH a été proposé par Coudreuse *et al.* [Coudreuse1992].

Martensite brut → Bainite brute → Ferrite/Perlite → Bainite revenu → Martensite revenue

Coudreuse *et al.* [1992] considère la FPH d'une façon générale, sans prendre en compte les différents mécanismes, ce classement se base sur des fondements empiriques résultant de retours d'expérience.

Tableau II.1. Composition chimique des matériaux modèles.

Nuances	QTM	Composition nuance	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	P	S	Cu	Al	V	Nb	As	Co
C1	QTM1	35Cr	0,35				1,5									
	QTM6	45Mo	0,45					1,5								
C2	QTM5	Q125	0,278	0,24	0,886	0,03	0,96	0,399			0,021		0,0034	0,003	0,0019	0,005
	QTM3	VM125SS	0,34	0,33	0,309	0,036	0,943	1,201		0,002	0,026	0,025	0,039	0,079	0,003	0,003
	QTM2	VM125HG	0,34	0,33	0,309	0,036	0,943	1,201		0,002	0,026	0,025	0,039	0,079	0,003	0,003
	QTM7	VM160	0,34	0,33	0,309	0,036	0,943	1,201		0,002	0,026	0,025	0,039	0,079	0,003	0,003
	QTM9	VM110SS	0,34	0,4	0,45	0,05	1,07	0,85	0,015	0,02	0,05	0,035	0,06	0,04	0,03	0,05

Tableau II.2. Traitement thermique des matériaux modèles.

Nuances	QTM	Composition nuance	Normalisation	Q1 (austénitisation)	Milieu trempe	T (revenu)	Q2	T (revenu)	Q3	Milieu trempe	T (revenu)	Etat final
C1	QTM1	35Cr	910°C/10'	910°C/20'	Eau	580°C/20'						NQT (SZMF)
	QTM6	45Mo	910°C/10'	860°C/20'	huile	675°C/20'						NQT (SZMF)
C2	QTM5	Q125		890°C/12'	Huile	585°C/24'						QT (plant)
	QTM3	VM125SS		920°C/10'	Eau	700°C/20'	920°C/10'	~690°C/30'				QTQT (plant)
	QTM2	VM125HG		920°C/10'	Eau	700°C/20'	920°C/10'	~690°C/30'	940°C/15'	Eau	680°C/30'	QTQT (plant) QT (VRCF)
	QTM7	VM160		920°C/10'	Eau	700°C/20'	920°C/10'	~690°C/30'	940°C/15'	Eau	660°C/30'	QTQT (plant) QT (VRCF)
	QTM9	VM110SS		910°C/10'	Eau	700°C/20'	910°C/10'	710°C/3'				QTQT (VRCF)

NQT : normalisation/quenching/tempering
SZMF : SalZgitter Mannesmann Forschung
Plant : Usine à Rath, Allemagne
VRCF : Vallourec Research Center France

Les microstructures martensitiques trempées/revenues restent les plus utilisées dans les tubes pour le forage et l'exploitation de puits dans des milieux sour-service (environnement contenant du sulfure d'hydrogène H_2S). La martensite est formée à partir de la transformation de l'austénite (phase formée à haute température) par refroidissement rapide lors de la trempe des aciers (pour éviter la diffusion). Du fait du faible déplacement des atomes du fer, la transformation structurale en martensite va entrainer d'abord une déformation homogène du réseau cristallin, constituée essentiellement par du cisaillement [Guénin1996]. Selon Bain *et al.* [1968], deux mailles cubiques à faces centrées seraient les éléments nécessaires à la constitution d'une maille quadratique centrée (figure II.1). Afin de former la maille quadratique de la martensite, une seconde déformation, cette fois-ci, hétérogène aurait lieu, essentiellement due à un glissement ou un maclage, permettant de minimiser les énergies de distorsion élastique et assurer la cohérence des interfaces sans modifier la structure de la martensite. La dernière étape serait alors une rotation du cristal [Guo2007].

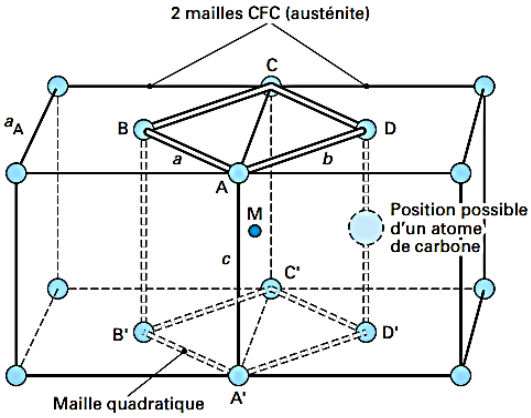


Figure II.1. Origine de la maille quadratique de la martensite selon Bain et al. [1968].

Les aciers martensitiques trempés/revenu sont souvent soumis au phénomène de SSC en raison de leur grande résistance mécanique. Sachant que le revenu sert à la relaxation partielle des contraintes internes et à la précipitation de certains éléments de la microstructure, le raccourci qui consiste à dire que ce traitement favorise la résistance à la FPH reste cependant à prendre avec beaucoup de prudence.

En vue de caractériser un acier, il est important de déterminer les types, fractions et répartitions des phases « structurales » mais également la taille des ex-grains γ. De plus, la précipitation de particules de phases secondaires et des inclusions non-métalliques (leur nature, quantité, forme, taille) peuvent influencer fortement le comportement du matériau.

A.II.2.1 – Méthodologie et caractérisations microstructurales

Les structures retenues dans cette étude sont de type martensitique trempée/revenue. Elles ont été analysées par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage associée à l'analyse EBSD (MEB Philips FEI, Quanta 200FEG/ESEM, 20kV) et par microscopie électronique à transmission (TEM JEOL 2010, 200kV). Les observations macroscopiques sont réalisées après une attaque du type Beaujard et Béchet (solution aqueuse saturée en acide picrique) de 10 à 30 minutes. L'analyse MET est effectuée sur des lames minces (80/90 µm d'épaisseur et 3 mm de diamètre). Ces dernières ont subi un électropolissage dans une solution d'acide perchlorique (5%), de glycérol (20%)

et de méthanol à -30°C sous un potentiel de 28V pendant environ 4 minutes. Elles sont rincées avec de l'éthanol absolu et séchées à la température ambiante. Les cartographies EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) sont aussi réalisées sur des lames minces, mais cette fois sur des épaisseurs de 160 à 180µm, elles sont électropolies avec le même type de solution utilisée pour les échantillons MET pendant 30s ou jusqu'à ce que la lame soit brillante. Elles sont ensuite conservées dans l'éthanol absolu jusqu'à l'analyse. Le logiciel TSL OIM® Analyses 5 est utilisé pour l'étude des clichés EBSD. La nature des inclusions est caractérisée par EDS couplée au MEB (Microscopie Electronique à Balayage). Après polissage de l'échantillon à la pâte diamantée 1µm, leur densité est calculée en comptant le nombre d'inclusions sur une surface délimitée et observée par microscopie optique. La détermination de la densité surfacique de précipités est réalisée directement sur les clichés obtenus par microscopie électronique à transmission (MET). La densité de dislocations intra-lattes ou SSD (Statistical Storage Dislocations) est calculée à partir de la méthode des intersections [Neuhaus1989, Feaugas1999] grâce aux clichés pris au MET puis traités par le logiciel GATAN Digital Micrograph. Les densités de dislocations inter-lattes ou GND (Geometrical Necessary Dislocations) sont déterminées à partir de la distribution de désorientation obtenue sur les cartographies EBSD selon une procédure décrite dans les travaux de thèse de S. Frappart [2011a]. Les concentrations de lacunes (C_V) ont été déterminées par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la méthode décrite pour Oudriss *et al.* [2012] et l'état de contrainte interne par diffraction des rayons X [Pesicka2003, Sudook2007, Ungar2008, Takebayashi2010]. Ces dernières techniques sont détaillées en annexe 3.

A.II.2.2 – Résultats des analyses microstructurales

a) Ex-grain γ

Après l'attaque Beaujard et Béchet et l'observation au microscope optique (figures II.2 et II.3), les dimensions des anciens grains austénitiques ont été évaluées autour de 11 µm pour l'alliage QTM9 et de 10,5 à 30 µm pour le QTM6. Ces résultats sont en accord avec les autres nuances décrites dans ce travail (tableau II.4).

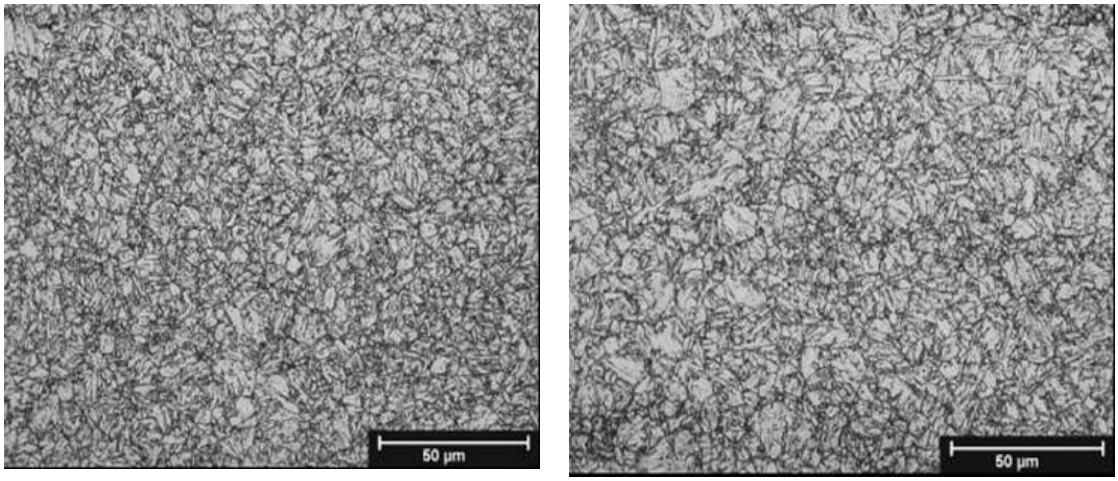


Figure II.2. Structure martensitique QMT9 observée en microscopie optique suite à une attaque de type Beaujart et Béchet pendant 10 minutes [Lemaitre2013]. La taille des ex-grains γ, déterminée selon la norme ASTM E112, est de 11 µm.

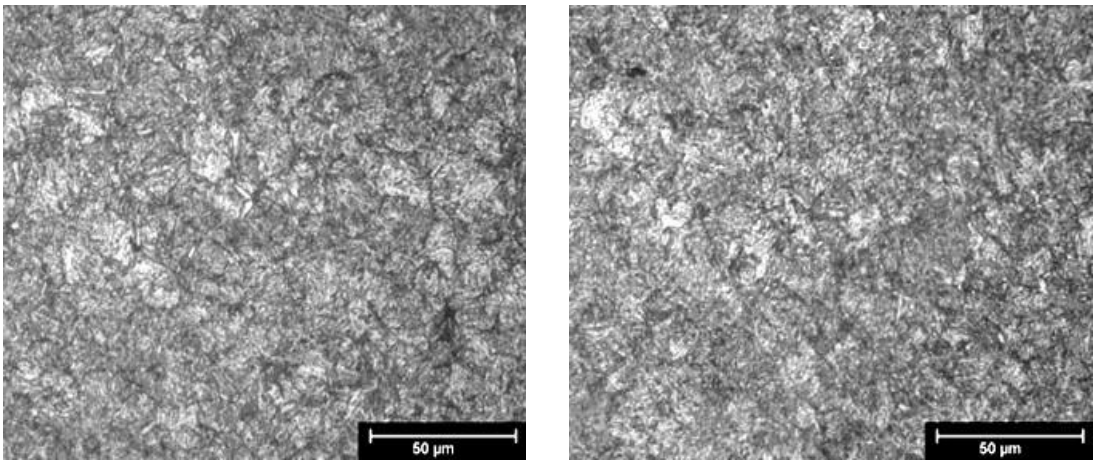


Figure II.3. Structure martensitique QMT6 observée en microscopie optique suite à une attaque de type Beaujart et Béchet pendant 30 minutes [Majdoub2011]. La taille des ex-grains γ a été déterminée selon la norme ASTM E112, est supérieure à 10,5 µm.

b) Etat inclusionnaire

Les inclusions non-métalliques représentent les sites privilégiés pour la nucléation des fissures [Murakami2013]. La nature des inclusions, leur forme, taille, nombre et distribution sont les caractéristiques principales. Ces dernières ont une influence primordiale dans le processus de fissuration en présence d'hydrogène. Le panorama réalisé par microscopie optique a permis de visualiser les inclusions non-métalliques pour l'alliage QTM9 (figure II.4). La surface d'analyse est de 2,56 mm^2 et la densité d'inclusions d'environ 55,5 inclusions/mm^2. La même démarche a été effectuée pour le QTM6, ce qui nous a permis de trouver un taux d'inclusions comparable de 49 inclusions/mm^2.

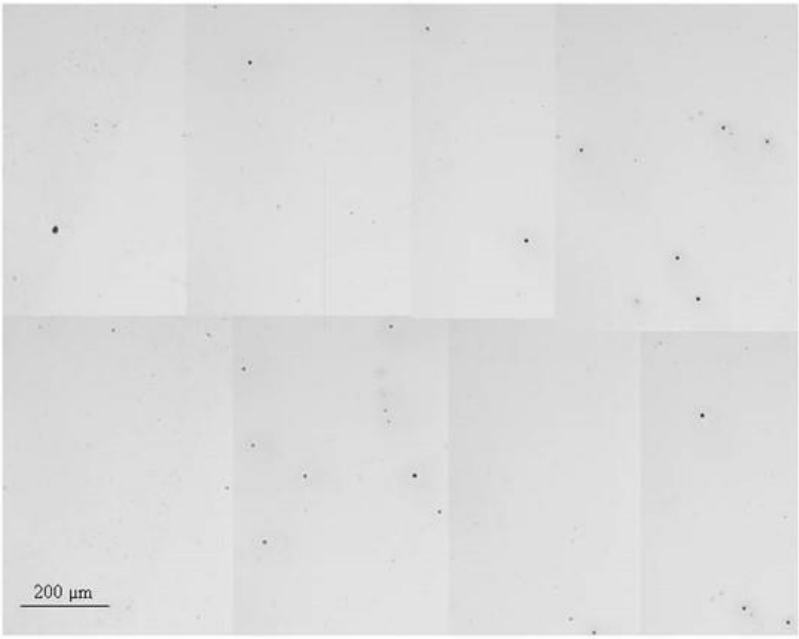


Figure II.4. Etat inclusionnaire de l'alliage QTM9 observé en microscopie optique suite à un polissage à la pâte diamantée de 1 µm.

Les observations MEB des faciès de rupture sur éprouvettes cylindriques pour le QTM9 ont mis en évidence de grandes zones inclusionnaires (figure II.5 et II.6). Une présence importante des éléments Al, S, Ca et O a été décelée à partir des analyses EDS (spectres non présentés). D'autre part, une géométrie régulière et sphérique a été constatée. La présence des éléments chimiques et la morphologie des inclusions laissent à penser que ces dernières sont du type $Al_2O_3(CaO)_x$. En augmentant le grossissement lors de l'analyse, les diamètres des inclusions ont pu être évalués. Ces derniers varient de 0,25 à 5 µm.

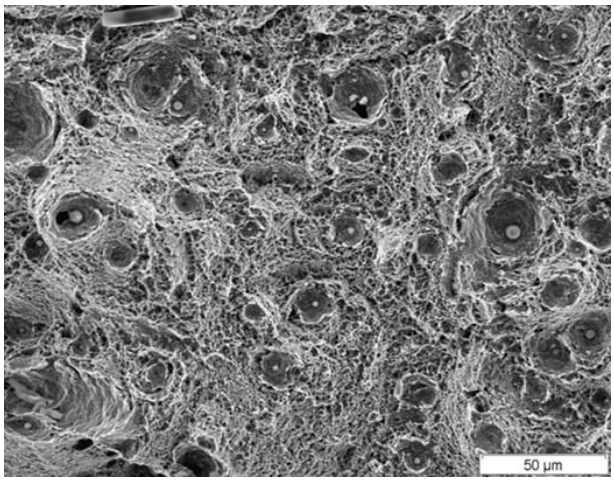


Figure II.5. Forte zone inclusionnaire QTM9 observée en microscopie électronique à balayage sur un faciès de rupture.

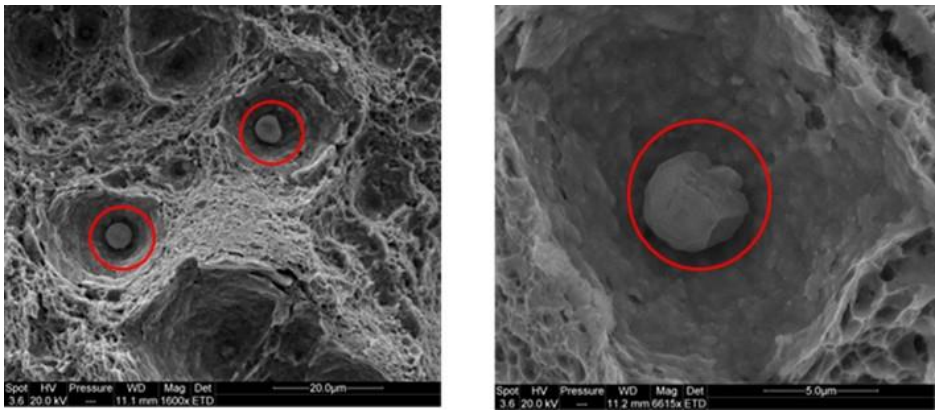


Figure II.6. Vue à plus fort grossissement des inclusions de l'alliage QTM9.

D'après Murakami *et al.* [Murakami2013] le type et la taille des inclusions ont une forte influence sur le comportement mécanique du matériau. Plus spécifiquement, ces travaux présentent l'évolution du facteur d'intensité de contrainte seuil (K_{th}) et de la contrainte nominale (σ_N) en fonction de la taille des inclusions. Ces analyses sont d'autant plus reliées à notre sujet d'étude qu'elles ont été également réalisées sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène. Ainsi, l'impact de la concentration du soluté sur le comportement mécanique a pu être mesuré.

Il faut retenir de ces travaux qu'il existe deux espèces d'inclusion : celle où la matrice est moins ductile et celle où la matrice est plus ductile que l'inclusion. Pour le premier type, lors de l'application d'une sollicitation mécanique, la rupture s'initie dans l'inclusion elle-même. Ces cavités jouent le rôle des fissures internes qui peuvent se propager et engendrer la rupture brutale du matériau.

En ce qui concerne le deuxième type d'inclusion, il se produit une rupture interfaciale. Ainsi, cette séparation entre inclusion/matrice crée des cavités qui, au cours de la déformation plastique, augmentent et peuvent conduire à la rupture, généralement par un processus de coalescence. Ces effets sont encore plus marqués quand le matériau est chargé en hydrogène. La figure II.7 illustre un exemple des inclusions citées ci-dessus [Mukarami2013]. Notons que pour nos alliages, nous nous situons dans le deuxième cas.

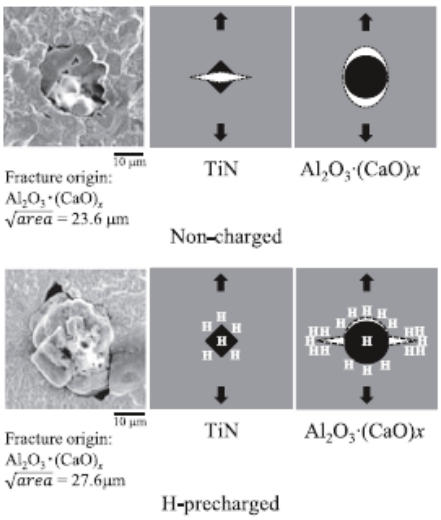
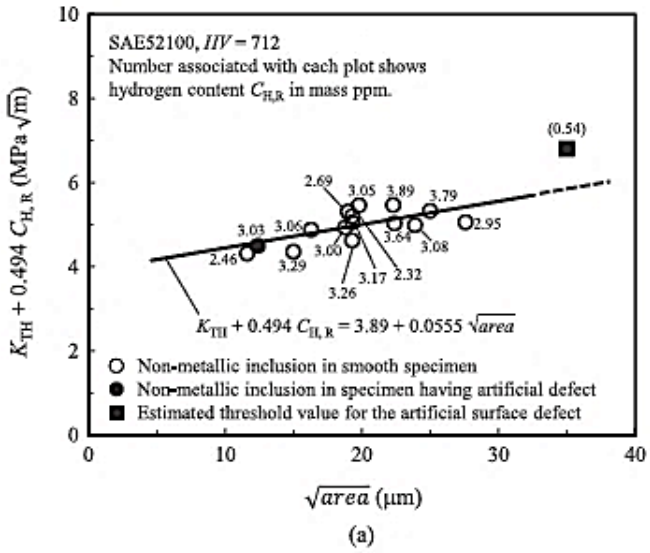


Figure II.7. Illustration de l'initiation du processus de fissuration pour deux types d'inclusions dans une éprouvette non – chargée en hydrogène et pré-chargée en hydrogène [Mukarami2013].

Selon les travaux de Mukarami *et al.* [2013] la contrainte nominale (σ_N) diminue drastiquement avec l'insertion de l'hydrogène et l'augmentation des tailles des inclusions. En prenant comme fissure initiale (longueur, a) le diamètre des inclusions projeté sur la surface perpendiculaire à la charge appliquée, les auteurs proposent de calculer le seuil d'intensité de contrainte K_{th} comme $\simeq 0.5\sigma_N(\pi a)^{0.5}$. Ce dernier facteur diminue avec la diminution de la taille des inclusions (figure II.8a). L'augmentation de la teneur en hydrogène fait baisser le K_{th} (figure II.8b). En d'autre terme, le seuil de propagation critique de fissure semble dépendre de la taille des inclusions et de la concentration en hydrogène selon une loi de type « ingénieur » décrite sur la figure II.8. Cette loi permettra par la suite de questionner nos résultats.



(a)

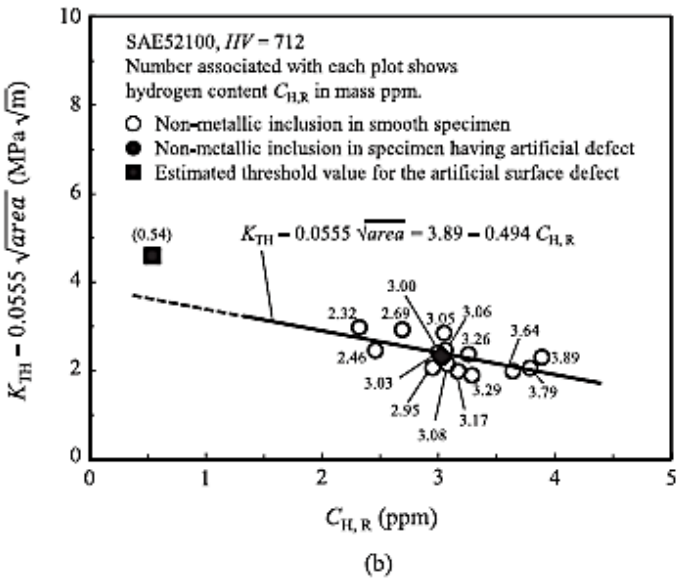


Figure II.8. Evolutions de K_{th} en fonction de (a) la taille des inclusions et (b) la teneur en hydrogène [Mukarami2013].

Prenons pour exemple nos alliages QTM6 et QTM9. En utilisant l'équation II.1 de Murakami *et al.* [2013] pour des teneurs en hydrogène qui varient de 1 à 2 ppm wt, il est possible de trouver des seuils d'intensité de contrainte de l'ordre de 3 à 3,6 MPa$\sqrt{m}$ pour des tailles d'inclusions de 0,25 à 5µm de diamètre respectivement. Cependant, il faut savoir que l'augmentation de la concentration en hydrogène joue un rôle plus important que la diminution de la taille des inclusions lors de la décroissance du K_{th}. Lorsque la teneur en hydrogène est doublée, le seuil d'intensité critique est réduit de 15% et quand le diamètre des particules est augmenté d'un ordre de grandeur (facteur 10), le K_{th} diminue seulement de 7%.

$$K_{TH} + 0{,}494C_H = 3{,}89 + 0{,}0555\sqrt{\text{aire}} \qquad \text{(II.1)}$$

c) Texture et densités de dislocations géométriquement nécessaires (GND) et intra-latte (SSD)

L'EBSD permet de déterminer une large gamme de paramètres métallurgiques. Parmi eux: la taille des ex-grains γ, la densité de joints de grains et leurs désorientations. L'EBSD offre la possibilité de calculer la densité des dislocations géométriquement nécessaires (Geometrically Necessary Dislocation GND) en se basant sur les fractions des angles de désorientation [Pesicka2004]. Ces dislocations permettent d'accommoder la désorientation entre deux zones d'un même cristal (joint de grain, sous-joint, joint de lattes …).

Les figures de pôles inverses (FPI) du QTM9 et QTM6 et l'image qualité du QTM9 (reproduction des FPI en niveau de gris) sont montrées ci-dessous en figures II.9 et II.10. Nous observons sur ces images une microstructure martensitique sous forme de lattes. Cependant, il apparait sur le cliché EBSD du QTM6 une microstructure martensitique plus fine (figure II.10). Cette dernière comme la distribution des solutés expliquerait une limite d'élasticité un peu plus élevée que le QTM9 et cela malgré, on le verra plus loin, une densité de dislocation moindre (tableau II.4)

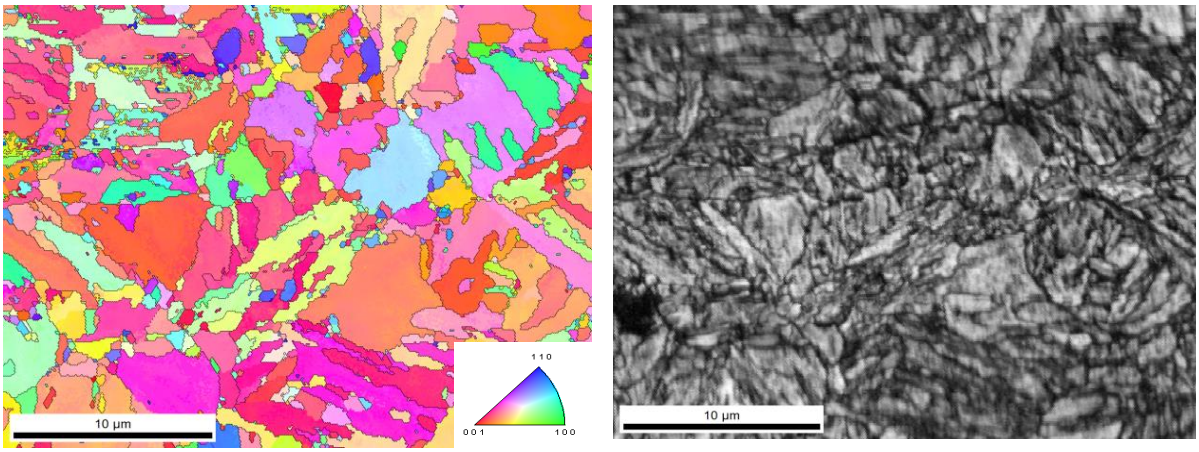


Figure II.9. Cartographie des désorientations cristallines et image qualité associée obtenue en EBSD-SEM pour le QTM9.

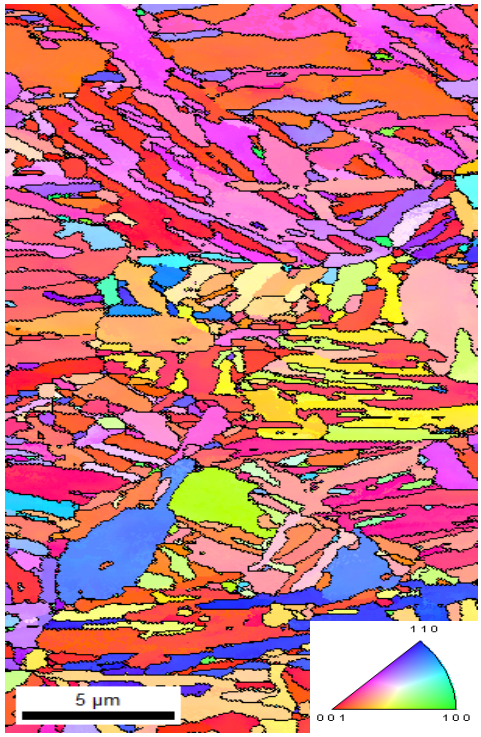


Figure II.10. Figure de pole inverse de l'alliage QTM6.

L'analyse de la distribution de la fraction des angles de désorientation du QTM9 et QTM6 nous permet d'observer la présence de joints de grains possédant des angles de désorientation compris majoritairement entre 0° et 5° (figure II.11).

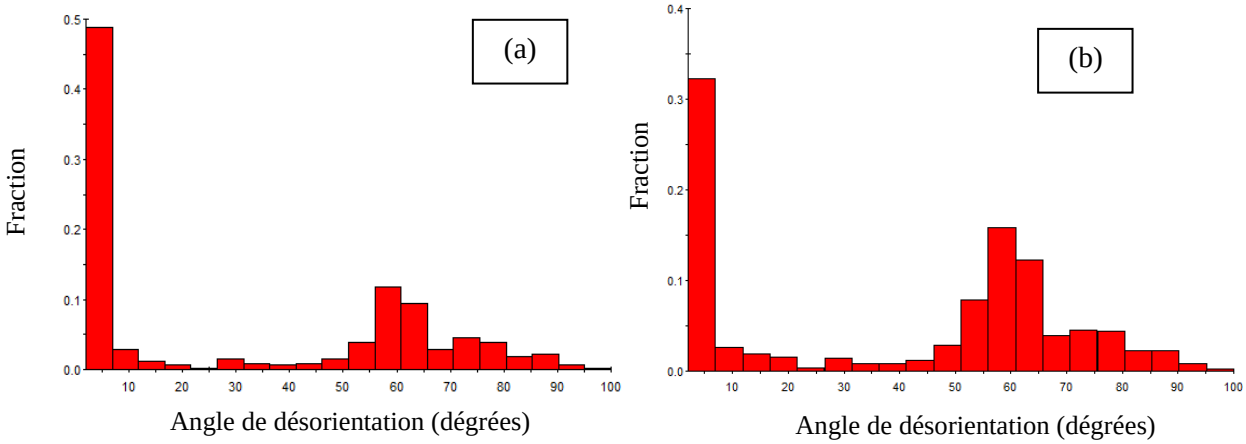


Figure II.11. Evolutions de la fraction f associée à l'angle de désorientation considérée à partir d'une micrographie EBSD pour (a) QTM9 et (b) QTM6.

La méthode proposée par Pesicka *et al.* [2004] considère seulement des angles entre 1 et 5°, car pour des désorientations plus élevées nous ne pouvons plus distinguer les dislocations individuelles. La densité de dislocations intrinsèques ou GND (ρ_{GND}) est estimée par l'équation suivante:

$$\rho_{GND} = \frac{\theta_i f_i}{2b} r_{S/V} \qquad \text{(II.2)}$$

Avec θ_i l'angle de désorientation (radian) associé à sa fraction f_i, b le vecteur de Bürgers (0,25nm) et $r_{S/V}$ le ratio de la surface (xy) sur le volume d'un grain (x^2y) comme illustré sur la figure II.12.

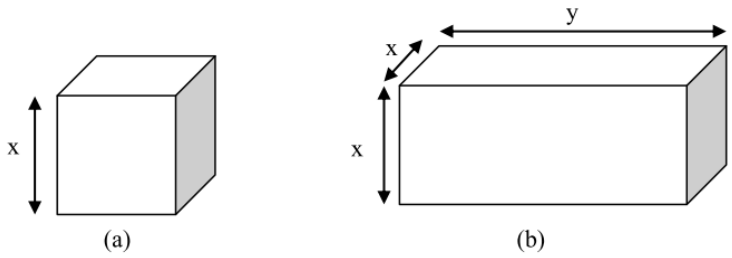


Figure II.12. Représentations schématiques (a) d'un grain équiaxe et (b) d'une latte de martensite.

Les densités moyennes de GND obtenues à partir de clichés d'EBSD et reportées également dans le tableau II.4 ont été estimées à $3{,}0.10^{14}$ m^{-2} pour le QTM9 et à $1{,}30.10^{14}$ m^{-2} pour le QTM6.

Les dislocations ont des effets majeurs sur la FPH, plusieurs mécanismes ont été proposés pour décrire la fragilisation par l'hydrogène. Entre autre, il existe des modèles qui proposent que l'interaction hydrogène/dislocation soit un élément moteur de la plasticité locale, pouvant induire l'amorçage d'une fissure et par conséquent la rupture du matériau. Indépendamment des mécanismes suggérés, il est connu que les dislocations génèrent une distorsion élastique à leur voisinage et un désordre local au cœur de la ligne de dislocation. Ainsi, les dislocations sont des sites probables de piégeage réversible et irréversible, d'où l'importance d'évaluer leur densité.

La figure II.13 illustre les dislocations GND et SSD (intra-lattes), dont nous parlerons par la suite.

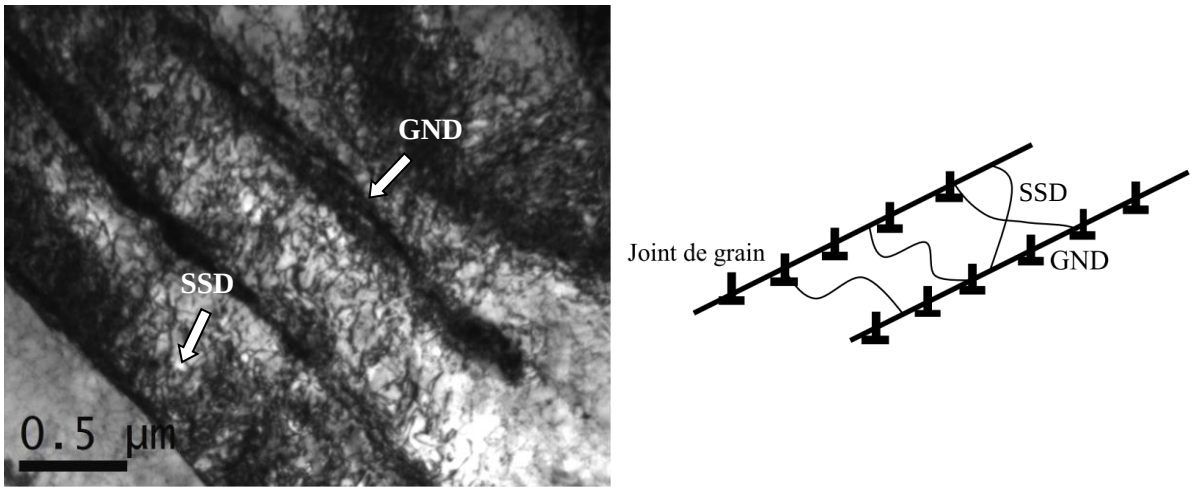


Figure II.13. (a) Micrographie MET mettant en évidence les dislocations intra-latte et GND dans les cas du QTM6 (b) et une représentation schématique des dislocations intra-lattes et géométriquement nécessaires [Frappart2011a].

La figure II.14 montre une superposition de clichés MET de la microstructure martensitique trempée et revenue de l'alliage QTM9. Ces observations mettent en évidence la hiérarchie des ex-grains γ qui sont constitués de paquets, subdivisés en blocs de lattes de martensites d'orientation et de morphologie similaires. Cette microstructure est également schématisée sur la figure II.14.

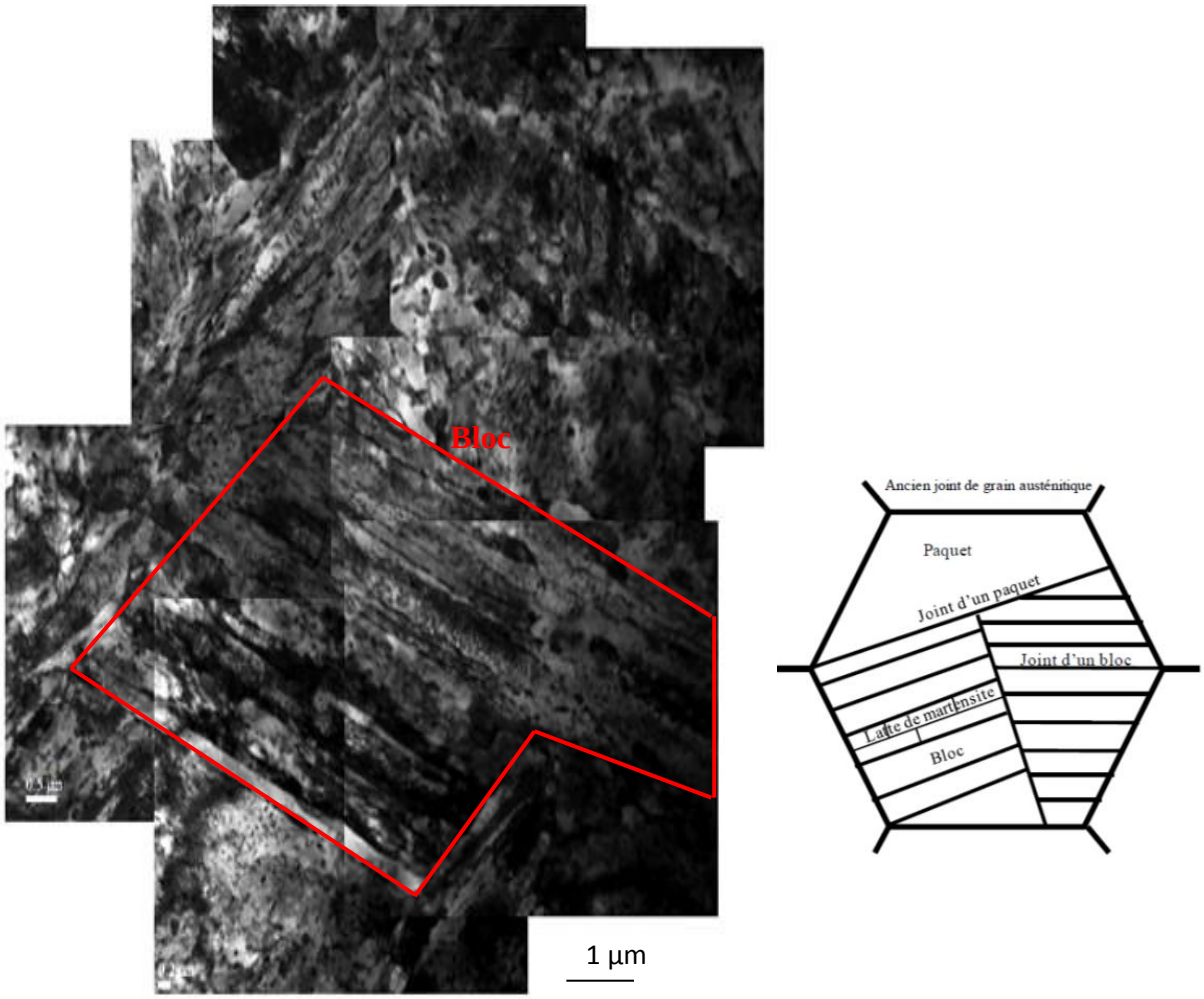


Figure II.14. Structure d'un ex-grain γ observée en microscopie électronique en transmission (QTM9) et Représentation schématique de la microstructure martensitique.

Comme observé sur la figure II.14, les lattes possèdent la même orientation à l'intérieur d'un bloc (très peu de différence de contraste entre lattes). Leur taille est de l'ordre du nanomètre et plus spécifiquement pour le QTM9, elle est de 284 nm (tableau I.4). La taille du bloc est d'environ 5µm de largeur.

Par la méthode des intersections, il est possible de calculer la densité de dislocations intra-lattes (SSD). Pour cela, un réseau de droites parallèles (longueur totale L_t) est superposé aux clichés obtenus par MET et le nombre N de dislocations à l'intersection du réseau est déterminé (figure II.15a). La densité de dislocations peut être calculée à partir de l'équation II.3 :

$$\rho = \frac{2N}{eL_t} \text{ (en m}^{-2}\text{)} \qquad \text{(II.3)}$$

Avec *e*, l'épaisseur de la lame (~90µm).

Une densité de dislocations d'environ 2,20. 10^{14} m^{-2} a été calculée pour l'alliage QTM9. La densité de dislocations totale est la somme des deux densités de dislocations précédemment citées (SSD+GND), soit de 5,20.10^{14} m^{-2}.

d) Etat de précipitation

Le nombre de précipités, comme déjà mentionné précédemment, est déterminé sur les clichés réalisés par microscopie électronique à transmission (figure II.15b). A partir de la densité des précipités calculée grâce à l'équation (II.4), il est possible d'estimer la fraction volumique de précipités f_p donnée par l'équation (II.5).

$$\rho^{s}_{précipité} = \frac{nombre\ de\ précipités}{surface\ de\ l'image\ analysée} \text{ (en m}^{-2}\text{)} \quad \text{(II.4)}$$

$$f_v = \rho^{v}_{précipité} \frac{4}{3e} \pi r^3 \quad \text{(II.5)}$$

Avec r le rayon moyen des précipités et e l'épaisseur de la lame mince (80/90 µm). Pour le QTM9 f_v=0,84%.

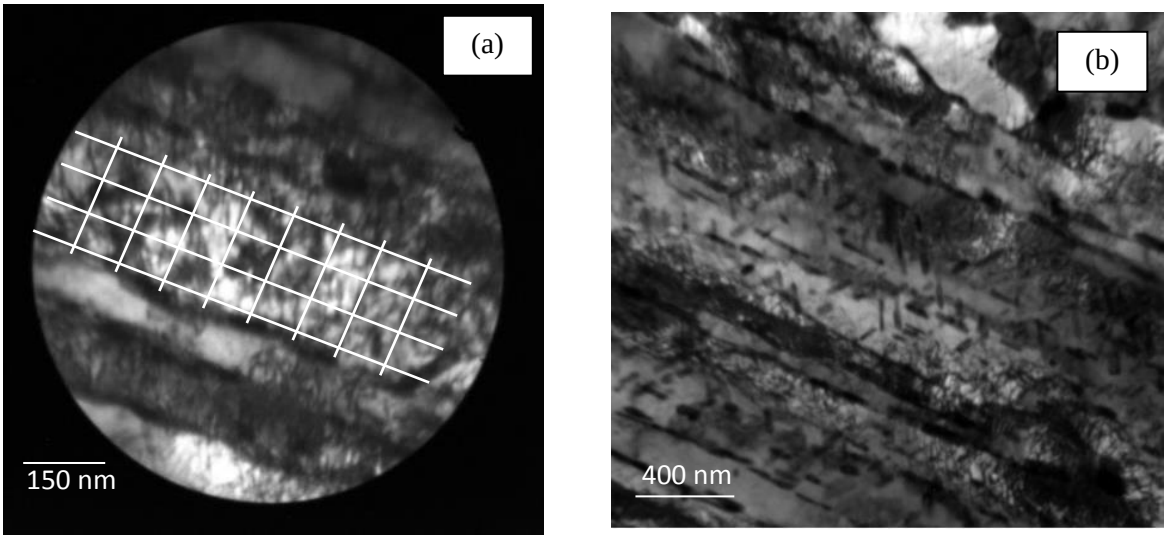


Figure II.15. Dislocations intra-lattes (a) et précipités observés à l'échelle de la structure en lattes (b).

Des clichés de diffraction ont été réalisés afin d'analyser l'état de précipitation du QTM9 (figure II.16, 17 et 18). Pour les alliages déjà étudiés lors des travaux de Frappart *et al.* [2011a] et Courlit *et al.* [2011], les précipités sont listés dans le tableau II.4 à titre de comparaison.

Les précipités identifiés dans l'alliage QTM9 sont des carbures de chrome et de molybdène Cr_7C_3 et Mo_2C. Les premiers se présentent sous la forme de bâtonnets, localisés sur les espaces inter-lattes ou sur les espaces intra-lattes (figures II.16 et II.18 respectivement). La fraction volumique du Cr_7C_3 est de 0,84%. En revanche, les Mo_2C sont des composés très petits à géométrie sphérique de rayon d'environ 5 nm. Le carbure de fer (Fe_2C) est également présent dans le matériau sous forme sphérique aux inter-lattes (figure II.17). Il est probablement le résultat de la transformation de la martensite lors du revenu.

Les différents précipités (flèches blanches) et leurs plans de diffraction sont illustrés dans la figure II.16 à 18.

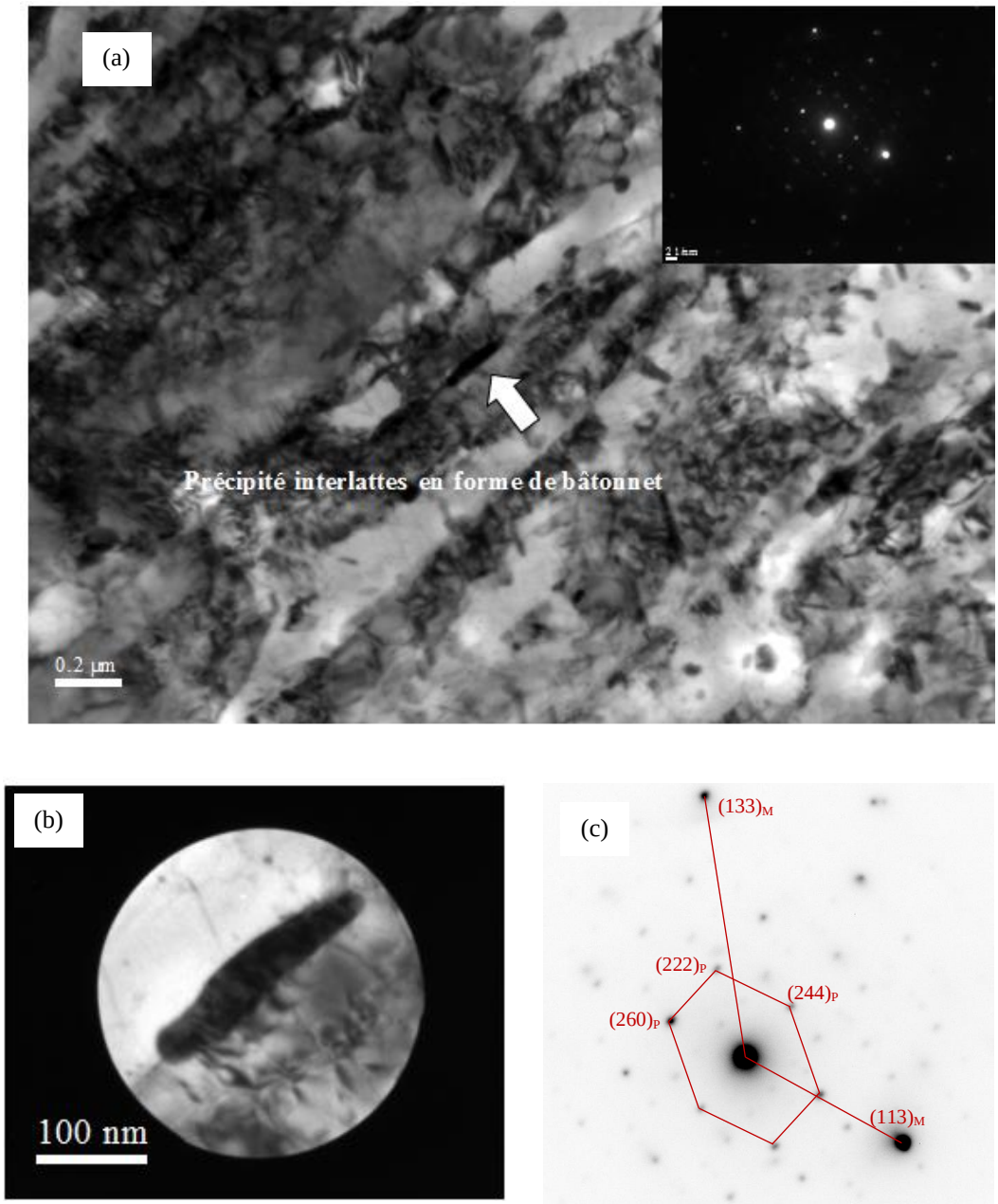


Figure II.16. (a) Micrographie MET et cliché de diffraction de précipité inter-lattes de type Cr_7C_3 présent dans l'alliage QTM9. (b) Vue agrandie du précipité en forme de bâtonnet. (c) Plans de diffractions : « p » signifiant précipité et « M » matrice.

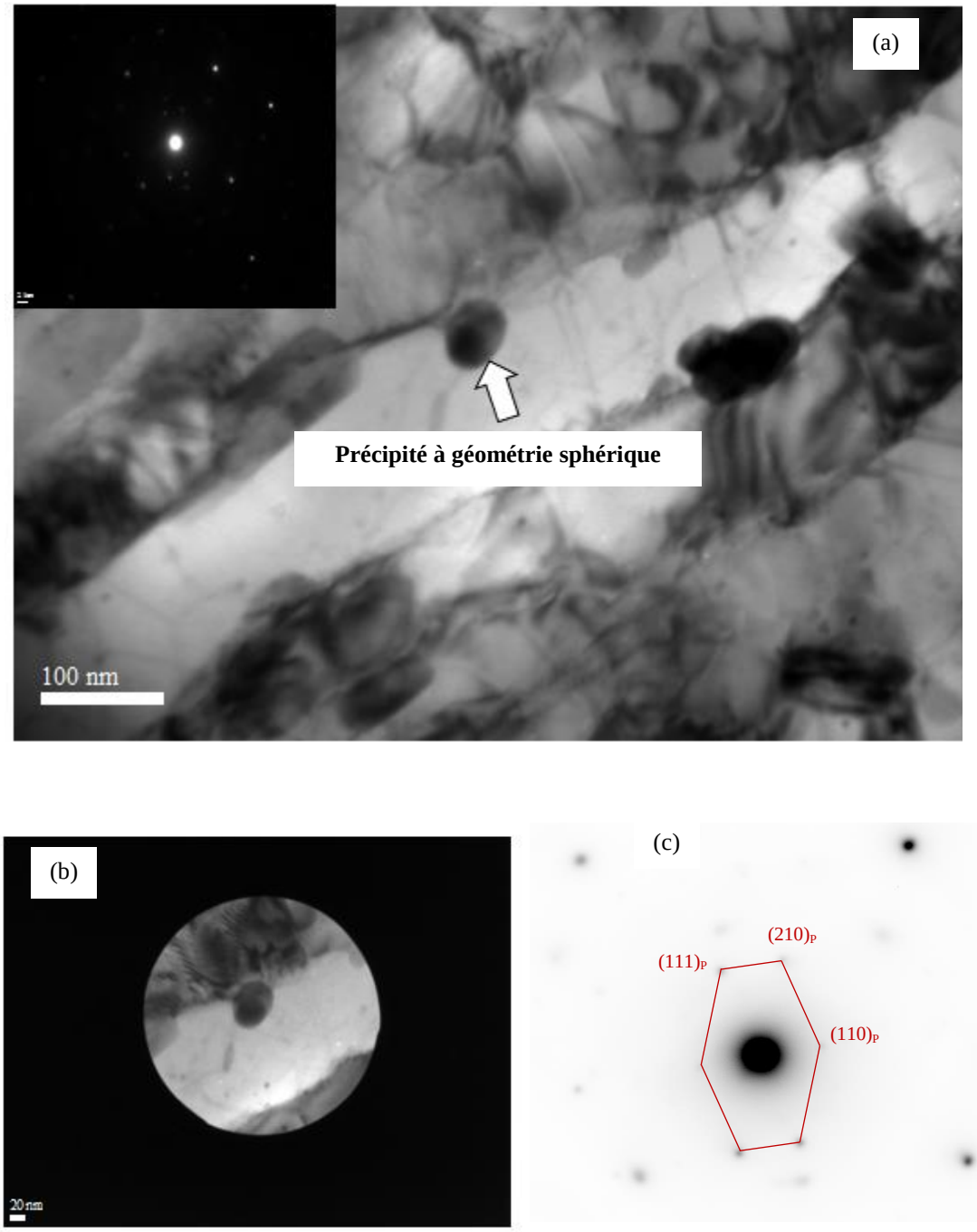


Figure II.17. (a) Micrographie MET et clichés de diffraction de précipité inter-lattes de type Fe_2C présent dans l'alliage QTM9. (b) Vue agrandie du carbure sphérique. (c) Plans de diffractions : « p » signifiant précipité.

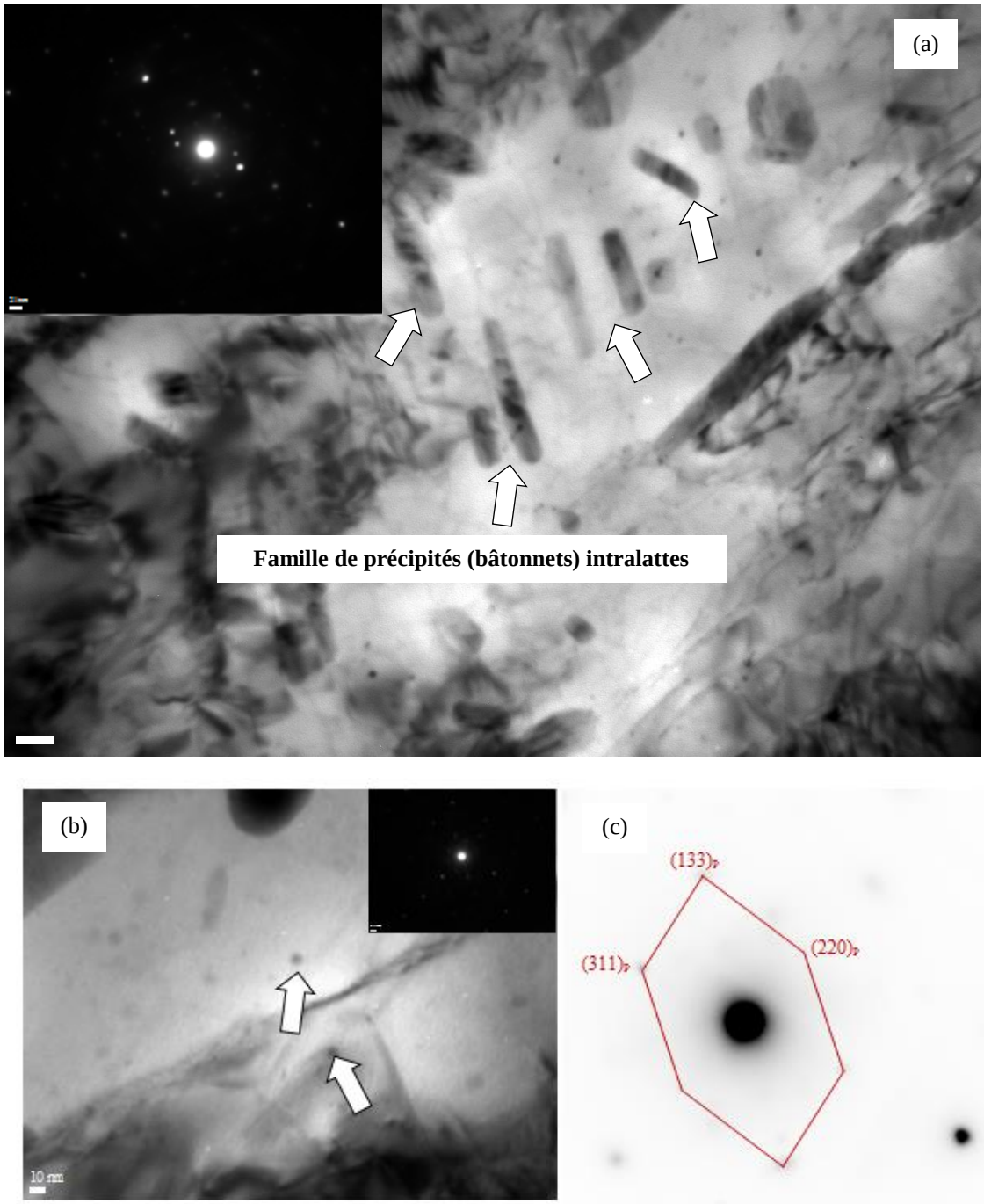


Figure II.18. Micrographie MET et clichés de diffraction des précipités intra-lattes (a) Cr_7C_3 et (b) Mo_2C présents dans le QTM9. (c) Plans de diffractions du Mo_2C.

e) Densité de lacunes

La figure II.19 illustre des résultats expérimentaux issus de la DSC. Cette technique (détaillée en annexe 3) permet l'observation, par la présence de pics exothermiques, de l'annihilation de lacunes [Setman2008, Krystian2010]. Ces pics vont être différents selon l'énergie nécessaire à l'annihilation des lacunes et donc propre à un matériau. Ceci met en évidence l'influence de différents traitements thermiques.

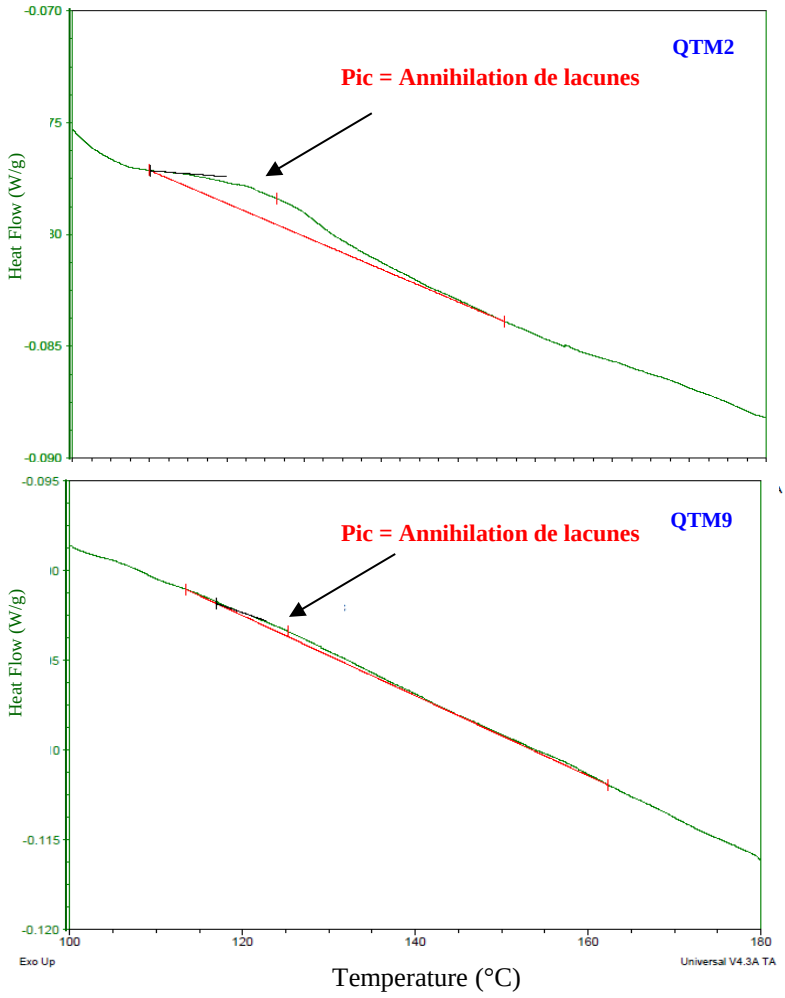


Figure II.19. Evolution du flux de chaleur en fonction de la température mesurée par DSC pour deux alliages différents (QTM2 et QTM9).

Le revenu est le traitement thermique qui permet d'éliminer les lacunes en sursaturation créées pendant la trempe. L'acier QTM1 est celui qui présente la plus grande densité des lacunes (figure II.20) et la température de revenu la plus basse (580°C). Cela implique que cette température n'a pas été assez élevée pour éliminer les lacunes. Le QTM2 a également une forte concentration des lacunes. Cet alliage a subi une trempe avec une température assez élevée, ce qui pourrait créer des lacunes excédentaires. Cependant, cela n'explique pas cette forte valeur de lacunes car sa température et son temps de revenu ont été plus élevés que pour d'autres matériaux. L'autre alliage avec une concentration de lacunes assez marquée est le QTM5 qui possède une température de revenu (585°C) similaire au QTM1. Cependant, il a une température de trempe moins élevée, une durée de revenu plus longue et un milieu de trempe moins sévère (huile) que le QTM1 et par conséquent possède moins de lacunes que ce dernier.

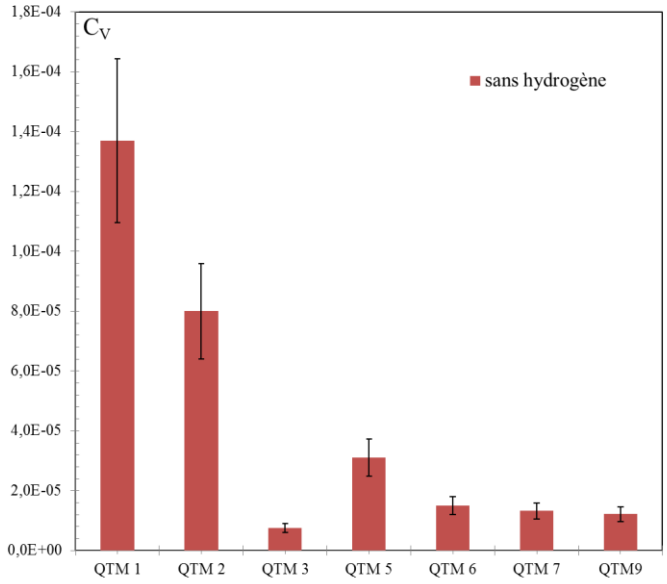


Figure II.20. Comparaison des concentrations des lacunes sans hydrogène pour les différents alliages QTM_X.

f) Contraintes internes

La méthode de diffraction par rayon X (décrite en annexe 3) a été utilisée afin d'accéder à un paramètre important pour notre étude, les contraintes internes à longue distance (figure II.21). Ces dernières découlent de l'histoire thermomécanique du matériau. Ainsi, les déformations thermiques et plastiques vont avoir des conséquences importantes sur le matériau. Nous pouvons également citer la diffusion d'éléments d'addition, la présence de défauts cristallins, les transformations de phase, la croissance de grains, la recristallisation, le maclage, etc. Ces différents mécanismes peuvent générer des contraintes résiduelles. Elles sont calculées à partir de l'équation déduite de la pente du graphique $\beta\cos\theta$ *versus* $\sin\theta/E_{hkl}$, avec θ l'angle de diffraction, β l'intégrale de la largeur à mi-hauteur du pic et E_{hkl} le module d'Young qui dépend du plan (hkl) (cf. annexe 3). Cette approche déduite du modèle d'exploitation de Williamson-Hall prend en compte l'anisotropie des contraintes selon les différentes familles de plans cristallographiques (hkl).

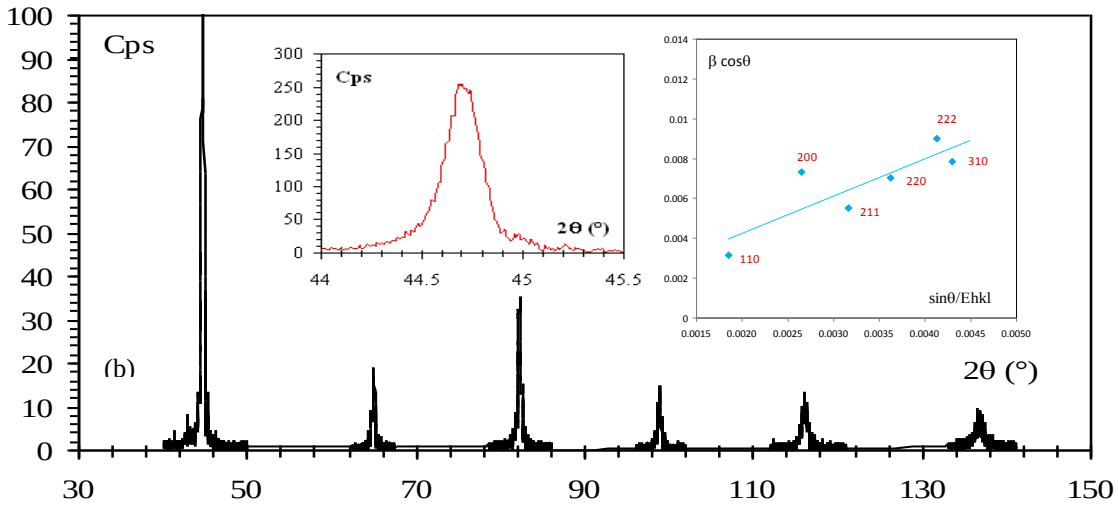


Figure II.21. Exemple de diffractogramme réalisé par DRX et courbe de $\beta\cos\theta$ en fonction de $\sin\theta/E_{hkl}$ correspondante au pic observé à 44.7°.

La mesure des contraintes internes sur différents aciers révèle que le QTM7 est l'alliage possédant la valeur la plus élevée (545MPa). Cet acier a la plus forte densité de dislocations ce qui peut perturber le réseau cristallin et créer localement des champs de déformation. Cependant les valeurs de contraintes internes calculées pour les différents matériaux (346 à 545 MPa) sont trop proches pour que ce paramètre soit un élément déterminant afin de distinguer les divers états métallurgiques (figure II.22).

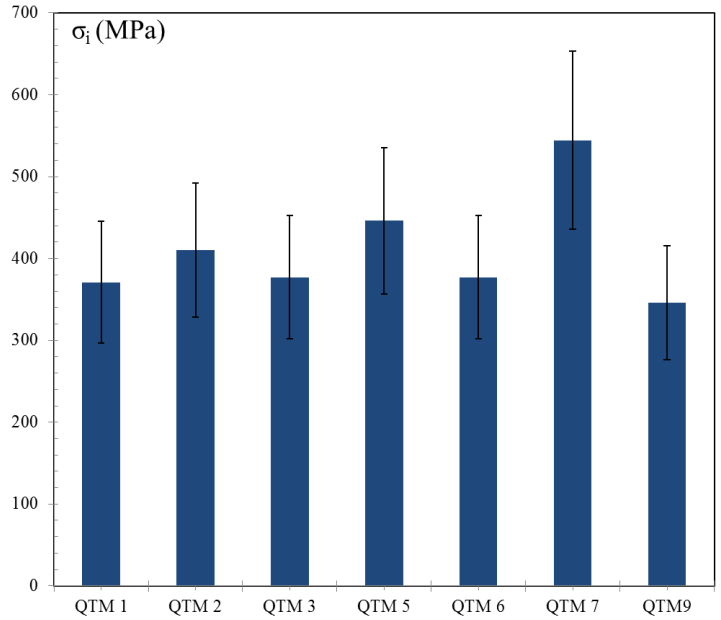


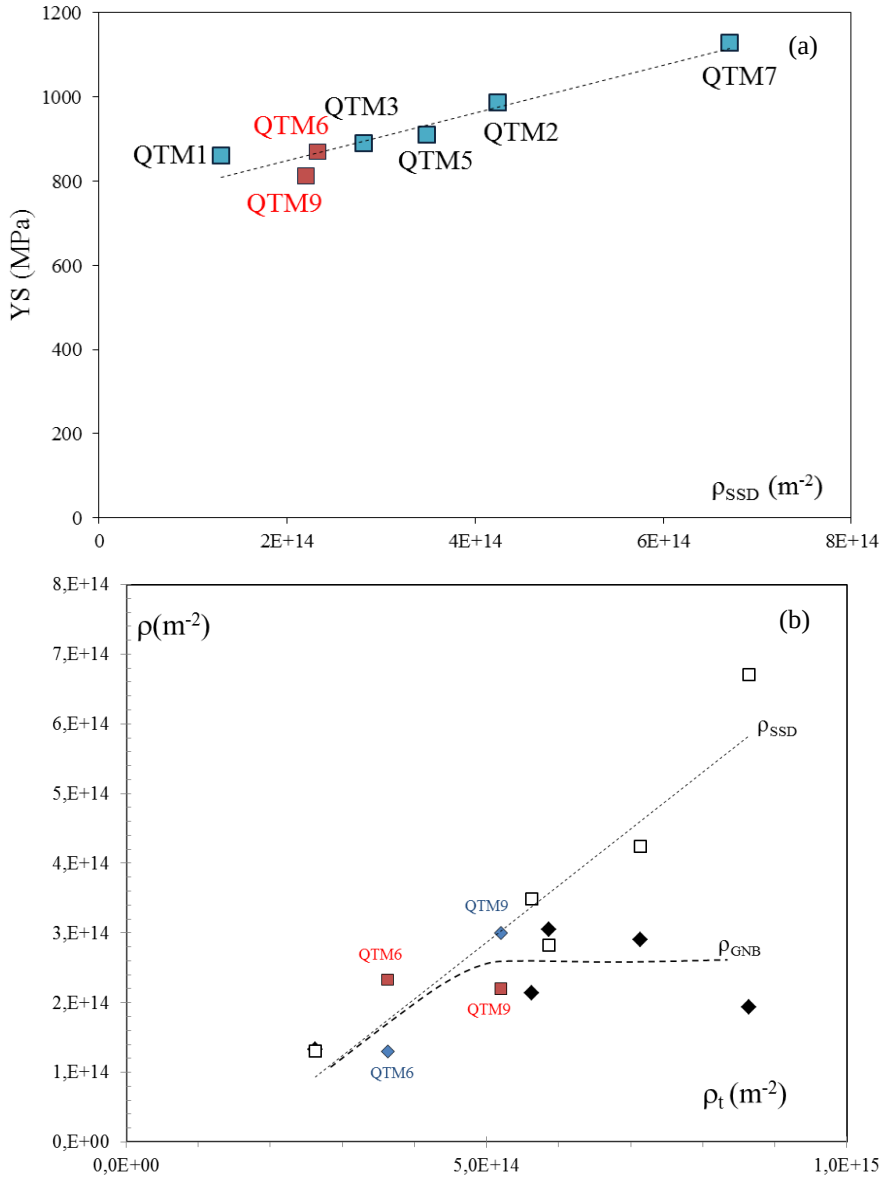
Figure II.22. Comparaison des valeurs de contraintes internes déduites des diffractogrammes DRX pour les différents alliages.

A.II.3 – Synthèse

L'ensemble des analyses effectuées permet de caractériser une structure martensitique trempée/revenue pour les différentes nuances étudiées. Cette étude met en évidence plusieurs échelles microstructurales : les anciens grains austénitiques, l'état inclusionnaire, l'état de précipitation, les dimensions de lattes de martensites, les différents types de dislocations et les lacunes. Ces défauts microstructuraux jouent un rôle important dans les phénomènes de Fragilisation Par l'Hydrogène (FPH) en raison de leur potentialité à piéger l'hydrogène. Les tableaux 2, 3 et 4 sont la synthèse des résultats obtenus pour les différentes alliages et leur analyse permet de confronter les alliages QTM6 et QTM9 (soulignés en gris) avec les matériaux déjà étudiés au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) dans le cadre de travaux conduits avec le centre de Vallourec [Frappart2011a, Courlit2011]. Ainsi, il est possible de discuter par la suite l'impact de la microstructure sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène.

La figure II.23 et le tableau II.4 présentent le positionnement des alliages QTM6 et QTM9 parmi ceux déjà étudiés. La comparaison est faite selon les paramètres suivants : densité de dislocation (ρ), taille d'ex-grain γ, limite d'élasticité (YS), nature des précipités et taille de ceux-ci. Nous observons ainsi une limite d'élasticité assez proche pour les deux matériaux (figure I.23a). Leur densité de dislocation SSD est également similaire (figure I.23b). L'affinement du grain et la présence d'une plus forte densité de dislocations semblent jouer un rôle significatif sur les propriétés

mécaniques des matériaux. Ainsi le QTM2 et QTM7 qui ont la taille de grains la plus petite et par conséquent la densité de dislocation la plus élevée présente également le YS le plus élevé. Cependant, ils ne possèdent aucun précipité en commun (tableau I.3). De plus, les tailles des rayons de ces derniers dans l'alliage QTM6 sont beaucoup plus élevées que dans le QTM9 (figure II.23b). Ces différences seront mises en avant plus en détail dans la partie B de ce chapitre, notamment leurs effets sur le piégeage et diffusion.



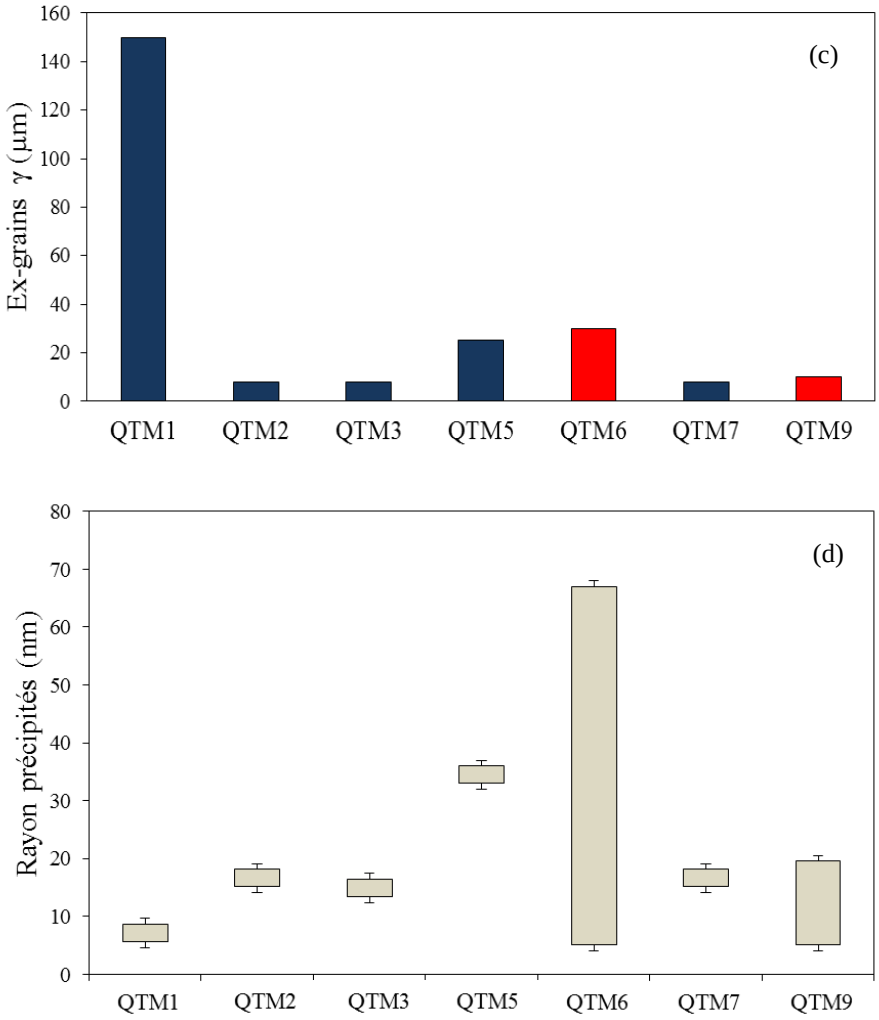


Figure II.23. Positionnement du QTM6 et QTM9 par rapport aux différents alliages (a) limite d'élasticité versus densité de dislocation SSD (ρ_{SSD}) (b) densité de dislocation SSD et GND en fonction de densité de dislocations totale (ρ_t) (c) taille de ex-grains γ (d) taille des précipités.

Tableau II.3. Natures des précipités des alliages étudiés.

Nature Precipités	QTM1	QTM2	QTM3	QTM5	QTM6	QTM7	QTM9
Mo_2C							X
M_6C					X		
M_7C_3	X	X	X				
M_7C_6				X			
$M_{23}C_6$		X	X	X	X	X	
Cr_3C_2						X	
Cr_7C_3						X	X
Fe_2C							X
Fe_3C						X	
Fe_2MoC					X		

Tableau II.4. Caractéristiques métallurgiques des alliages.

QTM	Nuance	YS (MPa)	taille des ex-grains γ (µm)	taille de lattes (µm)	densité de précipité (μm^{-3})	Nature des précipités	fv (%)	r (nm)	misfit δ	ρ_{SSD} (m^{-2})	ρ_{GND} (m^{-2})	ρ_t (m^{-2})	C_v	σ_i (MPa)
QTM1	35Cr	860	150	0,53	191	M_7C_3	0,08	8,6	0,026	1,30E+14	1,33E+14	2,63E+14	$1,37E^{-04}$	371
QTM6	45Mo	870	30	0,2	13	$M_{23}C_6$, Fe_2MoC, M_6C	0,04	5,0 - 67	0,039	2,33E+14	1,30E+14	3,63E+14	$1,53E^{-05}$	377
QTM5	Q125	910	25	0,36	121	M_7C_6, $M_{23}C_6$	0,17	1,7 - 36	0,027	3,49E+14	2,13E+14	5,62E+14	$3,10E^{-05}$	446
QTM3	VM125SS	890	8	0,2	393	M_7C_3, $M_{23}C_6$	0,72	16,4	-	2,82E+14	3,05E+14	5,87E+14	$7,97E^{-06}$	377
QTM2	VM125HG	988	8	0,22	175	M_7C_3, $M_{23}C_6$	0,5	18,1	-	4,24E+14	2,90E+14	7,14E+14	$8,03E^{-05}$	410
QTM7	VM160	1128	8	0,28	130	$M_{23}C_6$, Fe_3C, Cr_7C_3, Cr_3C_2	0,29	18,1	-	6,71E+14	1,93E+14	8,64E+14	$1,33E^{-05}$	545
QTM9	VM110SS	812	10	0,284	274	Cr_7C_3, Mo_2C, Fe_2C	0,84	5,0-19,5	-	2,20E+14	3,00E+14	5,20E+14	$1,22E^{-05}$	346

B. Chargement, diffusion et piégeage de l'hydrogène au sein des aciers martensitiques QTM

La diffusion d'hydrogène a été étudiée pendant une longue période, et a été largement examinée par différents auteurs [Devanathan1962, Merher2007]. La diffusion des espèces est régie par les lois de Fick, et peut être appliquée pour la diffusion de l'hydrogène à partir de deux équations :

$$J(x,t) = -D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$ **1ère Loi de Fick** (II.6)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$ **2ème loi de Fick** (II.7)

Où *C* est la concentration d'hydrogène, et *D* le coefficient de diffusion. Cependant, en 1949, Darken et Smith [Darken1949] ont déterminé que les lois classiques de Fick ne s'appliquaient pas pour la diffusion de l'hydrogène. Ce désaccord entre les équations de Fick et les données expérimentales proviendraient des phénomènes de piégeage jusqu'alors non pris en compte.

Les deux principales techniques utilisées dans cette étude pour caractériser la diffusion et le piégeage d'hydrogène sont la perméation électrochimique (EP) et la spectroscopie de thermo-désorption (TDS) [Frappart2010, Oudriss2011]. Pour la perméation, les échantillons sont des pastilles de 25mm de diamètre et 1,2mm d'épaisseur polis jusqu'au grade 4000 sur chaque face. Les échantillons utilisés pour la TDS sont issus des essais de perméation ou des essais de chargement cathodique qui consiste à charger le matériau en hydrogène sous polarisation cathodique dans une solution d'H_2SO_4 1M. Notons que nous avons aussi étudié en parallèle le cas d'un chargement chimique.

B.II.1 – Techniques et méthodologie

B.II.1.1 – Perméation électrochimique

La technique de perméation électrochimique (EP) consiste à mesurer en continu le flux d'hydrogène qui traverse l'échantillon soumis sur l'une des faces à une polarisation cathodique (face de chargement ou d'entrée) et sur l'autre face à une polarisation anodique (face de détection ou de sortie). Cet essai est une démarche expérimentale qui offre la possibilité d'accéder à des paramètres comme le coefficient de diffusion interstitiel et la concentration des différentes espèces d'hydrogène (hydrogène diffusible, hydrogène piégé réversiblement, hydrogène piégé irréversiblement). La technique a été introduite par Devanathan et Stachurski en 1962 [Devanathan1962] puis a été développée et utilisée par la suite dans plusieurs travaux [Tanabe1986, Brass1995, Altunoglu1996, Zakroczymski2006, Frappart2010, Oudriss2011].

Le dispositif expérimental de perméation (figure II.24) est composé de deux compartiments thermostatés (grâce à un thermocryostat LAUDA maintenant la température à 20°C), d'électrodes de référence au sulfate saturé ESS ($Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$), de contre-électrodes en platine, d'un galvanostat Radiometer PGP201 pour la polarisation de la face de chargement et un potentiostat Radiometer PGP201 pour la polarisation de la face de détection. L'échantillon est mis dans un porte-échantillon en téflon dont l'ouverture est de 2cm de diamètre soit une surface de 3,14 cm^2. La connexion électrique entre l'échantillon et le dispositif est assurée par un fil en platine. Les électrodes de référence sont

placées dans des allonges de Luggin remplies de solution saturée de sulfate de potassium et sont situées à 4cm de l'électrode de travail. Les contre-électrodes sont positionnées à moins de 2 cm de l'électrode de travail. Le galvanostat pour la polarisation cathodique est mis en masse flottante afin que les deux potentiostats ne soient pas mis en « compétition » lors de la double polarisation de l'échantillon. La cellule de chargement contient un bain d'H_2SO_4 à 1M, préparée à partir d'une solution commerciale concentrée à 97% de pureté et la cellule de détection un bain de NaOH à 0,1M obtenue à partir de la dissolution de granulés commerciaux de marque Sigma-Aldrich dans de l'eau Milli-QTM. Avant chaque essai, les solutions de chargement et de détection sont désaérées durant 45 min par un flux d'argon sous une pression de 1,2 bar, la désaération est maintenue durant l'essai.

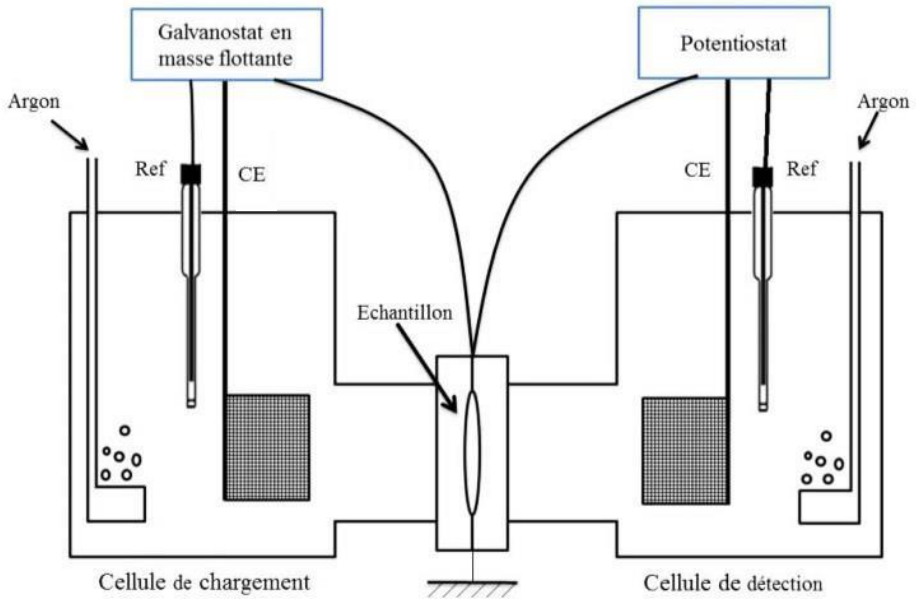


Figure II.24. Schéma simplifié du dispositif de perméation électrochimique.

Lors d'un essai de perméation électrochimique, une courbe du flux d'hydrogène en fonction du temps est obtenue (figure II.26).

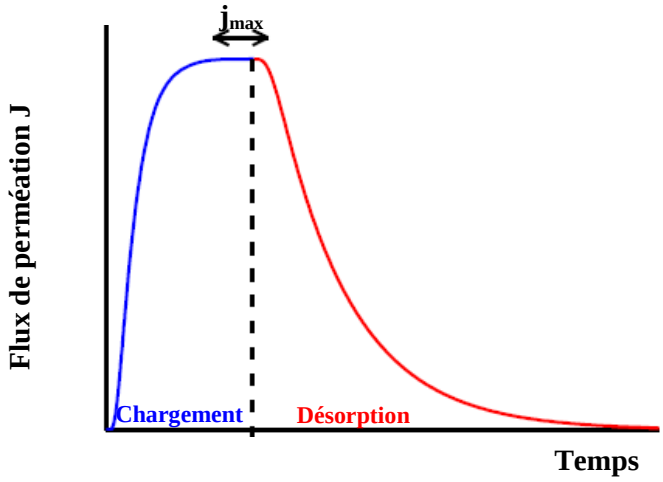


Figure II.25. Représentation schématique d'une courbe de perméation électrochimique.

Tout d'abord, cette courbe décrit l'augmentation progressive du flux d'hydrogène dans le temps qui correspond à l'oxydation des atomes d'hydrogène qui traversent la membrane jusqu'au régime stationnaire, appelé aussi j_{max}. La cellule de chargement est alors vidée, la polarisation de cette face est stoppée, ainsi la désorption de l'hydrogène est observée sous la forme d'une diminution progressive de la densité de courant du côté de la détection (courbe de désorption).

Des courbes de polarisation ont été réalisées dans un milieu acide H_2SO_4 1mol/L. Nous pouvons distinguer sur la figure II.26 les différentes étapes de la réaction d'évolution de l'hydrogène REH : l'étape d'adsorption électrochimique (Volmer) puis les réactions de désorption électrochimique ou chimique aux potentiels plus élevés (réactions d'Heyrovsky et de Tafel). En sachant que la différence de potentiel de l'électrode de sulfate saturé ($Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$) par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 0,6513 V/ESH, le comportement électrochimique des deux matériaux QTM6 et QTM9 sont similaires (figure II.26). Ainsi, la gamme de densité des courants exploitée pour les deux alliages a varié entre 10 et 200 mA/cm^2. Nous nous sommes donc placés dans un domaine transitoire où les réactions de Volmer et Heyrovsky ont lieu, mais pour lequel la réaction de Volmer prédomine (réduction de l'hydrogène).

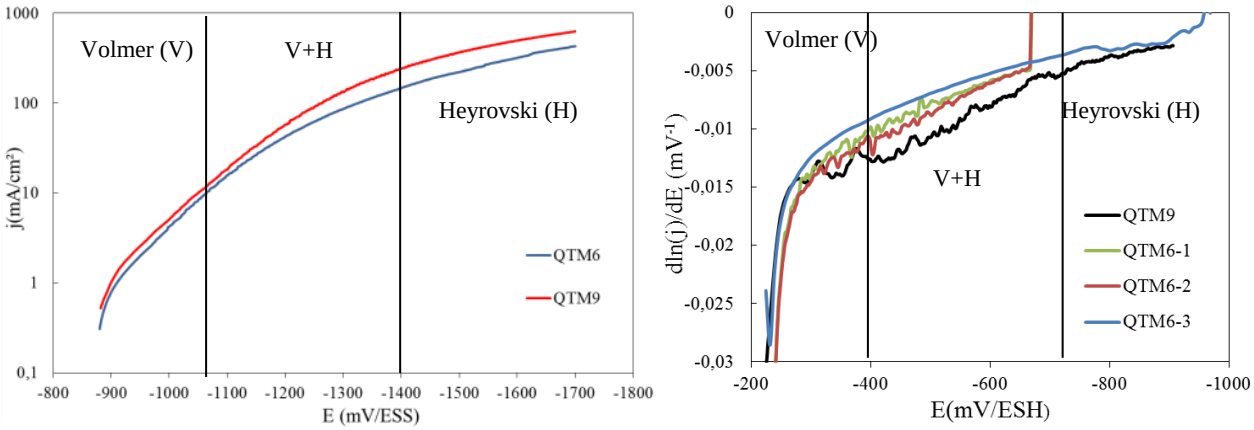


Figure II.26. Evolutions de la densité de courant cathodique j et de la pente de la courbe de polarisation dln(j)/dE en fonction du potentiel E dans 1mol/L H_2SO_4 sur le QTM6 et QTM9 à 20°C et des surfaces exposées de 1 cm² (dE/dt=0,5 mV/s).

- **Mesure du coefficient de diffusion apparent D_{app} et de la concentration d'hydrogène en sub-surface C_{0app}**

Les modèles issus de la perméation électrochimique considèrent souvent une membrane homogène. Il est possible de modéliser les courbes expérimentales et de tracer les courbes théoriques pour un processus de diffusion de l'hydrogène dans un métal dit idéal (membrane homogène sans piège) en utilisant les lois de Fick avec des conditions aux limites appropriées et une condition initiale.

Pour cela, la concentration en hydrogène en sub-surface est supposée constante au cours du temps et elle ne doit dépendre que de l'état thermodynamique de la face externe, $C(0,t) = C_0$ [Devanathan1962]. Du fait qu'aucune condition n'est imposée au flux d'entrée, les réactions conduisant à la production d'hydrogène ne doivent pas limiter le processus afin de maintenir l'équilibre entre la face d'entrée et l'hydrogène absorbé dans les premières couches métalliques. Une autre condition implique que le flux d'hydrogène est constant $J(0,t) = J_0$. La concentration varie ainsi jusqu'à une valeur maximum puisque $C_{max}=J_0e/D$. Contrairement à la concentration en

hydrogène en face d'entrée qui est proportionnelle à l'épaisseur de façon que le rapport C_0/e reste constant, le flux ne va pas dépendre de l'épaisseur de la membrane.

Pour la désorption, on considère qu'à t=0 le flux stationnaire est atteint. Du fait de l'oxydation quasi instantanée de l'hydrogène sur la face de détection, la concentration C_0 est considérée nulle. Les conditions de détection sont inchangées par rapport au transitoire de chargement. Par conséquent, le transitoire de désorption est donné par :

$$\frac{J_{désorption}}{J_{max}} = 1 - \frac{J_{chargement}}{J_{max}} \qquad \text{(II.8)}$$

Le tableau II.5 illustre les équations théoriques des transitoires croissants et décroissants liées à un essai de perméation de l'hydrogène.

Tableau II.5. Equations théoriques des transitoires croissant associées à un essai de perméation électrochimique (D est le coefficient de diffusion, t le temps et e l'épaisseur de la membrane) [McBreen1966, Boes1976].

Condition limite	Transformée de Laplace	Transformée de Fourier	$\tau = \frac{D.t}{e^2}$	Transitoire croissant
C_0=constante j/j_{max}	$\frac{2}{\sqrt{\pi\tau}}\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-\frac{(2n+1)^2}{4\tau})$	$1+2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\exp(-n^2\pi^2\tau)$	$\tau < 0,3$	$\frac{2}{\sqrt{\pi\tau}}\exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right)$
			$\tau > 0,2$	$1-2\exp(-\pi^2\tau)$
J_0=constante j/j_{max}	$2\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\,\mathrm{erfc}\left(\frac{2n+1}{2\sqrt{\tau}}\right)$	$-2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\exp(-n^2\pi^2\tau)$	$\tau < 0,3$	$2\mathrm{erfc}\left(\frac{1}{2\sqrt{\tau}}\right)$
			$\tau > 0,2$	$1-\frac{1}{4\pi}\exp\left(-\frac{\pi^2\tau}{4}\right)$

Cependant, les matériaux sont hétérogènes, ils présentent des défauts qui perturbent la diffusion de l'hydrogène et dépendent de leur composition, traitement thermique et microstructure. Ainsi, nous calculons le coefficient de diffusion apparent qui prend en compte les phénomènes de piégeage.

Plusieurs méthodes permettent de déterminer le coefficient de diffusion apparent (D_{app}) à partir de la courbe de chargement. Pour ces différentes méthodes l'équation utilisée est :

$$D_{app} = \frac{e^2}{Mt_c} \qquad \text{(II.9)}$$

avec *e* l'épaisseur de la membrane, t_c le temps caractéristique de chaque méthode, et M un coefficient propre à chaque méthode. La méthode Breakthough-time (figure II.27b), où t_c est le temps d'obtention de 10% de j_{max} et M=15,3, et la méthode dite de Régime 1 qui permettrait de s'affranchir des évolutions de surface pendant la période de chargement [Frappart2011a] (figure II.27a) ont été celles retenues dans cette étude.

Dans la méthode dite de « Régime 1 », nous utilisons l'équation suivante illustrée dans le tableau II.5 :

$$\frac{j}{j_{max}} = 2/\sqrt{\pi\tau}\exp(-\frac{1}{4}\pi) \qquad \text{(II.10)}$$

Dans les cas ou C_0=constante et pour τ<0,3 (avec τ=Dt/e), l'équation (II.10) permet de relier le courant en fonction du temps. Son développement mathématique nous donne la possibilité d'obtenir une équation dépendante du temps, de l'épaisseur de la membrane et du coefficient de diffusion apparent (Eq. II.11). Afin d'avoir une bonne reproductibilité de ces résultats l'ajustement de la courbe expérimentale avec la courbe théorique du Régime 1, donnée par l'équation (II.11) est nécessaire et donne une valeur du coefficient de diffusion apparent. Cependant, cette expression n'est valide que dans un domaine pour lequel τ<0,3 (soit une valeur spécifique du temps t), ce qui impose une bonne simulation de la courbe expérimentale jusqu'à ce temps critique. Au-delà, la bonne superposition des courbes n'est pas indispensable. Comme la solution de la transformée de Laplace présente une meilleure convergence pour des temps plus courts, c'est cette méthode qui a été choisie pour la simulation des courbes expérimentales.

$$\frac{\partial Ln|j|}{\partial t} = -\frac{1}{2t} - \frac{e^2}{4D_{app}^2 t^2} \qquad \text{(II.11)}$$

Lorsque le régime stationnaire est atteint, la concentration apparente d'hydrogène sub-surfacique C_{0app} (ppm massique) peut être calculée grâce à l'équation suivante:

$$C_{0app} = \frac{e.j_{max}}{D_{app}} \cdot \frac{M_H}{F\rho_{Fe}} \qquad \text{(II.12)}$$

Avec j_{max} la densité de courant de perméation en régime permanent (A/m²), *e* l'épaisseur de la membrane (m), F la constante de Faraday (96485 C/mol), M_H la masse molaire de l'hydrogène et ρ_{Fe} la masse volumique du fer ($7{,}87.10^6$ g/m^3).

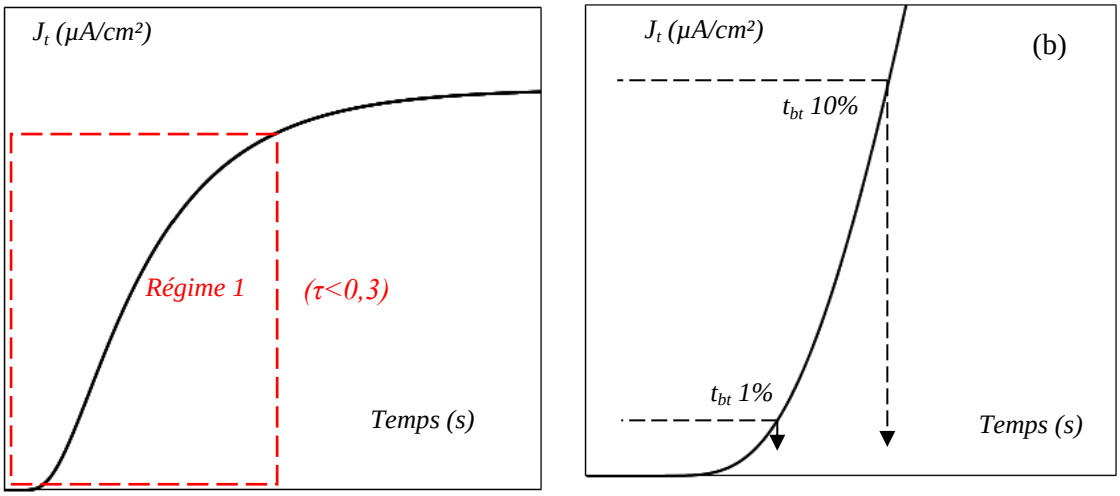


Figure II.27. Méthodes dites de (a) Régime 1 et de (b) Breakthough-time [Frappat2011].

L'étape de chargement peut induire des modifications de surface provoquées par le chargement cathodique prolongé ou encore une évolution de la concentration en hydrogène absorbé.

Ces changements sont cependant négligeables dans le calcul du coefficient de diffusion apparent selon les travaux de Frappart *et al.* [2011a].

Pour les matériaux étudiés antérieurement à cette étude (QTM1 à QTM7) [Frappart2010, [Courlit2011] les concentrations moyennes <C> ont été supposées égales à leurs concentrations surfaciques C_0, ce qui correspond à un profil de concentration en hydrogène quasi linéaire et constant dans la membrane de perméation. Cette situation attribuée à la présence d'un oxyde en surface de sortie, n'est pas évidente à démontrer [Frappart2010, Oudriss2012].

Dans le présent travail, nous avons questionné le profil de concentration correspondant à l'alliage QTM9. Pour cela, nous avons confronté la teneur en hydrogène obtenue par TDS (en mode fusion totale, cf partie B.II.1.2 descriptive de la technique) juste après l'étape de chargement (en état stationnaire) avec la valeur de C_0 obtenue directement à partir de données issues de l'essai de perméation (équation II.12). Le coefficient α va permettre de définir le profil de concentration.

$$\langle C \rangle = \alpha\, C_0 \qquad \text{(II.13)}$$

Ainsi, α dépend du profil dans la membrane. Si $\langle C \rangle = C_{TDS}$, (donc α=1) le profil recherché est celui de la figure II.28a. Ce cas schématise la présence d'une couche d'oxyde limitant la diffusion de l'hydrogène en face de sortie (le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde est plus faible que dans l'acier). En revanche la figure II.28b présente le cas où le film de surface n'entrave pas la diffusion de l'hydrogène (par exemple lors d'une couche de Palladium en face de sortie, $D_{Pd} \sim D_{acier}$).

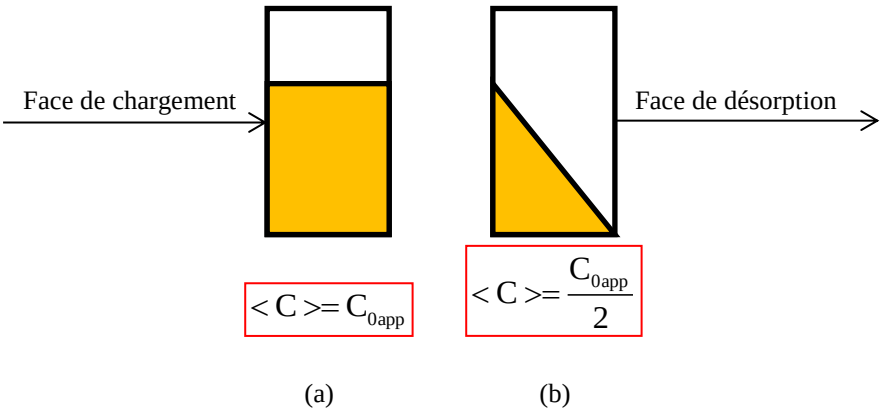


Figure II.28. Schémas du gradient de concentration d'hydrogène dans la membrane avec (a) α= 1 et (b) α= 1/2.

Il est important de mentionner que la présence d'un film d'oxyde sur la face de détection peut contrôler les cinétiques de diffusion et avoir des conséquences sur les résultats expérimentaux [Manolatos1889, Casanova1996, Jérôme2003, Legrand2013], si l'épaisseur de la membrane n'est pas suffisante.

De plus, d'autres auteurs [Brass1994, Frappart2011a] ont montré que l'interface entre le métal et la couche de Pd pourrait également devenir une zone de haute densité de piégeage en cas de non-uniformité. En tout état de cause, il a été mis en évidence dans les travaux de Frappart *et al.* [2011a] que la présence d'un dépôt de Pd induisait une augmentation de la concentration subsurfacique C_0.

Cette dernière pourrait être reliée à l'augmentation des sites de piégeages sans que pour autant le coefficient de diffusion apparent à saturation (D_{app}^{s}) soit affecté (cf. chapitre I, page 26, figure I.21).

Dans le cas du QTM9 de notre étude et pour une densité de courant de j_{ch}= 100mA/cm^2 dans une solution H_2SO_4 1M, nous avons pu déterminer, après l'étape de chargement jusqu'à un état stationnaire, une concentration (C_{0app}) de 1,10 ppm wt. La TDS de ce même échantillon nous a donné une valeur de concentration en hydrogène de 0,9 ppm wt. Ce qui équivaut à un profil α=0,82. Par contre, en prenant en compte le temps de préparation de l'échantillon entre les deux techniques qui est d'environ 40 minutes, il est fort probable qu'une faible fraction de l'hydrogène diffusible soit partie, ainsi nous pouvons considérer que α~1. Selon les récents travaux d'Oudriss *et al.* [2014], il semble que 2 à 3 heures sont nécessaires pour qu'une quantité notable d'hydrogène ait désorbée. L'écart entre TDS et perméation est associé plus raisonnablement à l'incertitude sur la mesure qui est de l'ordre de 0,2 ppm wt.

- **Courbe de désorption et estimation des concentrations C_L, C_{Tr} et C_{Tir}**

La phase de désorption permet l'évaluation de la concentration en hydrogène interstitiel C_L. L'analyse de cette phase permet aussi de déterminer la quantité d'hydrogène piégé réversiblement (C_{Tr}) et irréversiblement (C_{Tir}) [Zackrowzymski2006]. En premier lieu, il est nécessaire de connaitre la fraction d'hydrogène qui sort par chacune des faces de la membrane lors de la phase de désorption (figure II.29).

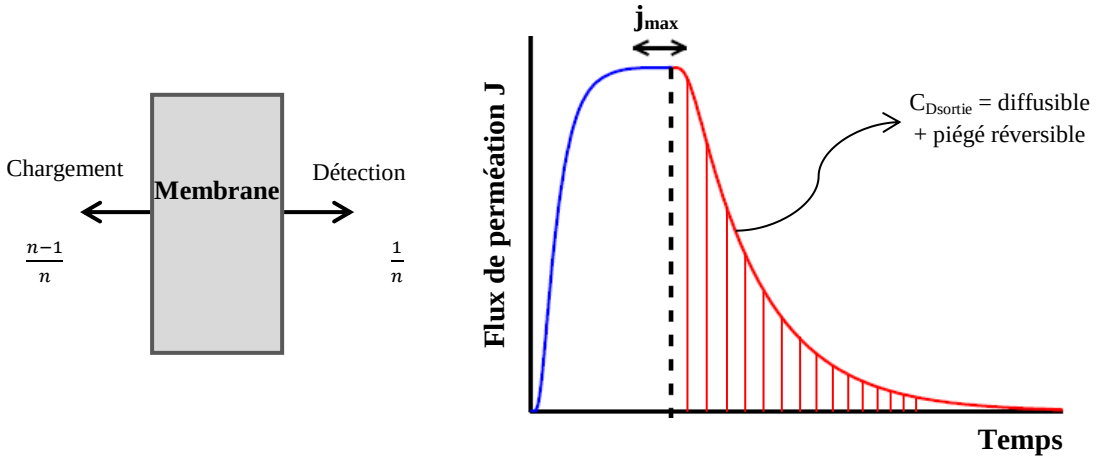


Figure II.29. Schémas représentant la désorption de l'hydrogène.

En considérant que C_D est la quantité totale d'hydrogène diffusible et d'hydrogène piégé réversiblement stockée dans la membrane lors de la phase de chargement d'un essai de perméation, nous pouvons déduire que :

$$C_D = \langle C \rangle - C_{Tir*} \qquad \text{(II.14)}$$

Où C_{Tir*} est la quantité d'hydrogène piégée irréversiblement mesurée par TDS à la fin de la phase de désorption. D'autre part, sur la courbe de désorption il est possible de déterminer la quantité d'hydrogène diffusible et piégé réversiblement qui sort par la face de détection en intégrant l'aire sous la courbe (surface hachurée sur la figure II.29). Alors,

$$C_{Dsortie}=(1/n)\ C_D \qquad \text{(II.15)}$$

Avec $C_{Dsortie}$ la quantité d'hydrogène qui sort du côté de la détection et *n* un coefficient définissant le poids de l'hydrogène sortant sur la face de désorption (figure II.29). *n* s'exprime comme [Oudriss2012]:

$$n = \frac{<C> - C_{Tir*}}{C_{Dsortie}} \qquad \text{(II.16)}$$

Pour le matériau de notre étude (QTM9) nous trouvons un rapport n~1. Cette valeur est proche de celle obtenue sur l'ensemble des aciers martensitiques référencés dans le tableau II.3. Ainsi pour les aciers martensitiques étudiés dans la configuration d'un essai de perméation décrit précédemment la totalité de l'hydrogène diffusible sort du côté de la face de détection.

La figure II.30 compare les concentrations d'hydrogène irréversible obtenues par TDS (C_{Tir}*) à celles obtenues par des essais de perméation (C_{Tir} perméation) en fonction de la teneur moyenne d'hydrogène (<C>) dans la membrane. Bien que sur cette figure, il est possible d'observer une certaine dispersion des valeurs de C_{Tir}*, le graphique présente une bonne corrélation entre les concentrations d'hydrogène irréversible obtenues en TDS et en perméation ce que nous a permis de valider la valeur de $n = 1$ démontrée ci-dessus.

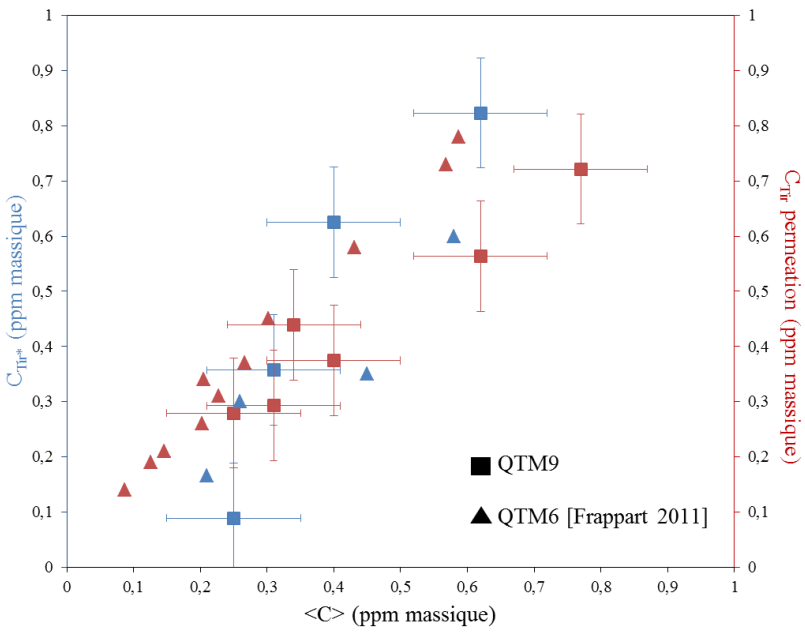


Figure II.30. Concentrations C_{Tir} mesurées en TDS et en perméation en fonction de la concentration moyenne <C> dans la membrane pour le QTM9 et QTM6.

Pour calculer C_{Tr} et C_{Tir}, il a été utilisé la procédure proposée par [Frappart2011a]. La figure II.31 illustre une différence entre la désorption expérimentale enregistrée sur la face de sortie lors d'un essai de perméation et la courbe théorique obtenue en utilisant les solutions classiques des lois de diffusion de Fick [Zakroczymski2006, Frappart2010]. La courbe de désorption, modélisée à partir des solutions des équations de diffusion de Fick, ne prend pas en compte l'effet du piégeage et correspond seulement à l'hydrogène interstitiel C_L. La différence d'aire entre la courbe théorique et expérimentale correspond à la concentration d'hydrogène piégé réversiblement C_{Tr}. C_{Tir} est alors donnée par :

$$C_{Tir} = C_0 - (C_{Tr} + C_L) \quad \text{(II.17)}$$

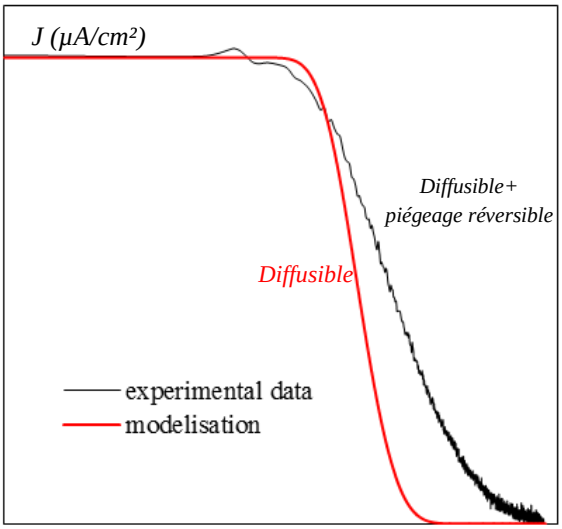
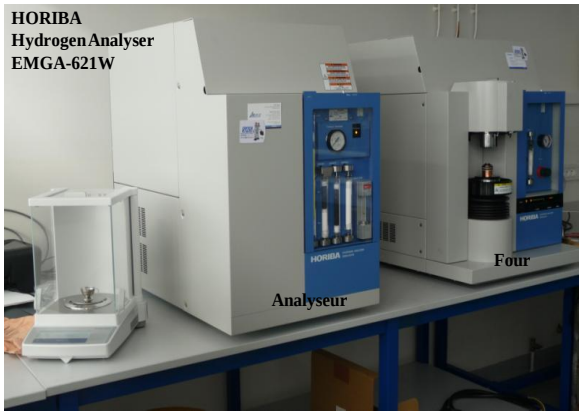


Figure II.31. Exemple de courbe de perméation électrochimique lors de l'étape de désorption [Frappart 2010].

B.II.1.2 – Spectroscopie de thermo-désorption (TDS)

La TDS est une technique complémentaire à la perméation électrochimique qui permet à la fois d'effectuer des mesures directes de la quantité d'hydrogène présente dans un métal et à la fois de déterminer les énergies de différents pièges présents dans un matériau. Les analyses TDS sont réalisées avec un analyseur d'hydrogène Jobin Yvon Horiba EMGA-621W. Cet appareil est composé d'un système sous vide couplé à un détecteur de conductivité thermique. Dans un essai de TDS, un échantillon précédemment poli jusqu'au grade 4000 puis rincé à l'éthanol (avec les dimensions décrites sur la figure II.32) est introduit dans la chambre à vide de l'appareil. Lorsque le vide atteint une pression $P<10^{-8}$ mbar, l'échantillon est automatiquement inséré dans un four à impulsion. Ce dernier est ensuite chauffé selon différentes vitesses jusqu'à 2000°C. L'hydrogène dégazé est alors détecté et analysé par catharomètrie gazeuse. L'hydrogène est quantifié en ppm massique.



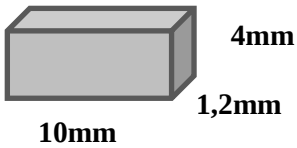


Figure II.32. Illustration des dimensions d'un échantillon destiné à la TDS et photographie de la TDS utilisée lors de cette étude.

Dans nos travaux, la TDS a été uniquement utilisée en mode fusion totale. Ainsi, les mesures des quantités d'hydrogène issues de chargements cathodiques de différentes durées permettent d'obtenir l'évolution de la teneur en hydrogène en fonction du temps de chargement jusqu'à la saturation. Les chargements consistent à polariser cathodiquement les échantillons immergés dans un bain de H_2SO_4 à 1 M. Le matériau (QTM9) atteint une solubilité de 1,5 ppm wt en hydrogène au bout de 24h de polarisation cathodique sous une densité de chargement de 20mA/cm^2. Cette durée est similaire à celle trouvée lors de travaux de Frappart *et al.* [2011a] pour le QTM6. De plus, la concentration à la saturation de ce dernier est de l'ordre de 2 ppm wt.

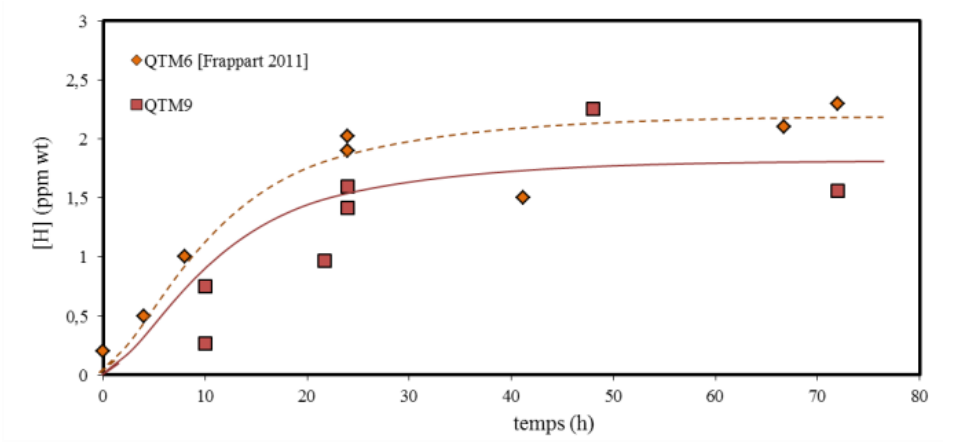


Figure II.33. Evolution de la concentration en hydrogène mesurée par TDS en fonction du temps de chargement.

La TDS a été employée également suite à des chargements chimiques sur des pions. Dans ce type de chargement, il a été employé du thiocyanate d'ammonium qui est réputé pour être un promoteur d'entrée de l'hydrogène. Ce procédé permet qu'un grand nombre d'échantillons de différentes dimensions et complexités géométrique puissent être uniformément et facilement chargé en hydrogène par la simple voie d'immersion des matériaux dans une solution adéquate portée à 50°C.

Un autre atout de cette technique est que le chargement est plus aisé à réaliser que par voie électrochimique. De plus, il a été constaté dans les travaux de Takagi *et al.* [2012] que le mode de chargement qu'il soit chimique ou cathodique ne change pas la nature des sites de piégeage de l'hydrogène. Cela est illustré sur la figure II.34, les formes des courbes sont similaires. Les pics de détection de l'hydrogène sont observés aux mêmes températures, indiquant que les pièges sont de mêmes énergies et donc de mêmes natures.

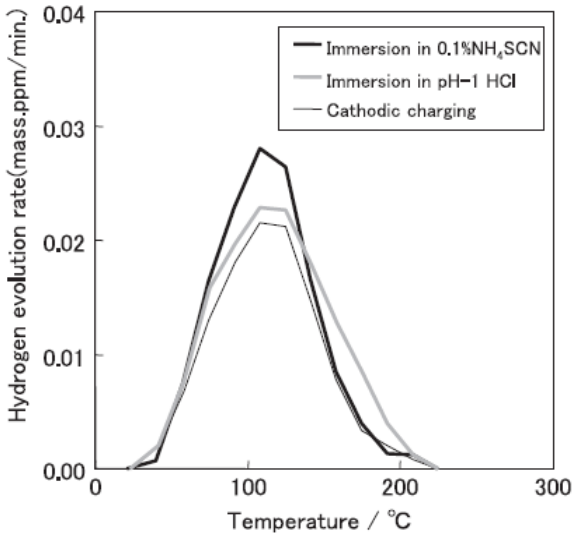


Figure II.34. Effets des méthodes de chargements en hydrogène sur les courbes d'évolutions mesurées par TDS. Conditions des chargements : Immersion dans un bain 0.1% NH_4SCN pendant 48 h, Immersion dans une solution HCl pH 1 pour 24 h, chargement cathodique 3% NaCl + 0.3%NH4SCN, densité de courant de 0,1 A/m^2 : 48 h et à une vitesse de balayage de 200K/h [Takagi2012].

Des chargements chimiques ont été réalisés dans un bain de de NH_4SCN concentré (250 g de NH_4SCN par litre de solution) maintenue à 50°C sur des pions d'environ 4,5 mm d'épaisseur et 8 mm de diamètre. L'objectif était d'évaluer cette nouvelle technique afin d'avoir une concentration plus significative en hydrogène pour l'utiliser ultérieurement sur des éprouvettes cylindriques. Cependant, pour des faibles durées de chargement (4-5h), les échantillons présentaient un gradient de concentration en hydrogène. Pour des temps de chargement plus élevés (de 18 à 50h), les concentrations observées étaient homogènes (~0.5ppm wt) mais pas assez élevées pour les applications recherchées (influence sur les propriétés mécaniques du matériau).

a) Problème de décohésion interne et flux d'hydrogène (exemple du QTM6)

Une étude préliminaire a été conduite sur le matériau QTM6. Les courbes ci-dessous montrent les densités de courant maximales obtenues lors de l'application d'une densité de courant de 20mA/cm² du côté du chargement dans une solution 1M H_2SO_4 à 20°C. Les densités maximales obtenues varient de 4 à 4,5 µA/cm^2 (figure II.35) et le temps de sortie ($t_{10\%}$) de 19,33 à 33,65 minutes. Ainsi, nous obtenons un D_{app}= 4±2,5 m^2/s et un C_{0app} variant de 1 à 1,5 ppm wt. Aucune décohésion interne n'a été observée pour ces conditions de chargement. Ainsi que ce soit par les techniques TDS ou perméation électrochimique, l'incertitude sur les concentrations sera de l'ordre de 0,2 ppm wt.

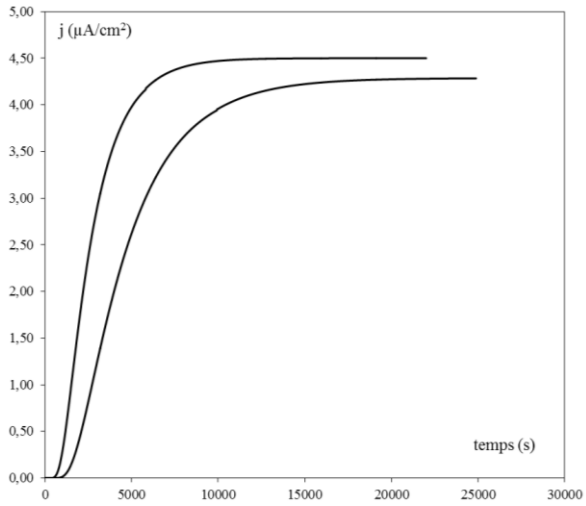


Figure II.35. Courbes de perméation du QTM6 sous polarisation cathodique à 20 mA/cm² du côté du chargement dans une solution 1M H_2SO_4 avec film d'oxyde.

D'autre part, pour une même éprouvette de perméation à des chargements de 200mA/cm^2 de l'alliage QTM6, il a été constaté une grande dispersion dans les concentrations en hydrogène. Ces derniers variaient de 2,82 à 8,03 ppm wt (figure II.36).

Cette différence de teneur entre les parties d'un même échantillon est probablement due à la décohésion interne, mode de fissuration impliquant la diffusion d'hydrogène atomique vers des sites de piégeages. Ce phénomène conduit à la formation d'hydrogène moléculaire, puis à une décohésion interne. L'hydrogène supplémentaire est donc stocké dans les zones de cloquages (blistering) ou de fissuration interne qui sont distribuées de façon hétérogène sur la surface, d'où la variation de teneur dans un même échantillon.

En intégrant nos résultats à ceux déjà obtenus par Frappart *et al.* [2010] pour le QTM6, il est possible d'observer une diminution du coefficient de diffusion apparent pour des valeurs de C_{0app} à partir de 1,5 ppm wt (figure II.36b). Ces teneurs en hydrogènes sont obtenues pour des chargements de 100mA/cm^2 ou pour des densités de courant plus élevées.

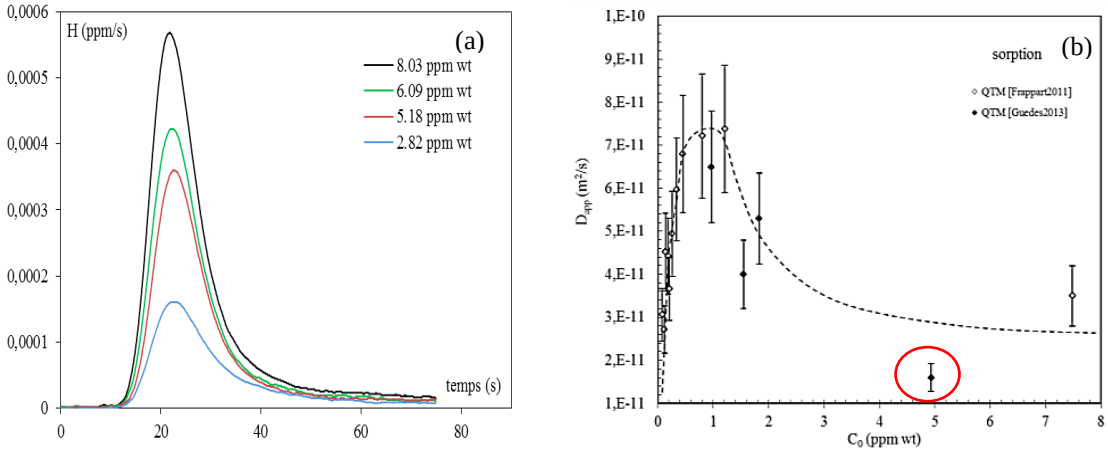


Figure II.36. Différents profils de concentration d'hydrogène en fonction du temps mesurée par TDS (QTM6). (b) Coefficient de diffusion apparent en fonction de la concentration d'hydrogène pendant la sorption [Frappart11a].

Nous pouvons constater par exemple que la valeur moyenne de C_0 est d'environ 5 ppm wt (figure II.36b point entouré en rouge) pour les fortes valeurs de densité de courant. Mais l'écart-type est très important à cause de l'endommagement par décohésion interne (figure II.36a).

Les observations réalisées également par Frappart *et al.* [2010] de la surface du matériau QTM6, après l'application d'une densité de courant de 200mA/cm^2 ont permis de constater des cloquages et des fissurations internes (figure II.37), confirmant ainsi le phénomène de décohésion interne.

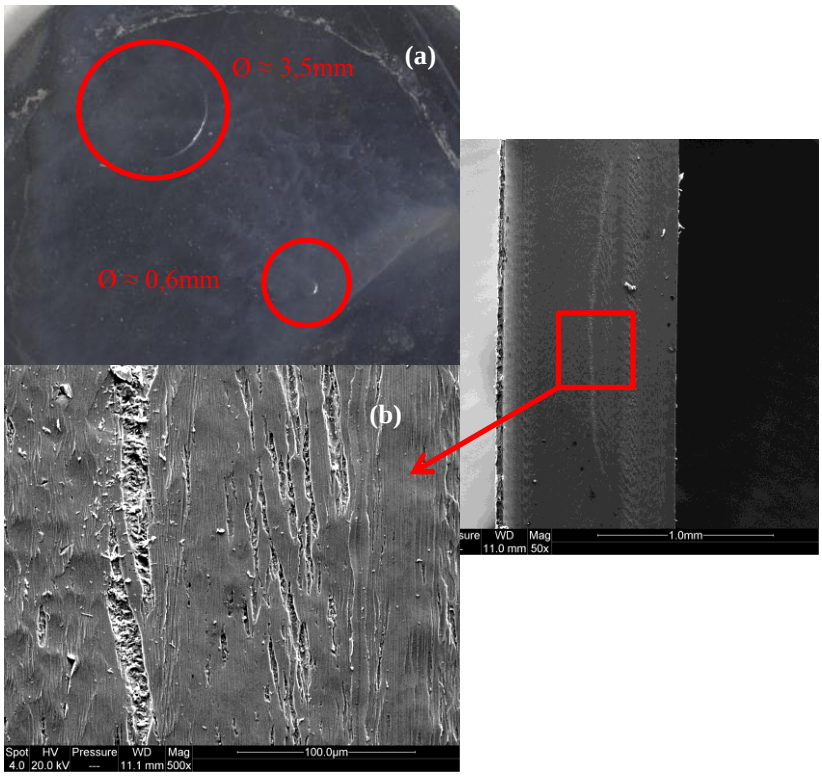


Figure II.37. Observation des phénomènes de (a) cloquage et (b) fissuration interne sous fort chargement (200mA/cm^2) pour le QTM6 [Frappart2010].

B.II.2 – Comportement du QTM9

Dans le cas de notre alliage d'étude (QTM9), il a été réalisé des essais de perméation électrochimique pour différentes densités de courant appliquées (5 mA/cm^2 à 200 m/Acm^2). La figure II.38 montre l'influence de ces densités de courant de chargement sur le « flux » de perméation.

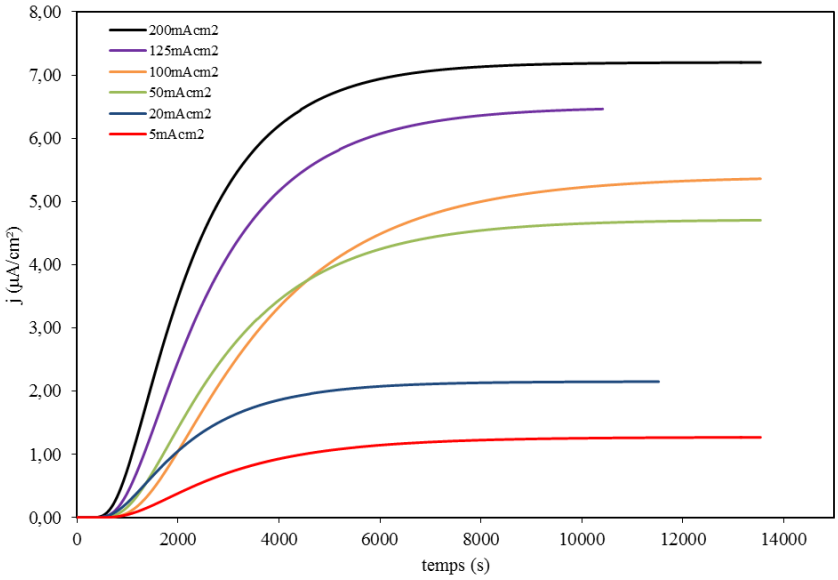


Figure II.38. Evolution de la densité de courant de détection dans les cas d'une variation des densités de courant de chargement (T=20°C).

Sur la figure II.38, il est possible de vérifier que le temps de sortie (breakthrough time) diminue et le courant en régime stationnaire augmente en fonction de la densité de courant appliquée. Cela indique des cinétiques de diffusion plus élevées et des concentrations d'hydrogène en sub-surface plus importantes. Comme déjà montré précédemment, ces courbes offrent la possibilité de calculer le coefficient de diffusion apparent $D_{sorption}$ et la concentration en sub-surface apparente C_{0app}. Le tableau II.6 montre les paramètres issus de ces essais.

Tableau II.6. Paramètres issus de la perméation électrochimique pour l'alliage QTM9.

$J_{appliqué}$ (mA/cm^2)	J_{max} (µA/cm^2)	$D_{sorption}$ (10^{-11}. m^2/s)	$D_{désorption}$ (10^{-11}. m^2/s)	C_{0app} (ppm wt)
200	7,2	9,8	90	1,15
125	6,5	8,4	50	1,19
100	5,4	6,5	68	1,31
50	4,71	9,5	170	0,77
20	2,15	11	17	0,31
5	1,27	8	18	0,25

La figure II.39 présente d'une autre façon le J_{max} (densité de courant à l'état stationnaire) en fonction de J_{ch} (densité de courant appliquée sur la face de chargement). Dans ce graphique, l'évolution J_{max} et J_{ch} est définie à travers une fonction polynomiale.

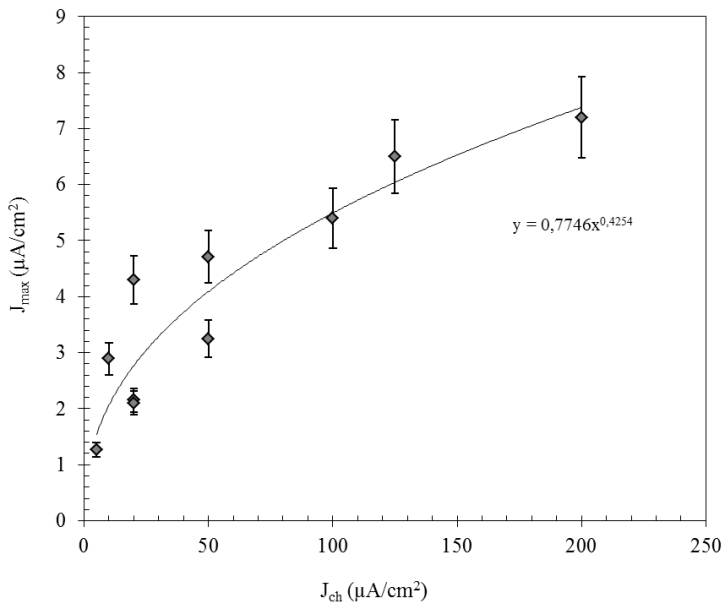


Figure II.39. Influence de la densité de courant cathodique (J_{ch}) sur le flux stationnaire(J_{max}).

L'analyse de la courbe D_{app} en fonction de C_{0app} (figure II.40) révèle deux domaines. Le premier domaine serait lié à une compétition entre les processus de diffusion et de piégeage, avec un maximum de $1{,}15 \times 10^{-10}$ m²/s pour une concentration apparente d'environ 0,5 ppm massique en hydrogène. Dans le deuxième domaine, normalement un état d'équilibre serait atteint comme indique la courbe modèle (figure II.40). Pourtant, la courbe expérimentale décrit une chute du D_{app} aux fortes valeurs de C_{0app}. Cela pourrait confirmer le possible phénomène de décohésion interne quand le matériau est soumis à un environnent fortement hydrogéné, comme déjà observé pour le QTM6 (figure II.37b).

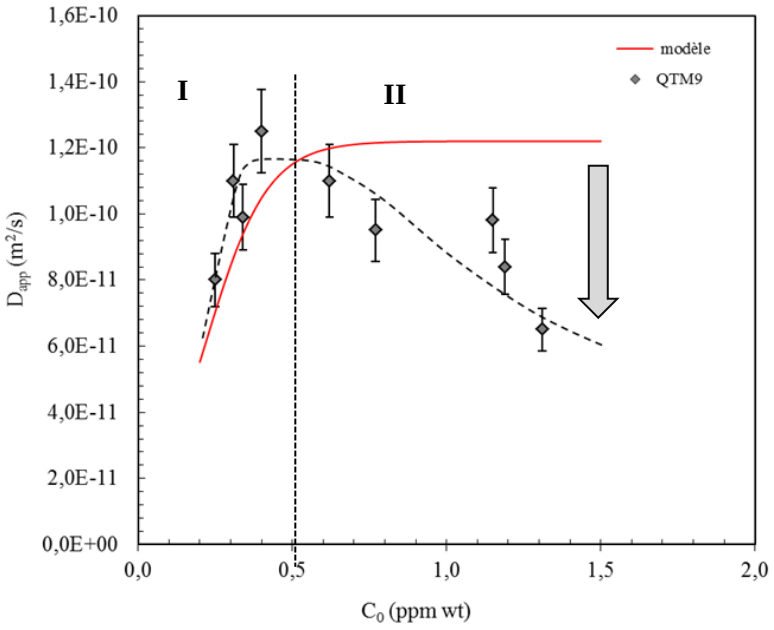


Figure II.40. Evolution du coefficient de diffusion apparent en fonction de la concentration dans la membrane pour T=20°C.

La figure II.41 met en évidence l'évolution du D_{app} en fonction de C_{0app} pour chaque alliage. Le coefficient de diffusion apparent D_{app} est plus faible pour les alliages QTM7, QTM3 et QTM2 (même composition). En revanche, la solubilité apparente en hydrogène du QTM7 est supérieure (~ 3 ppm wt) à celle des autres alliages. Il est remarquable que lorsque le coefficient de diffusion apparent est faible, la concentration moyenne dans la membrane est plus élevée et que l'inverse est également vraie, c'est-à-dire qu'un D_{app} élevé entraine une concentration admissible plus faible. Une diminution du coefficient de diffusion interstitielle D_L (Eq. II.18) et/ou une augmentation du nombre de sites de piégeage N_T pourrait expliquer la diminution du coefficient apparent D_{app}. De plus, cette hypothèse permettrait également d'expliquer l'augmentation de la concentration apparente C_{0app} par l'augmentation du nombre de sites de piégeage et donc de la quantité d'hydrogène piégée.

Le domaine II à partir duquel les fortes valeurs de C_0 pourraient conduire à l'endommagement (cf. figure II.40) est également illustré sur la figure II.41 pour les différents alliages.

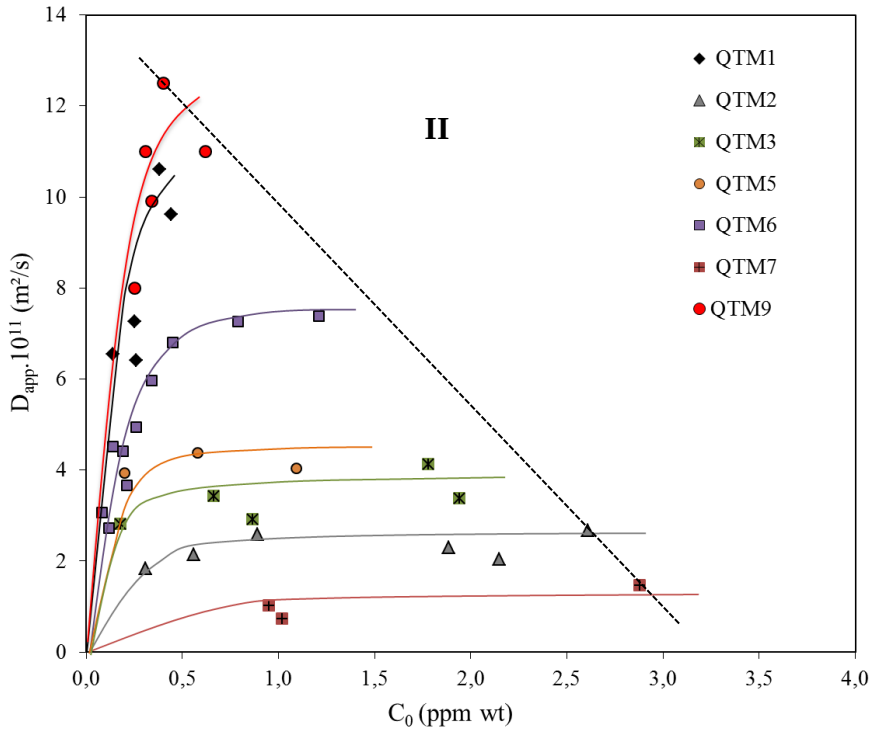


Figure II.41. Représentation des coefficients de diffusion apparents D_{app} en fonction de la concentration apparente en hydrogène C_0 dans la membrane pour les différents alliages étudiés.

L'analyse des courbes des étapes de désorption permet de mettre en évidence les évolutions linéaires des concentrations d'hydrogène interstitiel et piégé irréversiblement avec la concentration dans la membrane. Les quantités d'hydrogène diffusible, piégé réversiblement et irréversiblement augmentent en fonction de la concentration moyenne d'hydrogène dans le matériau, comme nous pouvons l'observer sur la figure II.42.

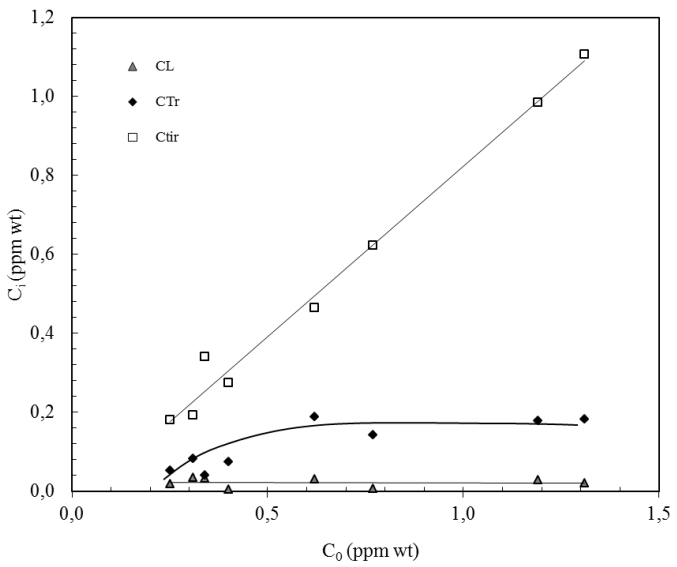


Figure II.42. Evolution des concentrations en hydrogène interstitiel, piégé réversiblement et irréversiblement en fonction de la concentration en sub-surface à T=20°C dans les cas de l'alliage QTM9 revêtue d'un film d'oxyde.

Selon plusieurs auteurs [Oriani1970, Krom2000] le coefficient de diffusion apparent est défini comme :

$$D_{app} = \frac{D_L}{(1+\frac{\partial C_T}{\partial C_L})} \quad \text{(II.18)}$$

Avec C_T la concentration piégée. Les évolutions de concentrations reportées dans la figure II.42 permettent de déduire des expressions de C_L, C_{Tir} et C_{Tr} en fonction de C ($C \approx C_{0app}$) pour la membrane revêtue d'un film d'oxyde. Les constantes phénoménologiques montrées dans le tableau II.7 sont utilisées. Les dérivées par rapport à la concentration moyenne dans la membrane sont décrites selon :

$$\frac{\partial C_L}{\partial C} = a_L \quad \text{(II.19)}$$

$$\frac{\partial C_{Tir}}{\partial C} = a_{Tir} \quad \text{(II.20)}$$

$$\frac{\partial C_{Tr}}{\partial C} = b_{Tr} c_{Tr} \exp[-c_{Tr}\,(c - c_{T0})] \quad \text{(II.21)}$$

Donc, si $C_T = C_{Tr} + C_{Tir}$ cette équation peut être réécrite de la façon suivante :

$$\frac{\partial C_T}{\partial C} = \frac{\partial C_{Tr}}{\partial C} + \frac{\partial C_{Tir}}{\partial C} \quad \text{(II.22)}$$

Ainsi, la modélisation des points expérimentaux de la figure II.42 est réalisable puisque l'évolution du terme $\frac{\partial C_T}{\partial C}$ est alors connue pour chaque valeur de la concentration moyenne dans la membrane C. Le tableau II.7 ci-dessous présente les constantes associées aux relations

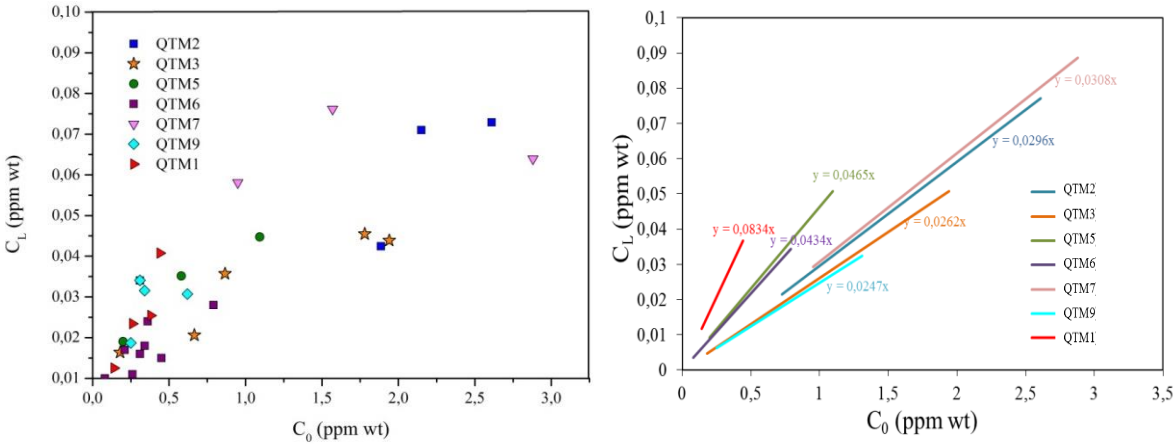
phénoménologiques, extraites des résultats expérimentaux en perméation électrochimique pour le QTM9 et pour les autres alliages.

Tableau II.7. Constantes associées aux relations phénoménologiques.

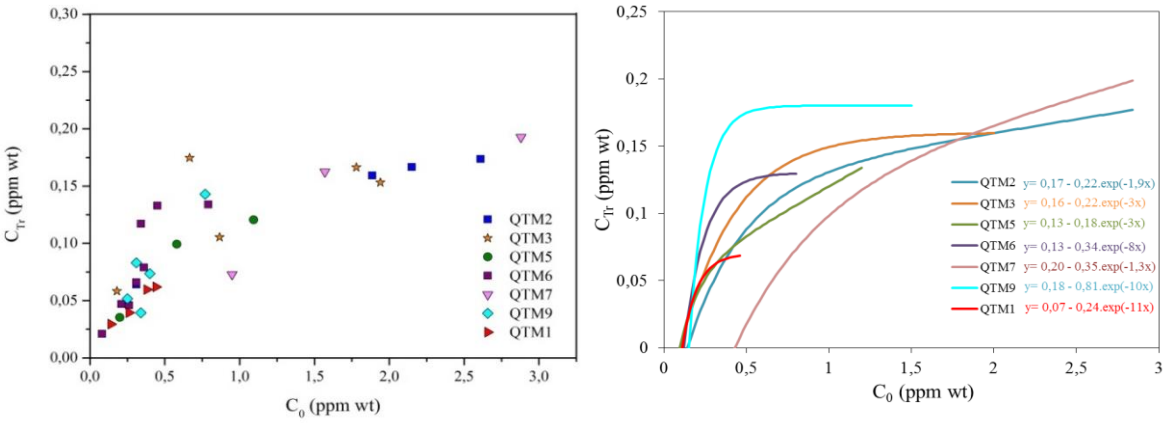
	$C_L=a_L \times C$	$C_{Tir}=a_{Tir} \times C$	$C_{Tr}=b_{TR}[1-exp(-c_{TR}(C_{TR}-C_{T0}))]$			D_L (m^2/s)
	a_L	a_{Tir}	b_{Tr}	c_{Tr}	C_{T0}	-
QTM1	0,08	0,77	0,07	11	0,11	$1,10.10^{-9}$
QTM2	0,018	0,90	0,12	3	0,15	$1,30.10^{-9}$
QTM3	0,027	0,86	0,16	2,3	0,03	$1,20.10^{-9}$
QTM5	0,028	0,83	0,05	8	0,11	$1,30.10^{-9}$
QTM6	0,043	0,74	0,13	8	0,12	$1,35.10^{-9}$
QTM7	0,024	0,90	0,10	2	0,50	$5,30.10^{-10}$
QTM9	0,82	0,82	0,18	10	0,15	$1,3 \times 10^{-9}$

Avec a_L, a_{Tir}, b_{Tr} constantes et C_{T0} la concentration résiduelle supposée d'hydrogène préalablement présente dans la membrane avant l'entrée de l'hydrogène.

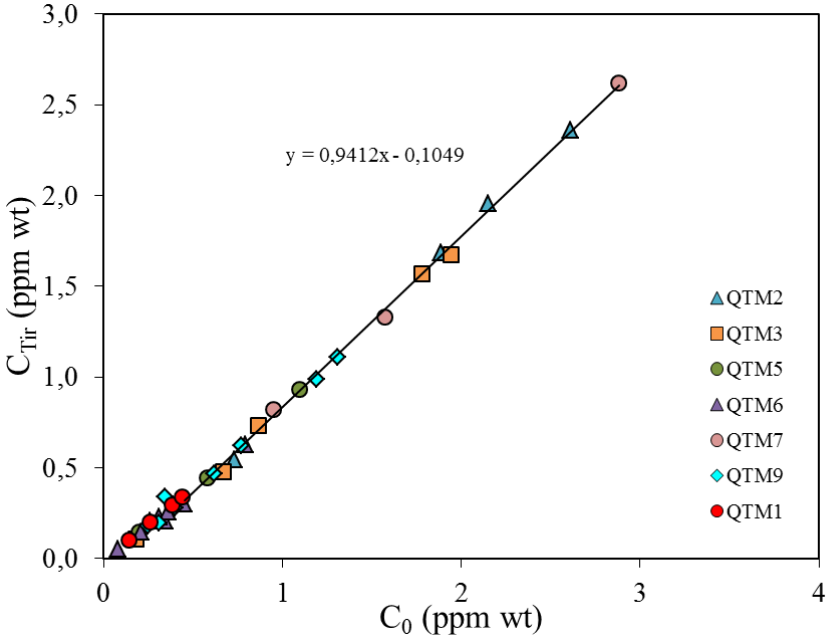
Les évolutions des différentes concentrations en hydrogène au sein du matériau sont montrées sur la figure II.43. Les concentrations en hydrogène interstitiel et piégé sont plus élevées pour les alliages QTM2 et QTM7. Les modélisations des évolutions des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé réversiblement indiquent que les alliages présentent des mécanismes de transport et de piégeage réversible de l'hydrogène équivalents mais avec des cinétiques différentes.



(a)



(b)



(c)

Figure II.43. Données expérimentales et modélisations des évolutions de (a) C_L, (b) C_{Tr} et (c) C_{Tir} en fonction de C_0 pour les différents alliages.

Frappart *et al.* [2011a] ont mis en évidence dans leurs travaux la notion de « maillon faible ». Ce dernier serait des sites préférentiels pour la ségrégation et diffusion de l'hydrogène à l'origine de l'endommagement. Selon eux, il serait important d'obtenir un bon rapport C_{Tir} /C_L. Ainsi, l'hydrogène interstitiel et les sites de piégeages seraient réparties de façon homogène dans le matériau, évitant l'accumulation d'hydrogène dans les sites les plus fragilisants. Les évolutions du rapport C_{Ti}/C_L (C_{Ti} =C_T, C_{Tir} et C_{Tr}) pour un C_{0app} de 0,6 ppm wt sont présentées sur la figure II.44. En comparant ces rapports avec la limite d'élasticité (YS) des aciers étudiés, nous observons que le point le plus élevé du rapport C_{Ti}/C_L correspond à un YS proche de 900MPa. Ceci est en accord avec des données de la littérature pour lesquels des matériaux dits sour-service verraient l'évolution de leur contrainte seuil de susceptibilité à la SSC augmenter jusqu'à 900MPa, puis baisser de nouveau au-delà de cette limite d'élasticité [Frappart2011a, Sumitomo2009]. Autrement dit, pour les aciers possédant une limite d'élasticité supérieure à 900 MPa, la concentration en hydrogène interstitiel par rapport à la concentration en hydrogène piégé est assez élevée pour provoquer un endommagement important du matériau. Néanmoins, dans notre cas, il est difficile de considérer une tendance précise entre les différents rapports et les YS car pour une limite d'élasticité supérieure à 1000 MPa, les rapports C_{Tir}/C_L et C_T/C_L observés augmentent à nouveau. En réalité, le YS dépend des différentes contributions de densités de dislocations GND et intra-lattes mais cette augmentation du nombre des pièges irréversibles (C_{Tr}/C_L restant constant) est probablement due, en plus d'une plus grande densité de dislocation, à une plus grande concentration de lacunes (voir figure II.56) qui peut avoir un effet néfaste pour le matériau. Donc, étant donné que les points de la courbe expérimentale sont très dispersés, il apparait présomptueux d'en tirer des conclusions. De plus, il est important de prendre en compte l'effet de la contrainte, car des phénomènes de microplasticité peuvent avoir lieu dans le domaine d'élasticité et changer les rapports mentionnés lors d'une sollicitation mécanique.

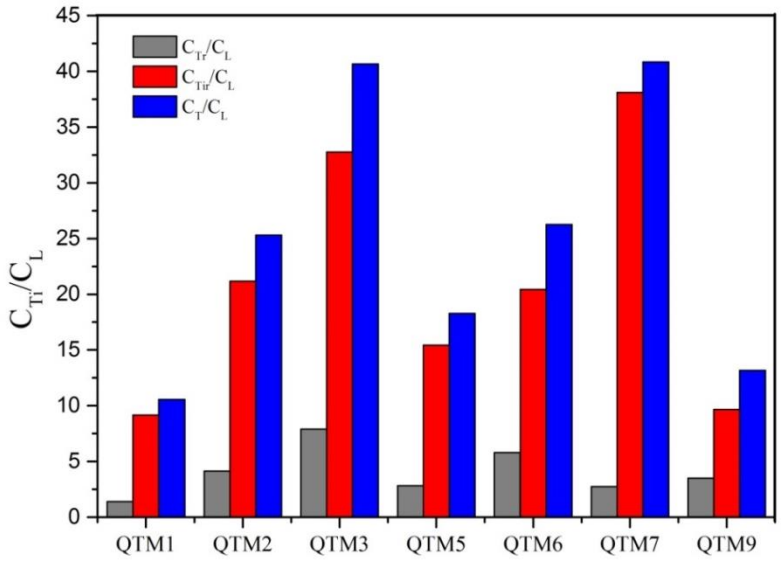


Figure II.44. Comparaison des rapports entre les concentrations piégées et la concentration interstitielle d'hydrogène pour les différents alliages (pour C_{0app} = 0,6 ppm wt).

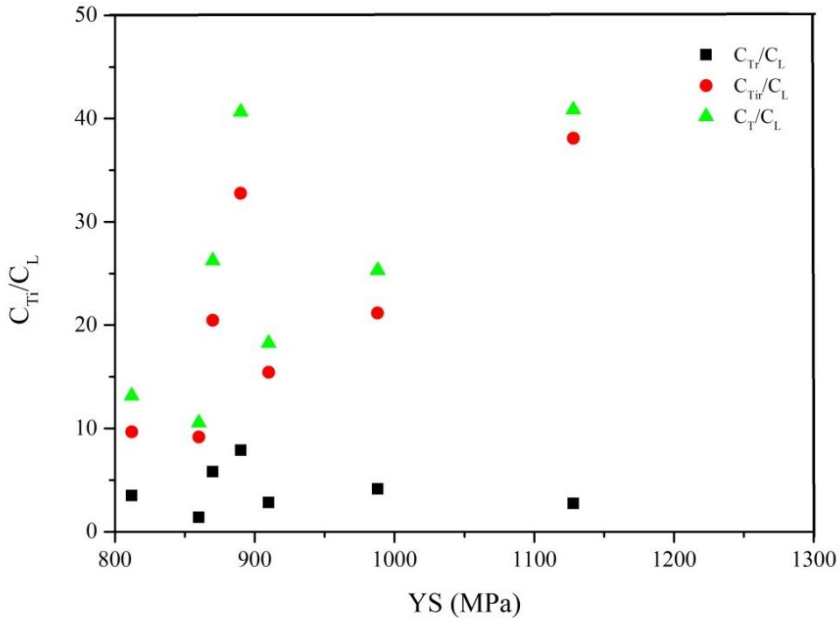


Figure II.45.Comparaison des rapports entre les concentrations piégées et la concentration interstitielle d'hydrogène en fonction de la limite d'élasticité YS pour les différents alliages (pour C_{0app} = 0,6 ppm wt).

Des essais de perméation électrochimique à différentes températures ont été réalisés. Ainsi, les énergies liées à la diffusion ΔE_L et E_a, au piégeage ΔE_{TL}, et le nombre de sites interstitiels N_L ont pu être déterminés. Expérimentalement, les augmentations du coefficient de diffusion apparent et du courant en régime stationnaire sont constatées lors de l'élévation de la température (figures II.46 et II.47). L'énergie apportée par une élévation de la température va également modifier les concentrations en hydrogène interstitiel et piégé comme l'illustre la figure II.48.

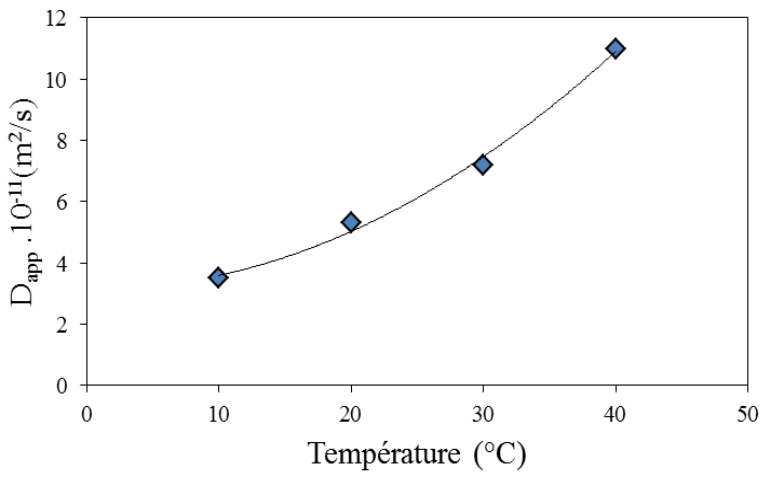


Figure II.46. Evolution de D_{app} en fonction de la température pour le QTM9.

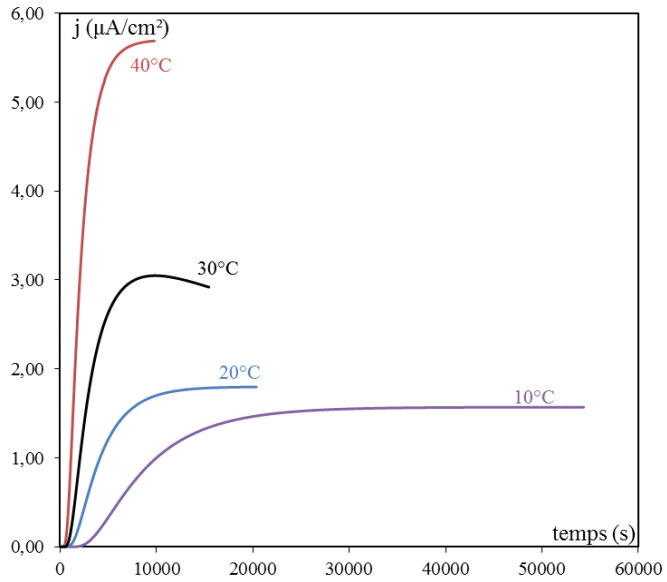


Figure II.47. Evolutions de flux stationnaire en fonction de la température pour le QTM9 sous j_{ch} =20mA/cm^2.

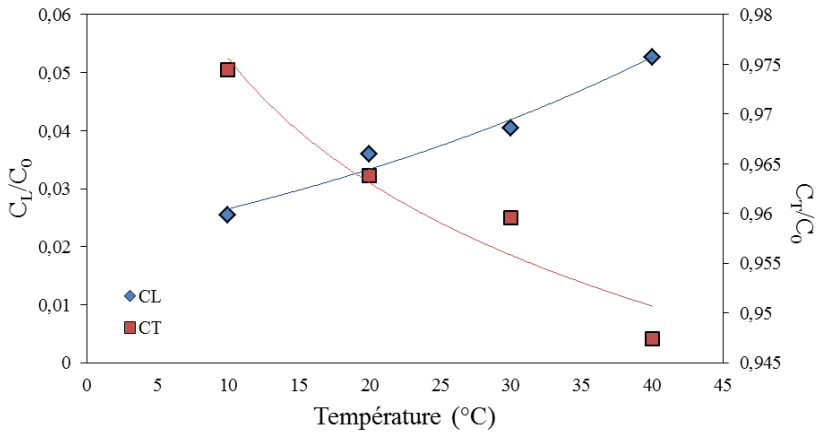


Figure II.48. Evolutions des concentrations normalisées en hydrogène interstitiel et piégé en fonction de la température pour le QTM9 sous j_{ch} =20mA/cm^2.

L'énergie d'activation de la diffusion E_a pour les différents alliages peut être déterminée à partir de la représentation du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température (figure II.49). Ces évolutions suivent une loi de type Arrhénius tel que :

$$D_{app} = D_{0app} exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{(II.23)}$$

Avec D_{0app} le facteur pré-exponentiel relatif à la fréquence de saut entre deux sites interstitiels, E_a l'énergie d'activation de la diffusion, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

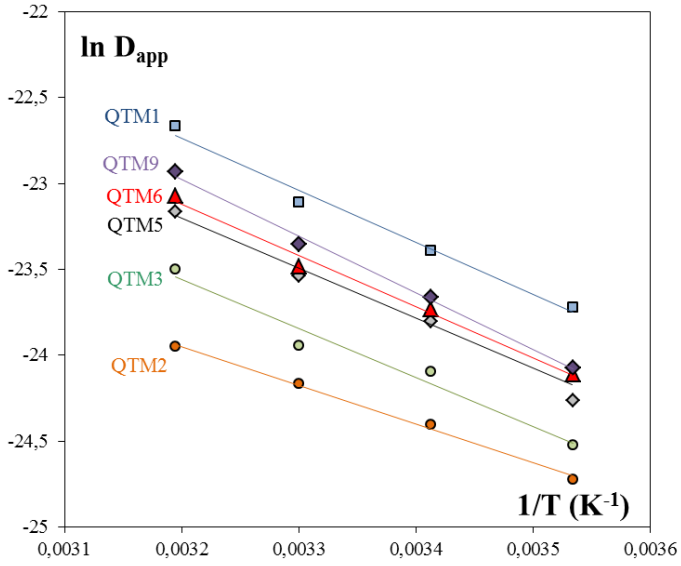


Figure II.49. Evolution du logarithme du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de l'inverse de la température T pour différents alliages.

Comme l'illustre l'équation (II.24), une élévation de température va entrainer une augmentation de la concentration en hydrogène interstitiel :

$$C_L = K\sqrt{P_{H_2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_L}{k_B T}\right) \quad \text{(II.24)}$$

Avec, ΔE_L la barrière énergétique entre deux sites interstitiels et K la constante de Sieverts. Ainsi, l'évolution du logarithme de C_L en fonction de l'inverse de la température permet de déterminer la barrière énergétique ΔE_L associée au passage d'un hydrogène d'un site interstitiel vers un autre site (figure II.50). La barrière d'énergie est estimée à 0,23eV pour le QTM9 soit une valeur proche de l'énergie d'activation de la diffusion E_a qui est de 0,29eV pour le même matériau. Les valeurs de ΔE_L pour les autres matériaux sont reportées dans le tableau II.9.

Contrairement aux structures cristallines c.f.c (par exemple nickel) pour lesquelles la diffusion fait intervenir les sites octaédriques et tétraédriques (O-T-O où E_a ~0,46eV) [Wimmer2006], la diffusion l'hydrogène dans le fer α a lieu de site tétraédrique en site tétraédrique (T-T) [Hirth1980, Jiang2004]. Cela explique pourquoi nous retrouvons les mêmes ordres de grandeurs entre l'énergie d'activation de la diffusion E_a et la barrière énergétique ΔE_L avec une incertitude qui peut aller jusqu'à 0,1eV à cause des erreurs de mesure.

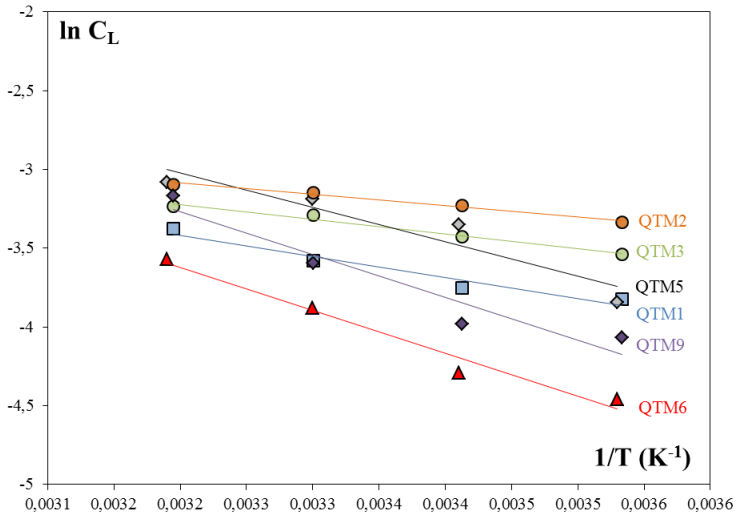


Figure II.50. Evolution du logarithme de la concentration en hydrogène interstitiel C_L en fonction de l'inverse de la température T pour la détermination de l'énergie de la diffusion interstitielle ΔE_L.

Comme déjà mentionné, à partir des données de perméation il est possible de calculer les différentes concentrations d'hydrogène interstitiel C_L, piégé réversiblement C_{Tr} et piégé irréversiblement $C_{Tir.}$. De la même manière que pour l'énergie ΔE_L, une relation linéaire de type Arrhénius peut être estimée à partir de l'évolution logarithmique du rapport C_T / C_L ($C_T = C_{Tr} + C_{Tir}$) en fonction de l'inverse de la température (figure II.51). Ainsi, la barrière d'énergie de piégeage ΔE_T peut être déterminée par l'équation II.25. Tandis que l'équation II.26 est appliquée pour accéder à l'énergie totale du piège ΔE_{TL} .Ces différentes valeurs d'énergie sont regroupées dans le tableau II.9.

$$ln\left(\frac{C_T}{C_L}\right) = -ln\left(\frac{N_L}{N_T - C_T}\right) - \frac{\Delta E_T}{k_B T} \qquad \text{(II.25)}$$

Avec,

$$\Delta E_{TL} = \Delta E_T + \Delta E_L \qquad \text{(II.26)}$$

De plus, il est possible de calculer le nombre de sites interstitiels de chaque alliage (en considérant $N_T >> C_T$). Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau II.9. Les valeurs des énergies de piégeage dépendent de l'alliage et varient de 0,18 à 0,35eV pour les énergies de piégeage ΔE_T et de 0,46 à 0,61eV pour ΔE_{TL}. Le site de piégeage préférentiel semble donc se localiser au cœur des dislocations ou des lacunes. Le nombre de sites interstitiels N_L est plus élevé, notamment pour les alliages QTM1 et QTM2 (Tableau II.9). En effet l'acier QTM1 (matériau modèle) possède une très faible teneur en éléments d'alliages (que du C et du Cr), ce qui laisse supposer que le nombre de sites interstitiels est plus important que pour les autres matériaux. Cependant, la forte valeur de N_L pour le QTM2 est surprenante puisqu'il s'agit d'un alliage industriel avec une faible fraction de précipités (0,5%). Ceci suppose une augmentation des éléments d'alliages en solution solide et, donc, une diminution du nombre de sites interstitiel. Etant donné qu'essentiellement les sites de piégeage sont composés par des pièges irréversibles, nous ne différencions pas les énergies de piégeage réversible (E_{LTr}) et irréversible (E_{LTir}).

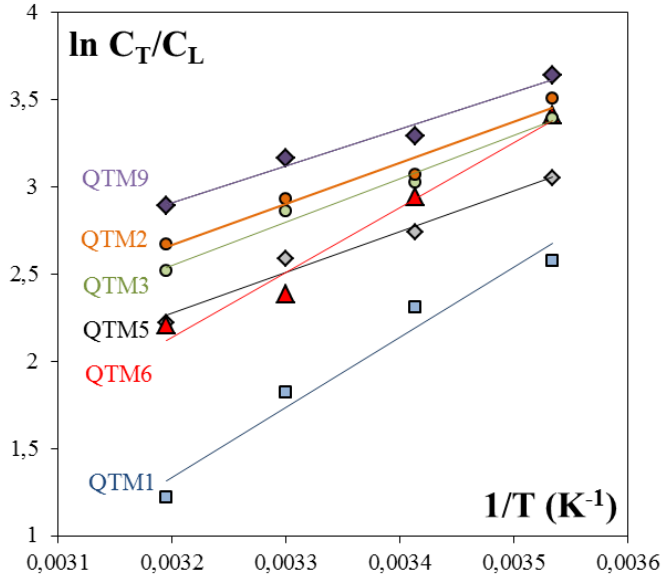


Figure II.51. Evolution des logarithmes du rapport C_T/C_L en fonction de l'inverse de la température T pour les différents alliages.

Les énergies de liaison calculées par Counts *et al.* [2010] entre un atome d'hydrogène et un atome de substitution sont illustrées sur la figure II.52. Ces valeurs varient entre 0.25eV pour le Y et -0.04eV pour le Si. Ces grandeurs nous permettent d'évaluer le rôle de certains éléments d'alliages dans le ralentissement ou non de la diffusion. Selon Counts *et al.* [2010] les énergies de liaison de l'atome d'hydrogène qui occupe le seconde site tétraédrique le plus proche des solutés suivants : Si, Cr, Mn ou Mo sont négatives. Cela signifie que ce n'est pas énergétiquement favorable pour l'hydrogène d'occuper ces sites et qu'il aura la tendance à s'éloigner de ces éléments. Pourtant d'autres éléments ont une énergie de liaison positive (Al, Cu, Nb…), l'hydrogène est donc stable à cette position et interagit avec ces éléments.

L'énergie d'activation du processus de diffusion peut varier de 0,20 eV pour le fer Armco pur [Addach2005] à 0,36 eV pour la martensite trempée [Esteban2007]. Comme nous pouvons observer sur le tableau II.8, la plupart des alliages possède une fraction plus élevée d'éléments qui n'interagissent pas avec l'hydrogène et auront ainsi tendance à faire baisser l'énergie nécessaire à la diffusion de l'hydrogène dans le matériau. Si nous comparons le tableau ci-dessous avec le tableau II.9, nous constatons que les énergies d'activation E_a sont plus petites que celles observées dans la littérature qui est de 0,35 eV pour les aciers martensitiques trempés et revenus selon Wei *et al.* [2005]. Cela met en évidence la façon avec laquelle le processus de diffusion peut être affecté par la microstructure et la composition de l'acier. Cependant, nous ne pouvons pas faire de lien direct entre la portion de solutés qui n'interagit pas avec l'hydrogène dans un matériau déterminé et la diminution de son énergie d'activation par rapport à la valeur de la littérature. En effet, il faut prendre également en compte la fraction des précipités existante dans chaque alliage. Prenons comme exemple les nuances QTM2, QTM3, QTM7 et QTM9 qui présentent pratiquement les mêmes pourcentages de solutés qui font baisser ou augmenter l'énergie de diffusion dans le matériau. Nous pourrions supposer qu'ils devraient avoir les mêmes énergies d'activation. Pourtant nous observons sur le tableau II.8 que c'est le QTM9 qui a l'énergie la plus élevée, puis respectivement le QTM3, QTM2 et QTM7. Cela n'est pas surprenant étant donné que la somme des fractions individuelles d'éléments d'alliage pour chaque matériau n'est pas un calcul exact. En réalité, une partie de ces solutés ne sont pas en solution car ils ont précipité sous forme de carbures. Ainsi, cela est rationnel que le QTM9 soit celui avec

l'énergie d'activation la plus forte parmi ceux mentionnés car il est également celui avec la fraction de précipité la plus forte (0,84%). Ce même raisonnement est valable pour le QTM2, QTM3 et QTM7 qui ont une fraction volumique de précipités de 0,72 ; 0,5 et 0,29 % respectivement.

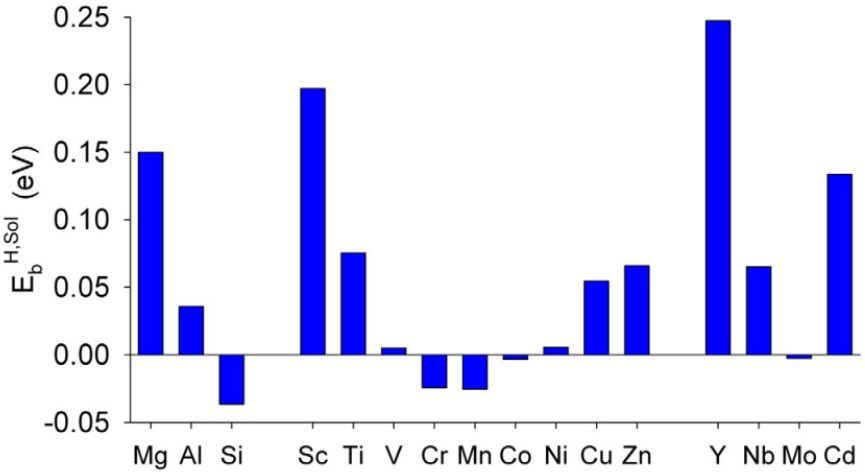


Figure II.52. Energies de liaison entre hydrogène et solutés calculées par DFT. Dans chaque cas, l'atome d'hydrogène occupe le second site tétraédrique le plus proche de l'atome de substitution [Counts2010].

Tableau II.8. Pourcentage des solutés avec des énergies de liaison négatives ou positives pour chacun des alliages confrontés à leurs énergies d'activation respectives.

	Pourcentage des solutés avec des énergies de liaison négatives	Pourcentage de soluté avec des énergies de liaison positives	ΔEa (eV)
QTM	(%) Si, Cr, Mn, Co, Mo	(%) Al, Cu, Nb, C	
QTM1	1,50	0,35	0,26
QTM6	1,50	0,45	0,26
QTM5	2,49	0,30	0,27
QTM3	2,78	0,47	0,25
QTM2	2,78	0,47	0,20
QMT7	2,78	0,47	0,19
QTM9	2,82	0,47	0,29

Selon l'approche de Kumnick et Johnson [Kumnick1980] il est possible de calculer le nombre de sites de piégeage N_T.

$$\frac{t_i}{t_L} - 1 = \frac{3N_T}{C} \qquad \text{(II.27)}$$

Avec t_L le temps de sortie de l'hydrogène d'une membrane sans piège où $t_L=e^2/MD_L$, t_i le temps de sortie expérimental, N_T le nombre de sites de piégeage et C la concentration moyenne d'hydrogène dans la membrane. En sachant que la pente de la courbe linéarisée à partir de données expérimentales est égale à $3N_T$, il est possible de calculer le nombre de pièges pour les alliages étudiés (figure II.53).

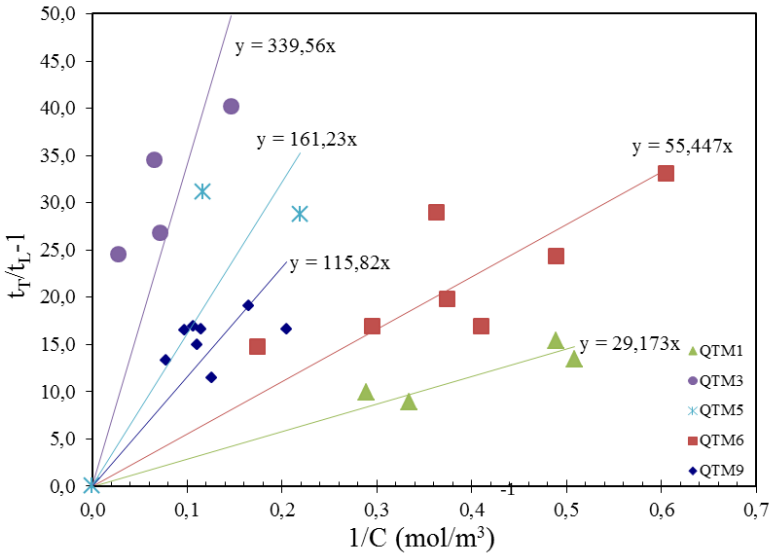


Figure II.53. Détermination du nombre de site de piégeage N_T à partir de l'évolution de $t_i/t_L - 1$ en fonction de l'inverse de la concentration moyenne d'hydrogène dans la membrane pour les alliages étudiés.

Le calcul du nombre de sites de piégeage est primordial car ces derniers ont comme effets d'augmenter la solubilité apparente d'hydrogène et de diminuer sa diffusivité apparente. De plus, ils favorisent des phénomènes de concentration locale qui sont à l'origine des mécanismes de la fragilisation par l'hydrogène. La pente pour le QTM9 en étant égale à $3N_T$=116, ce résultat nous permet de déterminer un nombre de pièges de 2,30x10^{+25} m^{-3}. La figure II.54 illustre le nombre de piège pour les différents alliages. Le QTM7 est l'alliage qui présente le N_T plus élevé et également la plus forte densité des dislocations (tableau II.4)

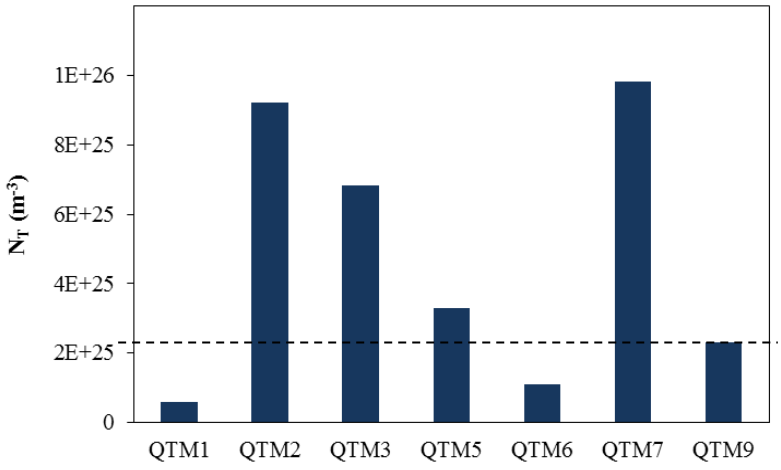


Figure II.54. Comparaison selon les différents alliages du nombre de sites de piégeage.

Si nous supposons que les dislocations représentent les seuls sites de piégeage dans les matériaux, nous pouvons calculer le N_T à partir d'un modèle géométrique qui prend en compte le cœur des dislocations [Mine2010, Al-Nahlawi1995] et le comparer au nombre de pièges estimé expérimentalement par perméation.

$$N_T = \pi . b^2 . N_L . \rho \qquad \text{(II.28)}$$

Avec b le vecteur de Bürgers et N_L le nombre de sites interstitiels théoriques (N_L =5,1.10^{29} m^{-3} pour le fer α).

Il semble donc exister deux familles d'alliages. La première famille suit une relation en accord avec le modèle géométrique et les points issus de la littérature, mettant ainsi en évidence que les dislocations sont les sites de piégeage préférentiels. La deuxième gamme d'alliage (au-delà d'une densité de dislocations de 6.10^{14} m^{-2}) s'éloigne du modèle (figure II.55), ce qui sous-entend que d'autres défauts comme les lacunes semblent intervenir dans le piégeage. La concentration des lacunes (C_v) ayant servie de site de piégeage peut être déduite en supposant que C_v (avec H)=ΔN_T/6.

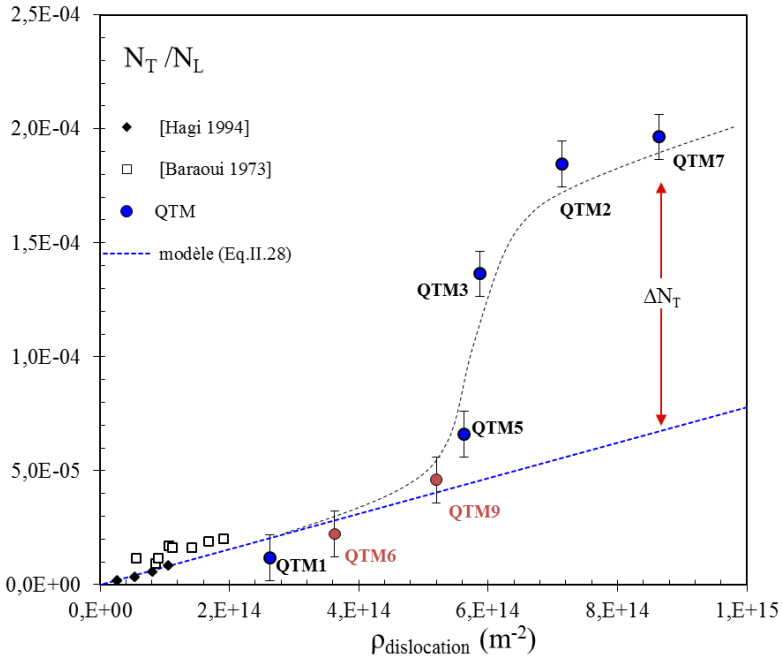


Figure II.55. Relation entre nombre de sites de piégeage N_T et densité totale de dislocations ρ_t pour les différents alliages étudiés et pour des données de la littérature

Les concentrations des lacunes (C_V) calculées par DSC en l'absence d'hydrogène ne sont pas très élevées (tableau II.4). En effet ces matériaux ont subi différents traitements thermiques afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques et annihiler les lacunes (tableau II.3). Néanmoins, comme déjà proposé par certains modèles de la littérature [Nagumo2001, Nagumo2004] l'interaction des atomes d'hydrogène/lacunes préexistante pourrait donc contribuer à la formation et stabilisation de ces défauts et donc à la création des nouveaux sites de piégeage irréversible.

Il a été observé une surabondance des lacunes notamment pour les alliages QTM3, QTM7 et QTM9 (figure II.56), c'est-à-dire C_V (avec H) > C_V (sans H). Pour les autres matériaux, seulement une fraction des lacunes existantes a piégé l'hydrogène (C_V (avec H) < C_V (sans H)). Prenons ainsi comme exemple les aciers QTM2, QTM3 et QTM7 qui sont les alliages industriels qui possèdent la plus petite taille d'ex-grains d'austénite (8µm), et donc une plus grande densité d'interfaces. Lors du chargement en hydrogène ces interfaces seront donc des sites de piégeage préférentiel (zones de forte densité de dislocations géométriquement nécessaire). Parmi les trois matériaux le QTM7 est celui qui présente un écart plus marqué de la relation N_T/N_L du modèle géométrique (Figure II.55). En outre, nous observons sur la figure II.56 que cet alliage est également celui qui fabrique le plus de nouvelles lacunes lorsqu'il est chargé en hydrogène. Cela semble confirmer la supposition que l'éloignement de

certains alliages du modèle (Eq. II.28) est causé par le piégeage d'hydrogène par les lacunes, effet qui serait encore plus accentué lors de la formation de nouveaux défauts.

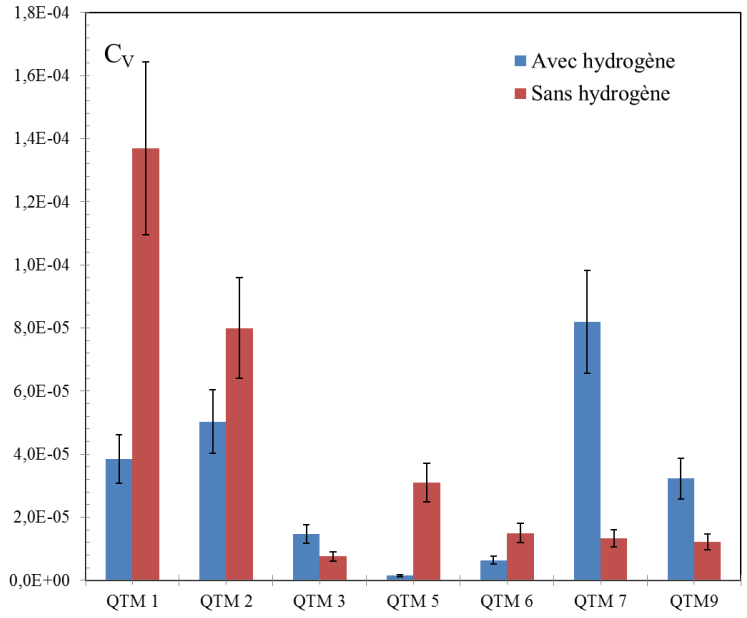


Figure II.56. Comparaison des concentrations des lacunes avec et sans hydrogène pour les différents alliages.

La concentration en hydrogène (dépendante de l'alliage) va influencer la création de nouvelles lacunes. Ainsi, il a été mis en évidence que jusqu'à un certain seuil de concentration (environ 1,7 wt ppm pour les aciers de notre étude), les lacunes déjà présentes seraient des sites de piégeage mais la quantité de soluté ne serait pas suffisante pour la création de nouveaux défauts (figure II.57). Des concentrations élevées d'hydrogène favoriseraient donc la formation des lacunes et cela dépendrait de la solubilité en hydrogène du matériau. Il sera donc nécessaire de rester prudent quant à la création de ces défauts, notamment vis-à-vis de la concentration en hydrogène et également l'alliage étudié.

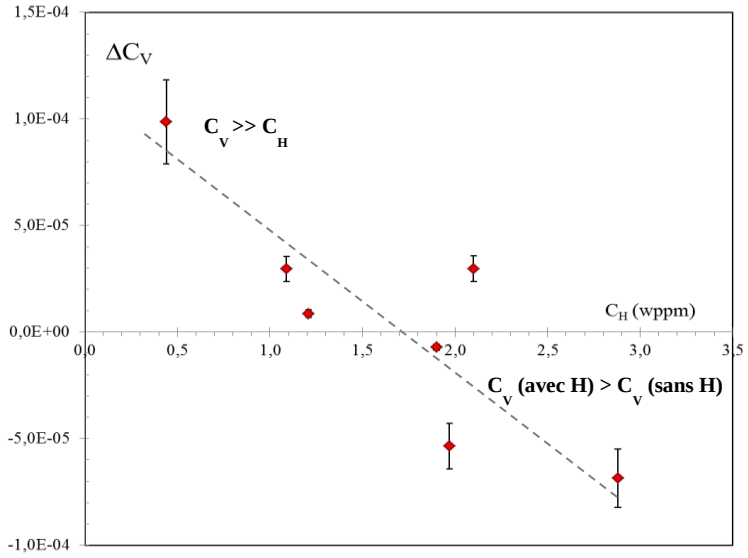


Figure II.57. Evolution de $\Delta C_V = C_V$ (sans hydrogène) – C_V (avec hydrogène) en fonction de la concentration en hydrogène C_H dans la membrane.

La méthode décrite auparavant (cf. page 103) a permis l'estimation du coefficient de diffusion interstitiel D_L pour les différentes nuances d'alliage étudiées [Frappart2011a]. Ces derniers (compris entre $0{,}53.10^{-9}$ et $1{,}3.10^{-9}$ m^2/s (figure II.58)) sont en adéquation avec ceux observés dans la littérature pour les aciers martensitiques ($\sim 10^{-9}$). Cependant, les valeurs mesurées sont relativement proches et il est difficile de relier des caractéristiques de ces alliages (éléments d'alliages notamment) avec les variations de ce coefficient. En effet le coefficient de diffusion D_L de l'alliage QTM9 est similaire à ceux du QTM2 et QTM5. Ces alliages possèdent des compositions et traitements thermiques différents. Cependant, il est intéressant de noter que parmi les trois matériaux (QTM2, QTM3 et QTM7) qui possèdent la même composition mais des traitements thermiques différents le D_L le plus petit (QTM7) est celui avec la fraction volumique des précipité la plus faible et donc une concentration des éléments en solution plus élevée.

Les éléments d'alliages pourraient avoir des effets indirects sur le piégeage, action que l'on observe notamment par une diminution du coefficient de diffusion apparent (figure II.59). D'ailleurs, il a déjà été observé [Hinotani1985] que l'augmentation du taux de carbone conduisait à une distorsion supplémentaire de la maille et ainsi augmentait le nombre de sites de piégeages par la création des nouvelles dislocations.

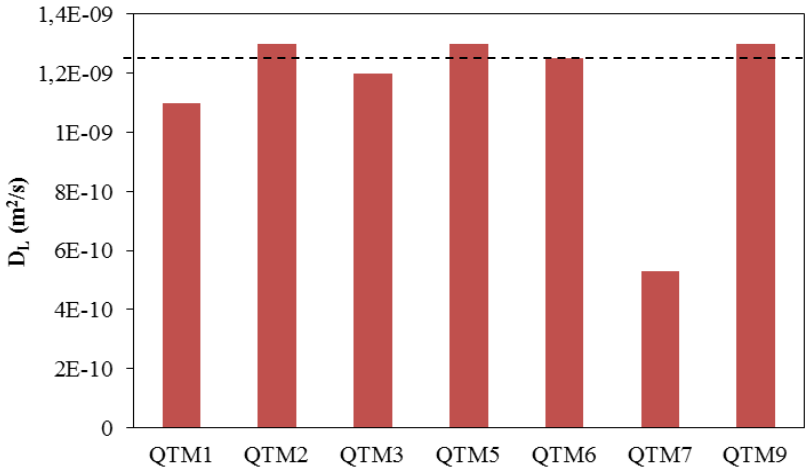


Figure II.58. Comparaison selon les différents alliages du coefficient de diffusion interstitiel.

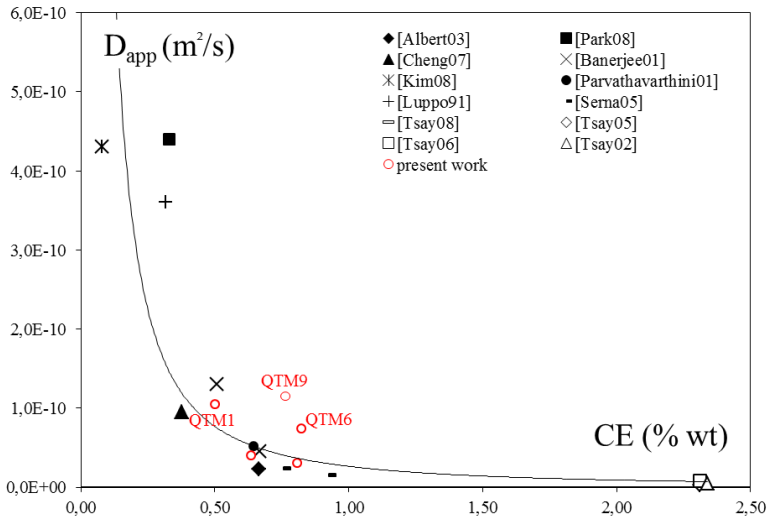


Figure II.59. Evolution du coefficient de diffusion apparent en fonction du taux de carbone.

La détermination du taux de carbone équivalent a été effectuée grâce à cette formule :

$$\mathrm{CE}(\%\mathrm{wt}) = \mathrm{C} + \frac{\mathrm{Si}}{24} + \frac{\mathrm{Mn}}{6} + \frac{\mathrm{Cu}}{15} + \frac{\mathrm{Ni}}{12} + \frac{[\mathrm{Cr}(1-0.16\sqrt{\mathrm{Cr}})]}{8} + \frac{\mathrm{Mo}}{4} \qquad \text{(II.29)}$$

Les précipités jouent également un rôle important dans le processus de piégeage. L'état de précipitation globale représentatif de l'alliage QTM9 sont des précipités de type Cr_7C_3 qui selon Shtansky *et al.* [2000] sont des précipités cohérents voire semi-cohérents avec la matrice à base de fer. Ainsi le faible désaccord cristallographique δ entre la matrice et les précipités va induire des distorsions élastiques qui seront sources de pièges réversibles. Les précipités $M_{23}C_6$ observés dans l'alliage QTM6 possèdent un taux de désaccord trop important avec la matrice [Frappart2011a] et seront donc plutôt considérés comme des pièges irréversibles. L'état de précipitation d'autres alliages a été étudié plus en détail dans les travaux de Frappart *et al.* [2011a]. Ces derniers, notamment pour le QTM2 et QTM3, ont montré la présence de précipités M_7C_3 et $M_{23}C_6$ enrichis en Fe-Cr-Mn-Mo. De plus, ils ont révélé un excès local de la solubilité de l'hydrogène à proximité de différents précipités qui dépendait du δ.

En comparant la solubilité macroscopique (C_{Tr}/C_L) théorique calculée par l'équation II.30 et celle déterminée expérimentalement, Frappart *et al.* [2011a] a pu mettre en évidence pour les aciers QTM que le piégeage réversible (~0,3eV) est principalement associé au champ élastique autour de précipités cohérents et semi-cohérentes (figure II.60).

$$\frac{C_{Tr}}{C_L} = f_p \cdot \frac{\Delta V}{V_p} \cdot \frac{1}{\Delta r} \int_{r_0}^{r_0+\Delta r} \frac{s(r)}{s_0} dr \qquad \text{(II.30)}$$

Avec $\frac{s(r)}{s_0}$ la solubilité locale à proximité du précipité, f_p la fraction volumique de précipité, V_P le volume du précipité et ΔV la fraction volumique de distorsion élastique. Dans le domaine d'élasticité, la solubilité locale d'hydrogène est généralement reliée à la contrainte hydrostatique σ_m et au volume molaire partiel de l'hydrogène $\overline{V}_H$ par $\frac{s(r)}{s_0} = exp(\frac{\sigma_m \overline{V}_H}{k_B T})$.

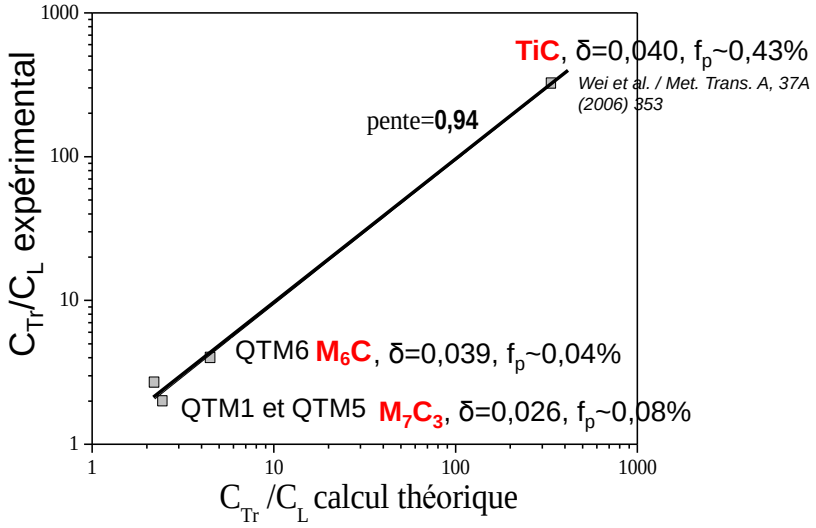


Figure II.60. Evolution de la solubilité macroscopique expérimentale en fonction de la solubilité macroscopique théorique autours des différents précipités dans des aciers QTM [Frappart2011a] et autour du carbure TiC [Wei2006].

Il a été vérifié en comparant les rapports C_{Tr}/C_L des aciers QTM avec la nature des précipités montré sur le tableau II.3, que les alliages QTM3 et QTM6 qui ont une forte solubilité apparente possèdent en commun le précipité de type $M_{23}C_6$. Ce dernier a été déjà considéré comme un piège irréversible qui a donc une forte énergie de piégeage mais qui ne piègent que très peu. Ainsi la forte solubilité en hydrogène du QTM6 devrait plutôt s'expliquer par une forte distorsion élastique créée par l'interface précipité/matrice des particules de Fe_2MoC et M_6C, qui conduirait à un excès de solubilité. Le QTM3 présente également des précipités de type M_7C_3 (précipité cohérent ou semi-cohérent), qui selon les travaux de Frappart *et al.* [2011a] ont une fraction volumique plus faible que les $M_{23}C_6$ dans ce matériau. Le rapport C_{Tr}/C_L élevé dans le QTM3 est donc expliqué par sa forte densité de précipités (393µm^{-3}) et fraction volumique (f_v=0,72%). A l'opposé, le QTM1 est l'alliage avec la solubilité macroscopique la plus faible (figure II.61). Il possède des carbures de type M_7C_3. Frappart *et al.* [2011a] ont identifié ces particules comme étant du Cr_7C_3 avec une fraction volumique dans le QTM1 de seulement 0,08%. Dans le QTM9, nous retrouvons du Mo_2C. Selon Hinotani *et al.* [1985] ces particules peuvent être cohérents/semi-cohérents ou incohérents selon leurs tailles et par conséquent selon la température de revenu que le matériau a subi. D'après eux, lorsque les Mo_2C sont très fins (revenu à 600°C), les interfaces matrices/précipités vont induire des champs de contraintes cohérentes et ils vont accommoder des dislocations à l'interface (semi-cohérent). Cependant pour une température de revenu de 700°C ou plus, leurs tailles augmenteraient et ils passeraient de pièges réversibles à irréversibles. La taille de nos précipités Mo_2C se situe dans le deuxième cas. La solubilité dans le QTM9 serait donc également due au Cr_7C_3 pour une f_v=0,84%.

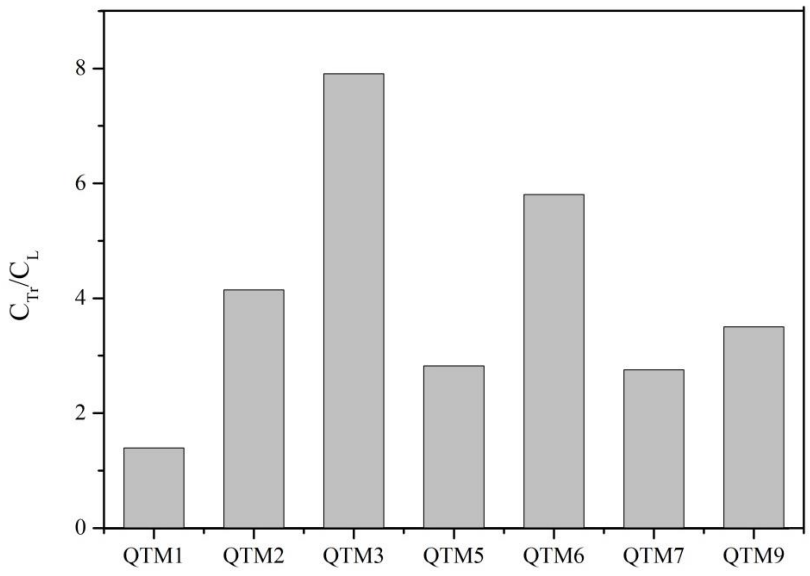


Figure II.61. Solubilité macroscopique expérimentale des différents alliages.

Nous observons sur la figure II.62 que la solubilité macroscopique des alliages QTM augmente linéairement avec la fraction volumique de précipités à l'exception du QTM6 et QTM9. Cet écart pourrait être dû à une distribution non homogène de leurs précipités. Cette linéarité entre solubilité et f_v est due au fait que les précipités existants dans les différents alliages possèdent des taux de désaccord cristallographique similaires.

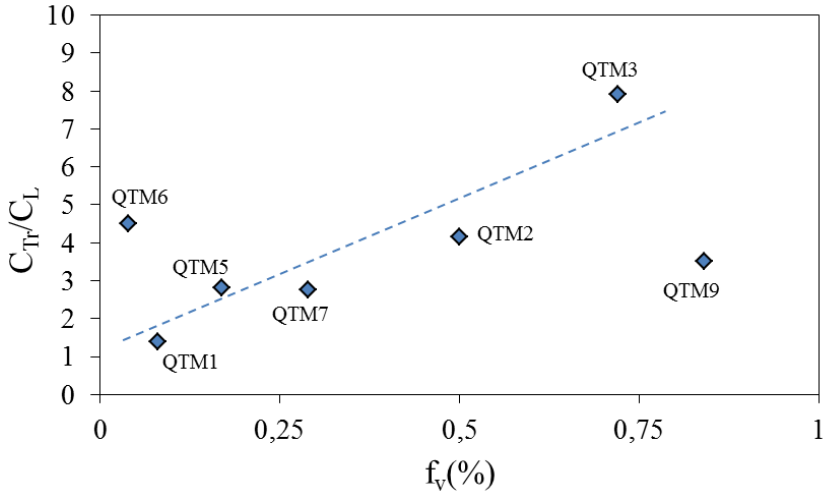


Figure II.62. Evolution de la densité et fraction volumique de précipité avec le rapport C_{Tr}/C_L.

B.II.3 – Synthèse

Les diverses expériences ont permis de constater l'influence de la microstructure sur les mécanismes de diffusion et de désorption de l'hydrogène au sein de ces aciers martensitiques trempés et revenus. Afin de caractériser l'effet de l'hydrogène sur les propriétés du matériau, différents paramètres comme D_{app}, C_{0app}, C_{Tr}, C_{Tir}, C_L, D_L, N_T, ΔE_L, E_a, ΔE_{TL} et N_L ont été définis pour le QTM9 et certains d'entre eux comparés avec ceux d'autres alliages. La TDS a permis de définir le temps de saturation en hydrogène de l'alliage QTM9 mais également de vérifier les résultats obtenus par perméation électrochimique.

Il a été constaté que l'augmentation de la densité de dislocations engendre un piégeage plus important de l'hydrogène et que pour certains aciers, les lacunes pouvaient également assurer le piégeage irréversible. Les précipités incohérents peuvent également être des sites de piégeage irréversible tandis que les précipités cohérents et semi-cohérents piègent une quantité plus élevée en hydrogène mais de façon réversible. La distorsion élastique autour de ces deniers serait donc la principale zone de piégeage réversible pour les aciers QTM. Cependant, il tiendra de ne pas écarter la contribution du piégeage par la distorsion élastique autour des dislocations coins.

L'augmentation de la concentration d'éléments d'alliage dans la matrice devrait se traduire par une diminution du coefficient de diffusion interstitiel D_L. Ceci n'a pas été observé, une modification de N_L ne semble pas avoir d'action directe sur la diffusion pour les aciers peu alliés. Cependant il a été constaté un effet indirect des éléments d'alliage (à travers le calcul du taux de carbone équivalent) sur le coefficient de diffusion apparent D_{app}.

De plus, le phénomène de décohésion interne a pu être constaté à partir de l'analyse des résultats des techniques utilisées. Un exemple de cela est la courbe D_{app} *versus* C_0 qui a une forme de « cloche » (cf. figure II.40). Cela pourrait être expliqué par la saturation du matériau en hydrogène qui entrainerait le ralentissement du coefficient de diffusion apparent.

Parmi les alliages étudiés, celui qui possède le plus de pièges irréversibles est le QTM7. Ceci s'explique notamment par le fait qu'il présente la densité de dislocations la plus élevée et qu'il est également celui qui fabrique le plus de lacunes lors d'un processus d'hydrogénation du matériau. Le QTM3 est le matériau dans lequel le processus de piégeage réversible est le plus fort du à sa grande densité de précipités cohérents et semi-cohérents. Une grande quantité des pièges réversibles est vu intuitivement comme nocif vis-à-vis des phénomènes de fragilisation en considérant qu'ils peuvent être des sources d'hydrogène. Cependant une distribution plus homogène des précipités (c'est le cas

du QTM3 par rapport aux QTM2 et QTM7 qui possèdent la même composition) semblerait plutôt un atout car elle atténuerait la ségrégation de l'hydrogène dans les maillons faibles du matériau. En ce qui concerne les alliages modèles QTM1 et QTM6, le dernier en plus d'avoir des limites d'élasticité supérieures à celle du QTM1 présente une densité des lacunes moins élevée. Cependant, les précipités qu'il présente (à base de molybdène), piègent plus d'hydrogène autour de leurs champs élastiques

Lors de ce chapitre, nous avons pu voir qu'une description la plus précise possible est nécessaire pour pouvoir décrire les interactions hydrogène matériau. De plus, il est démontré ici que des matériaux possédant la même microstructure martensitique peuvent avoir des comportements relativement différents en fonctions de leurs compositions et passé thermomécaniques. Cette partie était indispensable avant de pouvoir étudier l'influence d'une sollicitation mécanique sur le matériau.

Nous verrons dans le chapitre III, l'importance de prendre en compte les champs de contrainte et déformation vis-à-vis de l'effet de l'hydrogène diffusible, piégé réversiblement et irréversiblement. Par exemple, les mécanismes de fragilisation sont souvent expliqués en termes de transport de l'hydrogène par les dislocations. Autrement dit, lors de la déformation, les dislocations mobiles peuvent recevoir des atomes d'hydrogène à partir de pièges réversibles tels que les interfaces précipités cohérents /matrice et les déplacer à des endroits comme les interfaces inclusion-matrice ou des joints de grains. Si le nombre d'atome d'hydrogène dans ces sites atteint une valeur critique (pour une certaine condition de contrainte), une fissure peut être initiée [Pressouyre1978]. Pressouyre et Bernstein *et al*. [1980] ont même suggéré que le contrôle de la morphologie des carbures et par conséquent de leur cohérence ou incohérence pourrait réduire la susceptibilité des certains aciers à fragilisation par l'hydrogène. Ainsi selon eux, des atomes d'hydrogène transportés par des dislocations tomberaient plutôt dans les pièges irréversibles très dispersés, ce qui éviterait l'endommagement.

Tableau II.9. Caractéristiques intrinsèques des alliages vis -à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène.

QTM	Nuance	D_L (m^2/s)	D_0 (m^2/s)	ΔEa (eV)	ΔE_L (eV)	N_T (m^{-3})	N_L (m^{-3})	ΔE_{TL} (eV)	ref.
QTM1	35Cr	1,10E-09	3,70E-05	0,26	0,11	5,86E+24	49,3E+28	0,61	Frappart2011a
QTM6	45Mo	1,25E-09	3,17E-05	0,26	0,23	1,11E+25	14,5E+28	0,58	Frappart2011a
QTM5	Q125	1,30E-09	2,77E-05	0,27	0,19	3,30E+25	0,59E+28	0,47	Frappart2011a
QTM3	VM125SS	1,20E-09	2,59E-05	0,25	0,08	6,82E+25	1,12E+28	0,46	Frappart2011a
QTM2	VM125HG	1,30E-09	3,41E-06	0,20	0,06	9,23E+25	33,0E+28	0,48	Courlit2011
QTM7	VM160	5,30E-10	7,99E-07	0,19	-	9,82E+25	9,45E+28	0,49	Courlit2011
QTM9	VM110SS	1,30E-09	2,18E-04	0,29	0,23	2,30E+25	0,11E+28	0,47	Guedes2013

CHAPITRE III

Influence d’une contrainte macroscopique sur le transport et piégeage de l’hydrogène

Chapitre III : L'influence des champs de contrainte et déformation sur la diffusion et piégeage d'hydrogène

L'hydrogène dégrade les propriétés mécaniques des aciers principalement par la fissuration prématurée à une contrainte en dessous de la limite d'élasticité et par la perte de ductilité lors d'un essai de traction, phénomène connu sous le nom de fragilisation par l'hydrogène (FPH). La sensibilité des aciers à la dégradation par l'hydrogène est influencée par leur microstructure et leur niveau de résistance mécanique. Par exemple, l'utilisation des aciers dans des installations de forage pétrolier et donc potentiellement en contact avec l'H_2S et au phénomène de SSC contraint de limiter leurs caractéristiques mécaniques et, en particulier, leur dureté (22 HRC maximum) [NACE2003a]. Au cours des années, de nombreuses théories ont été émises pour expliquer le phénomène de fragilisation par l'hydrogène (HEDE, AIDE, HELP…) mais aucune d'entre elles n'a pu expliquer l'effet fragilisant de l'hydrogène sur tous les métaux et environnements. En effet, les différents mécanismes impliqués dans la FPH varient selon le matériau utilisé et les conditions expérimentales (température, vitesse de sollicitation, teneur en hydrogène…) [Eastman1982, Kimura1987, Brass2006].

Dans le présent chapitre, nous explorerons d'abord les effets d'une contrainte appliquée (sur une membrane en acier martensitique) sur la concentration en hydrogène et sa mobilité. En effet, il est important de comprendre comment la diffusion de l'hydrogène et sa ségrégation sont affectées dans les différents régimes de déformation. Dans une deuxième partie, nous analyserons l'impact de l'hydrogène mobile et piégé sur l'endommagement notamment via la modification du mode de rupture (ductile vers fragile) et une diminution de la contrainte à rupture. A cet effet, il a été réalisé des essais de perméation sous contrainte qui consiste en un essai de traction jusqu'à la rupture sur des éprouvettes plates lisses ou entaillés (l'état de contrainte dans la section entaillé est triaxial par l'effet de la géométrie) simultanée à un essai de perméation électrochimique. Cette méthode nous permet ainsi de suivre le flux d'hydrogène avec le temps dans un état de contrainte et déformation spécifique. De plus, des tests de traction sur des éprouvettes axisymétriques lisses et entaillées précédemment chargées en hydrogène ont également été effectués. Ces tests tentent ainsi à la fois de reproduire les conditions de service (étant donné qu'il est nécessaire qu'une contrainte soit appliquée pour que le SSC ait lieu) et d'étudier l'aspect mécanistique de la rupture du matériau en interaction avec l'hydrogène.

Dans un deuxième temps, nous définirons des contraintes seuils permettant de distinguer plusieurs domaines de comportement associés à l'élasticité (E) et à la plasticité (P) par des essais de relaxation à l'air et sous flux continu d'hydrogène. Ce dernier nous permettra d'interpréter la viscosité du matériau dans le régime pseudo élastique (élasticité + microplasticité) et de plasticité généralisée en présence d'hydrogène.

A. Techniques et protocole expérimentaux utilisés

Les matériaux ont été prélevés dans le sens longitudinal de laminage. Plusieurs géométries ont été réalisées : des éprouvettes axisymétriques lisses, entaillées en U ou en V; des éprouvettes plates lisses entaillées en U ou V. Leurs géométries sont données sur la figure III.1 et leurs dimensions sont détaillées en annexe 4. Les facteurs de concentration de contrainte K_t sont compris entre 1 et 4,63.

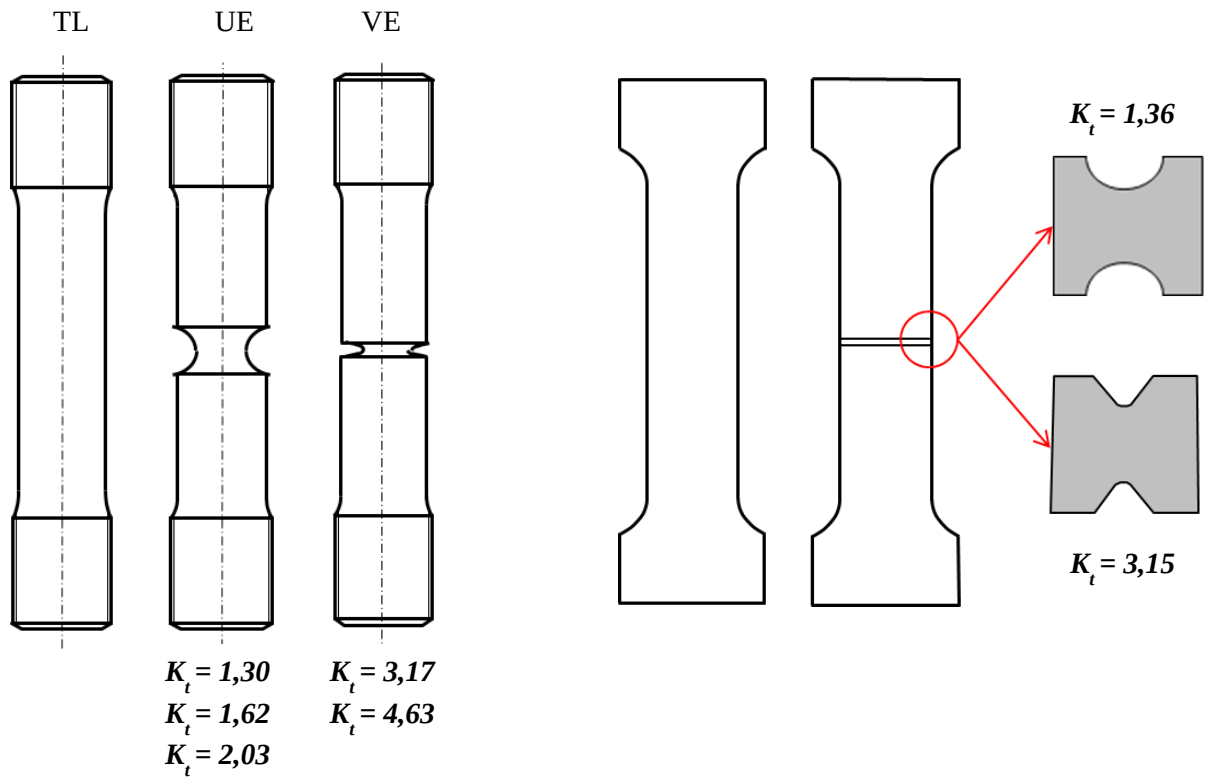


Figure III.1. Représentation schématique des éprouvettes prismatiques et cylindriques utilisées.

Chaque échantillon est poli mécaniquement jusqu'au grade 4000 à l'aide de papier de polissage SiC puis rincé à l'éthanol et séché sous un flux d'air sec. Le diamètre extérieur des éprouvettes cylindriques est de 9 mm et le diamètre de la zone d'entaille de 5 mm. Pour les éprouvettes plates l'épaisseur est de 2,25 mm, alors qu'en fond d'entaille celle-ci est de 1,25mm.

A.III.1 – Perméation sous-contrainte

La technique de perméation sous-contrainte (figure III.2) a été reprise à partir d'un montage existant développé pour mesurer le flux d'hydrogène dans le domaine d'élasticité lors d'un essai de traction [Frappart2011a, Courlit2011]. Ce montage permet de conduire des essais mécaniques jusqu'à rupture en même temps qu'un essai de perméation électrochimique est en cours. Le matériau d'essai est alors la membrane de perméation et l'éprouvette de traction.

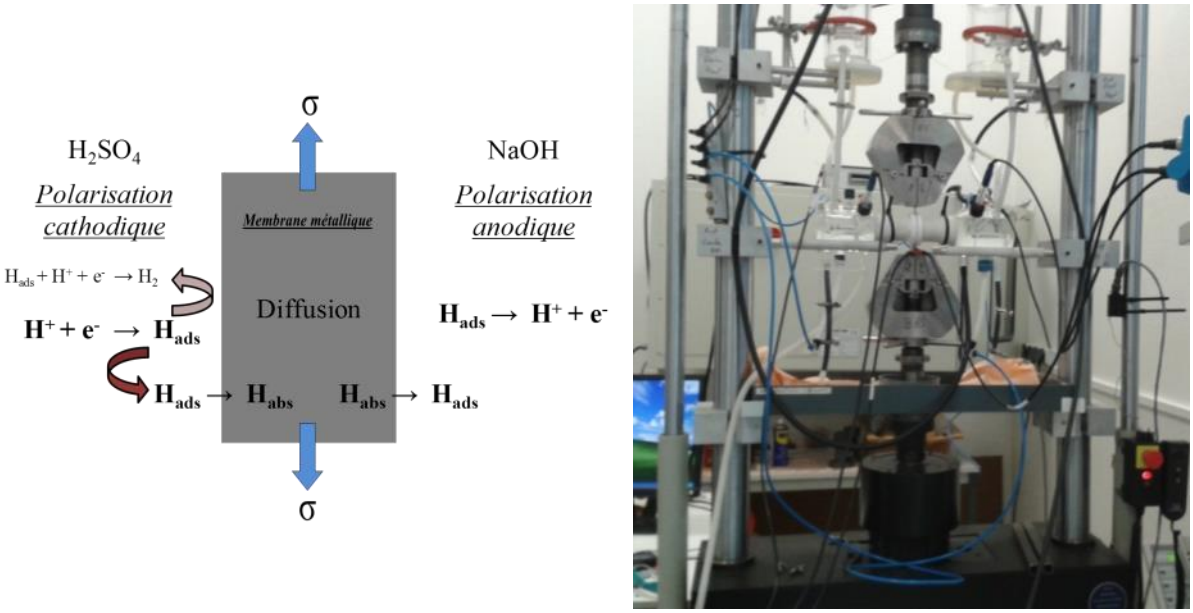


Figure III.2. Montage expérimental et schéma de la perméation sous-contrainte.

Tout d'abord, le nouveau montage a été redessiné par CAO/DAO (solidworks) afin d'envisager tous les problèmes géométriques potentiels (figure III.3). Puis un manchon en caoutchouc entre la cellule en verre et le matériau a été mis en place afin de supporter l'énergie élastique rendue lors de la rupture de l'éprouvette.

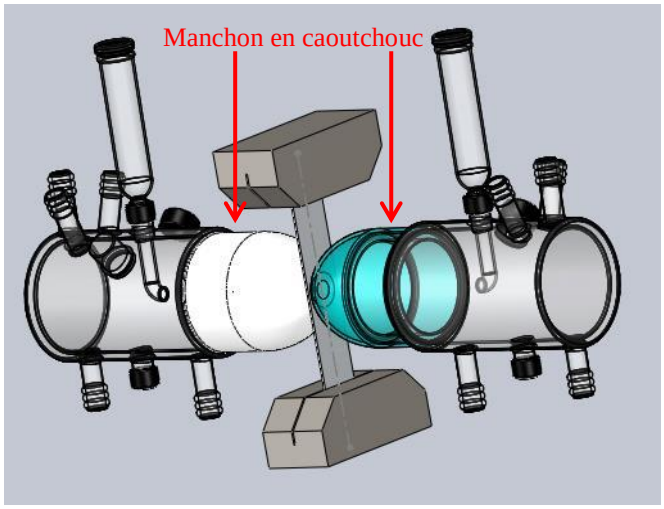


Figure III.3. Représentation en 3D de la cellule perméation réalisé sous SolidWorks.

Un essai de traction consiste à étirer une éprouvette à une vitesse de déformation constante. Nous obtenons ainsi un diagramme effort-déformation qui permet de déterminer les caractéristiques mécaniques du matériau (figure III.4), comme par exemple la limite d'élasticité (R_e) qui correspond au point M. Pourtant, conventionnellement, cette limite d'élasticité est définie comme la contrainte correspondant à un allongement rémanent de 0,2% (point M'). R_m, résistance ultime à la traction, point B; E module de Young de l'acier (pente de OM) et l'allongement à rupture (A%) que nous définirons comme étant le pourcentage d'allongement après rupture par rapport à la longueur initiale.

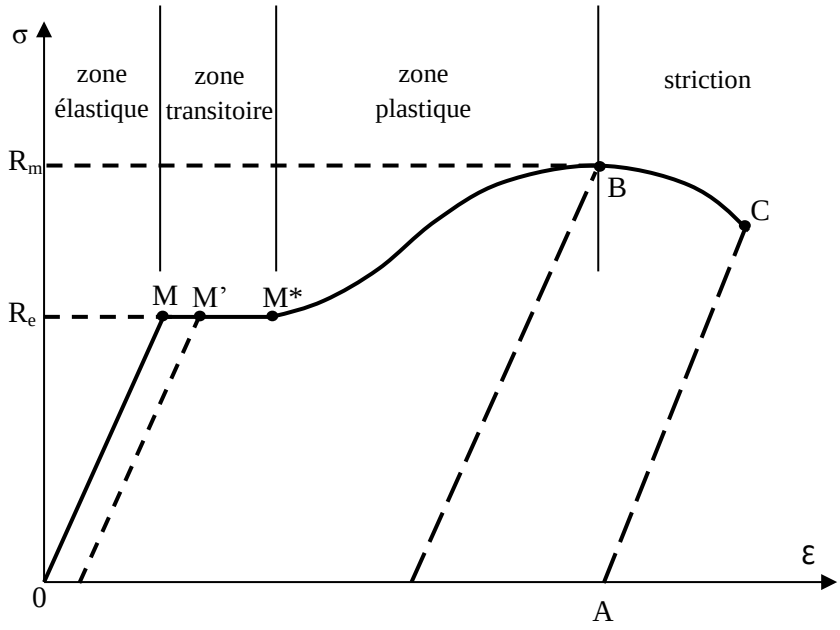


Figure III.4. Schéma simplifié d'une courbe contrainte-déformation.

Nous pouvons également identifier à travers cet essai les différentes zones : élastique, transitoire (palier de Lüders), plastique et striction (figure III.4). Ces différentes caractéristiques et domaines permettront par la suite de quantifier l'effet de l'hydrogène sur le comportement mécanique du matériau, ainsi que l'effet inverse.

Comme pour un essai de perméation simple, les paramètres analysés lors de la perméation sous-contrainte dépendent de la microstructure. Dans les travaux de Matsui *et al.* [Matsui 1979a, Matsui 1979b] par exemple, la variation de la limite d'élasticité du fer pur en fonction de certaines caractéristiques a été mise en évidence. Voici les conclusions de ces travaux :

- Le matériau aura une tendance plus importante à durcir sous flux d'hydrogène s'il contient plus d'impuretés.

- L'effet de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques à rupture n'est pas observé sous air. En revanche, l'hydrogène induit une diminution de la valeur de la limite d'élasticité aux faibles vitesses de déformation. Pour du fer pur chargé par voie cathodique dans une solution de 0,1 M CH_3-OH-H_2O-H_2SO_4 sous 20 mA/cm² à 200 K, lorsque l'essai est réalisé à $8{,}3 \times 10^{-5}$ s^{-1} le matériau présente un adoucissement. En revanche, le même essai effectué à $1{,}67 \times 10^{-3}$ s^{-1} a montré un effet négligeable de l'hydrogène sur la limite d'élasticité.

- Lors d'un chargement cathodique, la teneur en hydrogène du matériau évolue avec la densité de courant imposée (courant plus fort – plus d'hydrogène) et l'adoucissement devient plus important.

Landolt *et al.* [1993] ont illustré dans leur livre (corrosion et chimie des surfaces des métaux) l'influence de la vitesse de déformation sur l'endommagement causée par l'hydrogène. Ils ont défini

un coefficient de striction k_A à partir des tests de traction lente sur des éprouvettes lisses ou entaillées. Ce facteur exprime la diminution relative de la section mesurée après rupture. Il a été calculé par l'expression suivante :

$$k_A = \frac{A_0 - A}{A_0} \quad \text{(III.1)}$$

Avec A_0 l'aire de la section initiale de l'éprouvette et A celle de la section après rupture.

Donc lors d'une rupture purement fragile, l'aire de la section est similaire à celle de la section initiale et $k_A = 0$. Alors que pour une rupture qui présente une certaine ductilité: $0 < k_A < 1$. Des essais de traction avec des chargements en hydrogène (effectués à deux potentiels différents) sur un acier AISI 4340 indiquaient ainsi que l'hydrogène fragilisait plus le métal à des vitesses de traction plus petites. Pour des vitesses au-dessus d'un certain seuil ($10^{-4}s^{-1}$) à un potentiel appliqué de -0.76 V/ESH le matériau déformé se comportait comme si il était sollicité à l'air. Ce seuil était plus bas pour un potentiel appliqué plus élevé (figure III.5)

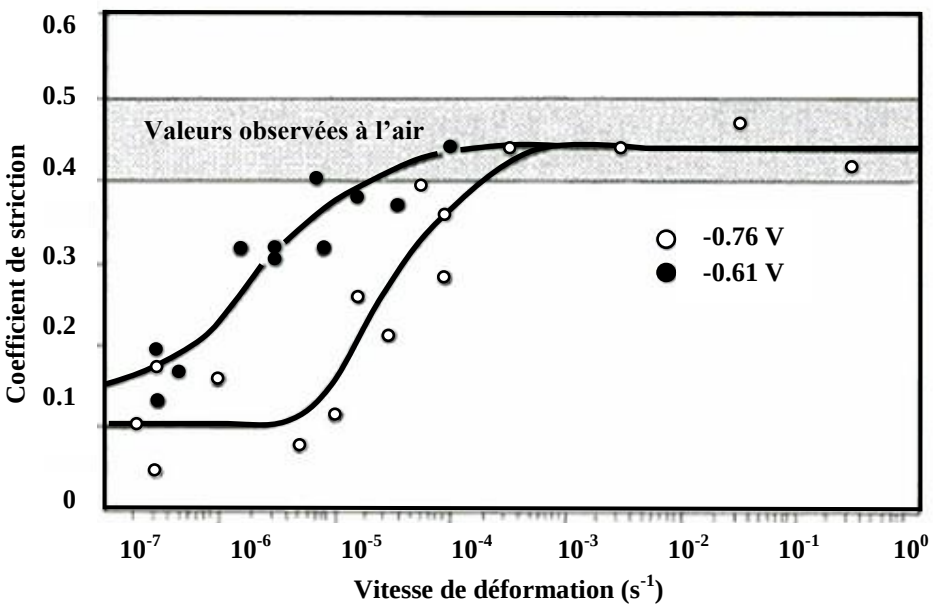


Figure III.5.Variation du coefficient de striction en fonction de la vitesse de déformation en présence d'hydrogène par polarisation cathodique à -0.76V et -0.61V/ESH, dans l'eau de mer sur un acier AISI 4340. La zone hachurée délimite les valeurs observées à l'air [Landolt1993, Scully1987].

De plus, Fournier *et al.* [1999] ont comparé la distance théorique de pénétration de l'hydrogène ($\sqrt{Dt}$, avec D le coefficient de diffusion, t la durée du chargement et la durée du test de traction lente) par diffusion à différentes vitesses de déformation avec la profondeur (couronne) fragile observée sur les faciès des éprouvettes (figure III.6) après rupture.

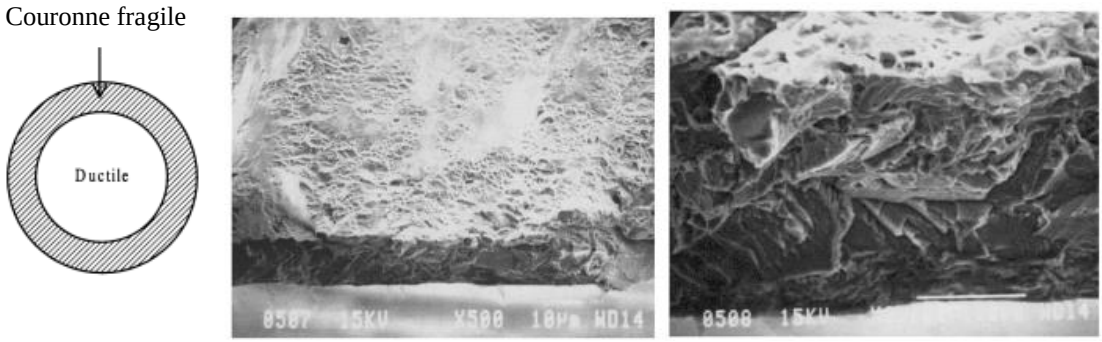


Figure III.6. Fragilisation par l'hydrogène de l'alliage 718 chargé cathodiquement en milieu H_2SO_4 en traction lente [Fournier1999, Themacorr2013].

Tableau III.1. Comparaison entre la taille de l'anneau externe fragile observé sur le faciès de rupture des éprouvettes pré-chargées en hydrogène à différentes vitesse de déformations, et la pénétration théorique d'hydrogène par diffusion dans le réseau. [Fournier1999, Themacorr2013].

Vitesse de déformation	Réduction d'allongement	Durée (chargement +essai)	Couronne fragile	$\sqrt{Dt}$
$5.10^{-7}s^{-1}$	40%	308800s	100	25µm
$5.10^{-5}s^{-1}$	20%	33200s	20	8 µm
$5.10^{-3}s^{-1}$	<5%	28800s	aucune	8 µm

Ils ont conclu que le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles jouait un rôle très important étant donné que la corrélation entre couronne fragile et la distance de pénétration de l'hydrogène n'était pas évidente (Tableau III.1). En effet, à $5.10^{-3}s^{-1}$ les dislocations mobiles se libéreraient de leur nuage d'hydrogène (atmosphères de Cottrell) qui était ségrégé autour d'elles. Par conséquent, aucune fragilité n'était détectée [Founier1999, Themacorr2013]. Cependant, Brass *et al.* [2006] ont mis en évidence pour un acier AISI 4120 que la diminution de la vitesse de déformation favoriserait les interactions entre les atomes d'hydrogène piégés sur les dislocations et les sites du réseau ce qui pourrait conduire à une diminution de la concentration moyenne en hydrogène transporté par les dislocations mobiles.

Ce sont des observations faites pour le fer pur et pour le super-alliage 718 alors que les alliages de notre étude sont des aciers martensitiques faiblement alliés QTM6 et le QTM9. Ainsi, selon le domaine (élastique, transitoire, plastique), le flux d'hydrogène et la forme de chargement (pré-chargement en hydrogène, sous-flux de hydrogène), les paramètres mécaniques cités ci-dessus (figure III.4) nous donnerons des renseignements précieux sur les mécanismes d'endommagement de nos matériaux d'études. Cela est détaillé ci-dessous.

A.III.2 – Protocole expérimental

Tout d'abord les conditions du milieu associées à l'essai de perméation sous-contrainte sont les mêmes que pour un essai de perméation classique, c'est-à-dire la cellule de chargement contient un bain d'H_2SO_4 à 1M et la cellule de détection un bain de NaOH à 0,1M, ces derniers étant à la température de 20°C. Les deux montages (chargement et détection) sont reliés à des potentiostats Radiometer PGP201. En revanche, les allonges de Luggin (et donc les électrodes de référence) sont

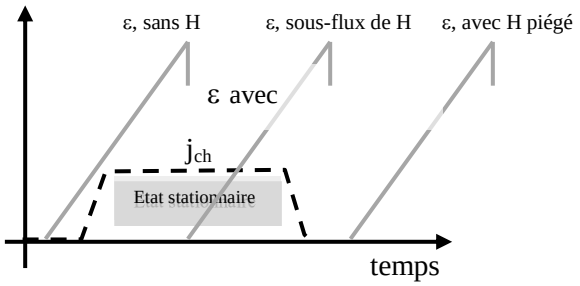
situées à 6 cm de l'électrode de travail et les contre-électrodes sont positionnées à plus de 6 cm de l'électrode de travail. Les expériences ont démontré un impact minime de ce paramètre sur les résultats finaux.

Le protocole expérimental utilisé est donc composé de trois étapes (tableau III.2). La première étape consiste à faire un essai de traction à l'air sur une machine de fatigue INSTRON de capacité 100kN. Cet essai servira de référence afin de le comparer avec les essais qui viendront par la suite (chargé en hydrogène et sous flux d'hydrogène). Les tests de traction sont normalement effectués à une vitesse de déformation de 5. 10^{-5} s^{-1}. La deuxième étape consiste à pré-charger le matériau en hydrogène dans les mêmes conditions déjà citées pour la perméation électrochimique sans contrainte puis après l'étape de désorption de déformer l'éprouvette jusqu'à sa rupture. Le troisième type d'essai vise à déformer l'éprouvette en même temps que le passage du flux. Pour cela, il est nécessaire d'atteindre le flux stationnaire (ou maximal) avant de lancer la traction.

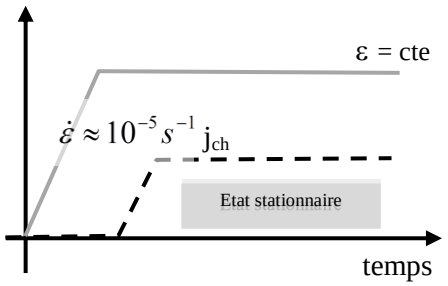
La figure III.7a illustre la comparaison entre les trois essais de traction conduits à rupture avec : pas de chargement, sous flux d'hydrogène et un chargement suivi d'une désorption. Cette démarche permet de questionner et séparer l'impact de l'hydrogène diffusible de celui piégé sur les conditions de rupture en traction. La figure III.7b présente une démarche pour laquelle le flux stationnaire est mesuré pour différents niveaux de déformation/contrainte imposés dans le domaine d'élasticité en traction. Ceci permet d'évaluer l'impact d'un état de contrainte sur la solubilité et la diffusion de l'hydrogène. La démarche illustrée sur la figure III.7c permet de questionner le rôle de la vitesse de traction sur le flux d'hydrogène. Nous avons pour cela réalisé deux essais de traction sous flux d'hydrogène aux vitesses de déformation de : 10^{-3} s^{-1} et 10^{-5} s^{-1}. Enfin les essais de charge-décharge représentés sur la figure III.7d sont conduits sous flux d'hydrogène afin de mettre en compétition les dislocations mobiles et stockées lors de transitoires elasto-plastiques. Ainsi, nous pourrons distinguer l'impact respectif des dislocations mobiles sur le transport et le piégeage de l'hydrogène.

Tableau III.2. Protocole expérimental pour les différentes conditions de chargement.

1ere ESSAI	2eme ESSAI	3eme ESSAI
Traction à l'air	Chargement en H	Chargement
-	Désorption	Maintien du flux de H
-	Traction	Traction



(a)



(b)

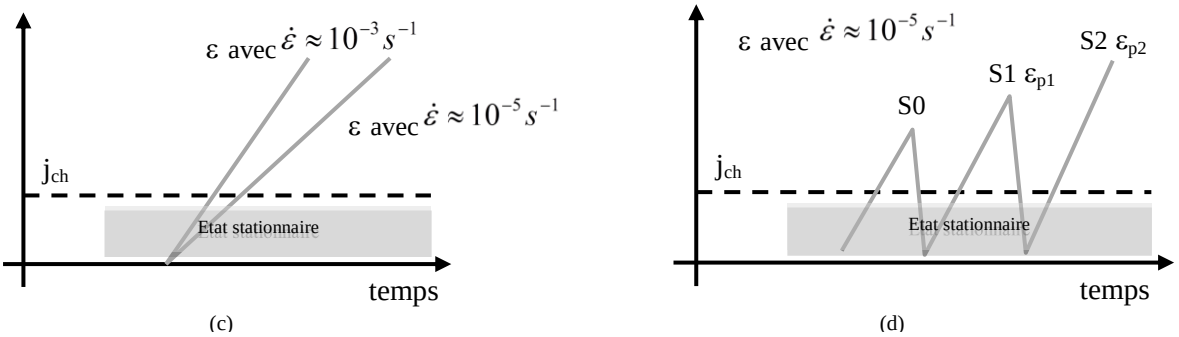


Figure III.7. Différentes conditions de tests qui mettent en évidence l'évolution de la densité de courant de chargement (j_{ch}) et de la déformation (ε) de l'éprouvette en fonction du temps. (a) Essais de traction : à l'air sans chargement en hydrogène, pendant application du flux d'hydrogène à son état maximale, après l'étape de sorption-désorption de l'hydrogène. (b) Application d'un flux de perméation jusqu'à l'état stationnaire après l'établissement d'un essai de relaxation pour différentes couples déformation/contrainte. (c) Essais de traction réalisés pour deux vitesses de déformation différentes pendant le flux stationnaire. (d) Trois essais différents de charge/décharge en traction pendant le flux stationnaire : S0 est une étape de pré-déformation pour obtenir une déformation homogène juste après le palier de Lüders, S1 et S2 sont deux séquences de charge/décharge à des niveaux de déformation plastique différents.

B. Résultats et discussions

Dans notre étude, nous avons utilisé des éprouvettes plates (cf. figure III.1) et cylindriques lors de nos essais. Avec les premières nous avons réalisé des essais de perméation sous-contrainte ce qui nous a permis d'évaluer l'influence d'un flux d'hydrogène en continue et de l'hydrogène piégé irréversiblement sur les propriétés mécaniques des aciers. Pour les éprouvettes axisymétriques, il a été effectué des pré-chargements en hydrogène avant de lancer l'essai de traction pour pouvoir ainsi mettre en évidence l'impact de l'hydrogène qui reste dans le matériau (soit l'hydrogène irréversible, soit l'hydrogène diffusible qui pendant la déformation peut partir du cœur du matériau). Le but final est de comprendre quels sont les mécanismes impliqués dans la détérioration des propriétés du matériau et d'identifier et distinguer le rôle de l'hydrogène diffusible et piégé dans les matériaux.

A titre d'exemple, d'autres auteurs tels que Fournier *et al.* [1999] ont déjà constaté pour une vitesse donné ($5.10^{-7}s^{-1}$), lors d'un essai de traction lente sur un alliage 718, que l'effet sur le comportement mécanique d'un pré-chargement en hydrogène avant la déformation n'était pas le même que d'un chargement en hydrogène réalisé au moment de la déformation (figure III.8). Pour l'éprouvette pré-chargée en hydrogène avant l'essai de traction lente, l'allongement à la rupture diminuait de 6% par rapport un essai modèle effectué à l'air. La perte de ductilité était de 17% pour l'éprouvette déformée pendant le chargement en continu d'hydrogène. Ces différences ont été attribuées à la forte activité de l'hydrogène en pointe de la fissure sous chargement cathodique en continu, et à la nature locale des interactions hydrogène-plasticité [Fournier1999].

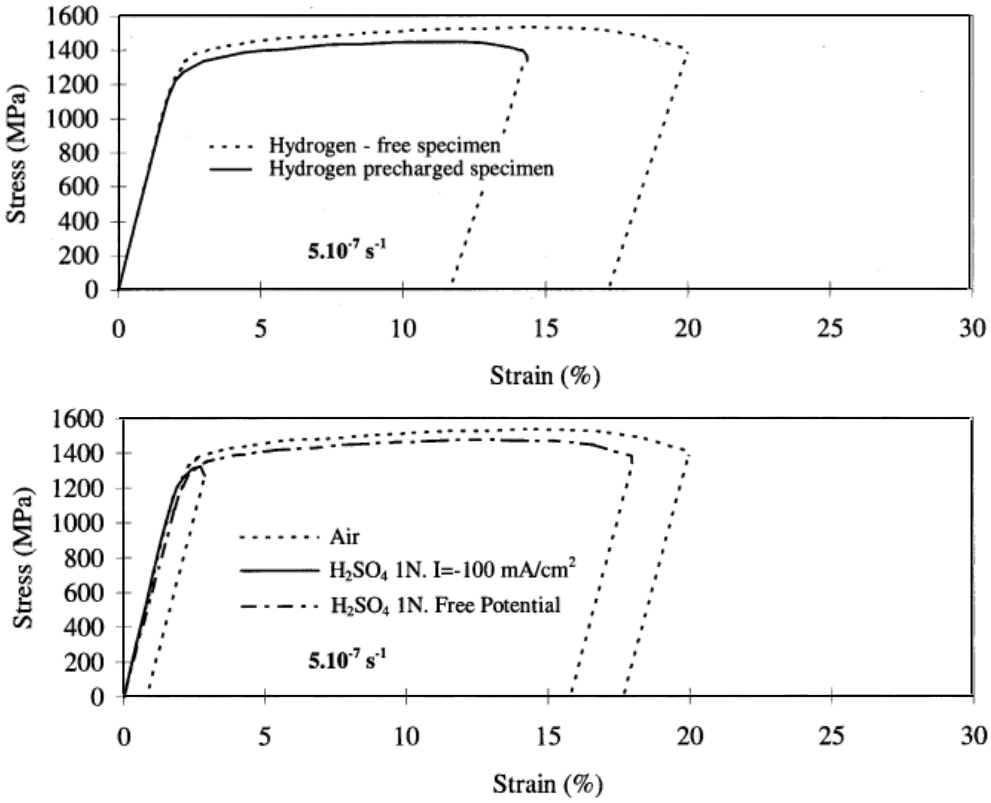


Figure III.8. Courbes contrainte-déformation d'échantillons (a) pré-chargé en hydrogène et déformé à l'air (b) déformé a l'air, dans une solution 1M H_2SO_4 au potentiel libre, et 1M H^2SO_4 pour une densité de courant de appliquée de 100 mA/cm^2 [Fournier1999].

Les résultats des essais de perméation sous-contrainte et pré-chargement en hydrogène présentés par la suite ont été réalisés sur les nuances QTM9 et QTM6. Tandis que pour le premier alliage, différentes éprouvettes (plates et cylindriques) avec des rayons d'entaille différents ont été usinés ; pour la deuxième nuance, il a été utilisé uniquement des éprouvettes plates issues d'une autre étude [Frappart2011a].

B.III.1 – Influence du courant résiduel

Avant de lancer un essai de perméation électrochimique, le coté de détection d'un échantillon non palladié est maintenu à un potentiel constant de -358mV/Hg $_2SO_4$/K $_2SO_4$ dans une solution 0,1 M de NaOH (pH = 12,6) pendant 22 heures afin de stabiliser le courant anodique à moins de 0,1 µA /cm^2. Cela permet de créer un film d'oxyde stable et reproductible au cours du temps (figure III.9). Cette valeur particulière de potentiel a été choisie en se basant sur les études précédentes [Frappart2010] qui ont montré que ce potentiel appliqué est suffisant pour oxyder l'atome d'hydrogène et minimiser la corrosion de l'acier

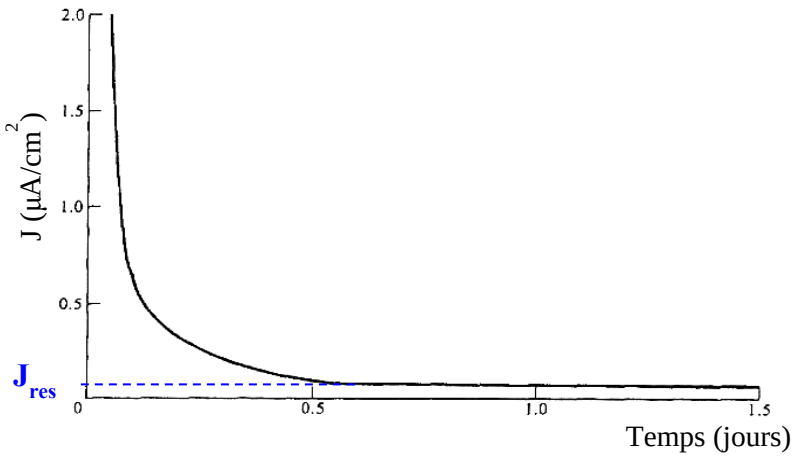


Figure III.9. Schéma de l'évolution de la densité de courant de passivation d'un acier en fonction du temps.

Des travaux antérieurs ont montré que le film formé par polarisation anodique dans ce genre de solution est composé d'une très fine couche de magnétite Fe_3O_4 suivie d'une couche plus épaisse d'hématite α-Fe_2O_3 avec une épaisseur finale comprise entre 1,5 et 6 nm [Song1990, Bruzzoni1992, Bruzzoni1994]. Nous avons pu noter que différentes études [Fushimi2002, Saheb2011] ont déjà prouvé que les réactions peuvent avoir lieu sur la surface de la magnétite grâce à sa conductivité élevée [Lopez Maldonado2014].

Le module d'élasticité de la surface d'acier passivé est dans la gamme de 200 à 230 GPa. La rigidité de la magnétite est plus petite; l'oxyde formé sur la surface de l'acier possède un module d'élasticité de 174 GPa [Seo2001]. Ainsi il est intéressant de remettre en question la partie du flux d'hydrogène qui est affectée par la rupture ou la modification de cette couche passive lors d'un essai de perméation sous-contrainte. Pour cela, nous avons effectué un essai de traction où la polarisation anodique a été maintenue du côté de la détection d'une éprouvette plate de traction (après la formation du film passif) sans effectuer l'étape de chargement en hydrogène

A ce potentiel et à ce pH, la magnétite est stable [Beverskog1996] et, par conséquent, son oxydation ne participera pas au courant mesuré au cours de la polarisation anodique. Nous pouvons observer sur la figure III.10 deux pics distincts: le premier correspond à la transition du régime élastique au domaine transitoire (palier de Lüders) et est brève (Δt=90s environ). Le courant retourne ensuite à sa valeur initiale (courant passif~100 pA/cm^2). Cela démontre que les conditions existantes permettent la reconstruction du film passif très rapidement. Cette tendance est observée durant tout le domaine transitoire. Nous détectons une autre variation du courant au début de la plasticité généralisée. Même si ce pic est supérieur au premier, il ne dépasse pas 0,65 µA/cm^2. Ce point est important car nous constaterons par la suite (figure III.21b) que la variation correspondante du pic avec un chargement en hydrogène est de 4 µA /cm^2. Nous pouvons donc conclure que le courant issu d'un changement (rupture notamment) de la couche d'oxyde est très faible et n'impacte pas significativement le courant mesuré provenant du flux d'hydrogène que nous étudions.

Ensuite, le courant diminue et stabilise à environ 0,12 µA/cm^2 jusqu'à ce que la rupture de l'éprouvette ait lieu, valeur de courant assez faible pour ne pas être prise en compte lors de la mesure du flux d'hydrogène.

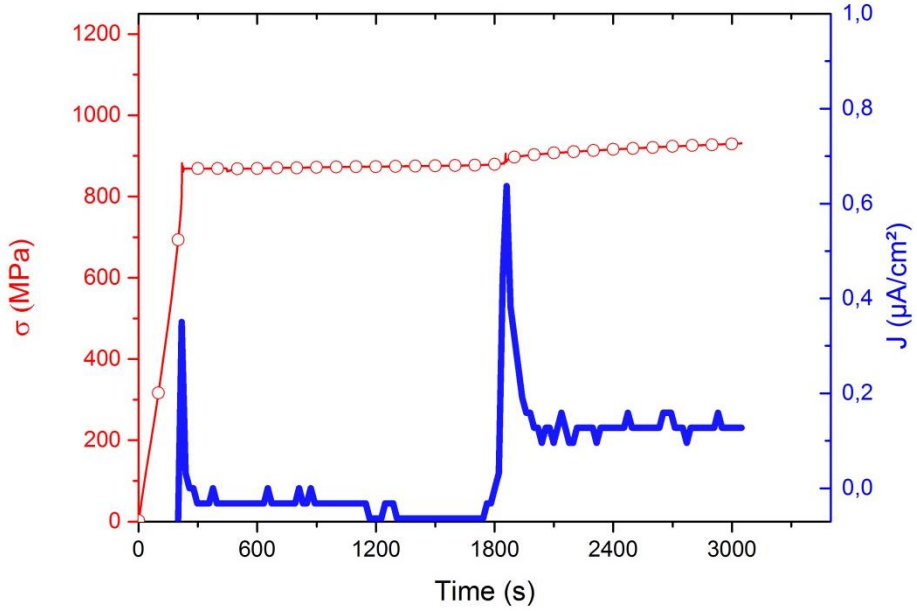


Figure III.10. Evolutions du courant anodique (sans chargement) et de la contrainte avec le temps.

Ce courant de dépassivation a déjà été mesuré (pour des alliages Cr-Mo avec différentes microstructures) par d'autres auteurs [Brass2006]. Ces derniers ont mis en évidence que l'amplitude de cette densité de courant dépendait fortement de la déformation, de la vitesse de déformation et dans une moindre mesure de la composition chimique du matériau. Pour l'alliage le plus ductile étudié l'AISI 4120, ils ont noté un pic anodique supplémentaire comme dans nos travaux (premier pic figure III.10) qui était associé à la propagation de bandes de Lüders. Ce pic augmenterait avec la vitesse de déformation [Brass2006].

B.III.1 – Influence de l'hydrogène sur le comportement mécanique

Les essais décrits sur la figure III.7a permettent de discuter de l'influence de l'hydrogène piégé et/ou diffusible sur le comportement mécanique du matériau (figures III.11b et III.12). En l'absence d'hydrogène, la courbe de traction présente un plateau suivi d'un comportement plastique avec un taux d'écrouissage modéré (figure III.11a). Ce dernier, comme l'allongement à rupture dépend de la vitesse de l'essai. Notons que pour la vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1}, le comportement élasto-plastique n'est pas affecté par la présence de l'hydrogène (figure III.11b). Afin de mesurer l'impact de l'hydrogène sur le comportement mécanique, l'allongement à rupture, la déformation à striction et la contrainte à rupture (σ_{max}) sont les paramètres que nous avons retenus comme éléments de comparaison (tableau III.3). Pour l'acier QTM6, la contrainte à rupture n'est pas sensible à l'hydrogène. En revanche, l'allongement à rupture (A%) comme la déformation à striction sont affectés de façon modérés (tableau III.3). A titre d'exemple, A% diminue en présence d'hydrogène piégé et en présence d'un flux. Les effets sont donc en partie cumulatifs, cela implique qu'en présence d'atomes d'hydrogènes piégés et diffusibles la fragilisation est encore plus marquée. Il faut cependant rester très prudent sur ces résultats car nous observons des variations de l'ordre de 1% sur les déformations.

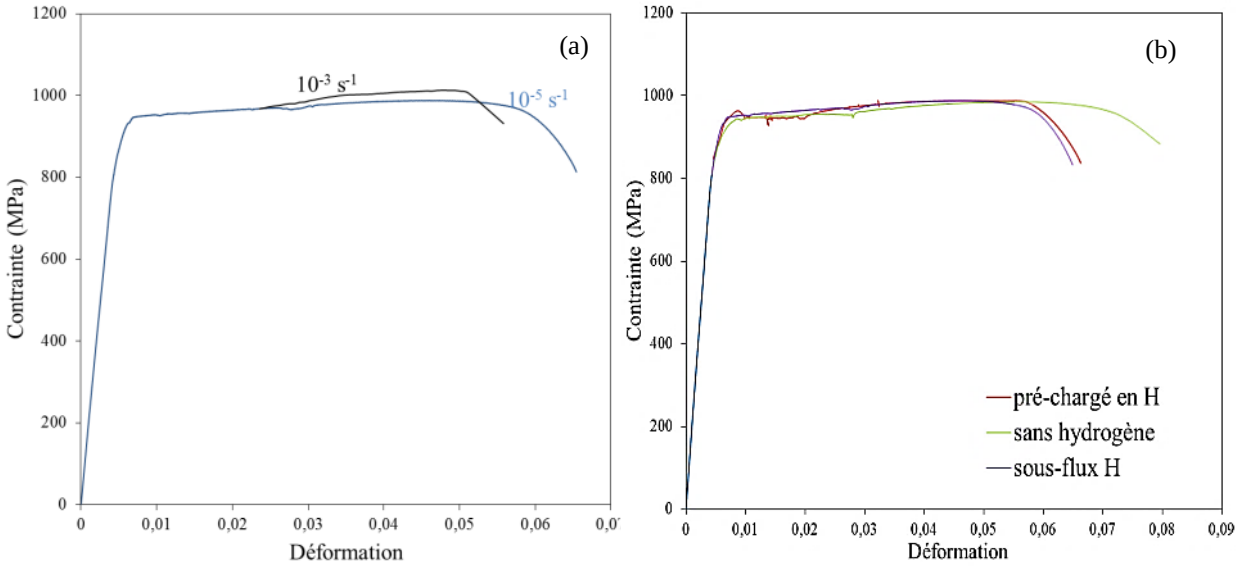


Figure III.11. (a) Courbe contrainte-déformation pour l'acier martensitique QTM6 (deux vitesses de déformation 10^{-5} s^{-1} et 10^{-3} s^{-1}). (b) Influence des conditions de chargement sur le comportement mécanique (vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1} et j_{ch}=20 mA/cm^2).

Tableau III.3. Caractéristiques mécaniques selon différentes conditions de chargement pour le QTM6.

	Sans chargement en hydrogène	pré-chargé en hydrogène	Sous-flux d'hydrogène
σ_{max} (MPa)	985	988	988
Déformation à striction (%)	5,4	5,1	4,6
Allongement à rupture (%)	7,5	6,2	6,0

Pour le QTM9, la valeur de la contrainte à rupture reste inchangée pour les trois essais (figure III.12). Cependant, nous observons que l'hydrogène piégé provoque une réduction de l'allongement à rupture d'environ 8%. L'hydrogène diffusible a pour effet une diminution de l'allongement encore plus marquée, de l'ordre de 13%. De plus, il n'a pas été constaté de striction pour l'essai sous-flux comme le montre la figure III.12. La base de mesure de la déformation choisie pour cet alliage a été celle de l'extensomètre qui est de 10 mm, tandis que pour le QTM6, il a été employé la base traverse de 55 mm (longueur utile de l'éprouvette), ce qui change la déformation mesurée.

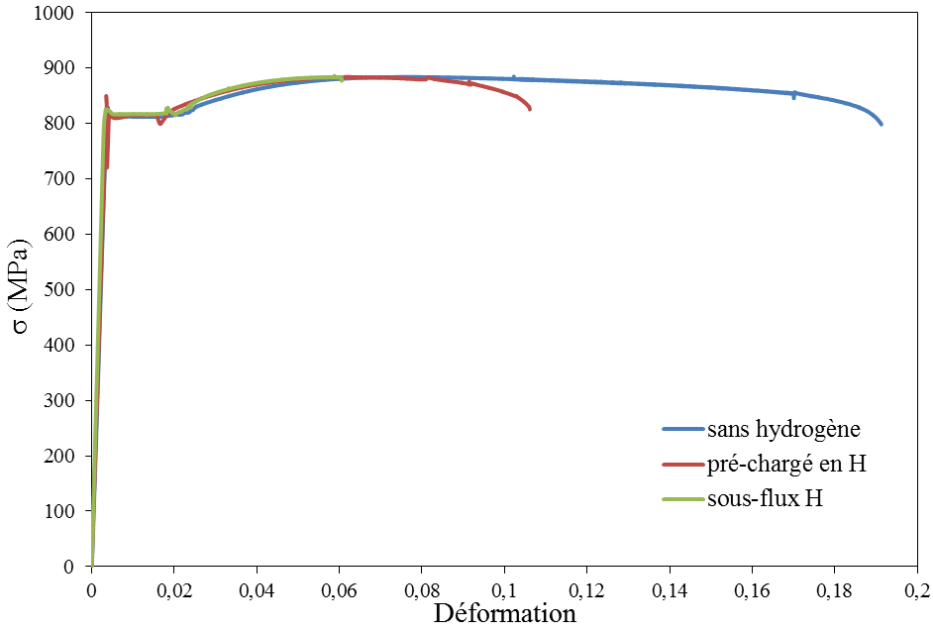


Figure III.12. Influence des conditions de chargement sur le comportement mécanique (vitesses de déformation de 10^{-5} s^{-1} et j_{ch}=100 mA/cm^2 pour le QTM9).

L'impact important de l'hydrogène diffusible pour le QTM9 a été confirmé lorsque nous analysons les déformations localisées résultantes des trois tests ($\varepsilon_{loc}=\ln(s/s_0)$). Comme exposé dans le tableau III.4, pour l'essai sous-flux, l'éprouvette présente une déformation localisée de 41,8% plus faible par rapport à l'essai à l'air. En revanche, l'hydrogène piégé a engendré une réduction de 31,8% de la déformation localisée comme nous avons pu établir par l'essai pré-chargé en hydrogène (tableau III.4).

Tableau III.4. Caractéristiques mécaniques selon différentes conditions de chargement pour le QTM9.

	Sans chargement en hydrogène	pré-chargé en hydrogène	Sous-flux d'hydrogène
σ_{max} (MPa)	884	884	886
Déformation à striction (%)	7,8	6,2	5,8
Allongement à rupture (%)	18,8	10,6	5,7
Déformation localisée (ε_{loc}%)	76,3	44,5	34,5

Pour les essais effectués sur le QTM9 en présence d'hydrogène, les paramètres issus de la perméation sont montrés dans le tableau III.5, sachant que ST signifie sorption/traction et SD : sorption /désorption. Il est également important de savoir que la valeur de la concentration moyenne calculée pour l'essai ST est tirée de la courbe de perméation expérimentale (jusqu'au régime stationnaire (j_{max}), avant traction). Nous ne comptabilisons donc pas le surplus d'hydrogène diffusible qui pénètre dans le matériau à cause de la contrainte positive lors de la sollicitation.

Tableau III.5. Paramètres obtenus lors de la perméation (D en 10^{-11}. m^2/s et C_i en ppm wt) pour le QTM9.

Essai	$D_{sorption}$	$D_{désorption}$	C_{oapp}	C_L	C_{Tr}	C_{Tir}
ST	10,0		2,2			
SD	9,7	15,9	2,0	0,16	0,38	1,45

Les faciès résultants des essais de traction de l'alliage QTM9 restent ductiles à cupules quand le matériau est sollicité à l'air ou après l'étape de désorption en hydrogène (figures III.13 et III.14). En revanche, une zone particulière est observée sur la face d'entrée lorsque la traction est réalisée sous-flux (figure III.15) cette particularité du faciès sera discutée plus en détail par la suite.

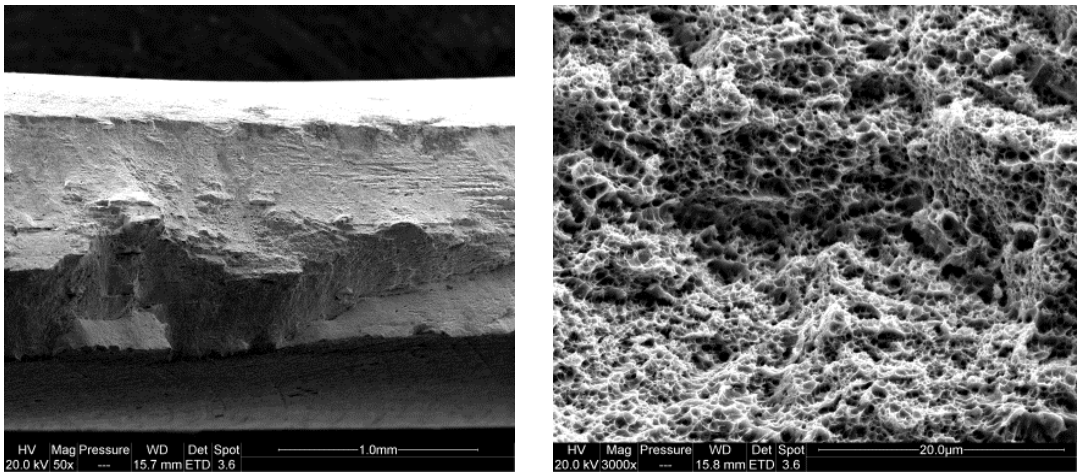
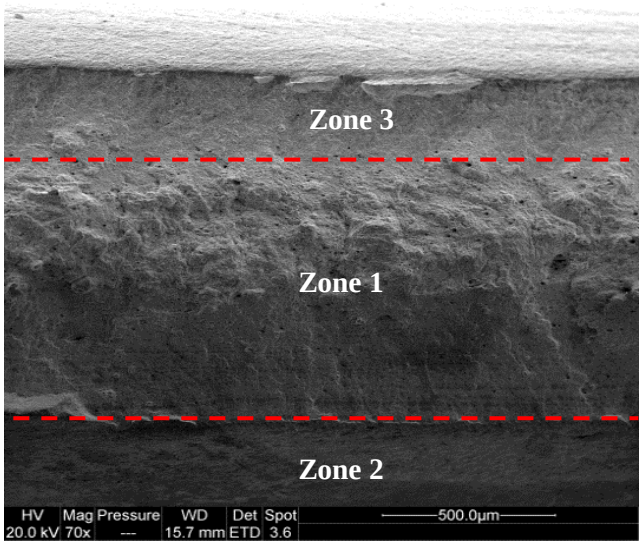


Figure III.13. Faciès de rupture du QTM9 à l'air, ductile par cupules.

Dans l'essai réalisé après l'étape de désorption (figure III.14), il a été remarqué à priori, trois zones différentes, ce qui pourrait impliquer différents modes de ruptures dus à la présence de l'hydrogène piégé de façon irréversible. Pourtant, il a été constaté à travers des observations faites à des grossissements plus importants que dans les trois régions que la rupture était ductile par cupules. La zone 1 est perpendiculaire à la traction, alors que les zones 2 et 3 sont des domaines de cisaillement.



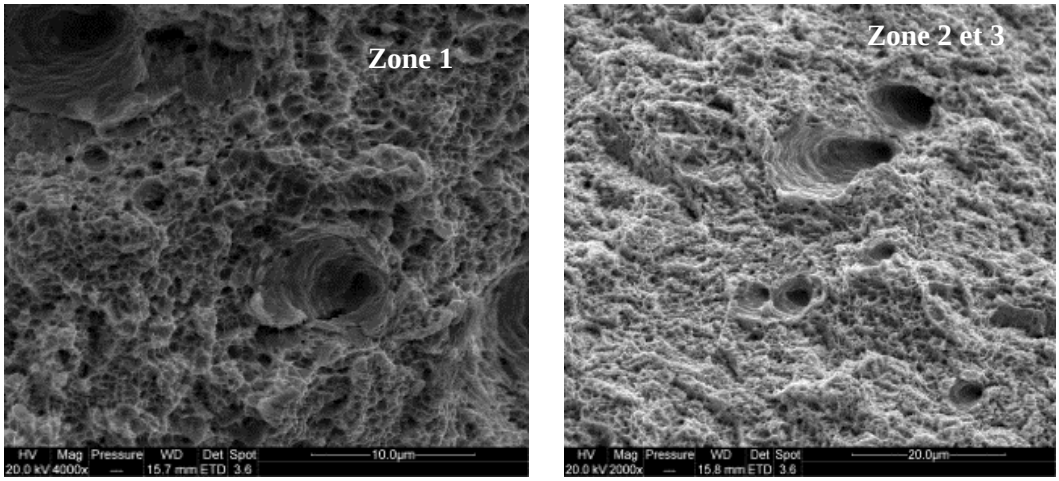


Figure III.14. Faciès de rupture du QTM9 (traction effectuée après l'étape de désorption), ductile par cupules.

L'étude du faciès du spécimen soumis à un flux d'hydrogène pendant la sollicitation mécanique a permis de distinguer 3 secteurs différents, dont deux sont les sites d'amorçage du dommage (zone 1 et 2, figure III.15). Ces trois régions sont localisées du côté de l'entrée du flux par la réduction des protons qui sont présent dans la solution acide (H_2SO_4). En observant plus en détail ces images (figure III.15), nous avons pu noter que les zones en forme de lunule (1 et 2) ont une forte densité de petites fissures et que leur mode de rupture est de type pseudo-fragile à l'échelle des lattes.

Sur la figure III.15, il est également possible d'identifier un faciès très similaire aux faciès observés lorsque le phénomène de SSC (Sulphide Stress Cracking) se produit pour certains matériaux dans un milieu H_2S. Rappelons que l'endommagement par SSC est souvent corrélé à un amorçage externe de la fissure à cause des défauts de surfaces et de la corrosion localisée. De plus, cette zone d'amorçage, orientée à 90° par rapport à la contrainte appliquée, est considérée normalement comme de type fragile. En outre, nous retrouvons souvent une zone de propagation de type ductile située à 45° de la sollicitation.

Nous remarquons ainsi, dans la région 3, une rupture ductile à 45°, mais un amorçage fragile autour des inclusions. De plus, l'application d'une densité de courant de 100mA/cm^2 générée par voie cathodique a été importante pour la reproduction des mêmes conditions de chargement que dans un milieu avec H_2S. Cependant, cela a provoqué le phénomène de décohésion interne du à une forte concentration en hydrogène présente dans le matériau (cf. tableau III.5).

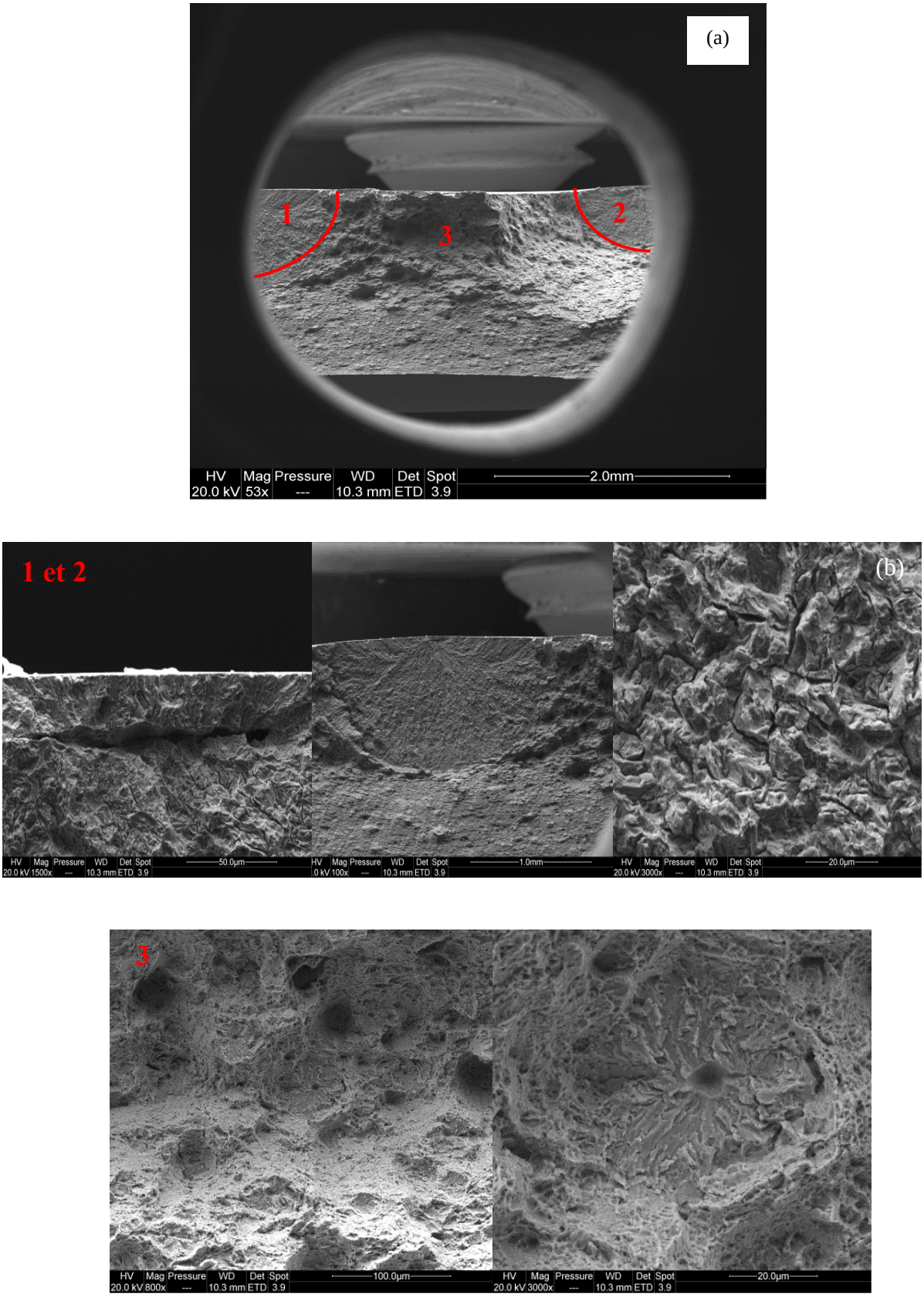


Figure III.15. Faciès de rupture du QTM9 (a) vue générale des zones 1,2 et 3 (b) grandissement de la zone d'amorçage, rupture du type pseudo-fragile à l'échelle des lattes.

Les zones lunulaires fragiles observées sur la figure III.15 se sont amorcées à partir des défauts en surface comme nous constatons à travers les grossissements de ces régions. De plus, pour cette éprouvette plate lisse soumis à un flux d'hydrogène la rupture a eu lieu dans le domaine de plasticité généralisé (figure III.12). Ainsi dans le domaine de microplasticité, quelques lignes de glissement ont émergé en surface. Ces glissements ont donc pu être bloqués sur les inclusions. L'empilement des dislocations sur les particules mène à la création de microfissures puis à une rupture par clivage. L'hydrogène se ségrége aux interfaces matrice/inclusions grâce aux champs de contraintes et déformations locales, cette accumulation est assistée par les dislocations mobiles qui transportent l'hydrogène. Ceci permettrait de diminuer la valeur critique de décohésion de la contrainte normale en tête d'empilement et favoriserait la propagation fragile au voisinage de l'inclusion.

La question posée pour le SSC est de savoir à partir de quelles concentrations ont lieu les transitions entre les modes de ruptures et par conséquent entre les mécanismes de SSC. Pour répondre à cela, il est nécessaire de réaliser des essais de perméation sous-contrainte à des densités de courant moins élevées.

Ainsi, nous avons effectué des essais de traction sous flux d'hydrogène et de sorption-désorption à une densité de courant de 20mA/cm^2. A cette valeur de courant, la quantité d'hydrogène entrant dans le matériau est plus de deux fois inférieures à celles obtenues pour 100mA/cm^2 (Tableau III.6). Les résultats sont montrés ci-dessous.

Tableau III.6. Paramètres obtenus lors de la perméation (D en 10^{-11}. m^2/s et C_i en ppm wt) pour le QTM9 à une densité de courant de 20mA/cm^2.

Essai	$D_{sorption}$	$D_{désorption}$	C_{oapp}	C_L	C_{Tr}	C_{Tir}
ST	8,5		0,78			
SD	9,5	12,2	0,84	0,1	0,11	0,63

Sur la figure III.16 nous observons une diminution de l'allongement à rupture que ce soit pour l'éprouvette sous-flux ou après désorption d'hydrogène d'environ 9% (Tableau III.7). Cependant, la déformation localisée nous permet d'être plus précis sur l'effet de l'hydrogène diffusible et piégé dans le matériau. En effet la déformation localisée de l'essai sorption-désorption a été de 44,7% (similaire au test à 100mA/cm^2) et l'essai sous-flux a eu une déformation localisée de 39,6%, seulement 5% plus élevée que celle de l'essai effectué à une densité de courant plus forte. Cela révèle qu'une concentration dans la membrane d'environ 0,8 ppm wt est déjà endommageant pour un acier QTM9.

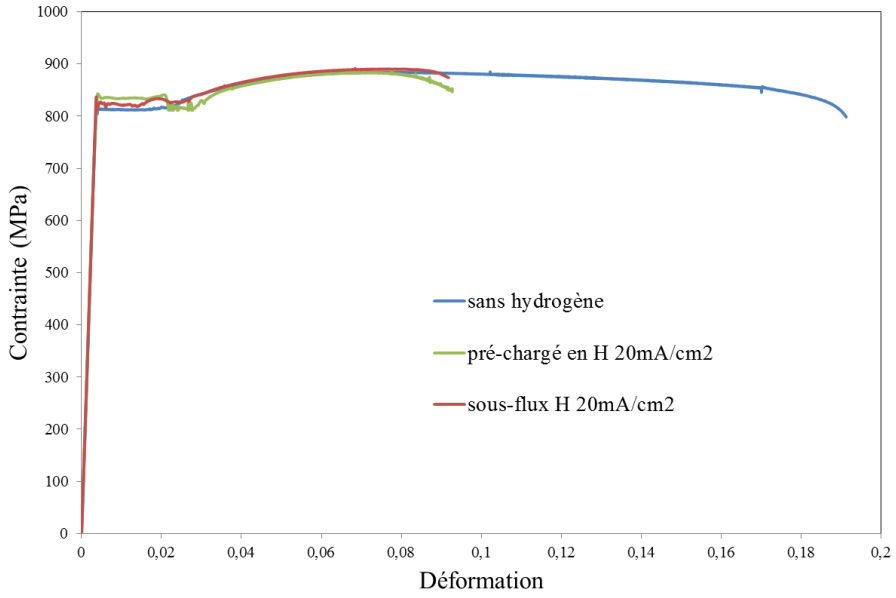


Figure III.16. Influence des conditions de chargement sur le comportement mécanique (vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1} et j_{ch}=20 mA/cm^2 pour le QTM9).

Tableau III.7. Caractéristiques mécaniques selon différentes conditions de chargement pour le QTM9 à une densité de courante de 20mA/cm^2.

	Sans chargement en hydrogène	Sorption-désorption (SD)	Sous-flux d'hydrogène
σ_{max} (MPa)	884	885	891
Déformation à striction (%)	7,8	7,7	7,4
Allongement à rupture (%)	18,8	8,9	8,8
Déformation localisée (ε_{loc}%)	76,3	44,7	39,6

En ce qui concerne le faciès de rupture, pour l'essai SD nous avons observé un faciès ductile à cupules sur toute la surface (Figure III.17).

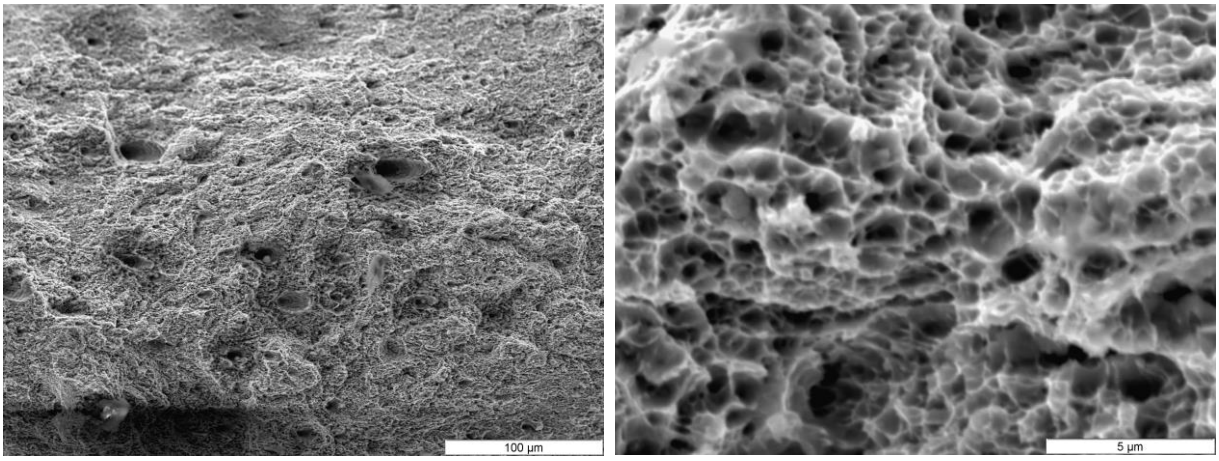


Figure III.17. Faciès de rupture du QTM9 (traction effectuée après l'étape de désorption), ductile par cupules à une densité de courant de 20mA/cm^2.

Pour l'essai sous flux appelé également sorption-traction (ST), le faciès présente des zones lunulaires fragiles (surlignées en rouge figure III.18). Il a été remarqué un nombre plus élevé de ces zones en surface mais avec des tailles plus petites. A 20 mA/cm^2, les régions fragiles mesurées ont un rayon de 130 µm tandis qu'à 100 mA/cm^2 les rayons des deux lunules observées sont de 835 µm. A une densité de courant plus faible, nous observons donc des zones d'amorçages plus petites et plus dispersées. Cela est probablement dû au fait qu'à une densité de courant de 100 mA/cm^2 l'accumulation d'hydrogène en pointe de fissure est plus intense et la propagation de la fissure plus rapide à cause d'une activité de l'hydrogène plus élevée. Les premières fissures qui vont alors se créer (deux dans le cas présenté) vont se propager rapidement, ne laissant pas le temps aux autres de s'amorcer. De plus l'hydrogène aura la tendance à se concentrer d'avantage plutôt en pointe des fissures déjà amorcées. Tandis qu'à 20 mA/cm^2 du fait d'une concentration plus faible en hydrogène, ce processus d'initiation peut commencer simultanément sur divers défauts à une intensité moindre.

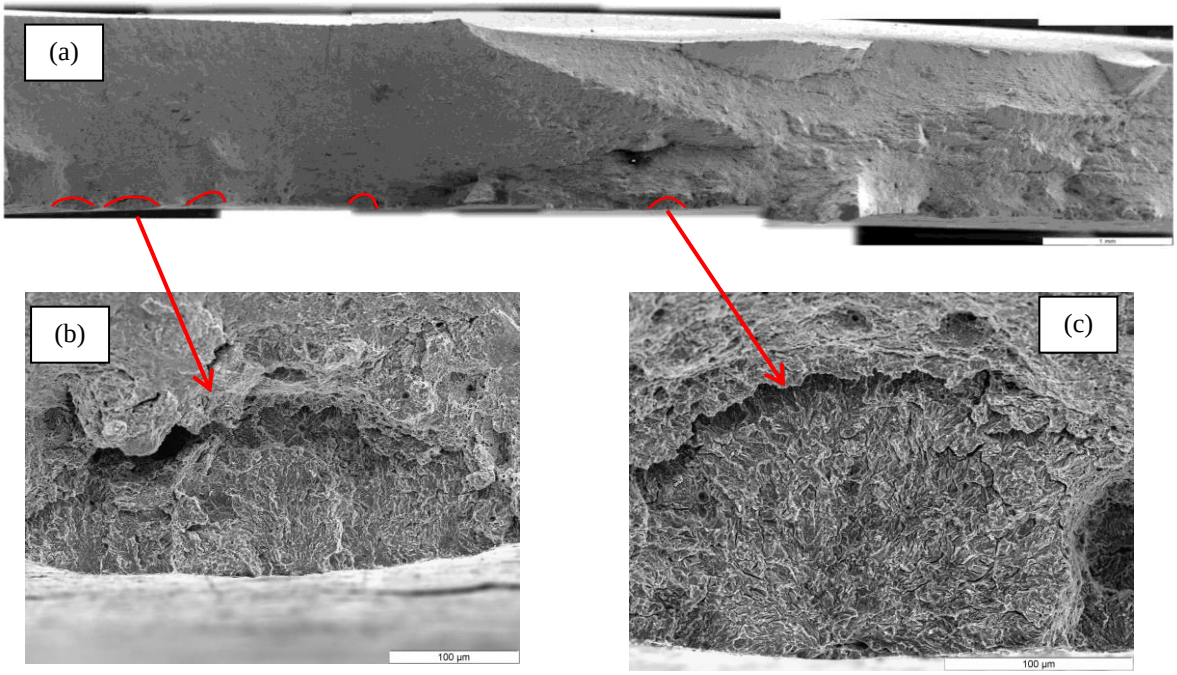


Figure III.18. Faciès de rupture du QTM9 (a) vue panoramique (b) et (c) grandissement des zones d'amorçage, rupture du type pseudo-fragile à l'échelle des lattes.

Pour conclure, après les analyses réalisées sur les courbes contrainte-déformation et sur les faciès de rupture, nous avons clairement pu démontrer un effet cumulatif de l'hydrogène diffusible et piégé sur la fragilisation par l'hydrogène. Cependant, il s'avère que cet effet varie en fonction de l'alliage considéré.

B.III.2 – Influence de l'état mécanique sur le flux d'hydrogène (QTM6)

Cette partie aura pour objectif de mieux connaitre l'impact de l'état mécanique sur le flux d'hydrogène. Cela nous permettra ainsi de questionner le processus de transport et de piégeage de l'hydrogène car ces deux phénomènes sont affectés par le champ de contrainte-déformation à différentes échelles de la microstructure.

Pour trois types d'essais schématisés sur la figure III.19 (ST : sorption-traction, SDT : sorption-désorption-traction et TST : traction-sorption-traction) nous avons déterminé les coefficients

de diffusion obtenus lors de la sorption $D_{app}(S)$ et de la désorption $D_{app}(D)$ ainsi que les teneurs en hydrogène (tableau III.).

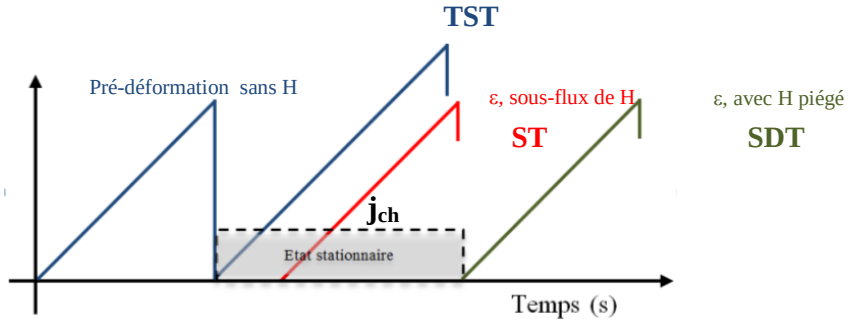


Figure III.19. Schémas de l'évolution du flux et déformation en fonction du temps .TST : traction-sorption-traction. ST : sorption, traction. SDT : sorption-désorption traction.

Tableau III.8. Paramètres obtenus lors de la perméation (D en m^2/s et C_i en ppm wt) pour le QTM6.

Essai	D_{app} (S)	D_{app} (D)	C_{oapp}	C_L	C_{Tr}	C_{Tir}	C_{Tir} (TDS)
ST1	5,30		1,83				
TST1	6,50		0,97				
TST2	4,00		1,55				
SDT	1,60	3,40	4,93	0,03	0,3	4,61	5,6 ±1,7

Pour une densité de courant appliquée de 20 mA/cm^2, la figure III.20 illustre des courbes d'évolution du flux d'hydrogène à travers une membrane lors de la sorption (figure III.20a) et la désorption (figure III.20b) pour le QTM6. Les teneurs apparentes en hydrogène sont comprises entre 1 et 5 ppm wt. L'essentiel de cette teneur est répartie sur les pièges réversibles et irréversibles. La comparaison entre les valeurs de C_{Tir} issues des techniques EP et TDS montrent peu d'écart (validation de l'analyse sur l'essai EP) bien que nous observions une certaine dispersion.

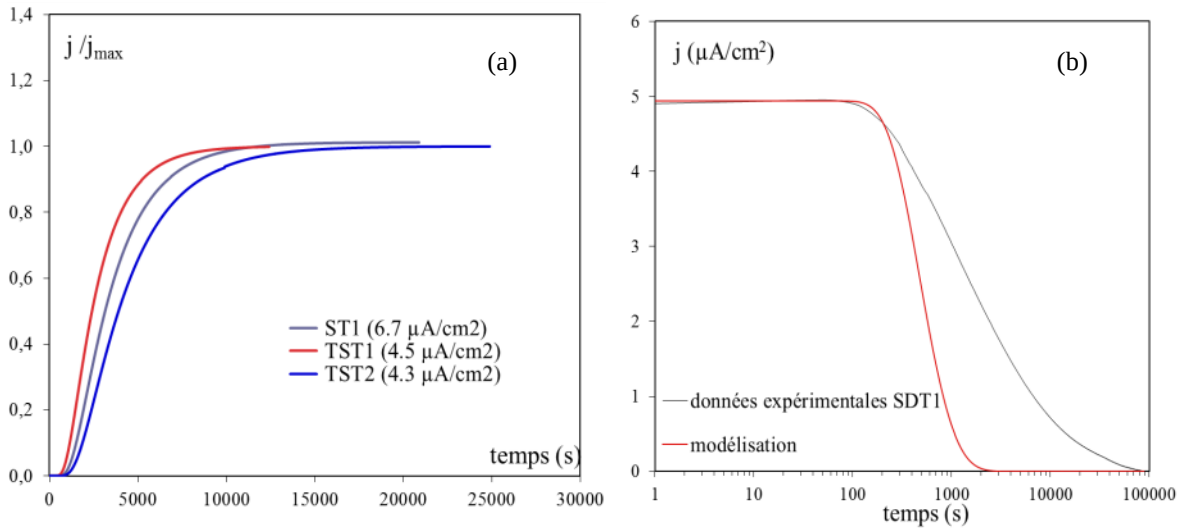


Figure III.20. (a) Etape de sorption du flux normalisé versus temps pour trois tests (j_{ch}=20 mA/cm^2). (b) Données expérimentales et modèle de désorption de l'étape après le chargement (j_{ch}=20 mA/cm^2).

Sur la figure III.21, il est mis en parallèle l'évolution du flux d'hydrogène en régime stationnaire et de l'état de contrainte lors d'un essai de traction conduit à 10^{-5} s^{-1}. La variation du flux dépend des régimes de comportement en traction : élasticité, palier de Lüders, plasticité et écrouissage, striction. L'impact de l'état mécanique sur le flux sera analysé séparément pour chaque domaine. Nous pouvons cependant noter que le flux augmente dans le domaine d'élasticité, qu'il reste constant sur le palier de Lüders. Celui-ci augmente à la transition palier/plasticité généralisé, pour par la suite, diminuer en fonction de l'augmentation de la déformation plastique dans les régimes d'écrouissage et de striction (figure III.21).

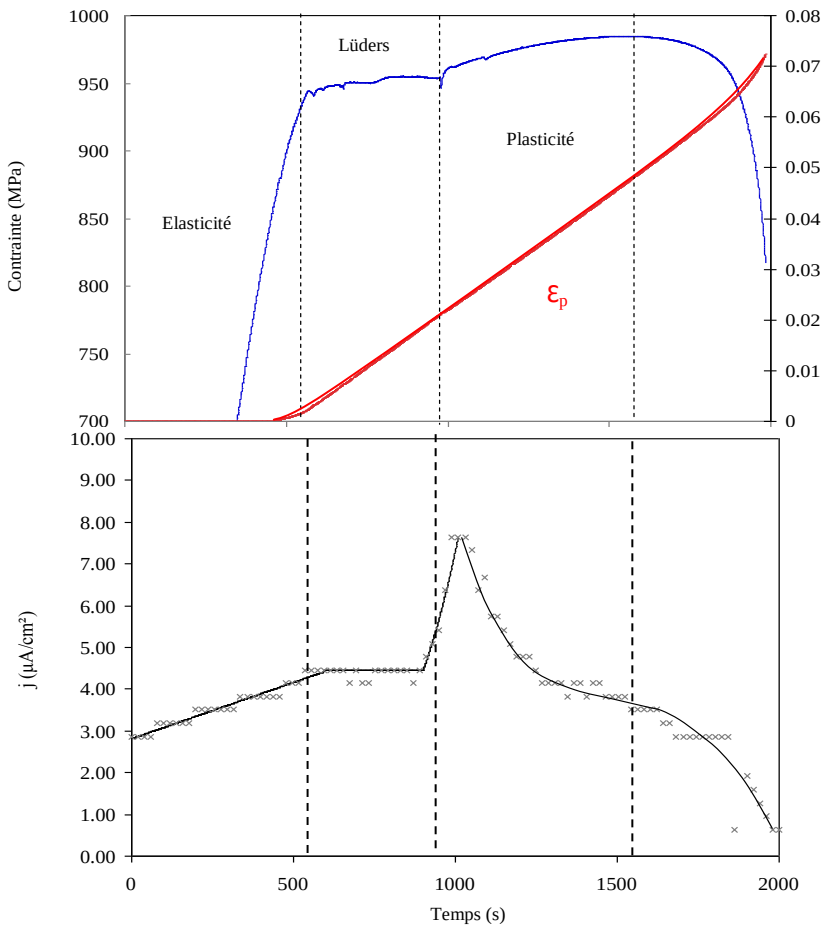


Figure III.21. (a) Définition de différents domaines de la courbe contrainte – déformation (vitesse de déformation = 10^{-5} s^{-1}) et (b) évolution du flux d'hydrogène correspondant pendant le même temps (test ST1, j_{ch}=20 mA/cm²).

a) Domaine d'élasticité.

L'impact d'une contrainte sur le flux d'hydrogène a été étudié selon deux protocoles. Le premier (type I) consiste à déterminer le flux à l'état stationnaire pour différents couples contrainte/déformation imposés de façon constante lors de la perméation (figure III.7b). Le second (type II) correspond à une traction appliquée à vitesse constante dans le domaine pour lequel le flux d'hydrogène est à l'état stationnaire (figure III.7c). Le type I a été effectué pour les aciers QTM1 à QTM5 [Frappart2011a et Courlit2011] alors que le type II a été réalisé pour le QTM6 dans le cadre de nos travaux.

A l'aide du suivi de J_{max}, il est possible de remonter à la concentration en hydrogène moyenne dans l'éprouvette [Frappart2011a, Oudriss2012]. D'autre part, lors des essais de type I, la phase de désorption permet l'évaluation de la concentration en hydrogène interstitiel C_L. L'évolution de cette dernière est présentée sur la figure III.22a en fonction de la contrainte pour l'acier QTM1. Nous observons deux régimes particuliers pour lequel la solubilité de l'hydrogène augmente différemment en fonction de la contrainte. La transition entre ces deux régimes correspond à l'activation de la micro-plasticité comme l'ont montré Frappart *et al.* [2012].

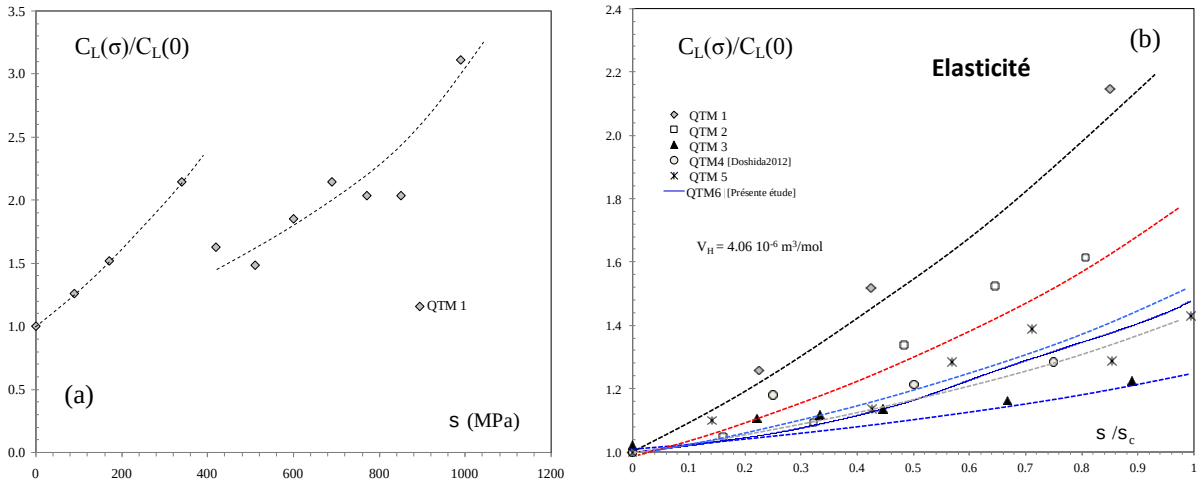
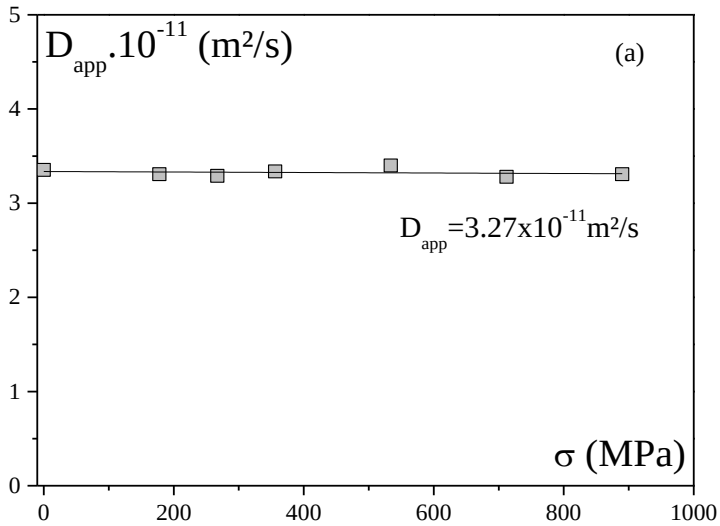


Figure III.22. (a) Evolution de C_L en fonction de la contrainte dans les régimes élastique et micro plastique ($C_L(0)$ solubilité sans contrainte) [Frappart2011a]. (b) C_L versus la contrainte normalisée dans le régime élastique pour différents alliages QTM (σ_c est la contrainte seuil entre les régimes élastique et micro-plastique).

La distorsion élastique est l'un des états mécaniques liés à des défauts (lacunes, dislocations), à des éléments métallurgiques (joints de grains, précipités), à des contraintes internes et appliquées. Ces derniers facteurs peuvent modifier la diffusion et la solubilité de l'hydrogène. L'effet de contraintes mécaniques appliquées dans le domaine élastique a été moins étudié en comparaison d'autres domaines tels que la plasticité. Dans le cadre des travaux de S. Frappart et les nôtres, nous mettons en évidence que le coefficient de diffusion apparent (figure III.23a) reste constant et la densité de défauts n'évolue pas. De plus, le flux d'hydrogène augmente (figure III.23b) avec la contrainte dans le régime élastique [Guedes2014, Frappart2012].



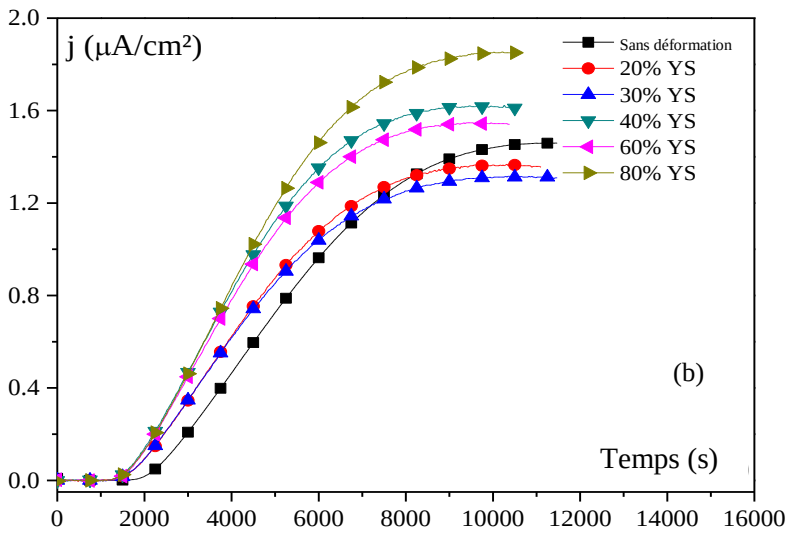


Figure III.23. (a) Illustration de l'effet de la contrainte sur l'évolution des flux d'hydrogène en fonction du temps. (YS est la limite d'élasticité). (b) Coefficient de diffusion apparent fonction de la contrainte appliquée en régime élastique. Toutes les données ont été obtenues pour QTM3 [Guedes2014, Frappart2011a].

Si nous nous focalisons seulement sur le régime de nature élastique (figure III.22b), il est possible de comparer l'impact d'une contrainte sur la solubilité de l'hydrogène pour plusieurs aciers. Nous constatons que le comportement peut être très différent selon l'alliage considéré. Cependant, comme déjà mentionné précédemment dans le régime d'élasticité le coefficient de diffusion n'est pas sensible à la contrainte [Frappart2012]. Il est alors possible d'exprimer l'impact de la contrainte comme l'expression de l'interaction de la contrainte avec la distorsion du réseau cristallin induite par la présence d'hydrogène. L'équation (III.2) traduit cette relation :

$$\frac{J(\sigma)}{J(0)} \approx \frac{C(\sigma)}{C(0)} \approx \frac{C_L(\sigma)}{C_L(0)} = \exp\left[\frac{\sigma_m \overline{V}}{RT}\right] \qquad \text{(III.2)}$$

Avec $C(\sigma)$ la concentration lors d'un essai sous contrainte, $C(0)$ la concentration sans contrainte, σ_m la contrainte hydrostatique, R la constante des gaz parfaits et T la température. $\overline{V}$ représente le volume associé à la distorsion du réseau cristallin. Dans un cristal parfait ce volume correspond au volume partiel molaire de l'hydrogène V_H qui est égal à 2.10^{-6} m^3/mol [Hwang1994, Hirth1980, Sturges1969]. A l'aide de l'équation (III.2), et des résultats expérimentaux présentés sur la figure III.22b, il est possible de déduire la valeur de $\overline{V}$ pour chacun des alliages. Cette dernière est bien supérieure à V_H pour la plupart des aciers et peut être comparée à la densité de lacune C_V et/ou à l'état de contrainte interne (figure III.24). La concentration C_V est déterminée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la méthode décrite par Oudriss *et al.* [2012] et l'état de contrainte interne par diffraction des rayons X (cf. annexe 3) [Pesicka2003, Sudook2007, Ungar2008, Takebayashi2010].

La mesure des contraintes internes sur différents aciers dont le QTM6 montre clairement qu'elle n'est pas un élément déterminant afin de distinguer les divers états métallurgique (figure III.24). Ainsi, seule la distorsion de nature élastique au voisinage des lacunes peut expliquer nos observations.

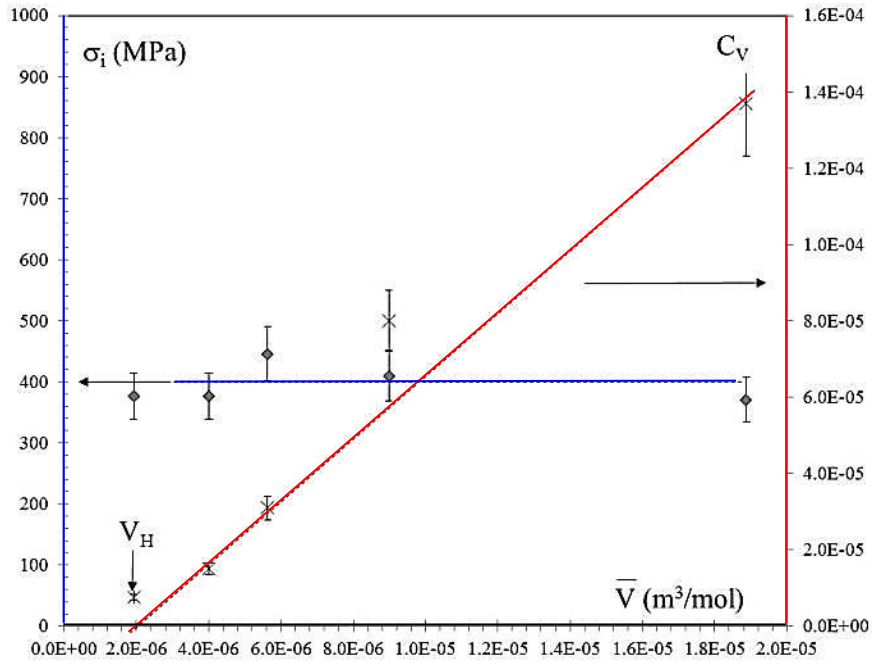


Figure III.24. Volume molaire apparent de l'hydrogène et contraintes internes en fonction de la concentration initiale des lacunes.

Sur la figure III.24 nous observons une augmentation de $\bar{V}$ lorsque la densité de lacunes augmente. Ce résultat vient conforter clairement l'interprétation proposée par Frappart *et al.* [2012] pour les valeurs de $\bar{V}$ supérieures à V_H. Ces derniers suggèrent que la présence d'une lacune induit une distorsion de réseau en son voisinage qui est suffisante pour augmenter la solubilité localement. Cet effet est actuellement en cours d'étude au laboratoire à l'échelle atomique [Metsue2013]. De cette façon, il est possible de trouver le champ de déplacement élastique à partir du centre du défaut et le volume de dilatation associé à une seule lacune Δv_1^V par des calculs de DFT (Density Functional Theory). Cette dilatation peut être modélisée par la théorie de l'élasticité isotrope. Il a été démontré que le volume d'expansion d'une lacune est une fonction du volume atomique et que le volume de dilatation d'un amas de lacunes $\Delta v_{cluster}^V$ est fonction de ce dernier et du nombre de lacunes dans l'amas (n_v). Le potentiel chimique sera alors exprimé par la contrainte hydrostatique, le volume apparent et un terme corrigé qui prend en compte les amas de lacunes [Guedes2014].

$$\mu = \mu_0 + RTln[C_H] - \sigma_m(\bar{V}_H - n_v \Delta v_1^V) \qquad \text{(III.3)}$$

En se basant sur les données expérimentales, le nombre de lacune n_v varie entre 0 à 8 (figure III.25), valeurs raisonnables pour les aciers étudiés. Ces résultats confirment l'idée que l'amas de lacunes affecte le volume molaire apparent et par conséquent la solubilité de l'hydrogène sous contrainte.

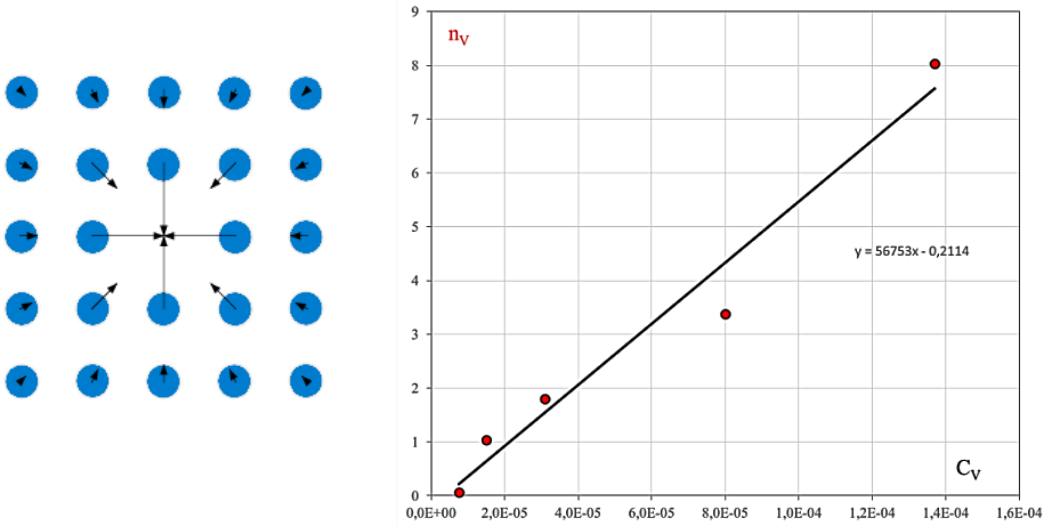


Figure III.25. Représentation schématique de la dilatation négative occasionnée par un amas de lacunes et (b) évolution du nombre de lacunes formant un amas avec la concentration de lacunes.

b) Domaine transitoire (fin du Palier de Lüders)

A la sortie du palier de Lüders, nous avons observé une augmentation rapide du flux d'hydrogène sur une plage de déformation plastique de moins de 1% (figure III.26a, «après paliers de Lüders»). Notons que la fin du palier est prise comme référence (un zero) de la déformation plastique. Afin de se questionner sur ce comportement résultant d'une transition entre le domaine élastique et plastique, nous avons pré-déformé trois échantillons au-delà du palier de Lüders, déchargés ceux-ci puis effectué un nouveau chargement. Pour deux d'entre eux, le rechargement mécanique se fait immédiatement après le palier de Lüders avec deux vitesses différentes (10^{-5} s^{-1} et 10^{-3} s^{-1}), le troisième est rechargé après une déformation plastique de 4%. Notons que les différents rechargements permettent d'avoir une transition élasto-plastique pour laquelle la plasticité sera généralisée et non localisée comme l'essai de traction continu («après paliers de Lüders»). L'ensemble des résultats est rassemblé sur la figure III.26b. Dans chacun des cas, nous observons une augmentation du flux en fonction de la déformation plastique. Ce phénomène est à corréler avec l'augmentation rapide de la densité de dislocations mobiles lors des premiers stades de la déformation plastique. A titre d'exemple, nous donnons l'évolution de cette population (ρ_m) pour un acier polycristallin ferritique c.c. (figure III.27). Sur un domaine de faible taux de déformation plastique (ε_p ~2%), la densité de dislocation mobile augmente rapidement puis se stabilise. Notons que le même type d'évolution a été observé pour un acier polycristallin ASI 316L [Feaugas1999] et un monocristal de nickel orienté en glissement multiple [Oudriss2013]. Nous mettons donc en évidence une forte corrélation entre l'évolution de la densité de dislocations mobiles et le flux d'hydrogène qui traduit le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles. Clairement le passage de la bande de Lüders (déformation localisée) dans la zone de perméation conduit à une plus grande mobilisation d'hydrogène par les dislocations. Lorsque la vitesse de déformation augmente de 10^{-5} s^{-1} à 10^{-3} s^{-1} pour une déformation plastique homogène, le transport de l'hydrogène par les dislocations est moindre ($dJ_{max}/d\varepsilon_p$ diminue). Enfin, une pré-déformation plastique plus importante (4%) que celle obtenue immédiatement après le palier de Lüders conduit à un transport d'hydrogène plus marqué. Ainsi nous pouvons résumer nos résultats comme suit : une déformation localisée, une densité de dislocations mobiles plus importante et une vitesse de déformation plus faible favorise le transport de l'hydrogène par les dislocations

mobiles. Ces diverses expressions de l'interaction hydrogène/dislocation suggèrent un mécanisme de transport impliquant une atmosphère de Cottrell.

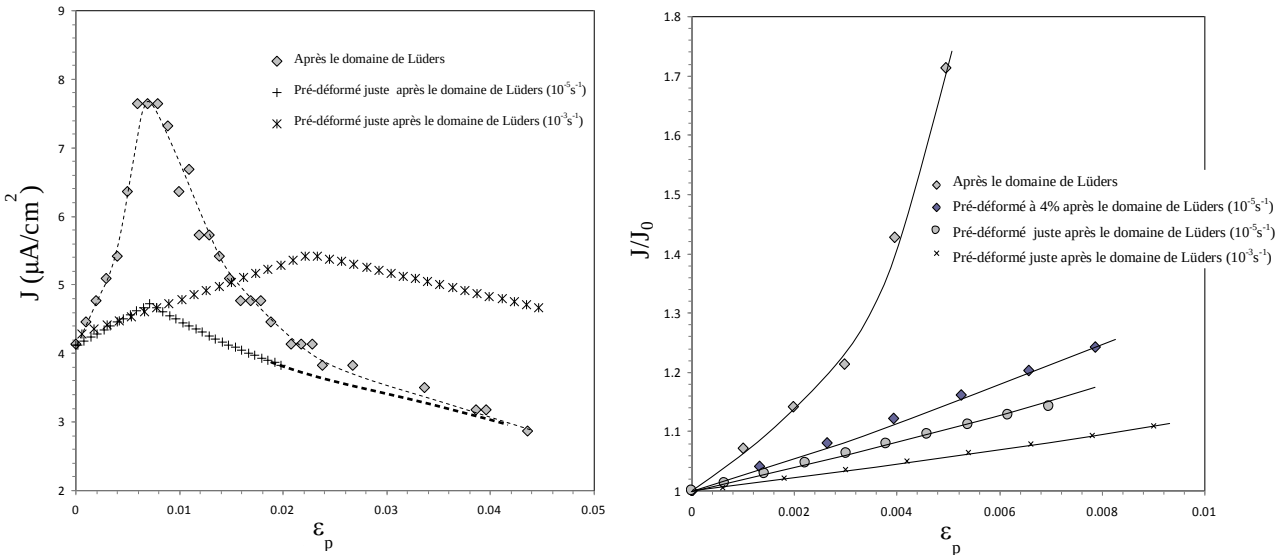


Figure III.26. (a) Evolution du flux d'hydrogène en fonction de l'augmentation de la déformation plastique après le palier de Lüders ou après une étape de pré-déformation pour deux vitesses de déformations. (b) Augmentation du flux d'hydrogène en fonction de la déformation plastique dans les premières étapes de déformation plastique.

c) Domaine de plasticité généralisée

Lors de la généralisation de la plasticité à toute l'éprouvette, il existe une compétition entre dislocations mobiles et stockées (figure III.27). En effet, une part des dislocations mobiles est plus ou moins rapidement piégée par d'autres dislocations et forme des amas, des murs et des cellules de dislocations. Ces dislocations ne participent donc pas au transport de l'hydrogène et contribuent à ce que la densité de dislocations mobiles atteigne un état stationnaire [Feaugas1999].

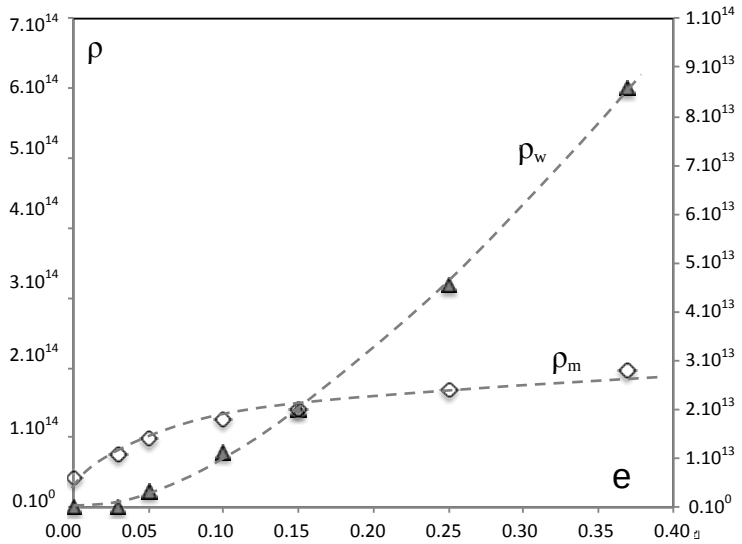


Figure III.27. Evolution des densités de dislocations mobiles et stockées en fonction de la déformation plastique pour un acier polycristallin ferritique [Lan1992].

La contribution des dislocations mobiles au flux d'hydrogène atteint donc, en principe elle aussi un état stationnaire. Macroscopiquement, ce n'est pas ce qui est observé, car le flux décroit en fonction de la déformation plastique après un seuil critique qui dépend des conditions d'essais (figure III.28a). Ce résultat met clairement en évidence le rôle joué par les dislocations stockées. Ces dernières sont des sites de piégeage qui conduisent à une diminution du coefficient de diffusion apparent (modèle de piégeage) et donc par conséquent du flux d'hydrogène. La diminution de J_{max} en fonction de la déformation plastique traduit donc une augmentation de la densité de dislocations stockées en fonction de ε_p.

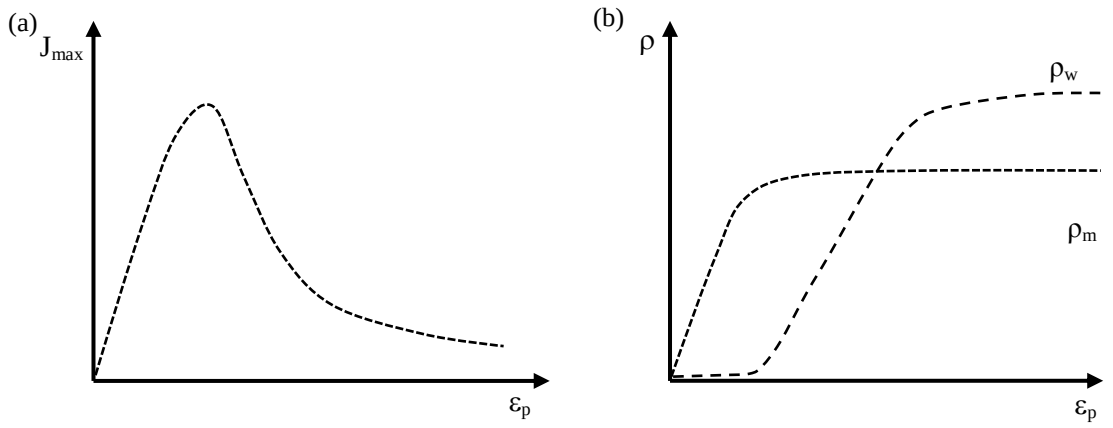


Figure III.28. Vues schématiques : (a) du flux normalisé en fonction de la déformation plastique et (b) de la densité de dislocations mobiles (ρ_m) et stockées (ρ_w) en fonction de la déformation plastique.

B.III.3 – Comportement à rupture sur des éprouvettes entaillées (QTM9)

Plusieurs études [Hofmann1965, Trasatti2005] ont montré que hormis dans le cas de forte triaxilité des contraintes, ce qui augmente localement la concentration en hydrogène réticulaire, la contrainte à rupture n'est que peu modifiée par la présence d'hydrogène.

Ainsi, l'intérêt d'effectuer des essais de traction monotone sur des éprouvettes entaillées est que ces dernières nous permettent d'avoir un état de contrainte triaxial dans la section entaillée. Cette non-uniformité de contrainte est caractérisée d'une façon simple par le facteur de concentration de contrainte (K_t) cependant un état de contrainte multiaxiale est plutôt caractérisé par le rapport de triaxialité (rapport de la contrainte hydrostatique sur la contrainte équivalente de Von Mises). Le K_t est défini comme le rapport de la contrainte maximale en fond d'entaille sur la contrainte nominale. L'utilisation de différentes géométries donne ainsi la possibilité d'étudier différents conditions de rupture par une approche locale de la rupture. Ceci sera mis en avant dans le chapitre IV.

Le travail a été conduit sur deux types d'éprouvettes : axisymétriques et plates. Les premières ont pour objet d'évaluer le comportement à rupture suite à un pré-chargement en hydrogène. Les deuxièmes sont définies afin de réaliser des essais sous flux d'hydrogène.

B.III.3.1 – Analyse d'éprouvettes axisymétriques

La méthode de chargement cathodique a été employée afin de charger les éprouvettes cylindriques en hydrogène. Tout d'abord, il a été effectué une série de tests sur des pions de 0,54 cm^2 en modifiant la densité de courant imposée (de 100, 200 et 300 mA/cm^2) et les durées de polarisation

(24 et 48h). Nous avons constaté qu'une densité de courant de 100mA/cm^2 pendant 24h suffisait pour avoir une concentration en hydrogène, homogène dans tout le matériau, voisine de 1,5 ppm massique.

Ainsi, des polarisations cathodiques à cette densité de courant ont été réalisées sur des éprouvettes avec différentes géométries (cf. figure III.1) dans le but d'évaluer l'influence et la contribution de l'hydrogène piégé irréversiblement et réversiblement dans la détérioration du comportement mécanique du matériau.

a) Comportement en l'absence d'hydrogène

Il est connu que la répartition de contrainte dans une pièce entaillée n'est pas la même que pour une pièce lisse de même section. Nous observons que selon la forme et le rayon du fond d'entaille et par conséquent sa concentration de contrainte (K_t), certains paramètres mécaniques du matériau, comme l'allongement à rupture, la déformation à striction et la contrainte à rupture sont modifiés. Un exemple des courbes contrainte-déformation pour des essais effectués à l'air et pour les différentes morphologies choisies est montré sur la figure III.29. La forme de l'entaille est soit en V, soit en U.

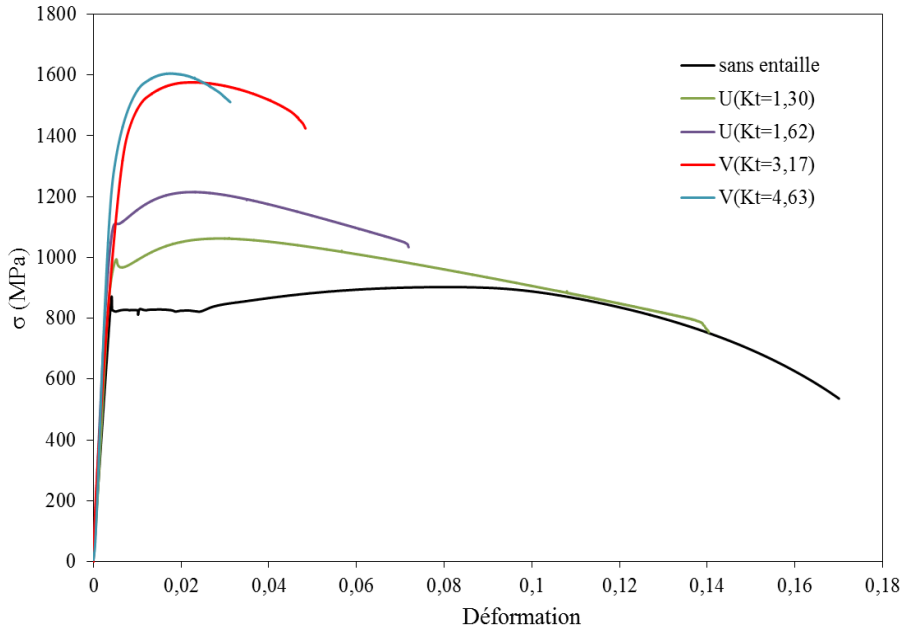


Figure III.29. Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes cylindriques avec différentes géométries en absence d'hydrogène. La contrainte est conventionnelle et réduite à la section en fond d'entaille, la déformation est suivie par un extensomètre de base de mesure 10 mm.

La figure III.29, présentant le comportement mécanique pour différentes entailles, permet ainsi de comparer ces essais effectués sans hydrogène avec ceux dont les éprouvettes ont été pré-chargées ou sous flux d'hydrogène.

En absence d'hydrogène, le matériau étudié a subi une rupture transgranulaire ductile à cupules et ceci peut importe le facteur d'intensité de contrainte de l'éprouvette comme le montre la figure III.30.

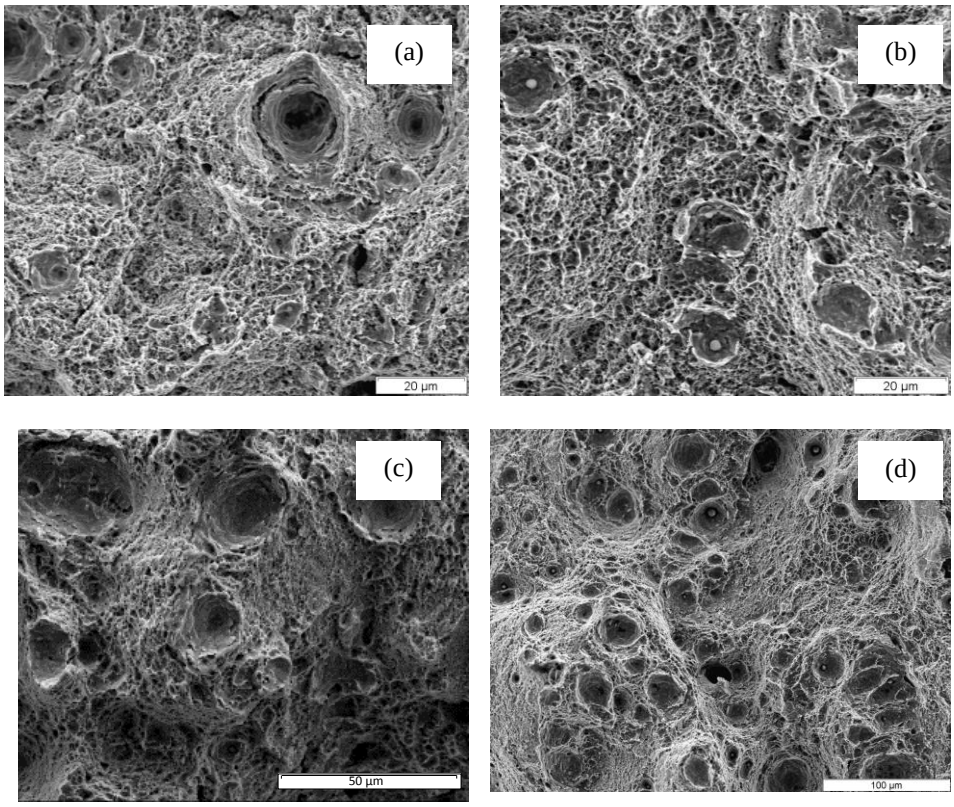
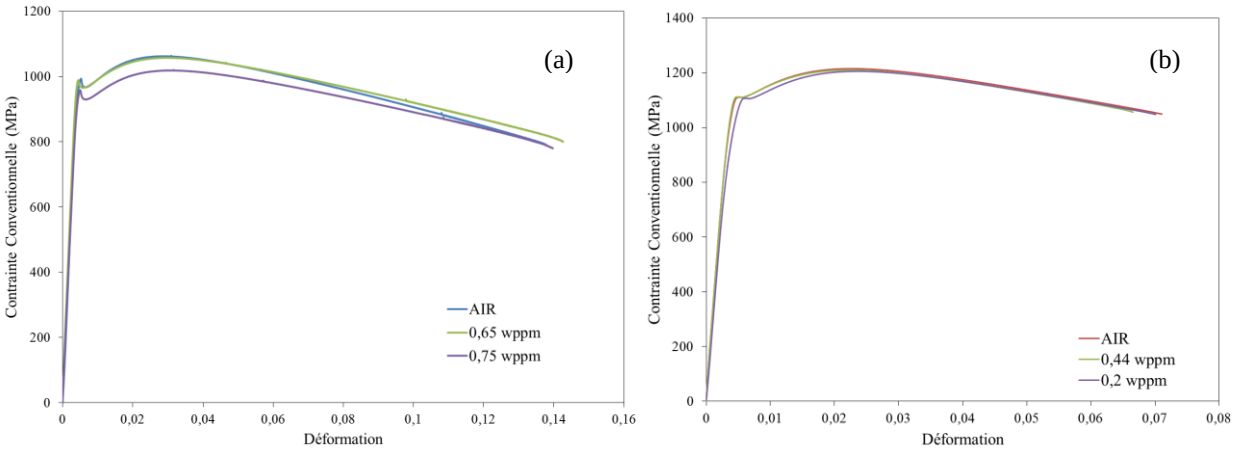


Figure III.30. Faciès de rupture ductile à cupules en absence d'hydrogène pour différents facteurs de concentration de contrainte (a) Kt=1,30 ; (b) Kt=1,62, (c) Kt=3,17et (d) 4,63.

a) En présence d'hydrogène

Le chargement en hydrogène ne semble pas induire de changements importants dans le comportement mécanique des éprouvettes cylindriques et ceci pour toutes les géométries (figure III.31). Cependant, les teneurs en hydrogène mesurées à la fin des essais de traction, variant de 0,2 à 0,75 ppm massique, (en étant d'environ 1,2 ppm wt au début de l'essai) elles n'ont probablement pas été suffisantes pour avoir un impact sur la tenue mécanique.



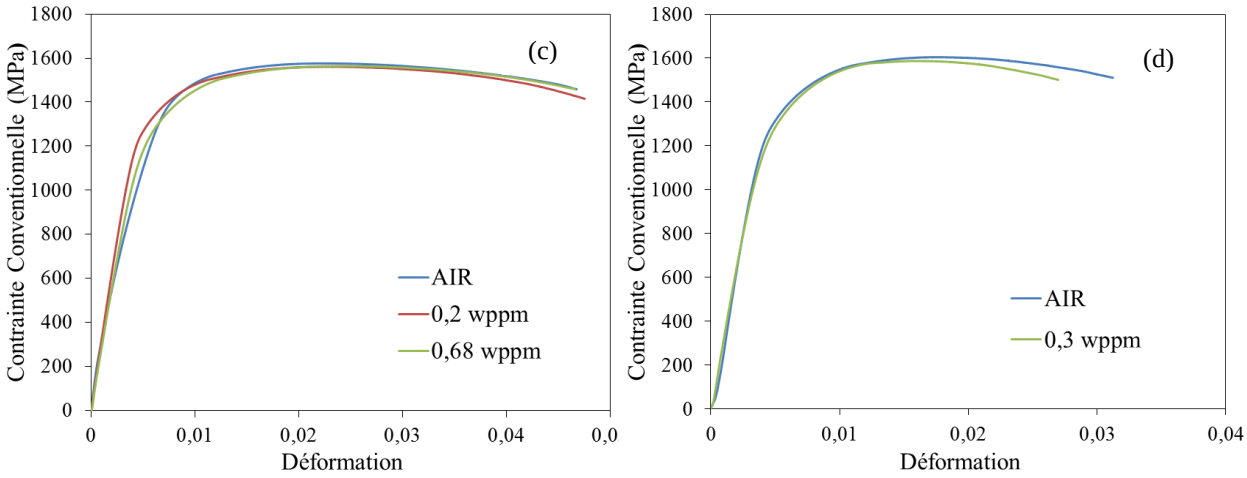


Figure III.31. Courbes contrainte conventionnelle-déformation, essais effectués sur des éprouvettes cylindriques chargées et non-chargées en H et avec différentes entailles (a) V, Kt=1,30 (b) U, Kt=1,62 (c) U, Kt=3,17 (d) U, Kt=4,63

Le temps d'attente entre la fin du chargement et le début de la traction a été en moyenne de 40 min et la durée des sollicitations peuvent varier de 1,5h pour le K_t le plus élevé à 5h pour une éprouvette sans entaille. Selon Oudriss *et al.* [2014], il semble que la détérioration des propriétés soit dépendante de la vitesse de désorption de l'hydrogène. D'après ses travaux, l'intervalle de temps le plus dégradant pour un acier martensitique AISI 5135 serait entre 15 et 48 h car ce serait entre ces durées que la vitesse de désorption est la plus élevée pour le matériau étudié. Pour une durée plus courte ou plus longue la perte de ductilité serait moindre. Ce travail supporte l'hypothèse pour laquelle le principal responsable de la réduction des énergies de cohésion dû à la ségrégation de solutés dans des interfaces serait plutôt l'hydrogène mobile que l'irréversible [Oudriss2014, Wang2001]. Cela permettrait ainsi d'expliquer pourquoi nous n'avons pas observé d'effet notoire de l'hydrogène sur la tenue mécanique de nos aciers, car il se pourrait que le flux de désorption d'hydrogène le plus endommageant n'est pas été atteint pour cette durée. Vérifier cette hypothèse pour les aciers QTM étudiés aurait mérité une étude spécifique mais n'a pas pu être faite durant mes travaux.

Il est intéressant de noter que le non-changement des courbes contrainte-déformation après chargement en hydrogène est en contradiction avec l'un des modèles proposé dans la littérature [Takai2008] qui suppose que les lacunes fabriquées pendant la déformation plastique en présence d'hydrogène sont les principales responsables de la dégradation du matériau. Selon eux [Takai2008], la fragilisation serait donc irréversible et due à une surconcentration en lacunes du matériau, et non pas directement à la présence d'hydrogène, qui serait seulement le promoteur de la FPH. Néanmoins, nous avons vu dans le chapitre II que pour que la création des nouvelles lacunes ait lieu dans nos matériaux (QTM) une certaine quantité seuil d'hydrogène était nécessaire (~1,7 wt ppm).

Une analyse locale doit être menée afin que nous puissions comprendre l'impact des concentrations de contrainte sur les modes de rupture. Pour cela, d'autre paramètres mécaniques telles que la contrainte à rupture ($\sigma_{rupture}$), la contrainte maximale (σ_{max}), la déformation plastique rationnelle (ε_p) et la déformation localisée (ε_{loc}) (ces deux derniers définis par les équations III.4 et III.5 respectivement) ont été évalués. Par la suite, ces éléments ont été confrontés avec la teneur en hydrogène (C_H) pour les différentes entailles (figure III.32).

$$\varepsilon_p = \ln(1 + \varepsilon_{conv}) \quad \text{(III.4)}$$

$$\varepsilon_{loc} = \ln(S_{rupture}/S_0) \quad \text{(III.5)}$$

Avec ε_{conv} la déformation conventionnelle mesurée et S la section de l'éprouvette.

Nous pouvons observer sur la figure III.32 que $\sigma_{rupture}$ augmente légèrement avec la concentration en hydrogène pour toutes les concentrations de contrainte tandis que σ_{max} diminue (K_t=4,63 et 1,30) ou reste constante (K_t=1 ; 1,62 et 3,17). En revanche, nous notons (figure III. 32c et 32d) une forte perte de ductilité due à l'hydrogène (C_H=0,3 ppm wt) quand l'éprouvette ne possède pas d'entaille (K_t=1).

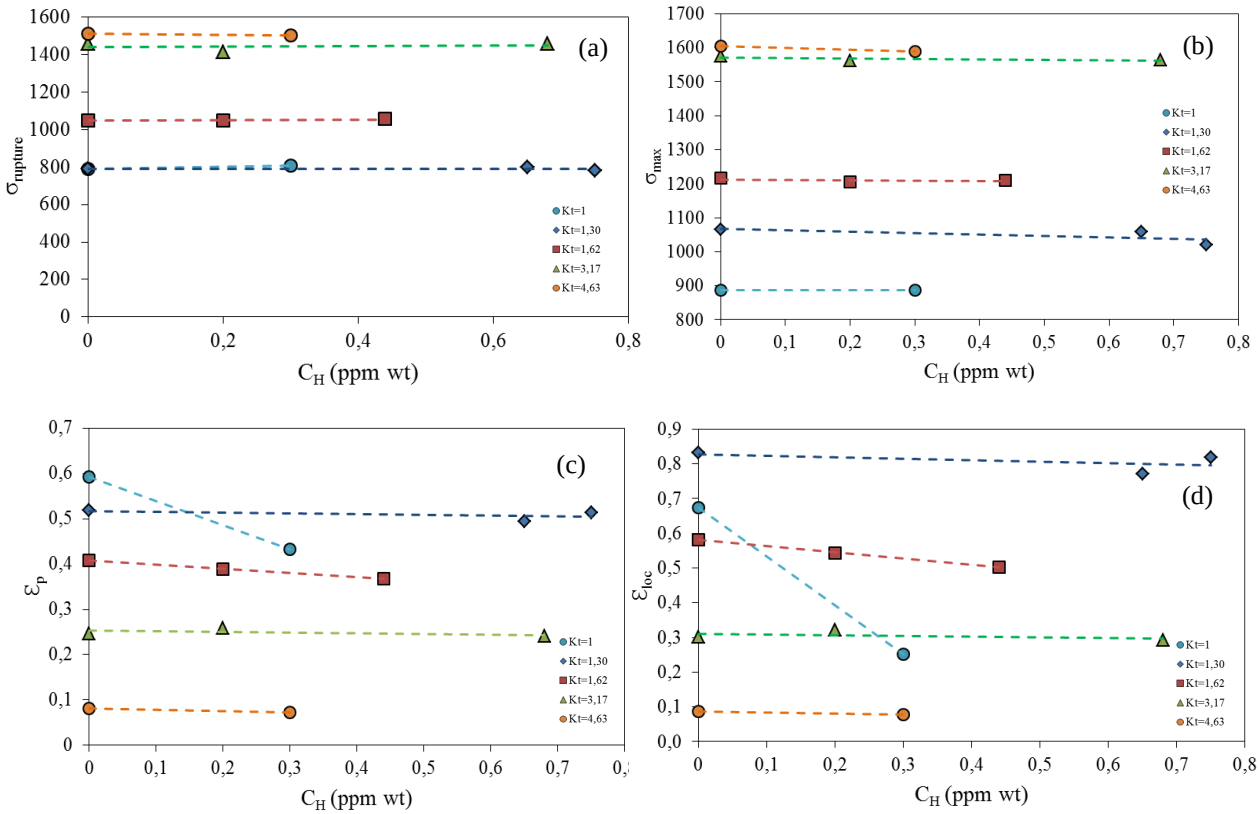


Figure III.32. Evolutions des (a) contrainte à rupture, $\sigma_{rupture}$ (b) contrainte maximale σ_{max}) (c) déformation plastique rationnelle (ε_p) (d) déformation localisée (ε_{loc}) avec la concentration en hydrogène (C_H) pour les différentes entailles (K_t=1 ;1,30 ;1,62 ;3,17 et 4,63).

Ainsi, si nous normalisons les déformations localisées obtenues par rapport à la ε_{loc} à l'air (figure III.33), nous mettons en évidence que la perte de ductilité dépend de la teneur en hydrogène, mais également de son facteur de concentration de contrainte. Pour des $K_t \neq 1$ le champ de contrainte résultant de différentes entailles s'impose lors du mécanisme de rupture plutôt que l'interaction matériau-hydrogène. Cela sous-entend que pour de fortes pressions hydrostatiques l'effet de l'hydrogène (à des faibles concentrations) est faible, du moins macroscopiquement. Cependant, à 0,3 ppm wt l'hydrogène piégé a eu un fort effet sur la plasticité de l'éprouvette axisymétrique lisse en diminuant significativement sa déformation localisée (figure III.33).

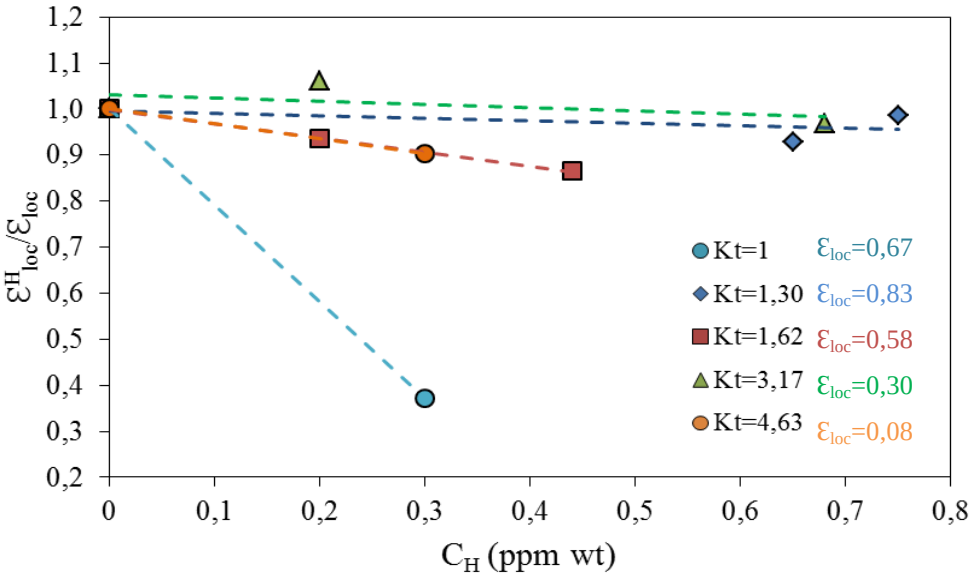
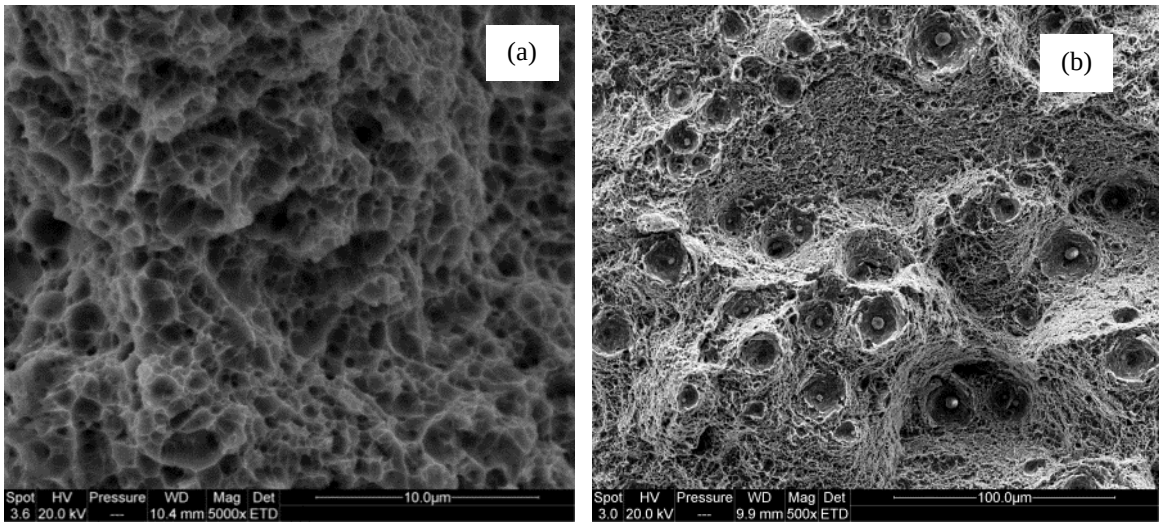


Figure III.33. Evolution normalisée de la déformation localisée (ε_{loc}) avec la concentration en hydrogène (C_H) pour les différentes entailles.

Des analyses fractographiques des faciès ont été réalisées sur les éprouvettes après rupture afin de vérifier les résultats acquis par traction. Pour tous les cas observés, la présence de l'hydrogène n'a pas modifié le mécanisme de rupture qui est resté ductile pour les différentes échelles (figure III.34). Cependant, une analyse statistique des tailles des cupules a été réalisée (figure III.35). Elle a démontré que ce soit pour les plus petites cupules (associées à des carbures/précipité) ou pour les plus larges (décohésion et coalescence de l'endommagement autours des inclusions (Al_2O_3)), la taille des cupules augmente avec la concentration en hydrogène pour des concentrations de contrainte peu élevées.



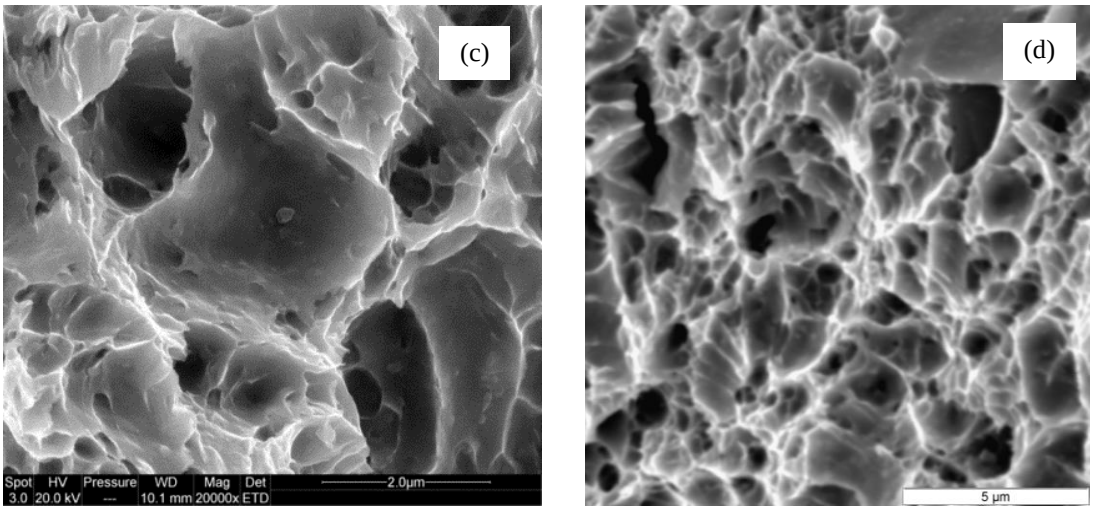
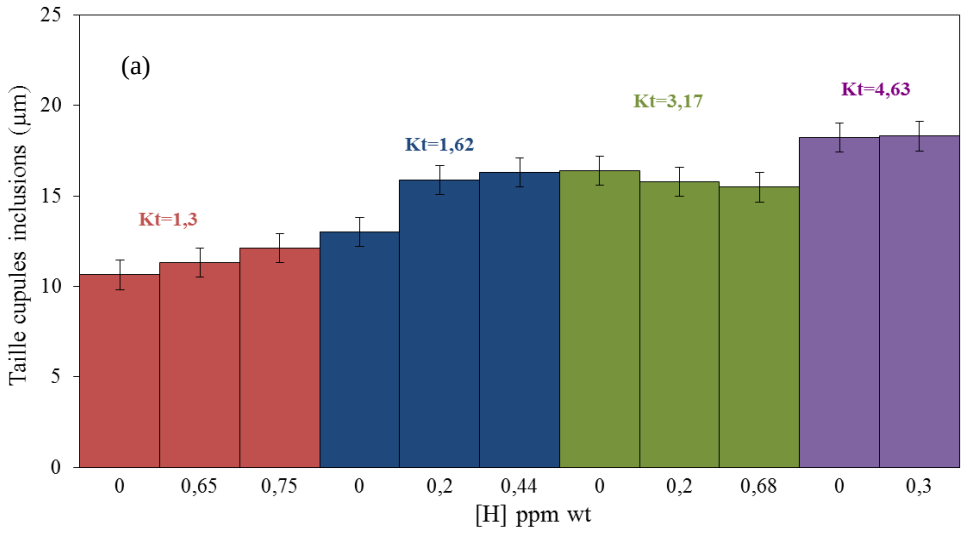


Figure III.34. Faciès en présence d'hydrogène du type ductile transgranulaire à différentes échelles pour l'éprouvette (a) Kt=1,30 et [H]=0,.4ppm wt, (b) Kt=1,62 et [H]=0,44ppm wt , (c) Kt=3,17 et [H]=0,2ppm wt et (d) Kt=4,63 et [H]=0,3ppm wt.

Il est connu que si nous ne prenons pas en compte la porosité du matériau, que le taux de croissance d'une cavité est fonction du taux de triaxialité des contraintes et du taux de déformation plastique équivalente (modèle de Rice et Tracey [1969]). Ainsi, l'analyse statistique des tailles de cupules, pour le matériau en question, confirme le résultat pour lequel de faibles taux de triaxialité et à des concentrations en hydrogène relativement faibles (<0,8ppm wt), l'hydrogène piégé agirait sur la plasticité de façon à favoriser le processus de germination et croissance de cupules (les cavités évolueraient par déformation plastique de la matrice qui les entoure). Cela démontre également que des concentrations en hydrogène piégé plus importantes sont nécessaires pour que cet effet soit visible à des taux de triaxialité plus élevés.



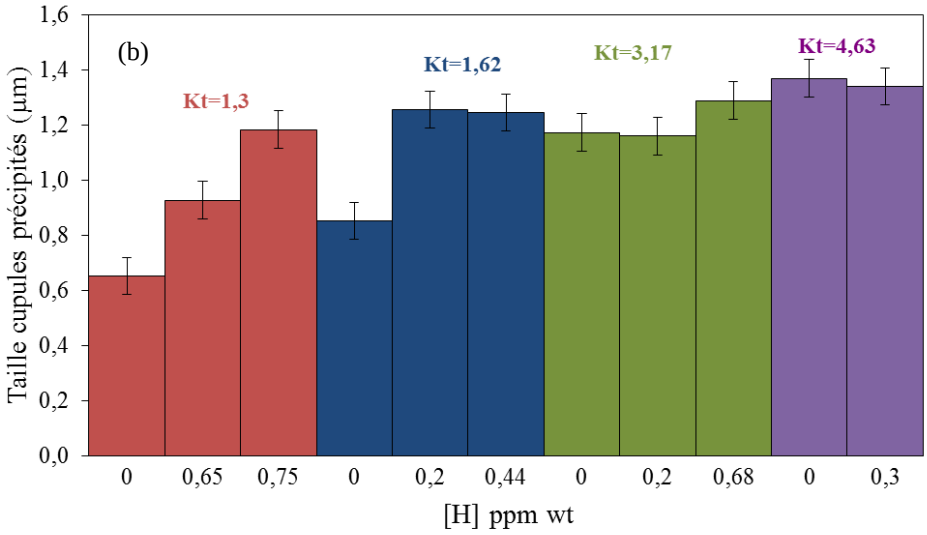


Figure III.35. Analyse statistique de taille de cupules pour (a) inclusions (b) précipités.

La persistance d'un mode de rupture ductile transgranulaire malgré l'existence d'un effet de l'hydrogène a été observée par certains auteurs notamment pour des alliages en aluminium [Hardwick1982, Larignon2013]. Ces travaux ont également démontré une forte corrélation entre la nature, la taille, la distribution des précipités et la fragilisation par l'hydrogène. Selon Hardwick *et al.* [Hardwick1982] par exemple, des zones du type Guinier-Preston (éléments de taille nanométriques, cohérents avec la matrice et constitués lors des premières étapes de précipitation) promeuvent des glissements plans tandis que des précipités plus grands et stables provoquent ce que l'auteur appelle des glissements ondulés, les premiers étant les plus fragilisant selon l'auteur. Larignon *et al.* [Larignon2013] ont noté que les zones lisses et apparemment fragiles aux bords des éprouvettes précédemment chargées en hydrogène présentaient en fait des cupules. Ces dernières étaient cependant plus petites que celles observées au centre de l'échantillon. Il suggère ainsi que l'évolution de la taille des cupules pourrait être liée à un profil de concentration en hydrogène dans le matériau et que le piégeage d'hydrogène semble favoriser la nucléation des cavités et par conséquent la fracture ductile.

En reprenant la démarche proposée par Murakami *et al.*[2013] (cf. figure II.9) où ils mettent en évidence l'influence de la teneur en hydrogène et de la taille des particules sur le seuil d'intensité de contrainte K_{th} ($\simeq 0.5\sigma_N(\pi a)^{0.5}$), avec *a* égal au diamètre des cupules (associé soit aux précipités, soit aux inclusions), il est possible d'observer pour l'alliage QTM9 un seuil à partir duquel son K_{th} est affecté par l'hydrogène et diminue (figure III.36). Ainsi, cet alliage serait plus sensible à l'hydrogène à partir d'une teneur de 0,3 ppm wt. Cette sensibilité serait plus ou moins marquée selon la taille des particules (échelle des précipités ou des inclusions).

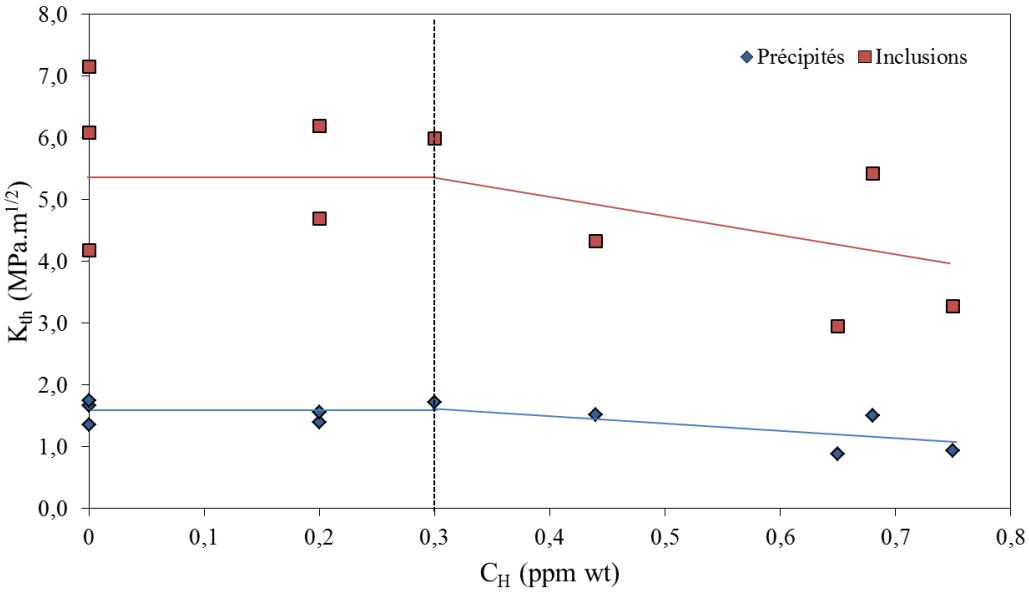


Figure III.36. Evolution du seuil d'intensité de contrainte avec la concentration en hydrogène piégé.

B.III.3.2 – Analyse éprouvettes plates

La réalisation des essais de perméation sous-contrainte sur des éprouvettes plates lisses a déjà été décrite (cf. figure III. 7). Nous reprenons ainsi, la même méthodologie pour les éprouvettes plates à différentes facteurs de concentration de contrainte et pour rappel le schéma est à nouveau représenté sur la figure III.37. Il a été également réalisé des essais aux densités de courant de 100 et 20 mA/cm^2.

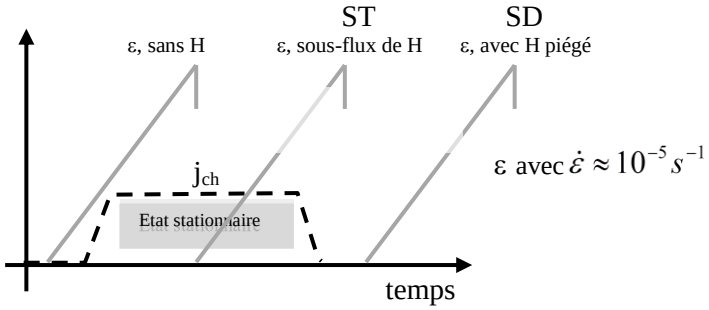


Figure III.37. Schéma des essais de traction effectués: à l'air sans chargement en hydrogène, pendant application du flux d'hydrogène à son état maximale, après l'étape de sorption-désorption de l'hydrogène.

a) Entaille U

Pour les éprouvettes d'entaille U, les résultats sont montrés sur la figure III.38. A cause d'une erreur dans la prise de données pour l'essai sous flux à 20 mA/cm^2, la courbe contrainte-déformation de ce test n'a pas été enregistré (figure III.39). Pour ce dernier, nous analyserons seulement la déformation localisée.

Nous observons sur la figure III.38, une diminution très peu marquée de l'allongement à la rupture à 100mA/cm^2. Celui-ci a été de l'ordre de 0,1% pour l'essai effectué après désorption et de 0,16% pour l'essai sous-flux. Leurs contraintes maximales (σ_{max}) ont été également peu affectées. En revanche, nous constatons que la déformation localisée a connu une modification non négligeable

puisqu'elle est passée d'environ 23% à l'air à 13% et 12% lors des essais avec hydrogène (tableau III.9).

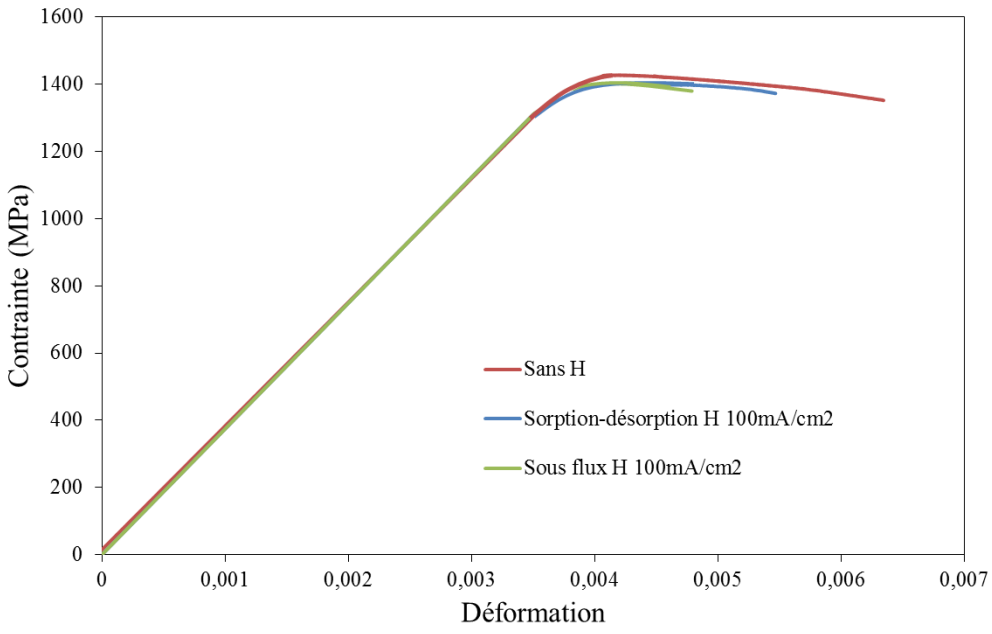


Figure III.38. Influence des conditions de chargement sur le comportement mécanique (vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1}) pour des éprouvettes entaillées U.

L'essai à 20 mA/cm^2 a également connu peu d'influence de l'hydrogène piégé (voir tableau III.9) sur les propriétés mécaniques de l'acier. Cependant, la déformation localisée du test sous flux d'hydrogène a été d'environ 9% plus petit que le test à l'air et donc non négligeable.

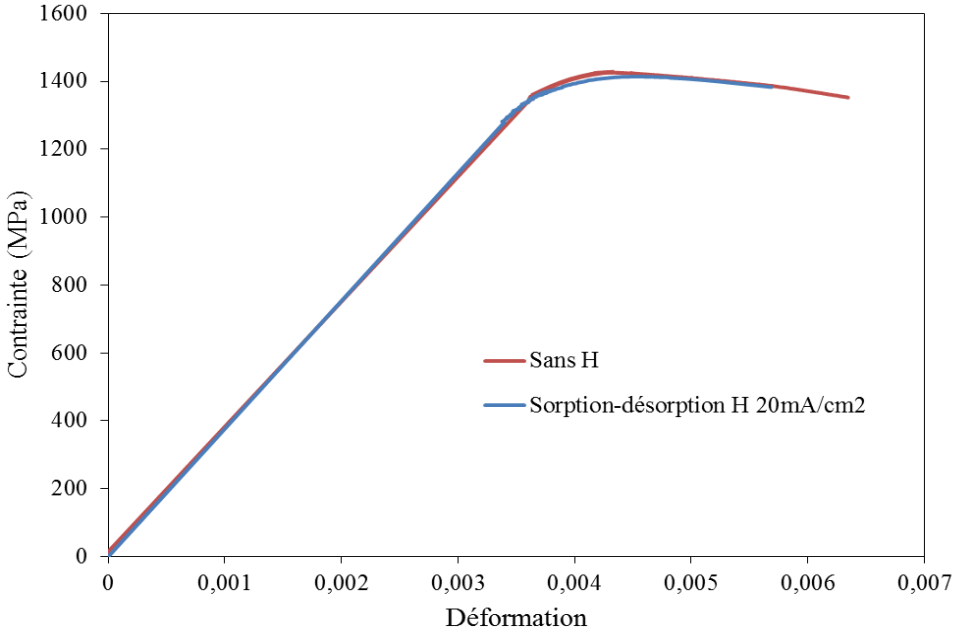


Figure III.39. Influence des conditions de chargement sur le comportement mécanique (vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1}) pour des éprouvettes entaillées U.

Tableau III.9. Caractéristiques mécaniques selon différentes conditions de chargement pour le QTM9 entaille U.

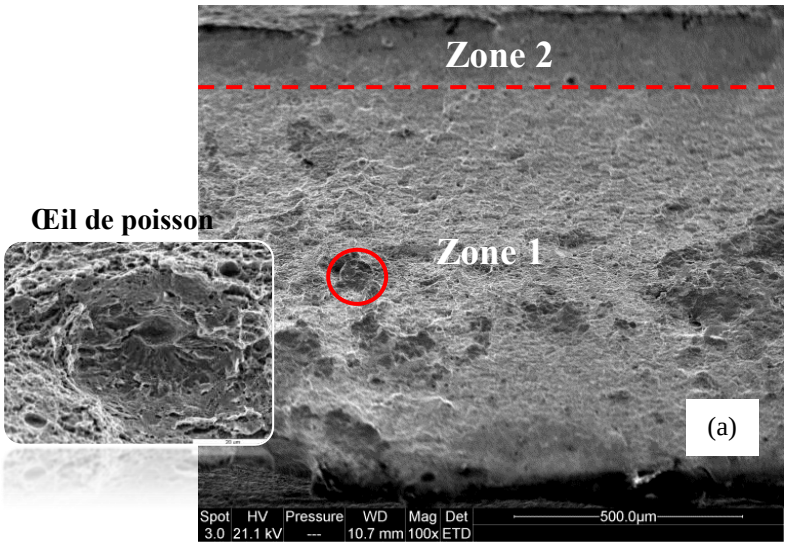
	Air	100mA/cm^2		20mA/cm^2	
	Sans chargement en hydrogène	pré-chargé en hydrogène	Sous-flux d'hydrogène	pré-chargé en hydrogène	Sous-flux d'hydrogène
σ_{max} (MPa)	1427,6	1398,8	1401,8	1414	-
Déformation à striction (%)	0,06	0,11	0,07	0,10	-
Allongement à rupture (%)	0,29	0,20	0,13	0,22	-
Déformation localisée (ε_{loc}%)	23,5	13,1	12,1	19,3	14,6

A 100 mA/cm^2, il a été possible de de faire rentrer dans la membrane de trois à cinq fois plus d'hydrogène qu'à 20 mA/cm^2 (Tableau III.10)

Tableau III.10. Paramètres obtenus lors de la perméation (D en 10^{-11}. m^2/s et C_i en ppm wt) pour le QTM9 entaille U.

	Essai	$D_{sorption}$	$D_{désorption}$	C_{oapp}	C_L	C_{Tr}	C_{Tir}
100mA/cm^2	ST	8,0		2,48			
	SD	8,5	18,37	2,36	0,084	0,26	2,01
20mA/cm^2	ST	11		0,8			
	SD	12	17	0,47	0,07	0,1	0,3

Les faciès de rupture à 100mA/cm^2 dans les deux cas (sous flux d'hydrogène et après désorption) présentent une rupture ductile à cupules au centre de l'éprouvette et une rupture par cisaillement aux bords comme le montre les figures III.40 et III.41. En outre, de l'amorçage fragile autour des inclusions (œil de poisson) a été identifiée au cœur de l'éprouvette (figure III.40a). Ce résultat démontre qu'à l'endroit où la plasticité est maximale ce phénomène peut apparaitre. Il a donc été observé au cœur de l'éprouvette pour les géométries U et sur les côtés pour les V et les éprouvettes lisses.



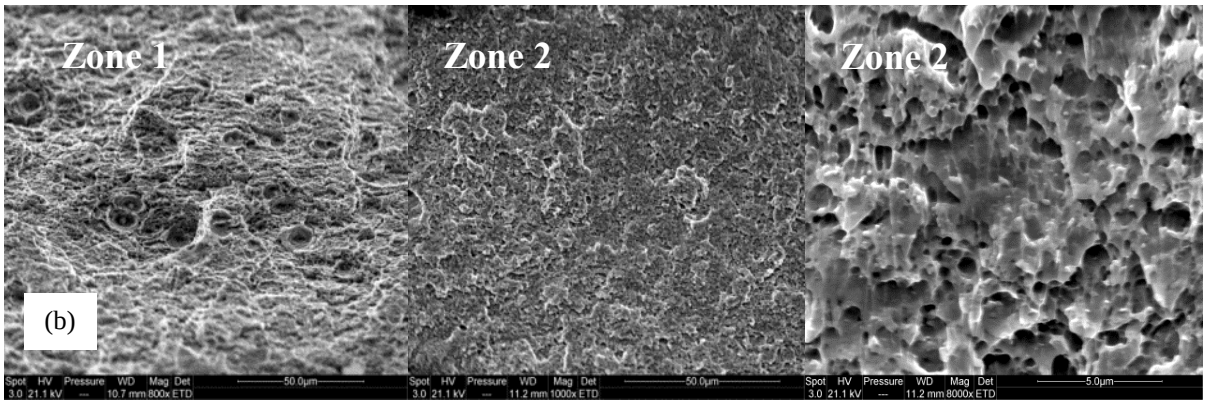


Figure III.40. Faciès de rupture d'un éprouvette U en présence de flux d'hydrogène (a) vue générale des zone 1, 2 (b) zone 1 : ductile ; zone 2 : cisaillement.

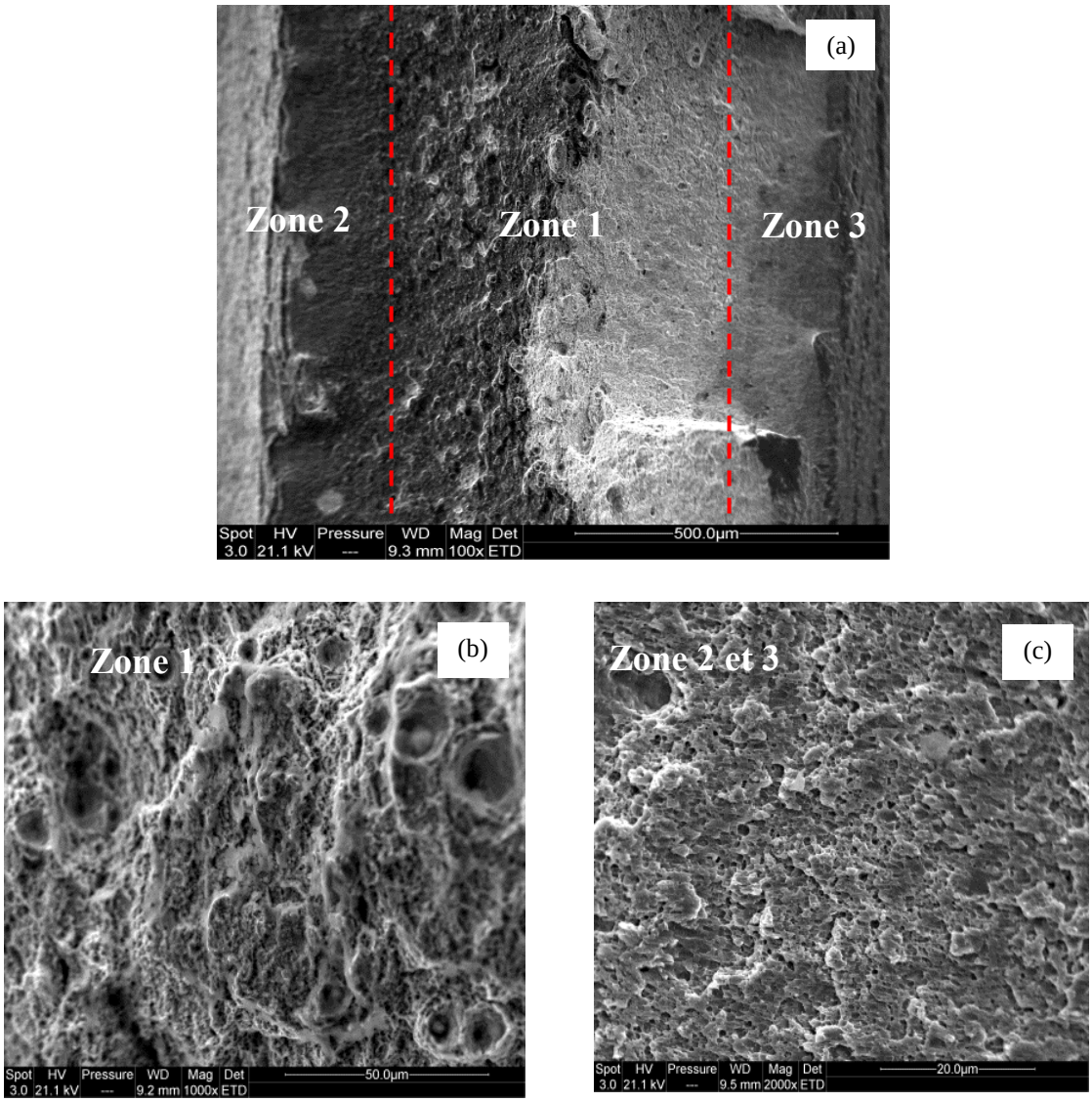


Figure III.41. Faciès de rupture d'une éprouvette en U après l'étape de désorption (a) vue générale des zones 1, 2et 3 zone 1(b), ductile (c) zones 2 et 3 cisaillées.

Les faciès de rupture à 20mA/cm^2 (sous flux d'hydrogène et après désorption) ont été également ductiles à cupules cette fois-ci sans zones cisaillées.

La contrainte maximale dans une éprouvette en U est au cœur du matériau, il est donc raisonnable de penser que l'amorçage de la rupture a eu lieu dans cette région assistée par l'hydrogène diffusible et irréversible. Ce dernier comme déjà présenté pour les éprouvettes axisymétriques entaillées (AE) entraineraient la croissance des tailles de cupules surtout à des concentrations de 2 ppm wt (tableau III.9). Les zones cisaillées aux bords de l'éprouvette sont dû probablement à un état de contrainte plane lors de la propagation de la rupture. Cependant nous ne pouvons pas écarter le rôle de l'hydrogène diffusible étant donné qu'à 20mA/cm^2 le cisaillement n'a pas été observé.

b) Entaille V

En ce qui concerne les éprouvettes entaillées de géométrie V (figure III.42), un effet important de l'hydrogène diffusible a été observé à 100mA/cm^2. Nous avons donc constaté une diminution remarquable des propriétés mécaniques quand le spécimen a été sollicité mécaniquement sous-flux d'hydrogène (courbe verte) tandis que l'influence de l'hydrogène piégé est très modérée (courbe bleu). En effet, la déformation localisée passe de 34% quand la traction a été réalisée à l'air à environ 12% (tableau III.11) pour l'essai soumis au flux d'hydrogène, soit une diminution de 22%.

Sur le tableau III.11, il est également possible de noter que ε_{loc} associé au test effectué après la désorption de l'hydrogène est d'environ 30%, soit une réduction de 4% par rapport à l'essai modèle pratiqué à l'air.

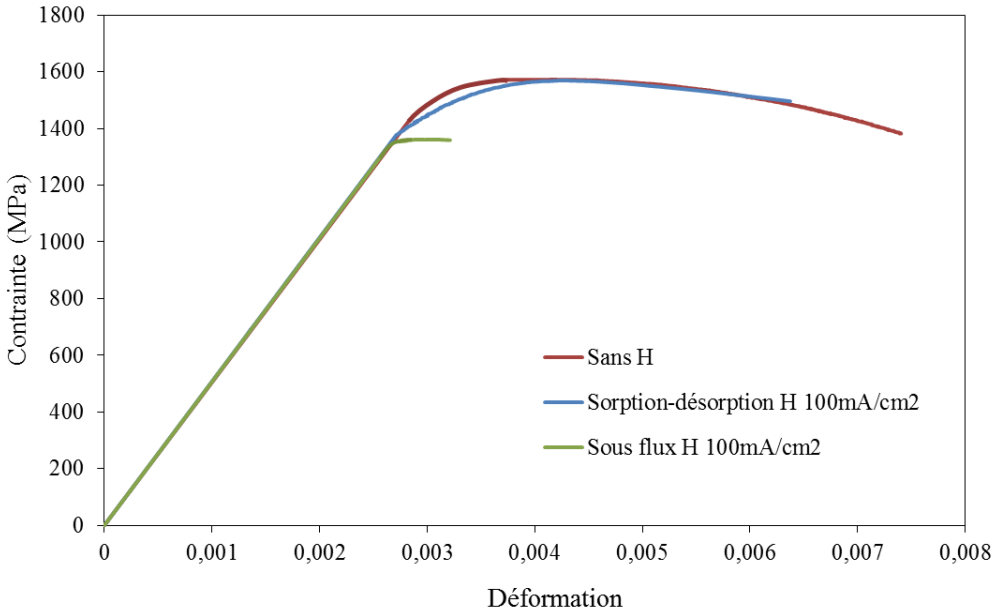


Figure III.42. Influence des conditions de chargement à 100mA/cm^2 sur le comportement mécanique (vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1}) pour des éprouvettes entaillées en V.

Pour l'essai réalisé à 20 mA/cm^2 l'effet de l'hydrogène diffusible est moins marqué (figure III.43). Nous remarquons une diminution de l'allongement à rupture similaire pour les essais sous flux et après désorption (~0,2%). L'allure de la courbe de ce dernier test ressemble à celui réalisé à

100mA/cm^2, en étant même un peu moins ductile. En outre, pour l'essai soumis à un flux d'hydrogène la contrainte à rupture a été affectée modérément et la déformation localisée a diminué de 17,5% par rapport à l'essai à l'air (Tableau III.11). Nous notons ainsi qu'à l'opposé des essais réalisés sur des spécimens avec une entaille de géométrie U où l'effet de l'hydrogène réversible et diffusible sur les déformations localisée étaient analogues, il y a une différence assez marquée entre ce deux types d'hydrogène lors des essais avec des éprouvettes d'entaille type V. Gardons en tête que la contrainte maximale lorsque nous avons une entaille V est aux bords de l'éprouvette. Ainsi, en plus de l'effet de l'hydrogène, les champs de contrainte et de déformation sont des paramètres importants pouvant modifier le mode de rupture.

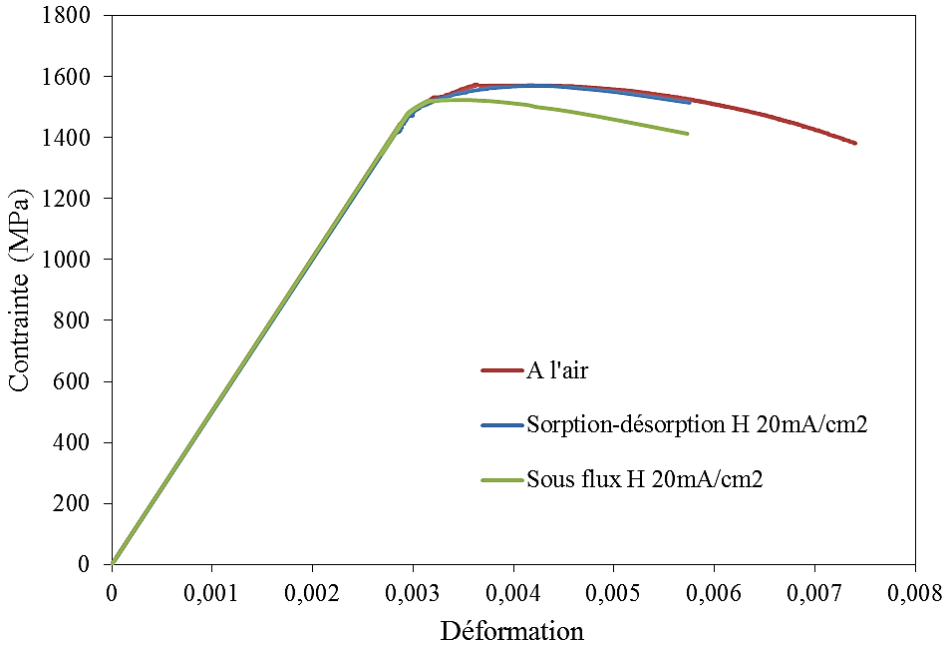


Figure III.43. Influence des conditions de chargement sur le comportement mécanique (vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1}) pour des éprouvettes entaillées en V à (a) 100mA/cm^2 et (b) 20mA/cm^2.

Tableau III.11. Caractéristiques mécaniques selon différentes conditions de chargement pour le QTM9 entaille du type V.

	Air	100mA/cm^2		20mA/cm^2	
	Sans chargement en hydrogène	pré-chargé en hydrogène	Sous-flux d'hydrogène	pré-chargé en hydrogène	Sous-flux d'hydrogène
σ_{max} (MPa)	1575	1569	1361	1571	1524
Déformation à striction (%)	0,05	0,12	0,03	0,11	0,05
Allongement à rupture (%)	0,47	0,34	0,05	0,27	0,29
Déformation localisée (ε_{loc}%)	34	29,5	11,9	28,5	16,5

Tableau III.12. Paramètres obtenus lors de la perméation (D en 10^{-11}. m^2/s et C_i en ppm wt) pour le QTM9.

	Essai	$D_{sorption}$	$D_{désorption}$	C_{oapp}	C_L	C_{Tr}	C_{Tir}
100mA/cm^2	ST	8,5		2,68			
	SD	11	1,87	2,19	0,03	0,18	1,98
20mA/cm^2	ST	11		0,48			
	SD	8,5	10,5	0,73	0,12	0,21	0,4

Pour une densité de courant de 100 mA/cm^2, l'analyse du mode de rupture de l'éprouvette dont la sollicitation a été réalisée après l'étape de désorption (figure III.44), nous a montré une rupture ductile à cupules. Cela est confirmé par la courbe obtenue lors de la traction qui présente un faible changement de l'allongement à rupture. Le faciès de rupture du spécimen soumis au flux d'hydrogène révèle une zone ductile transgranulaire au centre et une fracture fragile par quasi-clivage à l'échelle de lattes de martensite dans la périphérie du faciès de rupture (figure III.45).

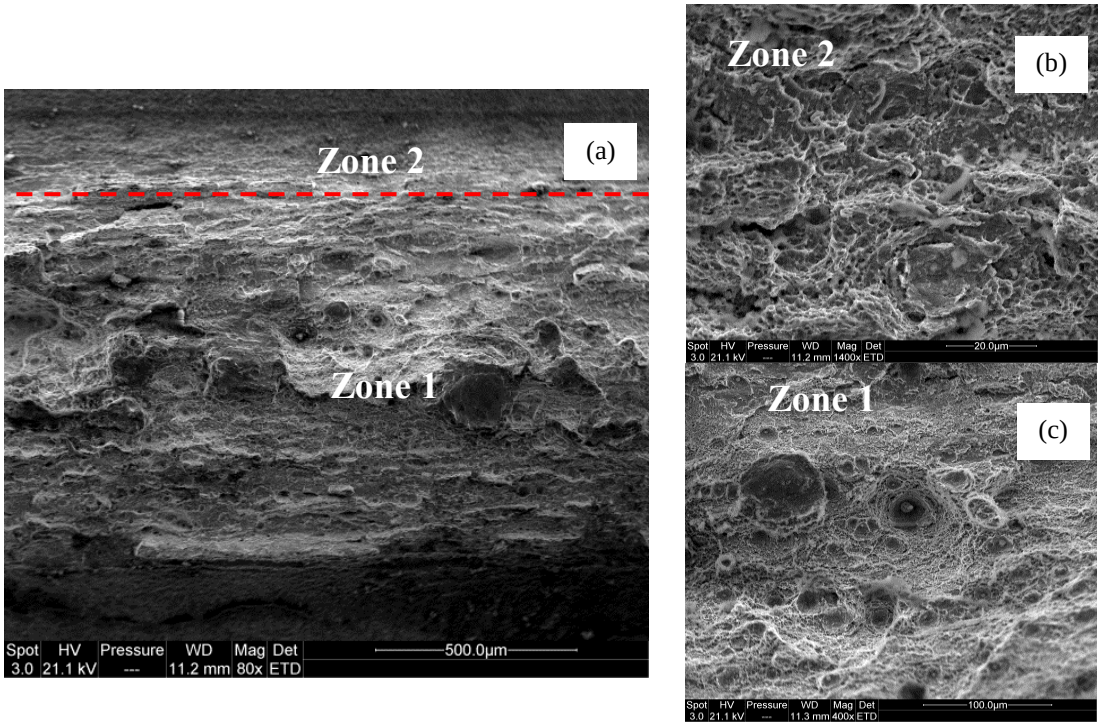


Figure III.44. Faciès de rupture d'une éprouvette V après sorption-désorption (a) vue générale des zones 1,2. Grandissement de la zone : (b) 1, rupture ductile et (c) 2, rupture ductile.

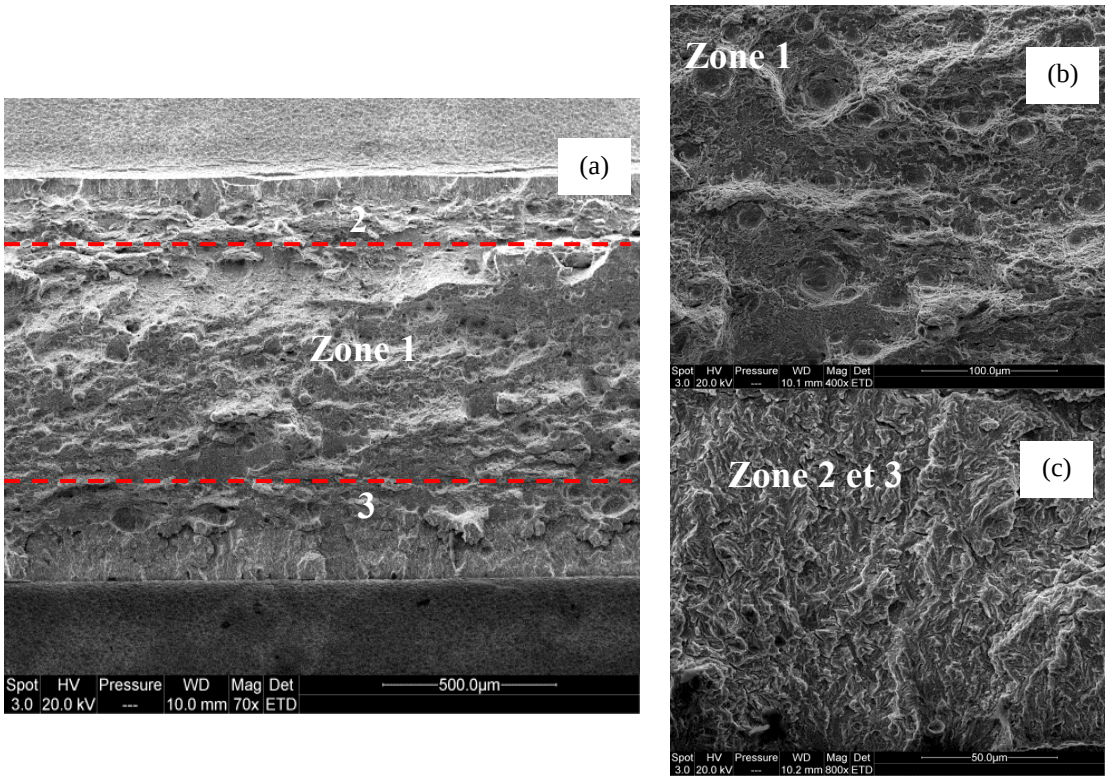


Figure III.45. Faciès de rupture d'une éprouvette V en présence de flux d'hydrogène de 100mA/cm^2(a) vue générale des zones 1,2 et 3. Grandissement des zones (b) 1, rupture ductile et (c) 2,3 rupture pseudo-fragile.

Les faciès de ruptures des spécimens soumis à une densité de courant de 20mA/cm^2 ont été similaires à ceux soumis à un courant plus élevé, c'est-à-dire : ductile sur toute la surface pour l'essai après désorption et fragile à l'échelle des lattes aux bords pour l'essai sous-flux. Cependant lors de l'essai sous flux la bande fragile résultante de l'interaction du matériau avec l'hydrogène diffusible est beaucoup plus épaisse du côté d'entrée du flux d'hydrogène (réduction protons) que du côté de sortie du flux (oxydation hydrogène) (Figure III.46). Cela évoque une probable influence de l'hydrogène adsorbé en surface dans les mécanismes de fragilisation et également d'un certain gradient de concentration en hydrogène dans l'épaisseur de la membrane qui conduit à avoir plus d'hydrogène sur l'une des faces que sur l'autre. Ce point sera discuté plus longuement par la suite.

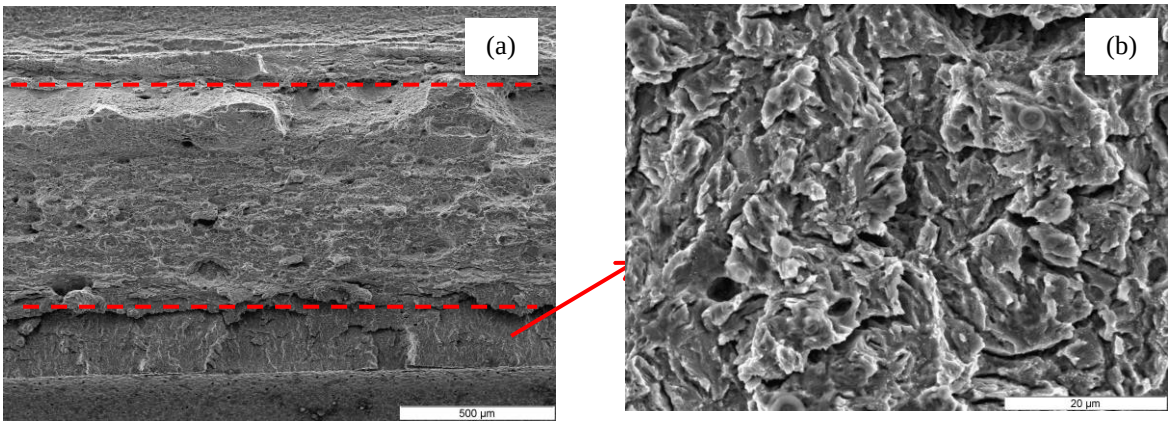


Figure III.46. Faciès de rupture d'une éprouvette en V en présence de flux d'hydrogène de 20mA/cm^2 (a) vue générale des zones 1,2 et 3. Grandissement des zones (b) 1, rupture ductile et (c) 2,3 rupture pseudo-fragile.

L'une des hypothèses proposée par Moro *et al.* [2009] lors de l'observation des faciès de rupture des éprouvettes axisymétriques entaillées (AE) de microstructure ferrito-perlitiques soumises à un chargement en hydrogène est que le principal mécanisme mis en œuvre lors de la rupture du matériau serait l'AIDE (voir chapitre I). C'est-à-dire un affaiblissement des liaisons atomiques en pointe de fissure induit par l'adsorption d'hydrogène externe qui favoriserait l'émission des dislocations sur des plans symétriques alternés et engendrerait l'avancée et l'ouverture de la fissure. Cette hypothèse a été corroborée par la présence de multiples fissures sur la surface des éprouvettes rompues sous hydrogène. L'hydrogène en surface aurait un rôle primordial et faciliterait la propagation de fissures et entraînerait la création d'un faciès de type quasi-clivage sur les bords externes de l'éprouvette. Par conséquent, la combinaison d'un fort champ de contrainte près de la surface et la présence d'une fissure de longueur critique induirait une propagation brutale due à un dépassement de la ténacité de l'acier. Après la propagation de la fissure, la vitesse de déformation deviendrait très élevée, alors l'hydrogène n'aurait plus qu'un faible pouvoir fragilisant (les dislocations mobiles se libéreraient de leur nuage d'hydrogène) au centre de l'éprouvette et le faciès de rupture deviendrait ainsi ductile. Cette hypothèse pourrait donc nous aider à expliquer les faciès observés sur nos spécimens plats entaillés en V sous flux d'hydrogène, car nous avons observé régulièrement des fissures en surface. Cependant, nous n'oublions pas que les bandes fragiles observées sur ces spécimens ont été situées sur les deux côtés de l'éprouvette (en entrée et en sortie du flux d'hydrogène). Il semble donc que ce soit plutôt l'hydrogène transporté par les dislocations mobiles vers les zones de forte triaxialité qui jouerait un rôle plus important. Néanmoins, l'influence de l'hydrogène adsorbé n'est peut-être pas négligeable puisqu'à 20mA/cm^2 la bande fragile à côté de l'entrée du flux était plus épaisse que celle de l'autre face.

Pour quantifier l'importance de la concentration moyenne en hydrogène dans la membrane, de l'interaction hydrogène/surface et de la concentration de contrainte dans l'endommagement nous réaliserons donc des essais de perméation sous-contrainte sur des éprouvettes entaillées d'un seul côté.

Les résultats expérimentaux obtenus lors des essais perméation sous-contrainte et pré-chargement en hydrogène sont, compatibles avec les mécanismes HEDE et HELP. En effet, l'hydrogène irréversible agirait sur la plasticité comme démontré pour les éprouvettes axisymétriques. L'hydrogène diffusible conduirait plutôt à la diminution des énergies d'interface menant à une rupture fragile à l'échelle des lattes. Cet effet est probablement maximisé par l'hydrogène diffusible présent dans les atmosphères de Cottrell des dislocations.

Pour conclure, il a été identifié trois types de rupture: germination et croissance de cupules; par cisaillement, par quasi-clivage à l'échelle des lattes. Ces deux derniers seraient favorisés par l'hydrogène diffusible et le premier par l'hydrogène piégé.

c) Entaille en V un seul coté

Lors de l'étude des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène, il est souvent évoqué le rôle de l'état de surface dans la pénétration et la diffusion d'hydrogène et la façon dont cela peut influencer l'endommagement. Nous nous sommes posés cette question lors de l'essai de traction sous-flux sur une éprouvette plate possédant une entaille en U. Certes, nous n'avons pas observé de zones fragiles au cœur du matériau, même si le taux de triaxialité est plus élevé dans cette région. En outre, pour une forte densité de courant (100mA/cm^2) les bords étaient cisaillés. Plus précisément, l'une des questions qui se pose et de savoir si l'hydrogène adsorbé ou situé dans les sites interstitiels des quelques premières couches atomiques du matériau joue un rôle essentiel dans les phénomènes de décohésion et de localisation de la plasticité près de la surface comme suppose le mécanisme AIDE. Ce dernier propose que l'hydrogène favorise la nucléation et l'émission de dislocations depuis la surface et non en

volume. Une autre théorie qui explique l'amorçage des fissures à partir la surface est celle de Crolet *et al.* [2004]. Ils proposent que le mécanisme de rupture différée a lieu à cause de l'insertion du proton qui va dilater le réseau. Ceci impliquerait donc localement des contraintes triaxiales mais uniquement dans les toutes premières mailles cristallines. Le chargement en hydrogène par transfert protonique direct se traduirait par une tension en surface croissante à laquelle s'ajoutent des contraintes de service, ceci conduisant à l'amorçage des fissures.

Pour répondre à cette question, nous avons usiné des éprouvette plates avec une entaille du type V d'un seul côté de l'éprouvette. Cela nous a permis dans un premier temps de prendre en compte le champ de contrainte et dans un deuxième temps l'effet de la concentration moyenne en hydrogène (essais sous flux avec et sans dépôts de palladium). Trois essais ont été réalisés : le premier, que l'on peut qualifier de modèle, consistait à déformer ce type d'éprouvette à l'air (figure III.47a). Pour les deux autres essais nous avons déformé l'échantillon en même temps que nous faisions passer un flux d'hydrogène comme déjà mentionné précédemment pour des éprouvettes plates. La particularité du premier test est que l'entaille est placée côté sortie du flux d'hydrogène, c'est-à-dire en contact avec la solution de NaOH (figure III.47b), où l'hydrogène est oxydé. Pour le troisième essai, nous avons déposé une couche de palladium du côté lisse, permettant ainsi d'augmenter la quantité d'hydrogène dans la membrane lors d'un essai de perméation. De plus, c'était le côté palladié et donc lisse qui a été disposé du côté sortie flux (Figure III.47c).

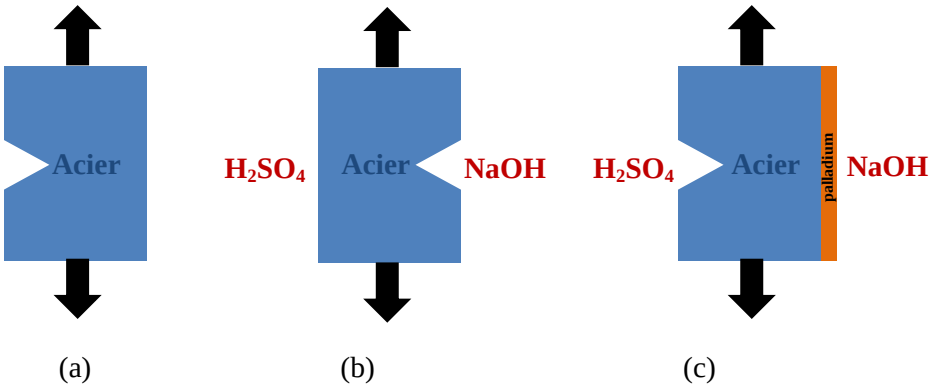


Figure III.47. Schémas des essais de traction effectués sur éprouvette plates avec entaille V d'un seul côté (a) à l'air (b) sous flux d'hydrogène entaille coté NaOH et (c) sous flux d'hydrogène surface lisse palladié coté NaOH.

Le dépôt de palladium a été effectué par électrodéposition. Les surfaces de l'éprouvette ont été polies mécaniquement jusqu'au papier 4000 SiC et puis rincées à l'acétone. L'éprouvette a été immergée dans une solution de palladiage 1g $PdCl_2$ diluée dans 200ml d'ammoniac. La densité de courant appliqué a été de -2 mA/cm² pendant 90 s. L'échantillon a ensuite été rincé à l'eau déminéralisée et séché à l'air comprimé. Comme discuté dans le chapitre I, une couche de palladium permet d'augmenter le flux d'hydrogène dans la membrane et par conséquent la concentration d'hydrogène subsurfacique en maintenant des coefficients de diffusion équivalents (Figure III.48). Ainsi le dépôt de palladium sur la face de sortie de l'éprouvette a permis d'augmenter de 1,5 la concentration moyenne d'hydrogène dans la membrane (Tableau III.13).

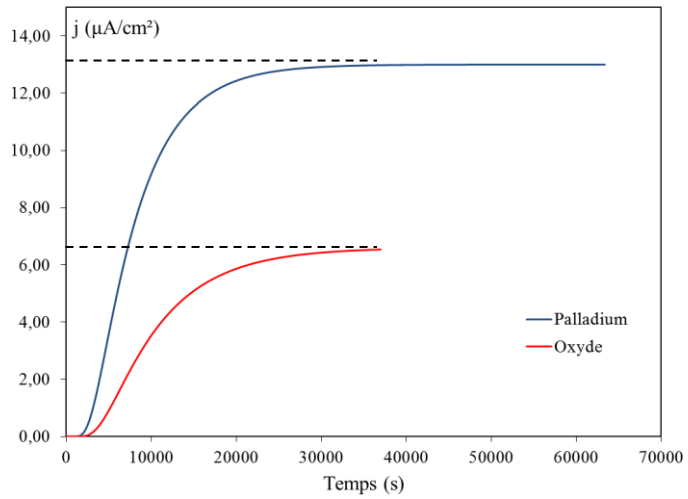


Figure III.48. Influence du dépôt de palladium sur la face de détection comparé à un film d'oxyde, pour l'acier QTM9 à une densité de courant de 100mA/cm2 à 20°C.

Tableau III.13. Paramètres obtenus lors de la perméation (D en 10^{-11}. m^2/s et C_i en ppm wt) pour le QTM9.

Oxyde			Palladium		
j_{max} (µA/cm²)	C_{0app} (ppm mass.)	D_{app} .10^{-11} (m²/s)	j_{max} (µA/cm²)	C_{0app} (ppm mass.)	D_{app} .10^{-11} (m²/s)
6,6	2,7	7,20	13	4,0	9 ,8

La figure III.49 montre les courbes contrainte-déformation issues des essais de traction. Le test modèle possède un allongement à rupture d'environ 1,2%. La diminution de ce dernier pour les essais effectués sous flux d'hydrogène est similaire et autour de 1,1%. La contrainte à rupture pour l'essai possédant la face de détection palladiée a été la plus faible. La diminution des déformations localisées pour les essais sous flux d'hydrogène démontre clairement l'influence de l'hydrogène diffusible. Cependant, la surconcentration en hydrogène dû au dépôt de palladium n'a pas eu d'influence sur la déformation localisée. En effet, cette dernière est similaire pour les deux essais en présence d'hydrogène.

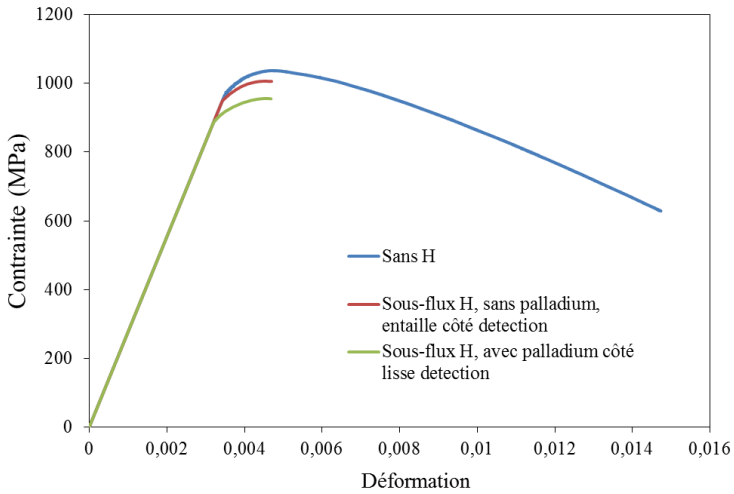


Figure III.49. Influence des conditions de chargement sur le comportement mécanique (vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1}) pour des éprouvettes entaillées U.

Tableau III.14. Caractéristiques mécaniques selon différentes conditions de chargement pour le QTM9 entaille du type V d'un seul côté avec et sans palladium.

	Sans chargement en hydrogène	Sous-flux d'hydrogène couche oxyde	Sous-flux d'hydrogène dépôt palladium
σ_{max} (MPa)	1038	1006	956
Déformation à striction (%)	0,55	0,51	0,53
Allongement à rupture (%)	1,2	0,11	0,12
Déformation localisée (ε_{loc}%)	66,9	48,7	46,8

L'analyse des faciès de rupture est nécessaire pour nous donner des informations supplémentaires sur l'endommagement. En premier lieu, nous pouvons observer sur la figure III.50 que la surface de l'essai réalisé à l'air est ductile par cupule que ce soit au voisinage de la face lisse ou entaillée.

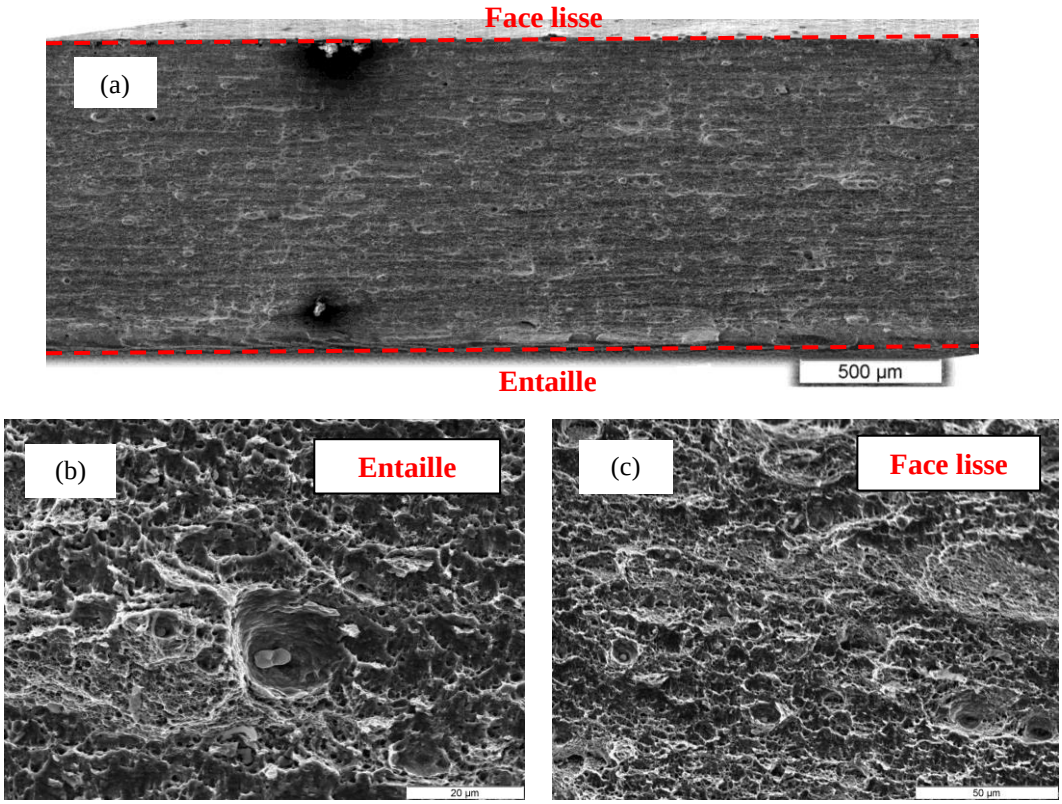
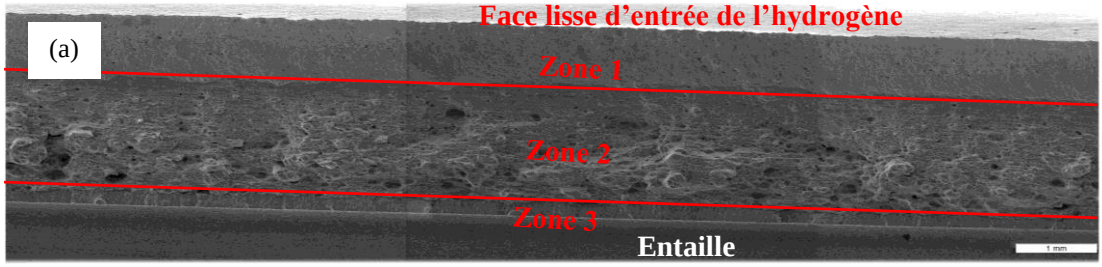
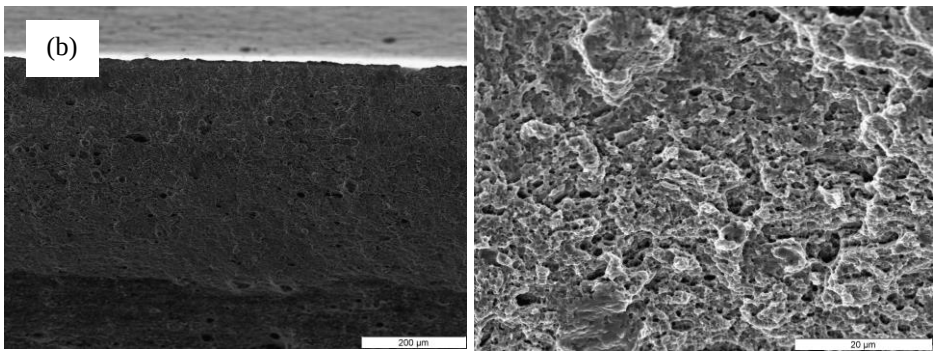


Figure III.50. Faciès de rupture du QTM9 (a) vue panoramique (b) et (c) grandissement des faces sans et avec entaille, rupture ductile par cupules.

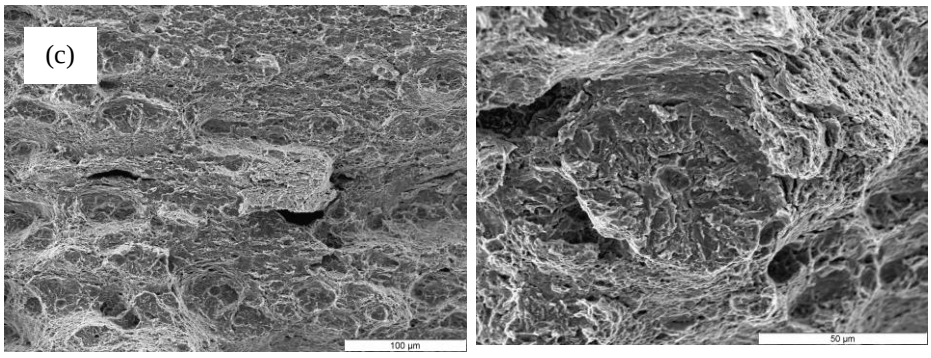
Cependant lors d'un essai soumis à un flux d'hydrogène avec entaille localisée coté sortie (côté détection) du flux, nous remarquons trois zones. La première (zone 1), côté de la face lisse (où la réduction des protons a lieu) est ductile par cisaillement. De plus, aucune fissure n'a été observée en surface. Dans la zone 2, il a été constaté une rupture ductile par cupules. Un certain nombre d'amorçages fragiles autour des inclusions a été également observé dans cette région, mais plutôt proche de la zone 3 que la zone 1. Enfin, la zone 3 est fragile à l'échelle des lattes et correspond à la région avec l'entaille.



Zone 1 : Face sans entaille, entrée flux d'hydrogène (réduction protons). Rupture par cisaillement.



Zone 2 : Zone ductile, amorçages fragiles autour des inclusions proche de la zone 3.



Zone 3 : Face avec entaille, sortie du flux d'hydrogène (NaOH). Rupture fragile.

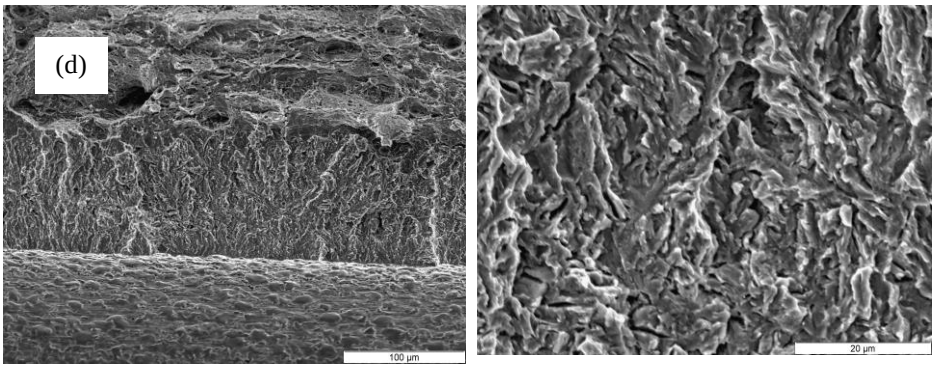


Figure III.50. Faciès de rupture du QTM9 avec entaille du côté de la sortie du flux d'hydrogène (a) vue panoramique grandissement des zones (b) 1, face sans entaille, rupture par cisaillement (c) 2, centre de l'éprouvette, ductile par cupules et (d) 3, face avec entaille fragile à l'échelle des lattes.

Nous constatons donc que la région la plus fragilisée est celle avec l'entaille. Cela démontre l'importance d'une forte triaxialité de contrainte pour que la rupture fragile ait lieu.

Pour l'éprouvette palladiée du côté de la détection et donc avec l'entaille tournée vers l'entrée du flux, nous observons un bande fragile dans la zone correspondante à l'entaille. Nous avons noté que l'épaisseur de cette zone fragile était environ deux fois plus grande (246 µm) que la zone fragile de l'essai sans palladium (118 µm). L'augmentation du flux d'hydrogène dû au palladium a provoqué l'élargissement de cette bande fragile. Ceci confirme l'importance de l'hydrogène diffusible dans l'endommagement. Dans la zone 2 (figure III.51) la rupture a eu lieu par cisaillement. Le fait qu'une troisième zone ductile à cupules au centre de l'éprouvette n'ait pas été observée (comme pour l'essai précèdent sans palladium) démontre également que l'hydrogène diffusible favorise une rupture par cisaillement.

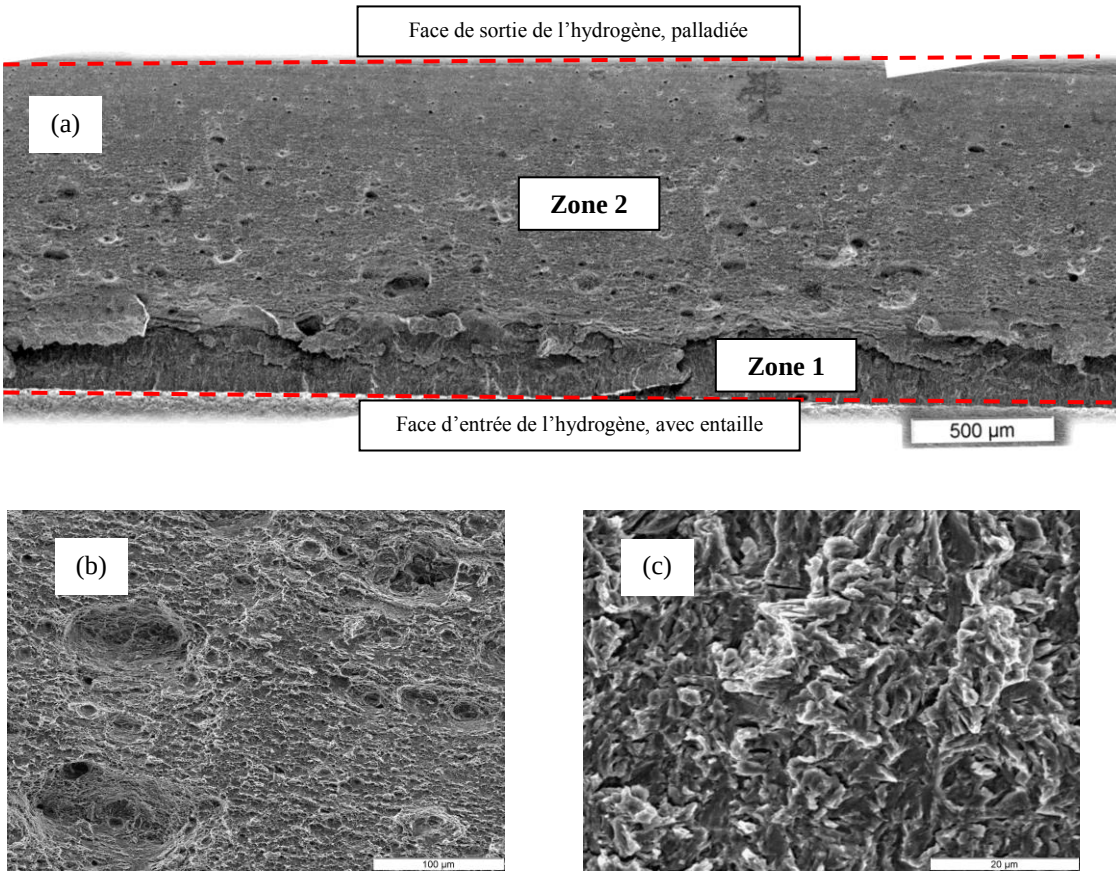


Figure III.51. Faciès de rupture du QTM9 avec entaille du côté de la face d'entrée du flux d'hydrogène (a) vue panoramique grandissement des zones (b) 1, face palladiée sans entaille, rupture par cisaillement (c) 2, face avec entaille fragile à l'échelle des lattes.

Ces essais avec des éprouvettes entaillées d'un seul côté ont fait ressortir et confirmer deux constats: le premier est que l'influence de l'hydrogène adsorbé semble être faible lors de l'endommagement dans ces conditions. L'hydrogène sera attiré par des régions avec de forts champs de contrainte et déformation. Ce sont dans ces zones que les fissures s'initient. Néanmoins, il est important de garder à l'esprit que l'activité de l'hydrogène et plus importante en surface et cet effet pourrait également jouer un rôle important sur nos observations des éprouvettes lisses. Le deuxième résultat confirme l'importance de l'hydrogène diffusible, plus d'hydrogène diffusible plus d'endommagement fragile au niveau des lattes.

d) Indice de fragilité

Afin de mesurer la perte de ductilité du matériau en fonction de ses concentrations en hydrogène irréversible et diffusible nous avons défini un indice de fragilité (I_{FPH}) représenté par :

$$I_{FPH}=1-(\varepsilon^{H}_{loc}/\varepsilon_{loc}) \quad \text{(III.6)}$$

Avec ε^{H}_{loc} la déformation localisée en présence d'hydrogène et ε_{loc} la déformation localisée en absence d'hydrogène.

Sur la figure III.52 nous pouvons observer que l'impact de l'hydrogène irréversible sur l'indice de fragilité est plus important pour des faibles concentrations de contraintes (figure III.52a). Tandis que les matériaux avec des concentrations de contraintes élevées sont plus fragilisés par l'hydrogène diffusible (figure III.52b).

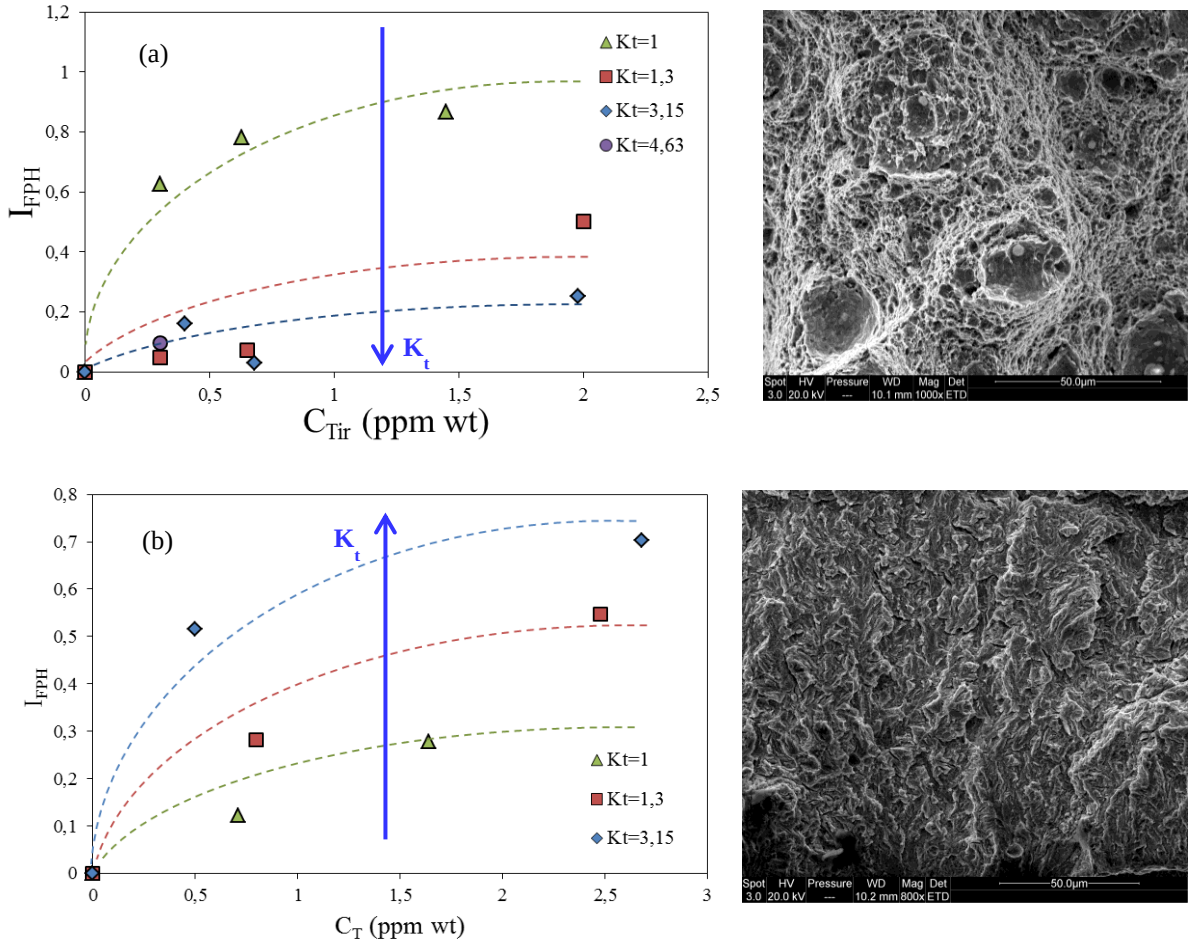


Figure III.52. Indice de fragilité défini pour un acier QTM9 en fonction de la concentration en hydrogène (a) irréversible (C_{Tir}) et image d'une rupture ductile à cupules (éprouvette axisymétrique Kt=3,15) et (b) concentration totale dans la membrane ($C_H=C_D+C_{Tir}$) et image d'une rupture fragile à l'échelle des lattes (éprouvette plate entaille V 100mA/cm^2).

L'indice de fragilité nous permet ainsi de visualiser et quantifier d'une façon simple les résultats présentés au long de ce chapitre. Ainsi l'hydrogène diffusible et piégé ont des effets notoires

sur les matériaux mais agissent de façon différentes. L'hydrogène diffusible va avoir principalement un effet sur l'énergie de cohésion alors que l'hydrogène piégé sur la plasticité. L'hydrogène diffusible et piégé peuvent agir simultanément et leurs effets vont alors s'additionner, mais sont à pondérer par leurs concentrations respectives.

C. Contribution de la plasticité à l'endommagement : impact de l'hydrogène sur les mécanismes de plasticité

Bien que nous n'ayons pas observé d'influence notable de l'hydrogène sur la limite d'élasticité et la courbe d'écrouissage, la contribution de l'interaction hydrogène/plasticité n'est pas à négliger. En effet, les processus ductile d'endommagement sont clairement sensibles à la teneur en hydrogène. Afin d'approcher les processus d'interaction dislocation-hydrogène dans notre alliage, nous nous proposons dans cette partie d'utiliser des essais de relaxation réalisés en présence ou non d'un flux d'hydrogène.

Un essai de relaxation consiste à maintenir la déformation totale ε_t constante, et à mesurer la contrainte résultante σ(t) (figure III.53). Cette dernière diminue en fonction du temps alors que la déformation viscoplastique augmente.

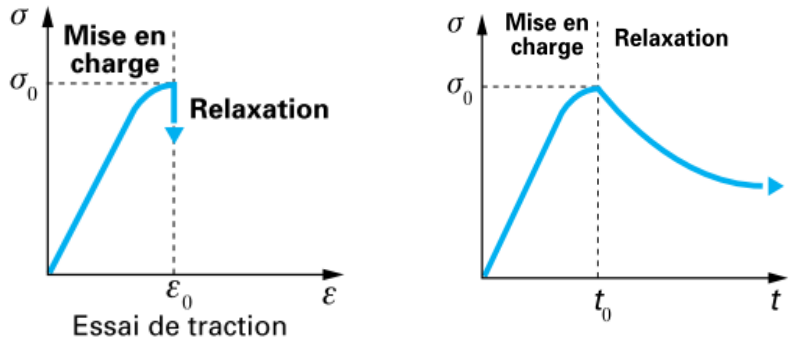


Figure III.53. Essai de relaxation isotherme. Avec σ la contrainte, ε la déformation, σ_0 la contrainte initiale de relaxation en début de relaxation, ε_0 la déformation de relaxation, t le temps, t_0 le début de la relaxation [Technique de l'ingénieur M141].

Comme le montre la figure III.54, lors de nos essais de relaxation (réalisés sur la même machine de fatigue INSTRON utilisée pour les essais de traction) plusieurs états de déformation ont été imposés sur des éprouvette plates lisses en absence d'hydrogène ou sous un flux d'hydrogène de 100 mA/cm^2 (permettant de faire pénétrer au moins 1,2 ppm wt en hydrogène). Les points observables sur la figure III.54 présentent les déformations appliquées pour les deux essais de relaxation réalisées (à l'air et sous flux d'hydrogène). Il sera alors possible d'estimer la contrainte relaxée σ* et le volume d'activation V. Ce dernier est considéré comme étant le volume balayé par une dislocation sous l'action d'une contrainte extérieure [Kocks1975, Poirier1976, Caillard2003]. Le volume d'activation représente ainsi une mesure indirecte de la mobilité des dislocations. Cette démarche nous permettra par la suite d'étudier les effets de l'hydrogène sur les processus d'activation thermique de la plasticité dans l'alliage QTM9.

C.III.1 – Quelques définitions

Afin d'expliciter différents termes qui seront utilisés par la suite, il est nécessaire de les définir. Ce paragraphe a pour but de préciser ces termes et dans certains cas de déterminer quelles informations pourront nous donner ces différentes grandeurs.

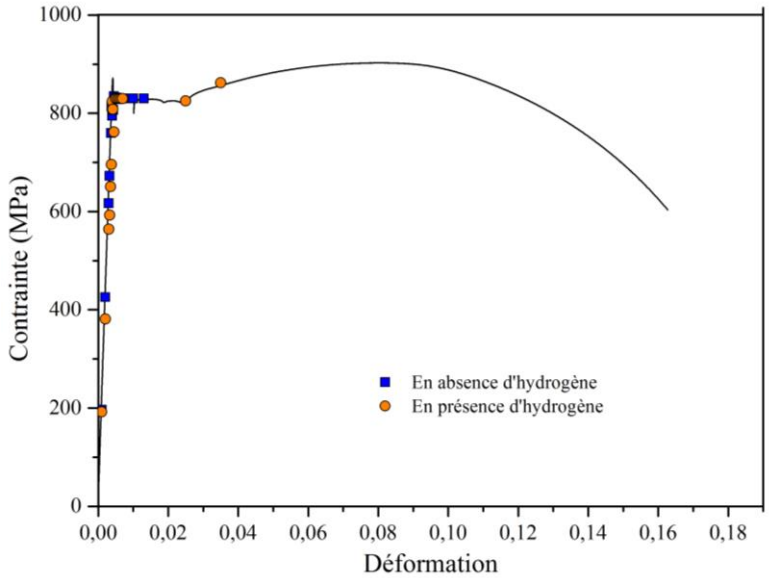


Figure III.54. Courbe de traction mettant en évidence les déformations choisies pour les essais de relaxation en présence et absence d'hydrogène.

C.III.1.1. Régime thermiquement activé

Dans les matériaux de structure cubique centrée, la vitesse de déformation et la température vont avoir un effet majeur sur la réponse du matériau à une sollicitation mécanique. D'une manière générale, l'effet produit par une augmentation de la vitesse de déformation est le même que l'effet produit par une diminution de température [Keh1963, Lan1992], c'est-à-dire que cela entraine une hausse de la limite d'élasticité du matériau. Ainsi, au-dessus d'une température de transition appelé T_a (température athermique), la mobilité des dislocations n'est pas activée thermiquement (régime athermique), le mouvement des dislocations est isotrope et est régi par la tension de ligne et le franchissement de la forêt. Les mécanismes qui contrôlent la mobilité des dislocations se rapprochent alors de ceux des matériaux de structure cubique à faces centrées. A basse température ou à haute vitesse de déformation, le mouvement des dislocations n'est plus isotrope et des fluctuations de la température du matériau peuvent activer leurs mobilités. En fait, bien que les effets de tension de ligne ne soient pas totalement absents, la plasticité est alors régie par la mobilité des dislocations vis et leur interaction avec le réseau cristallin. Dans cette gamme de température et de vitesses déformations, la mobilité des dislocations vis est très inférieure à celle des dislocations coins. Cette température athermique T_a se situe aux environs de 300K pour le fer α et ses alliages [Keh1968, Kuramoto1979]. Nos aciers martensitiques, présentent une structure quadratique centrée très proche de celle du fer α, il est donc raisonnable de s'attendre à un comportement similaire à ce dernier dans nos conditions d'étude.

C.III.1.2. Contrainte effective et contrainte interne

A l'échelle macroscopique, une contrainte peut être dissociée en une contrainte interne à longue distance X et une contrainte effective à courte distance σ_{eff} (τ_{ef} sur la figure III.55). Le champs de contrainte interne X trouve son origine dans l'organisation et la structure des dislocations (empilements, amas, veines, murs, bandes de glissement persistantes …), mais il provient également des incompatibilités de déformations dues aux interfaces de type joint de grains, précipité … La contrainte effective représente la contrainte localement nécessaire pour mettre en mouvement la dislocation. Cette résistance lors du déplacement des dislocations va être fonction des différents obstacles (autres dislocations, éléments en solution, joints de grain, précipité…) qui vont entraver leurs mobilités [Feaugas2003].

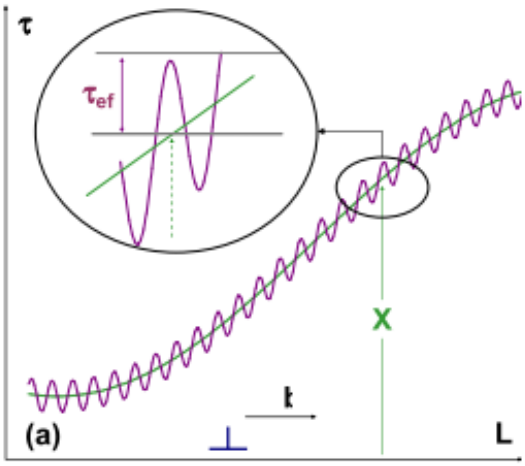


Figure III.55. Échelles des différents champs de contraintes rencontrés par une dislocation lors de son déplacement [Feaugas1999].

Dans le domaine thermiquement activé, c'est-à-dire en dessous de T_a, la contrainte effective σ_{eff} est classiquement décomposée en σ^* la composante thermique (composante visqueuse) et σ_μ la composante athermique (équation III.7).

$$\sigma_{eff} = \sigma^*(\dot{\varepsilon}, T) + \sigma_\mu \qquad \text{(III.7)}$$

Pour qu'une dislocation puisse se déplacer, un apport suffisant d'énergie est nécessaire pour franchir l'obstacle. Cette énergie est représentée par l'aire sous la courbe comme décrit sur la figure III.56. Ainsi, si la contrainte appliquée (σ) est inférieure à la composante athermique σ_μ, la dislocation ne se déplace pas. Par contre, si $\sigma > \sigma_\mu$, la contrainte thermiquement activée σ^* contribue en partie à l'énergie nécessaire au franchissement de l'obstacle (aire II), le complément d'énergie pour dépasser l'obstacle et donc permettre le déplacement est apporté par l'activation thermique (aire I). Par la suite, nous allons porter une attention particulière sur la composante σ^* afin de discuter de l'interaction hydrogène/dislocation.

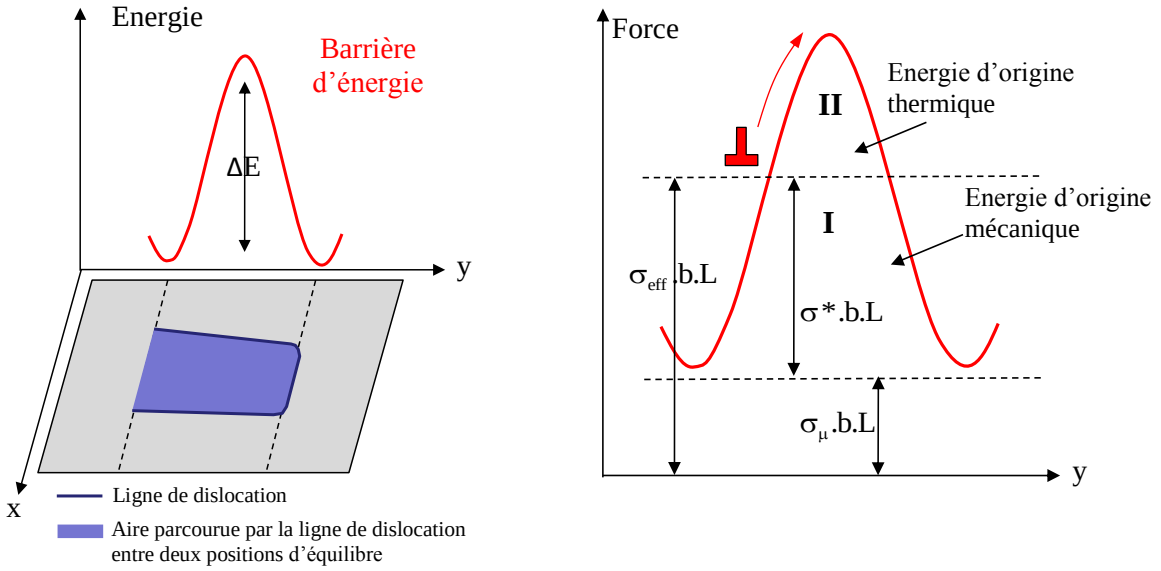


Figure III.56. Notions de contrainte effective σ_{eff}, des composantes thermique σ^* et athermique σ_μ pour une dislocation de longueur L en fonction de la distance parcourue par cette dislocation (b le vecteur de Bürgers) [Frappart2011a].

C.III.1.3. Volume d'activation

Le volume d'activation V est une grandeur liée à la thermodynamique de la déformation d'un matériau. Celle-ci est caractéristique d'un mécanisme de déformation thermodynamiquement activé. V est défini comme une mesure de la sensibilité de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation plastique (dépendante de la densité de dislocations). De façon très élémentaire, lorsque la déformation plastique se développe, la densité de dislocations augmente et le volume d'activation V diminue, augmentant ainsi la sensibilité à la vitesse de la contrainte ($s=k_bT/V_0$). A l'échelle macroscopique, il est possible de déterminer un volume d'activation apparent V_{app}. Il est, cependant, nécessaire de multiplier ce dernier par un facteur de changement d'échelle M compris entre 2 et 3 (facteur de Taylor) pour les matériaux martensitiques [Sauzay2005, Spätig2007, Yin2007, Allain2010].

$$V = M.k_b.T.\left(\frac{\partial Ln\dot{\varepsilon_p}}{\partial\sigma}\right)_{T,microstucture} \quad \text{où} \quad V = M.V_{app} \qquad \text{(III.8)}$$

Avec k_b la constante de Boltzmann = $1{,}38.10^{-23}$ ($J.K^{-1}$), T la température (K), M le facteur de Taylor décrivant le changement d'échelle, σ la contrainte appliquée (Pa), $\dot{\varepsilon}_p$ la vitesse de déformation plastique (s^{-1}).

L'équation III.8 supporte le fait que la variation de contrainte associée à un changement de vitesse de déformation plastique à température et microstructure constante permet de déterminer le volume d'activation. Ce volume est généralement divisé par un volume élémentaire b^3, où b est la norme du vecteur de Burgers. Cette grandeur peut être déterminée à partir d'essais de relaxation comme nous l'illustrerons par la suite.

C.III.2 – Résultats expérimentaux

Lors de la mise en charge, l'échantillon se déforme (élastiquement et/ou plastiquement). Sous une contrainte dite « maximale », la déformation totale ε est maintenue constante ($\dot{\varepsilon}$=0) mais la déformation plastique ε_p se poursuit lors du phénomène de relaxation. Nous observons une diminution de la contrainte en fonction du temps mettant en évidence un phénomène de relaxation de contrainte à l'air et en présence d'hydrogène (Figure III.57).

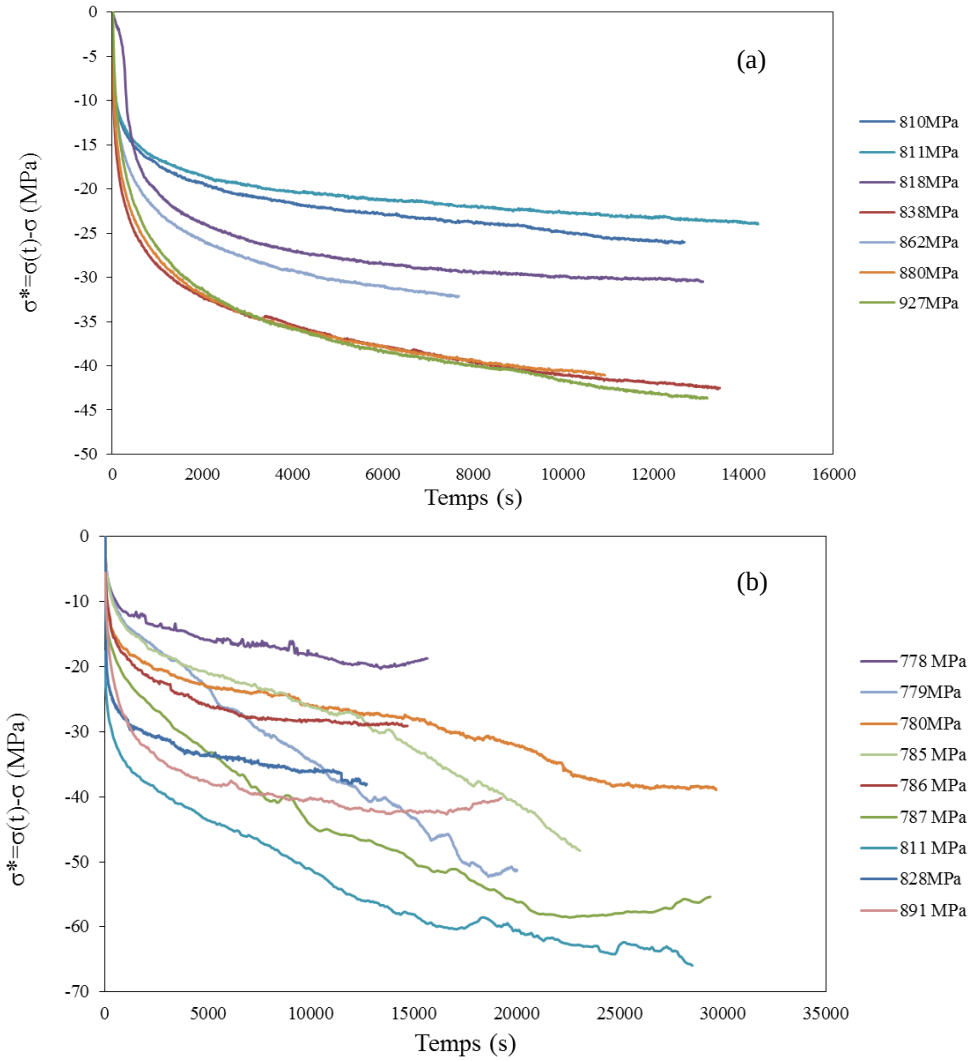


Figure III.57. Evolution des contraintes relaxées en fonction du temps et de la contrainte initiale (a) en absence d'hydrogène (b) en présence d'hydrogène pour le QTM9 à 20°C.

La déformation totale et la vitesse de déformation peuvent être séparées en deux parties selon la relation III.9. Le calcul de la composante plastique peut alors être réalisé aisément.

$$\dot{\varepsilon}_t = \dot{\varepsilon}_e + \dot{\varepsilon}_p \qquad \text{(III.9)}$$

Avec $\dot{\varepsilon}_t$ la vitesse de déformation totale = 0 car ε_t est constante, $\dot{\varepsilon}_e$ la vitesse de déformation élastique = $\dot{\sigma}/_E$ et E le module d'Young, $\dot{\varepsilon}_P$ la vitesse de déformation plastique.

La représentation de la vitesse de déformation plastique en fonction de la contrainte (figure III.58) permet de mettre en évidence deux régimes associés à la mobilité des dislocations coins (régime II) et des dislocations vis (régime I) [Frappart2011a]. Les valeurs des volumes d'activation ainsi que des contraintes relaxées nous donnerons des renseignements importants quant au type de dislocations mobiles et aux mécanismes actifs. Notamment, les volumes d'activation V peuvent être calculés à partir des coefficients des courbes exponentiels décrivant les deux régimes (en pointillés) sur le graphique $\dot{\varepsilon}_p$ en fonction de la contrainte rationnelle (Figure III.58). Nous observons sur la figure III.58 deux pentes différentes qui correspondent à des valeurs des contraintes relaxées différentes (σ_1* et σ_2*) et donc à des mécanismes différents.

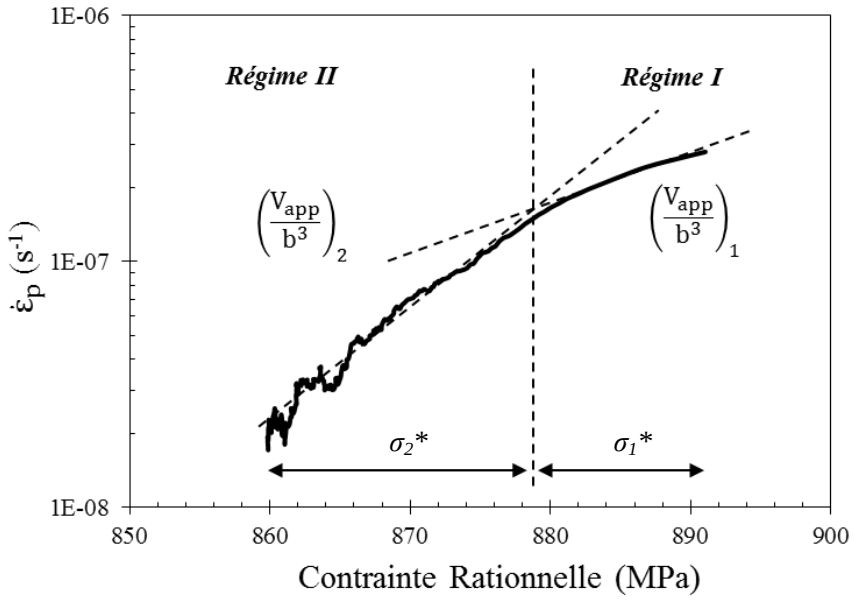


Figure III.58. Représentation de la vitesse de déformation plastique en fonction de la contrainte utilisée pour la détermination du volume d'activation (b étant la norme du vecteur de Burgers) lors d'un essai à déformation totale constante pour QTM9 sous une contrainte maximale de 890MPa, T=20°C.

Selon le régime et les mécanismes actifs, la représentation de V en fonction de $1/(\sigma^*)^n$ peut faire ressortir une relation linéaire entre ces paramètres dont le paramètre n est fonction du processus activé. D'après les travaux de S. Frappart *et al.* [2011a] dans les aciers martensitiques, n=-1/2 dans le régime I et n=-2 dans le régime II. Dans ce dernier régime, le processus thermiquement activé est alors associé aux encrages de type « arbre de la forêt » [Hirth1982]. Ainsi la mobilité des dislocations coins dépend d'une densité d'encrage définie par la densité totale résiduelle de dislocations présentes dans les lattes de martensite (Statical Storage Dislocations noté ρ_{SSD}). Le volume d'activation normalisé est alors représenté par l'équation ci-dessous :

$$\frac{V}{b^3} = \left(\frac{\pi}{8}\right)[M\alpha\mu k]^2(\sigma^*)^{-2} \qquad \text{(III.10)}$$

Avec α le coefficient d'interaction élastique (α≈0,3), μ le module de cisaillement, M le facteur de Taylor (M=2,5) et *k* une constante relative à la distribution des dislocations telle que la distance d'encrage L est donnée par $k/\sqrt{\rho}$.

Dans le régime II, il est relaté par Frappart *et al*. [2011a] une relation linéaire entre V et $1/\sigma^{*1/2}$ ce qui suggère que le processus thermiquement activé, associé à la mobilité des dislocations vis, est piloté par un mécanisme de double décrochement [Hirth1982, Farenc1995, Caillard2003, Caillard2010]. L'expression du volume d'activation normalisé est alors donnée par l'équation suivante :

$$V/b^3 = [M\mu h^3/(8\pi b^3)]^{1/2} \times (\sigma^*)^{-1/2} \qquad \text{(III.11)}$$

Avec *h* la distance de saut entre deux positions d'équilibre, μ le module de cisaillement et M le facteur de Taylor (M=2,5).

Les paramètres *h*, *k* et *L* sont illustrés sur la figure III.59. Dans l'annexe 5, nous détaillerons les modèles associés à la mobilité des dislocations coins et vis dans le cadre des processus thermiquement activés.

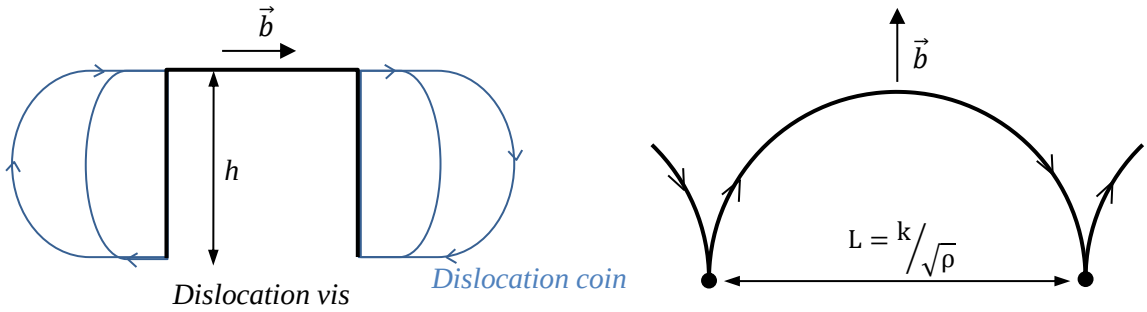


Figure III.59. Emergence d'une dislocation coin à partir d'une dislocation vis sous l'action d'un champ mécanique.

La figure III.60 illustre l'évolution de la contrainte relaxée (σ*) et de la contrainte athermique (σ_μ) lors des régimes I et II en fonction de la contrainte maximale correspondant à la déformation appliquée. Les contraintes relaxées sont relativement élevées et augmentent avec la contrainte maximale. Que ce soit à l'air ou en présence d'un flux d'hydrogène, il est mis en évidence une contrainte seuil au-delà de laquelle la réversibilité de la déformation n'existe plus. Cette dernière est de 780 MPa et de 810 MPa respectivement pour le matériau sous flux d'hydrogène et à l'air. Or la limite d'élasticité correspondante à un allongement rémanent de 0,2% de notre matériau est de 815 MPa sous air. Cette dernière valeur est donc très similaire à la contrainte de transition (élasticité/plasticité) déterminée à l'air par les essais de relaxation. Notons que la contrainte seuil correspondante à l'essai sous flux est plus faible que celle obtenue à l'air ce qui confirme un probable effet de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations. Contrairement aux résultats obtenus par Frappart *et al.* [2011a], il ne nous a pas été possible de mettre en évidence pour notre alliage un seuil de mobilité des dislocations coins plus faible que celui des dislocations vis. En ce qui concerne la contrainte athermique (figure III.60b), nous observons un adoucissement relativement faible associé à l'écrantage des interactions de nature élastique (shielding).

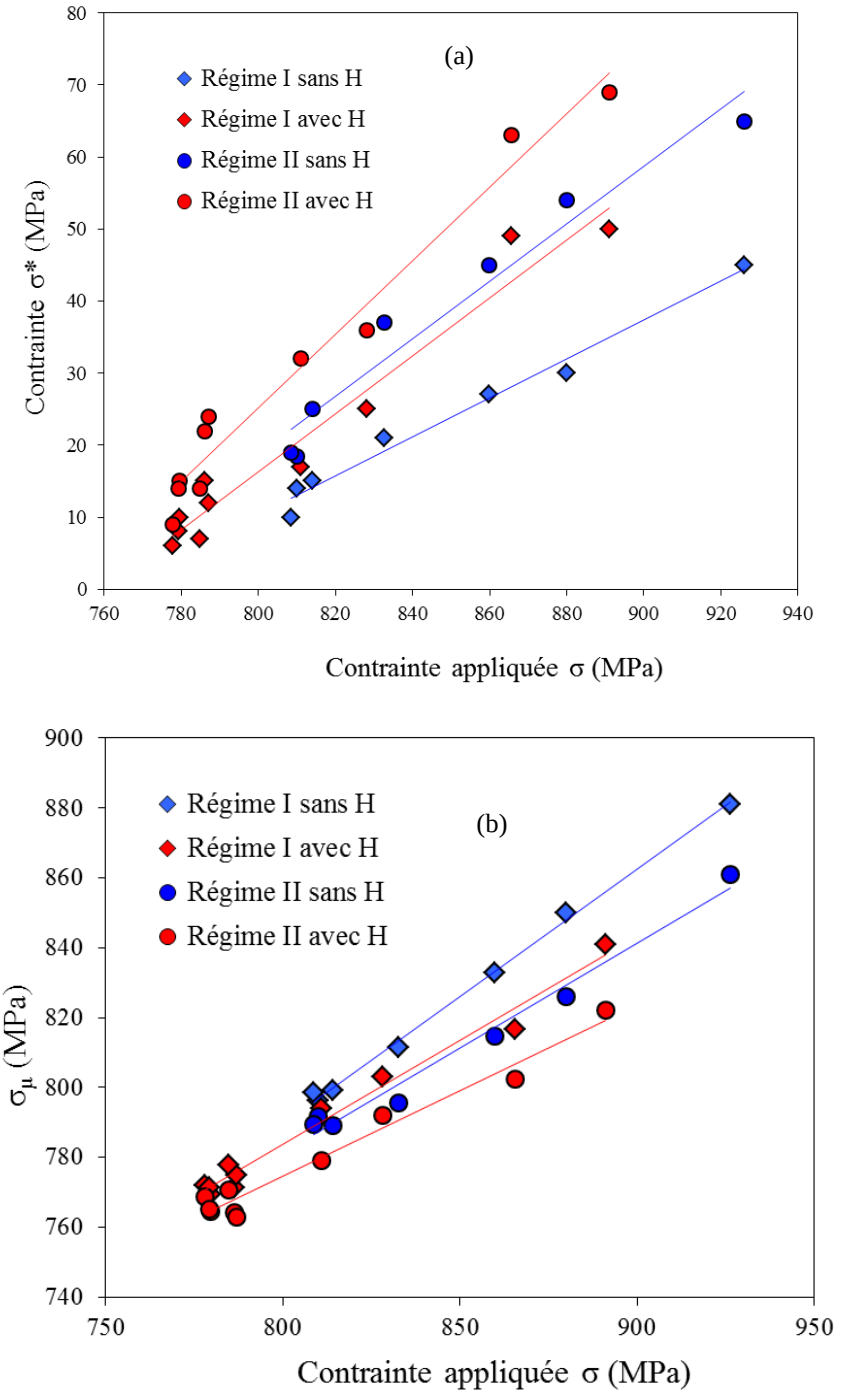


Figure III.60. Evolution des (a) contraintes relaxées et (b) contraintes athermiques σ_μ lors des régimes I et II en fonction de la contrainte appliquée.

Les évolutions des volumes d'activation apparents de l'alliage QTM9 à l'air et en présence d'hydrogène sont représentées sur la figure III.61. La détermination de deux volumes d'activation correspondant aux régimes I (point bleu) et II (point rouge) indique l'existence de deux mécanismes de plasticité distincts liés au déplacement des dislocations vis et coins.

L'observation de l'allure des courbes, demontre que la présence d'hydrogène decale les courbes (regimes I et II) vers la gauche et à des valeurs de contraintes plus faibles (Figure III.61).

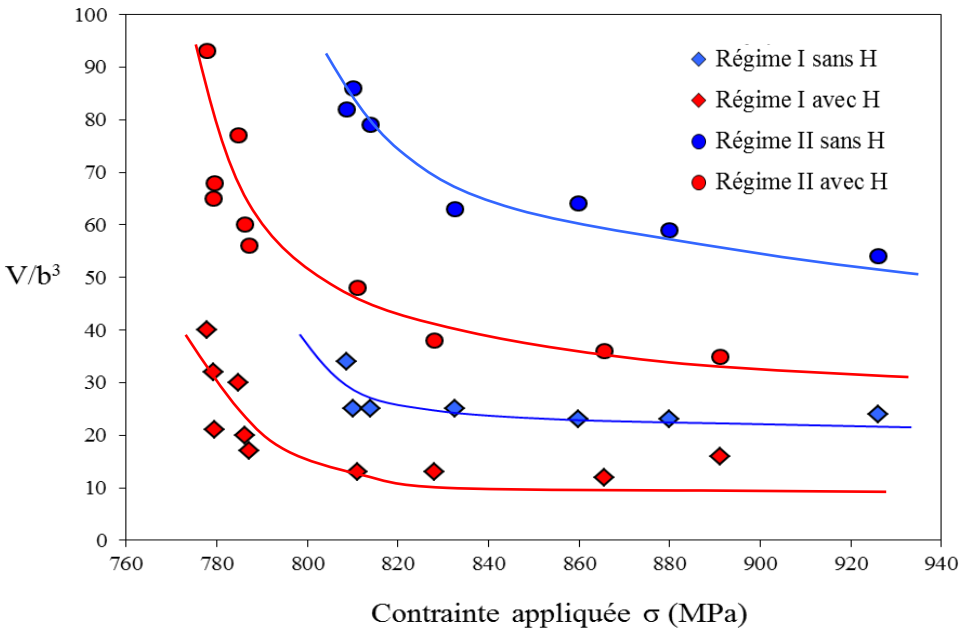


Figure III.61. Représentation du volume d'activation normalisé V/b^3 en fonction de la contrainte maximale appliquée, pour le ***Régime I*** *et le* ***Régime II*** *(b le vecteur de Bürgers) en absence d'hydrogène et en présence d'hydrogène.*

A partir de ces données brutes, nous pouvons mettre en évidence les deux mécanismes de comportement pour chaque régime considéré en traçant $\left(V/b^3\right)_1 = f\left(1/\sigma_1^{*2}\right)$ (figure III.62a) et $\left(V/b^3\right)_2 = f\left(1/\sigma_2^{*1/2}\right)$ (figure III.62b). Nous constatons ainsi une relation linéaire entre V/b^3 et $1/\sigma^{*2}$ et également entre V/b^3 et $1/\sigma^{*1/2}$. L'emploi des équations (III.10) et (III.11) corrobore la présence de deux mécanismes. Le volume d'activation lié au régime I est associé aux ancrages de type « arbre de la forêt » des dislocations coins. Bien que pour les matériaux c.f.c., la micro-plasticité soit définie comme la courbure réversible des dislocations, dans notre cas (c.c. et q.c.) celle-ci se caractérise par la mobilité des dislocations coins. Pour le régime II, le processus thermiquement activé associé à la mobilité des dislocations vis est piloté par un mécanisme de double décrochement (figure III.59).

En analysant chaque régime séparément pour pouvoir ainsi mesurer l'impact de l'hydrogène sur ces mécanismes, nous observons pratiquement un parallélisme des courbes dans le régime I (figure III.62a). En se basant sur l'équation III.6 cela indique que le module de cisaillement (μ) du matériau n'est que peu affecté par l'hydrogène. Ce point est supporté par le fait que nous observons seulement une légère diminution de la constante *k* (Tableau III.14) en présence d'hydrogène. La comparaison des courbes dans le régime II nous montre une pente plus faible pour l'essai avec hydrogène que pour l'essai sans hydrogène (donc diminution de μh^3, équation III.11). Ayant noté dans le régime I que μ ne change que peu en présence d'hydrogène, le paramètre influençant la pente est la distance de saut *h*, qui elle diminue en présence d'hydrogène. Ce résultat supporte l'idée que dans notre alliage, l'hydrogène interagit directement avec la structure de cœur de la dislocation vis.

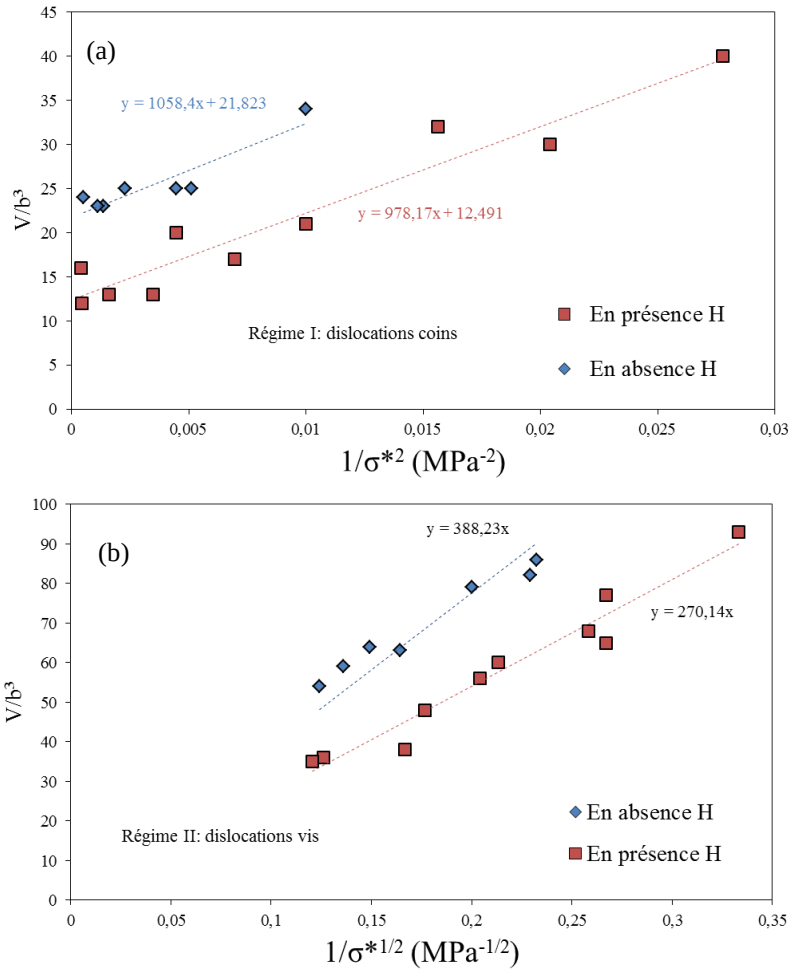


Figure III.62. Volume d'activation normalisé V/b^3 en fonction de (a) $1/\sigma^{*2}$ (Régime I) et (b) $1/\sigma^{*1/2}$ (Régime II) en présence et absence de l'hydrogène.

La contrainte maximale à appliquer pour le désancrage d'une dislocation coin est une fonction de $^1/_L\left(\sigma_c = \alpha\mu b\sqrt{\rho}\text{ avec }\sqrt{\rho} = {}^k/_L\right)$, L étant une distance d'ancrage (figure III.59) [Friedel1964, Hull1984, Caillard2003]. Plus la grandeur *L* est élevée, plus la contrainte à l'émission des dislocations sera faible. Dans les travaux de Wang *et al.* [2013], dans l'air, la densité de dislocation totale pour le fer pur dans la région de déformation plastique augmente progressivement, alors qu'après le test de relaxation, les densités de dislocations calculées ont une valeur moyenne de $1{,}2.10^{-14}$ m^2 (voir l'encadré sur la figure III.63), qui est presque le même que l'échantillon déformé à 5% (marqué d'un carré dans la figure). Ce résultat est supporté par Spätig *et al.*[1993] qui ont suggéré que le processus de charge-décharge répété dans les essais de relaxation est équivalent à un processus de chargement quasi-élastique, et donc il n'y a aucune augmentation de la densité de dislocation totale. En outre, Wang *et al.* [2013] ont démontré que la densité de dislocation (ρ) était indépendante de la concentration d'hydrogène et se maintenait à une valeur constante même à des teneurs en hydrogène élevées. Ceci est important car ils n'ont pas observé la multiplication des dislocations en présence d'hydrogène.

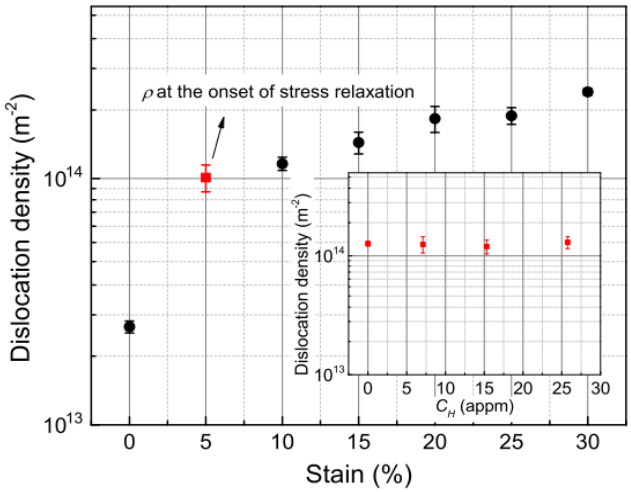


Figure III.63. Evolution de la densité de dislocations totale avec la déformation dans un essai de traction uniaxiale (le point rouge est l'évolution de la densité de dislocation totale après des tests de relaxation dans l'air et en présence d'hydrogène) [Wang2013].

Basés sur les travaux de Wang *et al.* [2013], nous considèrerons dans notre étude que la densité de dislocation est constante pour les essais de relaxation à l'air et sous flux d'hydrogène. Ce résultat pourrait être questionnable vu que nous n'avons pas fait des observations MET pour le confirmer. Nous supposons ainsi que la diminution de k implique également dans la diminution de la distance L sans pour autant que la contrainte à l'émission des dislocations soit plus faible. La diminution de ces paramètres et également de h pour les cas des dislocations vis démontre que l'hydrogène diminue l'aire d'activation du mouvement des dislocations pour l'alliage QTM9. Cet effet adoucissant de l'hydrogène est confirmé par la réduction de l'enthalpie d'activation au seuil de plasticité, ce dernier correspondant à une vitesse déformation plastique très importante s'apparentant à une température voisine de 0K. Cette énergie est donnée par $\Delta H^* = \sigma^* V$.

Dans le cas des dislocations coins cette énergie est égale à 0,06 eV et 0,04 eV respectivement en absence et en présence d'hydrogène. De même dans le cas des dislocations vis cette énergie est égale à 0,28 eV et 0,15 eV respectivement en absence et en présence d'hydrogène. L'effet le plus marquant est clairement celui observé sur les dislocations vis.

De l'ensemble de ces résultats nous pouvons déduire que la composante viscoplastique de la contrainte est affectée par la présence de l'hydrogène. Cette observation macroscopique est la conséquence d'une réduction de la barrière d'énergie associée à la mobilité des dislocations vis et coins en présence d'hydrogène. Ce résultat vient expliquer pourquoi l'hydrogène favorise la germination croissance lors du processus de rupture ductile.

Tableau III.14. Différents paramètres caractérisant les mécanismes de plasticité de l'alliage QTM9 en présence ou non d'hydrogène.

	QTM9 (sans H)	QTM9 (avec H)
$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	812	812
$\sigma_{E/\mu P}$ (MPa)	780(96% $\sigma_{0,2\%}$)	810(99% $\sigma_{0,2\%}$)
ρ_{SSD} (m^{-2})	$2,20 \times 10^{14}$	$2,20 \times 10^{14}$
h (nm)	0,77	0,61
$k.10^{-4}$	7,76	7,46
L (nm)	0,052	0,050

Conclusions

Lors de chapitre, nous avons pu mettre en évidence différents mécanismes et phénomènes associés aux interactions hydrogène/plasticité et hydrogène/endommagement. L'essentiel des résultats ont pu être obtenus grâce à l'utilisation de la technique de perméation sous contrainte. Nous résumons ces derniers comme suit :

- Lors d'un essai de perméation sous-contrainte sur des éprouvettes plates et lisses (QTM9), à différentes densités de courant (20mA/cm^2 et 100mA/cm^2), nous avons observé des zones lunulaires fragiles à l'échelle des lattes sur la face d'entrée de l'hydrogène pour un essai soumis à un flux d'hydrogène en continu. Pour le test au courant le plus élevé, ces régions semi-circulaires étaient plus grandes et moins nombreuses dû à une activité plus élevé en surface. Il a été remarqué que l'hydrogène diffusible comme celui piégé contribuent à diminuer la ductilité, mais favorisent des modes des ruptures différents : fragile pour le premier, ductile pour le second. Ceci dépend de l'alliage étudié (effet peu marqué pour l'acier QTM6).
- Il a été démontré que le transport de l'hydrogène est affecté par les champs de contrainte et déformation et que les amas de lacunes, restant après les traitements thermiques, impactent le volume molaire apparent de l'hydrogène et par conséquent la solubilité de l'hydrogène sous contrainte. Nous avons également constaté que les dislocations mobiles et stockées influencent le comportement de l'hydrogène en les trainant ou les piégeant.
- L'effet de l'hydrogène irréversible n'a pas été évident à démontrer sur des éprouvettes axisymétriques, du moins macroscopiquement. Cependant, le calcul des déformations localisées a fait ressortir une influence de ce type d'hydrogène sur la plasticité du matériau pour des éprouvettes lisses. En effet, l'analyse statistique de taille de cupules (à l'échelle des précipités et des inclusions) a démontré que les dimensions des cupules augmentaient avec la concentration en hydrogène irréversible. Ce comportement a été plus tangible pour des éprouvettes avec des concentrations de contrainte plus faibles.
- L'exploitation des résultats issus des essais de perméation sous contrainte sur des éprouvettes plates entaillées (U et V) a permis d'identifier trois modes de ruptures : ductiles à cupules, ductile par cisaillement et fragile à l'échelle des lattes. Le taux de triaxialité, la teneur en hydrogène et sa mobilité ont joué un rôle important dans les mécanismes de rupture. Ainsi, des éprouvettes avec l'entaille en géométrie U ont eu une rupture ductile au centre et cisaillée aux bords (essai sorption-traction à 100mA/cm^2). A cette même densité de courant et pour le même type d'essai, le spécimen avec entaille du type V a eu une rupture ductile au centre et fragile à l'échelle des lattes aux bords. Cependant, à l'intérieur de la partie ductile centrale de l'éprouvette U, de l'amorçage fragile autour des inclusions (œil de poisson) a été identifiée. Ces yeux de poisson ont également été observés sur les côtés pour les V et les éprouvettes lisses. Ce résultat démontre qu'à l'endroit où la plasticité est maximale ce phénomène peut apparaitre. A 20 mA/cm^2, nous n'avons pas observé de zones cisaillés sur l'éprouvette U (rupture ductile à cupules sur toute la surface). En ce qui concerne l'éprouvette de type V, la bande fragile correspondante à l'entaille existait encore mais à une largeur plus fine (moins d'hydrogène diffusible, moins de fragilité).
- Des essais réalisés sur des éprouvettes plates entaillées d'un seul côté nous a permis de prendre en compte les effets de champ de contrainte (entaille) et de la concentration moyenne en hydrogène (par la réalisation d'un dépôt de palladium). Ainsi, nous avons pu constater qu'une forte triaxialité a un effet plus impactant sur l'amorçage des fissures que l'hydrogène adsorbé en surface. Cependant, nous avons confirmé l'effet de l'hydrogène diffusible : l'augmentation de la concentration moyenne dans la membrane a augmenté la zone fragilisée.

Nous avons donc constaté que l'hydrogène diffusible et l'hydrogène piégé entrainaient tous les deux une baisse des propriétés mécaniques des matériaux mais par des mécanismes différents. En effet, l'hydrogène diffusible induit une diminution de l'énergie de cohésion du matériau aux interfaces et entraîne l'apparition d'une rupture fragile à l'échelle des lattes tandis que l'hydrogène piégé irréversiblement agit sur la plasticité. Ces effets ont été quantifiés à partir d'un indice de fragilité I_{FPH}, mettant clairement en avant l'importance des concentrations en hydrogène piégé et irréversible sur le processus global de FPH. De plus, nous avons remarqué que le transport de l'hydrogène par les dislocations assistait l'apparition de cette fragilité.

Il est apparu que malgré une bonne caractérisation microstructurale de nos aciers, il est difficile de définir un processus général de la FPH pour ce matériau. En effet, la composition du matériau, la concentration en hydrogène, le flux d'hydrogène, l'état mécanique sont autant de paramètres qui modifiaient ou pondéraient les différents mécanismes mis en jeux lors de la FPH. Il serait donc dangereux d'établir que la FPH subie par nos aciers soit régie par juste un des mécanismes vus lors du chapitre I.

D'un point de vue expérimental, la démarche adoptée montre l'importance de combiner différentes techniques dans le but d'observer et de comprendre l'effet de l'hydrogène sur le matériau. La simple analyse des courbes contrainte-déformation est insuffisante pour distinguer l'effet de l'hydrogène d'où l'importance des observations des faciès de rupture et ce à différentes échelles.

L'utilisation d'essais de relaxation nous a permis de déterminer les valeurs des volumes apparents d'activation et des contraintes relaxées pour l'alliage QTM9 en absence et en présence d'hydrogène. Ces paramètres sont associés aux mécanismes de plasticité et donc à la mobilité des dislocations. Le calcul des volumes apparents a mis en évidence deux mécanismes. Le volume d'activation apparent lié au régime I est associé aux encrages de type « arbre de la forêt » et à la mobilité des dislocations coins. Dans le cas du régime II, le processus thermiquement activé associé à la mobilité des dislocations vis est pilotée par un mécanisme de double décrochement. Notons que l'effet produit par la présence de l'hydrogène a agi de façon plus prononcée sur le mécanisme de plasticité du régime II. L'hydrogène diminue les volumes et enthalpie d'activation des dislocations et donc favorise leur mobilité pour la gamme de vitesse de déformation inférieure à $10^{-5}s^{-1}$. Cependant, il est nécessaire d'effectuer des observations MET pour pouvoir mettre en évidence des paramètres géométriques de la déformation. En outre, avec les essais de relaxation, il n'a pas été possible de mettre en évidence des contraintes seuils permettant de distinguer le domaine de mobilité des dislocations coins de celui des dislocations vis.

CHAPITRE IV

Approche locale de rupture

Chapitre IV : Approche locale de rupture

La description physique de la rupture passe par une modélisation locale de l'endommagement. Cette démarche conduit à ce que les paramètres caractérisant celui-ci ne vont dépendre que des propriétés du matériau et donc à priori, n'être pas liés à la géométrie. Dans notre étude, le principe de l'utilisation d'une approche locale de la rupture est de modéliser le champ de contraintes, le champ de déformations et la distribution de l'hydrogène jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Pour cette dernière, nous utilisons un modèle de diffusion/piégeage prenant en compte l'impact de la pression hydrostatique sur les processus.

L'échelle considérée est celle de l'élément de volume représentatif (EVR) représentant un point matériel dans lequel nous cherchons à décrire le comportement macroscopique du matériau. Par rapport à l'échelle d'une structure, la taille de l'EVR doit être suffisamment petite par rapport aux dimensions caractéristiques de la structure pour permettre une description continue des champs de contraintes, de déformations et de déplacements, ces derniers devant satisfaire aux équations de la mécanique des milieux continus. Nous utilisons ici une approche non couplée qui consiste à calculer les champs mécaniques à chaque instant indépendamment des processus de diffusion, puis à déterminer ces derniers à l'état stationnaire.

La démarche pour définir un critère d'amorçage et de rupture par une approche locale est basée sur quatre étapes :

- Expérimentation: dans cette étape, les essais mécaniques sont réalisés pour observer le matériau avant et après la rupture, ainsi que son comportement jusqu'à rupture. La quantification de la rupture est réalisée et les mécanismes d'endommagement identifiés (chapitre III).
- Modèle: le modèle doit être construit pour représenter les résultats de l'expérimentation en prenant en compte la base physique du phénomène.
- Identification: les paramètres du matériau intervenant dans le modèle développé doivent être identifiés en confrontant les essais expérimentaux et la simulation numérique.
- Simulation : le modèle identifié sera utilisé dans la simulation de cas tests et des relations entre variables mécaniques locales et variables d'endommagement peuvent être alors établies. La figure IV.1 représente schématiquement le principe de notre approche.

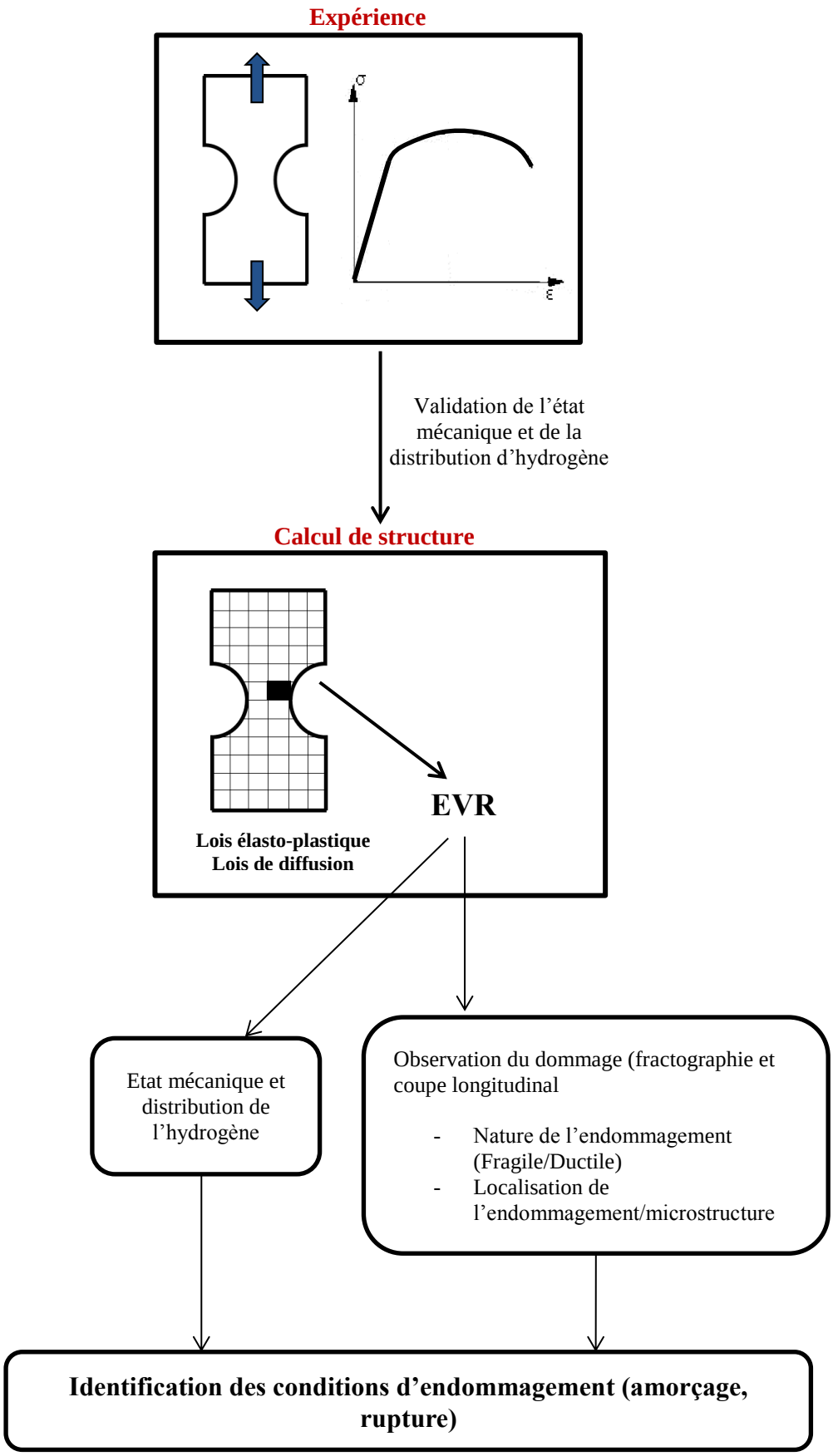


Figure IV.1 Schéma représentatif du principe de l'approche numérique.

A. Modélisation macroscopique du comportement mécanique

La partie numérique associée à la démarche d'approche locale de la rupture va se dérouler en trois étapes. La première consiste en l'écriture d'un modèle élasto-plastique à variables internes qui soit en mesure de décrire l'écrouissage. La deuxième étape est l'implémentation de cette loi dans un maillage d'une éprouvette représentative de l'essai de traction. La dernière phase a pour objet de reproduire l'essai expérimental jusqu'à rupture afin d'évaluer les états de contrainte et de déformation localisées proches des entailles. La détermination de cet état mécanique local doit permettre de définir un critère de rupture.

A.IV.1 – Maillage des éprouvettes

Le maillage des éprouvettes axisymétriques et plates est présenté sur la figure IV.2. Le maillage pour les axisymétriques a été effectué sur un quart des éprouvettes et pour les plates sur leurs moitiés.

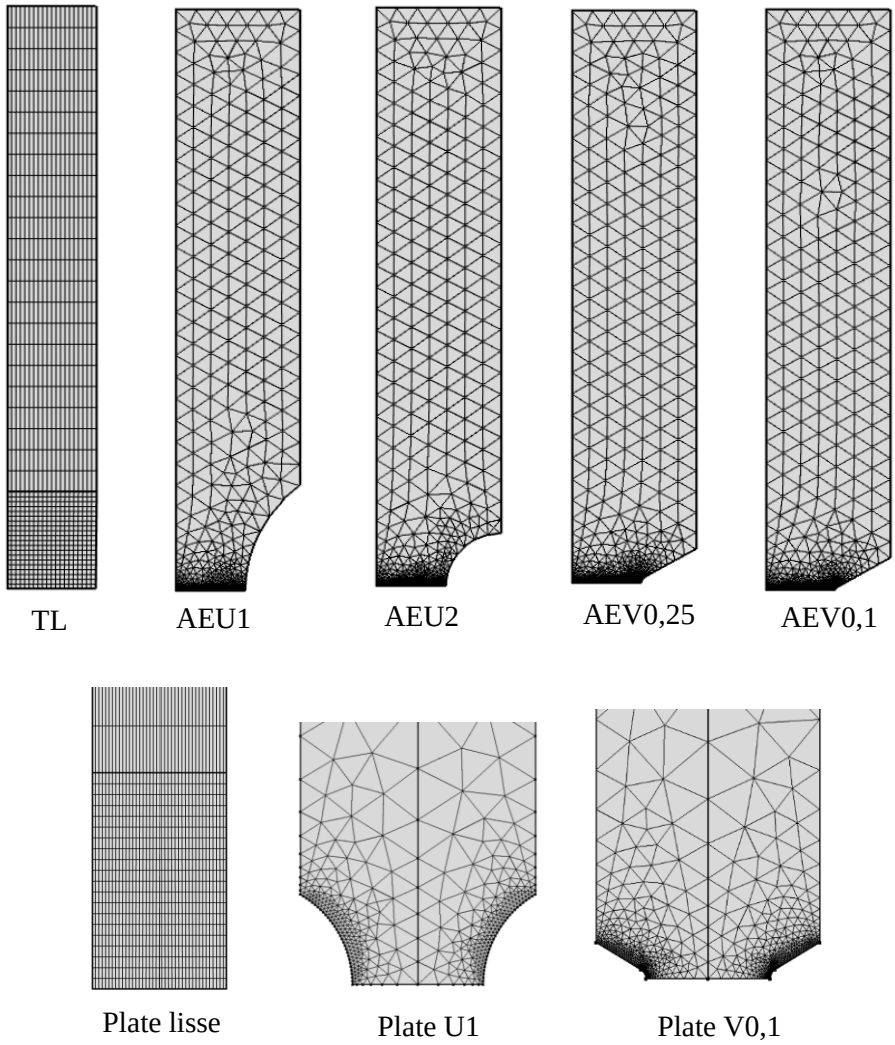


Figure IV.2 Maillage d'un quart des éprouvettes axisymétriques et de la moitié des éprouvettes plates.

Comme l'illustre la figure IV.2, le maillage n'est pas homogène sur l'intégralité de l'éprouvette. En effet, un maillage plus fin a été choisi de façon à mieux modéliser les phénomènes sur les points les plus critiques de l'éprouvette identifiés lors des analyses expérimentales.

A.IV.2 – Modèle élasto-plastique/critère de plasticité

Nous avons choisi un modèle élasto-plastique avec un écrouissage isotrope et deux écrouissages cinématiques afin de décrire le comportement non-linéaire. Le domaine initial d'élasticité définit l'ensemble des trajets de chargement le long desquels le comportement du matériau est continuellement élastique. Lorsque le trajet de chargement sort de ce domaine, un phénomène physique supplémentaire se superpose à celui de la déformation élastique. Ce phénomène, qui correspond à la déformation plastique, est irréversible. Le critère de plasticité est donc une fonction $f(\bar{\bar{\sigma}})$ telle que $f(\bar{\bar{\sigma}}) = 0$, un état se situant sur la frontière du domaine. Si $f(\bar{\bar{\sigma}}) < 0$, l'état actuel $(\bar{\bar{\sigma}})$ est à l'intérieur du domaine d'élasticité. La définition de la surface de charge f ou seuil d'écoulement plastique, basée sur la contrainte équivalente de Von Mises σ_{eqVM}, est donnée par :

$$f(\bar{\bar{\sigma}}) = \sigma_{eqVM} - [\sigma_Y + R_0 + R_1 + R_2] \text{ avec } \sigma_{eqVM} = \sqrt{\frac{3}{2}(\bar{\bar{S}}):(\bar{\bar{S}})} \quad \text{(IV.1)}$$

Où $\bar{\bar{S}}$ est le tenseur déviateur des contraintes, R_0, R_1 et R_2 sont des variables d'écrouissage.

Dans le domaine d'élasticité f<0 et $\bar{\bar{\sigma}} = C : \overline{\overline{\varepsilon_e}}$ (IV.2)

Avec C le tenseur d'ordre 4 décrivant l'élasticité isotrope.

La déformation est donnée en fonction du tenseur gradient de transformation $\bar{\bar{F}}_e$:

$$\bar{\bar{\varepsilon}} = \frac{1}{2}\left(\overline{\overline{F_e^T}}\,\bar{\bar{F}}_e - \bar{\bar{I}}\right) \quad \text{(IV.3)}$$

Dans le domaine plastique f=0 et

$$\sigma_{eqVM} = [\sigma_Y + R_0 + R_1 + R_2] \quad \text{(IV.4)}$$

Avec :

$$R_0 = \frac{S_1}{Z_1}\left[1 - \exp\left(-Z_1 \varepsilon_{peq}\right)\right]; \quad \text{(IV.5)}$$

$$R_1 = \frac{S_2}{Z_2}\left[1 - \exp\left(-Z_2 \varepsilon_{peq}\right)\right]; \quad \text{(IV.6)}$$

$$R_2 = \frac{S_3}{Z_3}\left[1 - \exp\left(-Z_3 \varepsilon_{peq}\right)\right] \text{ et} \quad \text{(IV.7)}$$

Enfin la déformation plastique se déduit par :

$$\overline{\overline{\dot{\varepsilon}_p}} = \left\langle \frac{f(\bar{\bar{\sigma}})}{K} \right\rangle^n \frac{\partial f(\bar{\bar{\sigma}})}{\partial \bar{\bar{\sigma}}} \quad \text{(IV.8)}$$

Avec K et n des constantes des viscosités choisies de façon à simuler un comportement indépendant du temps.

$$\varepsilon_{peq} = \sqrt{\frac{2}{3}\overline{\overline{\varepsilon_p}}:\overline{\overline{\varepsilon_p}}} \qquad \text{(IV.9)}$$

Le modèle comporte donc 8 paramètres, le coefficient de poisson étant fixé à 0,3 : E, σ_Y=sigm0, S1, S2, S3, et Z1, Z2, Z3.

A.IV.2.1 – Détermination de la loi de comportement et des paramètres d'écrouissage du matériau

La détermination de la loi de comportement du matériau s'effectue à partir de la courbe expérimentale contrainte/déformation conventionnelle d'une éprouvette lisse, sans hydrogène. Le module d'Young et la limite d'élasticité sont déterminés à partir de la courbe expérimentale. Il faut choisir une première série de paramètres pour la loi d'écrouissage, et lancer le calcul et ensuite modifier les six paramètres de la loi d'écrouissage successivement (Tableau IV.1), jusqu'à obtenir un comportement numérique proche du comportement expérimental. Un comportement exactement identique ne peut pas être observé, car le modèle numérique ne prend nullement en compte la présence de dislocations, précipités, impuretés, etc. Les paliers de Lüders ne peuvent pas être observés numériquement dans le cadre du modèle développé, donc nous devons essayer de passer la courbe numérique en-dessous de ceux-ci. Une fois les courbes expérimentale et numérique corrélées, il faut vérifier les lois pour les autres géométries. Notons que nous n'avons pas distingué le comportement élasto-plastique des états hydrogénés ou non car ces derniers ne sont pas différents expérimentalement.

Tableau IV.1.Paramètres du modèle élasto-plastique utilisés pour les différentes éprouvettes étudiées.

	S1	S2	S3	Z1	Z2	Z3	E	sigma0
TL	$2{,}20.10^9$	$8{,}80.10^8$	$8{,}50.10^8$	25	8	7	220.10^9	800.10^6
AEU2	$2{,}10.10^9$	$9{,}00.10^8$	$8{,}50.10^8$	27	8	7	210.10^9	770.10^6
AEU5	$2{,}10.10^9$	$8{,}40.10^8$	$8{,}00.10^8$	26	8	6,5	200.10^9	775.10^6
AEV0,25	$2{,}10.10^9$	$8{,}50.10^8$	$8{,}20.10^8$	29	7,5	7,8	200.10^9	770.10^6
AEV0,1	$2{,}40.10^9$	$9{,}00.10^8$	$8{,}20.10^8$	30	8,5	7,8	190.10^9	780.10^6
Variation	10%	4%	3%	9%	6%	10%	8%	3%

La figure IV.3 montre un schéma explicatif des étapes citées lors de la reproduction d'un essai de traction sur une éprouvette axisymétrique et elles sont énumérées ci-dessous:

- Sélection de la géométrie et des coefficients de la loi d'écrouissage
- Augmentation du déplacement δ pas à pas
- Mesure de la contrainte conventionnelle au sommet par :

$$\sigma_{conv} = P_{ZZ}\left(\frac{d_0}{d_{n0}}\right)^2, \text{ où } P_{ZZ} : \text{Composante Z du 1}^{\text{er}} \text{ tenseur de Piola-Kirchhoff} \qquad \text{(IV.10)}$$

- Mesure de la déformation au niveau de l'extensomètre et de la hauteur de l'éprouvette.

$\varepsilon_{conv} = \frac{2w_{(z=\frac{h_e}{2})}}{h_e}$ et/ou $\varepsilon_{conv} = \frac{2w_{(z=\frac{h_0}{2})}}{h_0}$ où w est le déplacement dans la direction z (IV.11)

- Comparaison avec la courbe expérimentale. Changement de coefficients si nécessaire, et réitération du processus jusqu'à obtenir une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

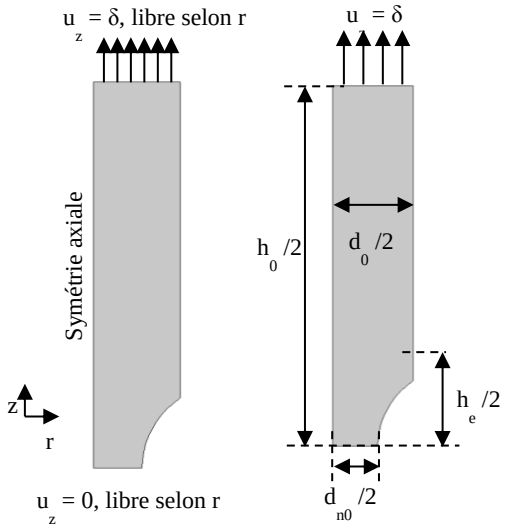
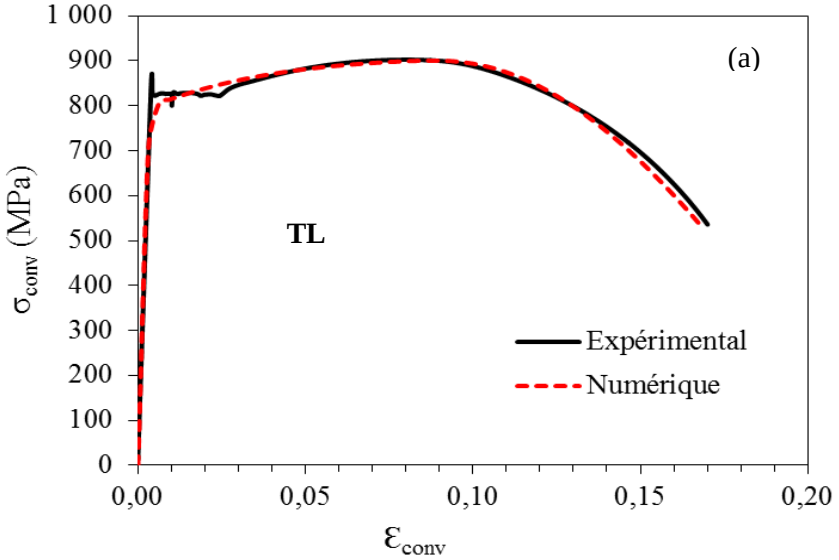


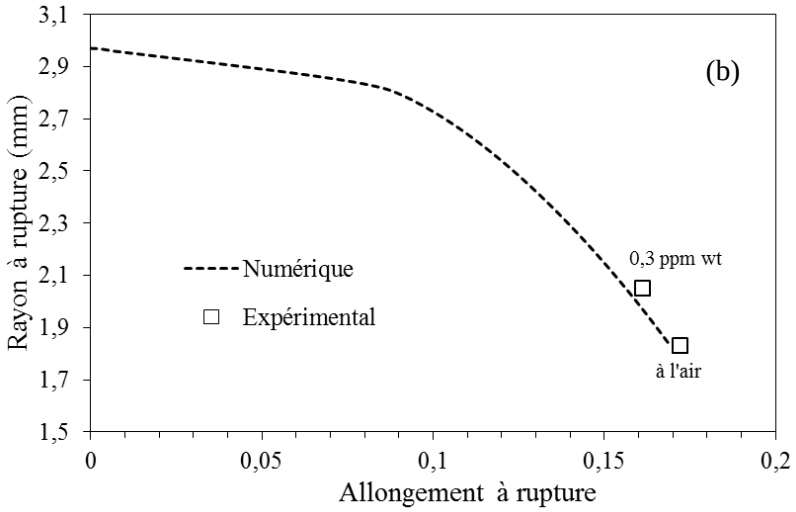
Figure IV.3. Schéma du modèle numérique et des conditions aux limites.

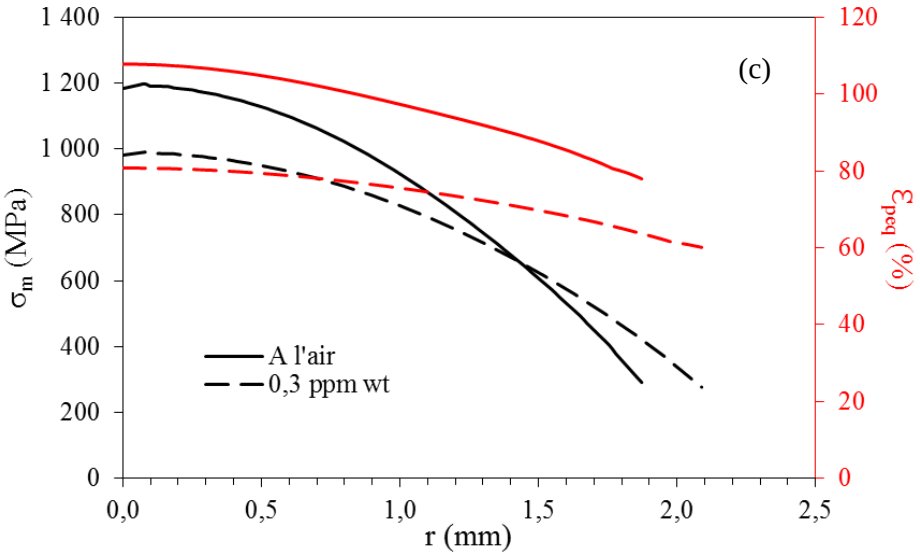
A.IV.2.2 – Simulation du comportement des éprouvettes de traction axisymétriques

a) Axisymétriques lisses

La figure IV.4a présente la simulation du comportement en traction (contrainte conventionnelle (σ_{conv}) en fonction de la déformation conventionnelle (ε_{conv})) d'une éprouvette axisymétrique lisse. Une bonne corrélation est observée avec la courbe expérimentale**.** La courbe de comportement numérique est applicable aux essais avec et sans hydrogène, seule la rupture varie. Sur la figure IV.4b nous pouvons observer la courbe modélisée de la variation du rayon final de l'éprouvette en fonction de l'allongement à rupture (plus la déformation est élevée plus le rayon final est petit). Notons que le changement de géométrie associé à la striction est très bien reproduit. Les rayons à rupture mesurés expérimentalement des éprouvettes déformées à l'air et avec 0,3 ppm wt d'hydrogène sont également présentés sur le graphique. Les figures IV.4c montre le profil modélisé des contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente maximales avec le rayon (r) de l'éprouvette pour le matériau sollicité à l'air et en présence d'hydrogène (C_{Tir} =0,3 ppm wt). Les figures IV.4d présente les isovaleurs des contraintes hydrostatiques (σ_m) et déformation plastique équivalente (ε_{peq}) à différents endroits de la section de l'éprouvette à l'air.


(a)
TL
Expérimental
Numérique
σconv (MPa)
εconv
1 000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0,00
0,05
0,10
0,15
0,20


(b)
Numérique
Expérimental
0,3 ppm wt
à l'air
Rayon à rupture (mm)
Allongement à rupture
3,1
2,9
2,7
2,5
2,3
2,1
1,9
1,7
1,5
0
0,05
0,1
0,15
0,2


(c)
A l'air
0,3 ppm wt
σm (MPa)
εpeq (%)
r (mm)
1 400
1 200
1 000
800
600
400
200
0
120
100
80
60
40
20
0
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5

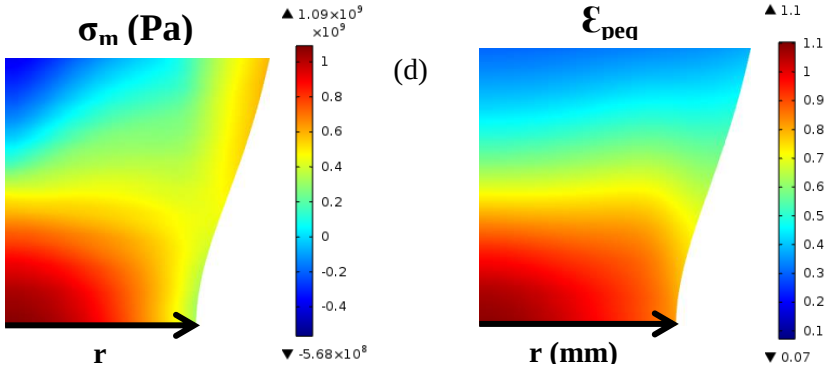


Figure IV.4. (a) Comportement d'une éprouvette de traction lisse (expérimental et numérique) à l'air. Pour un déplacement de δ=2,65mm. (b) Variation du rayon final de l'éprouvette en fonction de l'allongement à rupture. (c) Profil modélisé de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente en fonction du rayon à rupture de l'éprouvette pour différentes concentrations en hydrogène. (d) Isovaleurs de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente à différents endroits de la section de l'éprouvette à l'air.

Sur les figures IV.4b et IV.4c nous avons pu observer l'effet de l'hydrogène irréversible. Pour une concentration de 0,3 ppm wt l'éprouvette possède un rayon à rupture plus élevé et donc un allongement à rupture moindre (figure IV.4(b)). La conséquence de cette situation est qu'en présence d'hydrogène la rupture a lieu pour des contraintes hydrostatiques et déformation équivalente plus faibles (figure IV.4 (c)). Les conditions les plus critiques (valeurs les plus élevées) pour σ_m et ε_{peq} sont obtenues au cœur de l'éprouvette. L'addition d'hydrogène piégé irréversiblement conduit à une diminution de σ_m et ε_{peq} respectivement de 200 MPa et 30%.

b) Axisymétriques entaillées

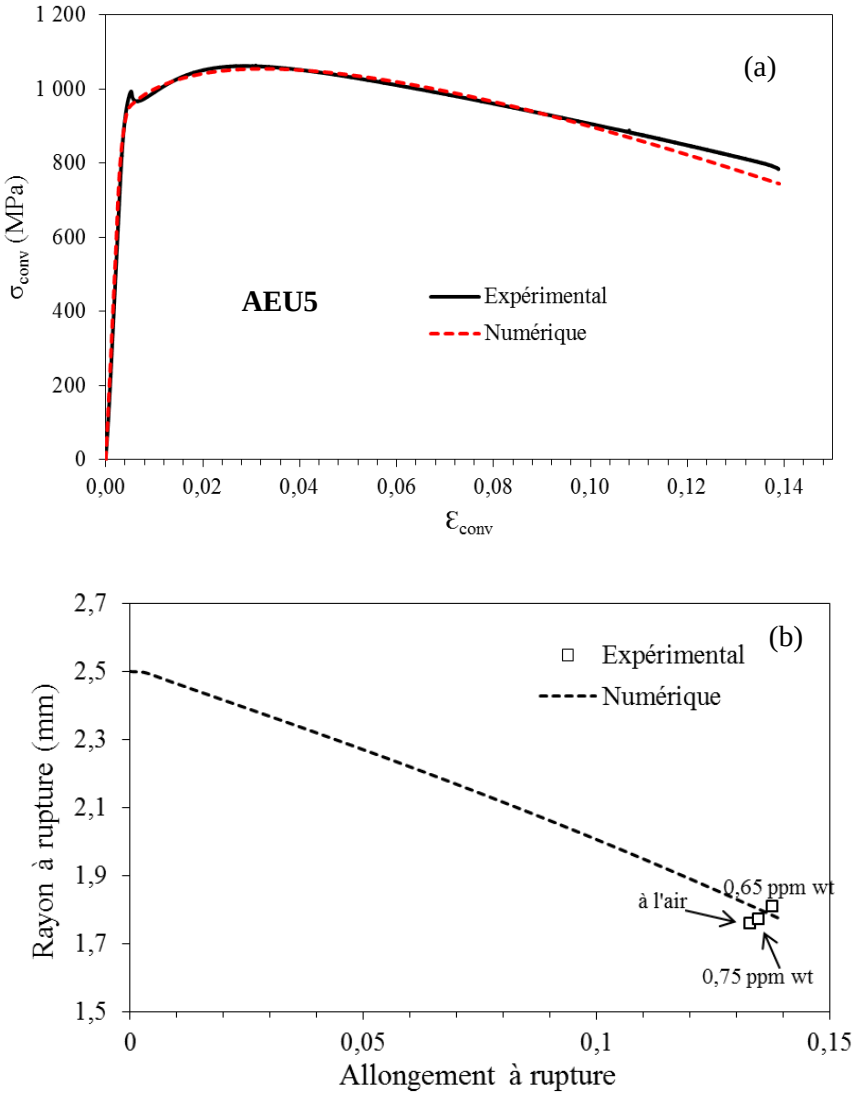
La simulation des éprouvettes axisymétriques entaillées permet de valider la loi de comportement introduite. Son objectif est de déterminer la répartition des champs mécaniques au sein des éprouvettes au cours de la déformation (effet de géométrie).

Lors de l'ajustement de la loi de comportement selon les différentes géométries, il faut reprendre la loi de comportement trouvée pour l'éprouvette lisse et l'implémenter dans les fichiers pour les géométries entaillées. Selon la géométrie, le module d'Young et la limite d'élasticité peuvent légèrement varier. Contrairement à l'éprouvette lisse, lire le module d'Young directement sur les courbes expérimentales sans hydrogène n'est plus possible. Le calcul sera relancé pour chaque géométrie en altérant chaque paramètre de l'ordre de 10% pour corréler au mieux la courbe expérimentale. Cette fois-ci, incluant le module d'Young (E) et la limite d'élasticité (sigma0), huit paramètres sont modifiables (Tableau IV.1).

Leurs comportements mécaniques macroscopiques sont reportés sur les figures qui se suivent. Pour chaque éprouvette axisymétrique entaillée que nous avons simulée, nous adoptons la même démarche de présentation des résultats que pour l'éprouvette axisymétrique lisse (figures I.V.4a, b,c et d). Cela veut dire que nous présentons la courbe numérique contrainte/déformation, puis la variation du rayon final en fonction de l'allongement à rupture, le profil de contrainte hydrostatique et déformation équivalente avec le rayon de l'éprouvette et enfin les isovaleurs des contraintes hydrostatiques (σ_m) et déformation plastique équivalente (ε_{peq}) à différents endroits de la section de l'éprouvette. Cette démarche est adoptée pour toutes les éprouvettes axisymétriques entaillées analysées (AEU5, AEU2, AEV0,1 et AEV0,25). Nous observons que les conditions les plus critiques

(valeurs les plus élevées) pour σ_m et ε_{peq} sont obtenues au centre pour les éprouvettes en U. En revanche ce n'est pas le cas pour les éprouvettes en V, pour lesquels les conditions les plus critiques sont proches de l'entaille. Dans l'ensemble des situations la présence d'hydrogène piégé conduit à une diminution des conditions de rupture.

- **Eprouvette axisymétrique AEU5**



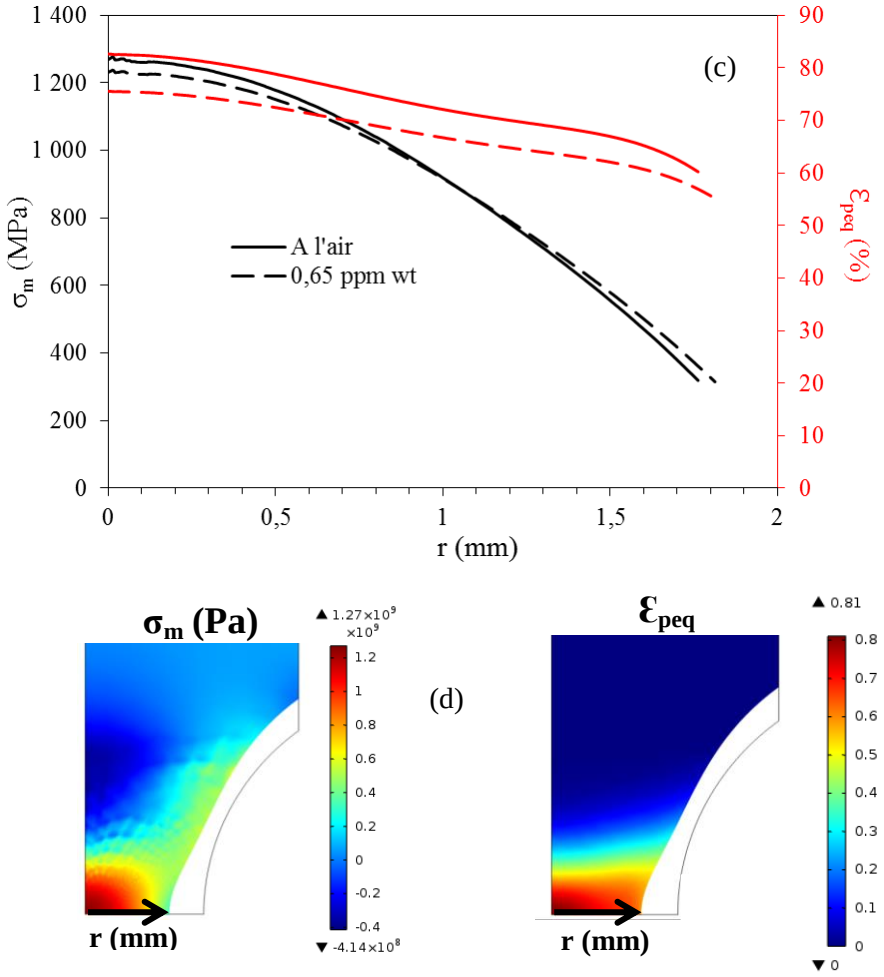
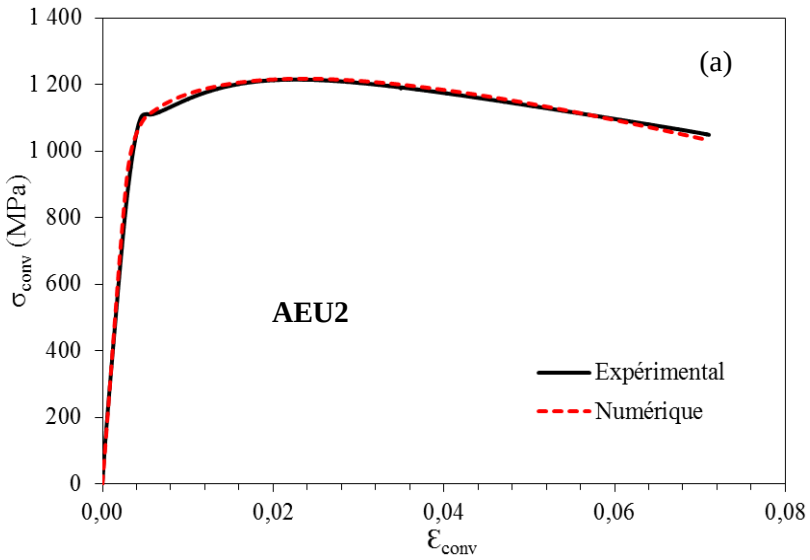


Figure IV.5. (a) Comportement d'une éprouvette de traction AEU5 (expérimental et numérique) à l'air. Pour un déplacement de δ=0,71 mm. (b) Variation du rayon final de l'éprouvette en fonction de l'allongement à rupture (c) Profil modélisé de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente en fonction du rayon à rupture de l'éprouvette pour différentes concentrations en hydrogène. (d) Isovaleurs de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente à différents endroits de la section de l'éprouvette à l'air.

- **Eprouvette axisymétrique AEU2**



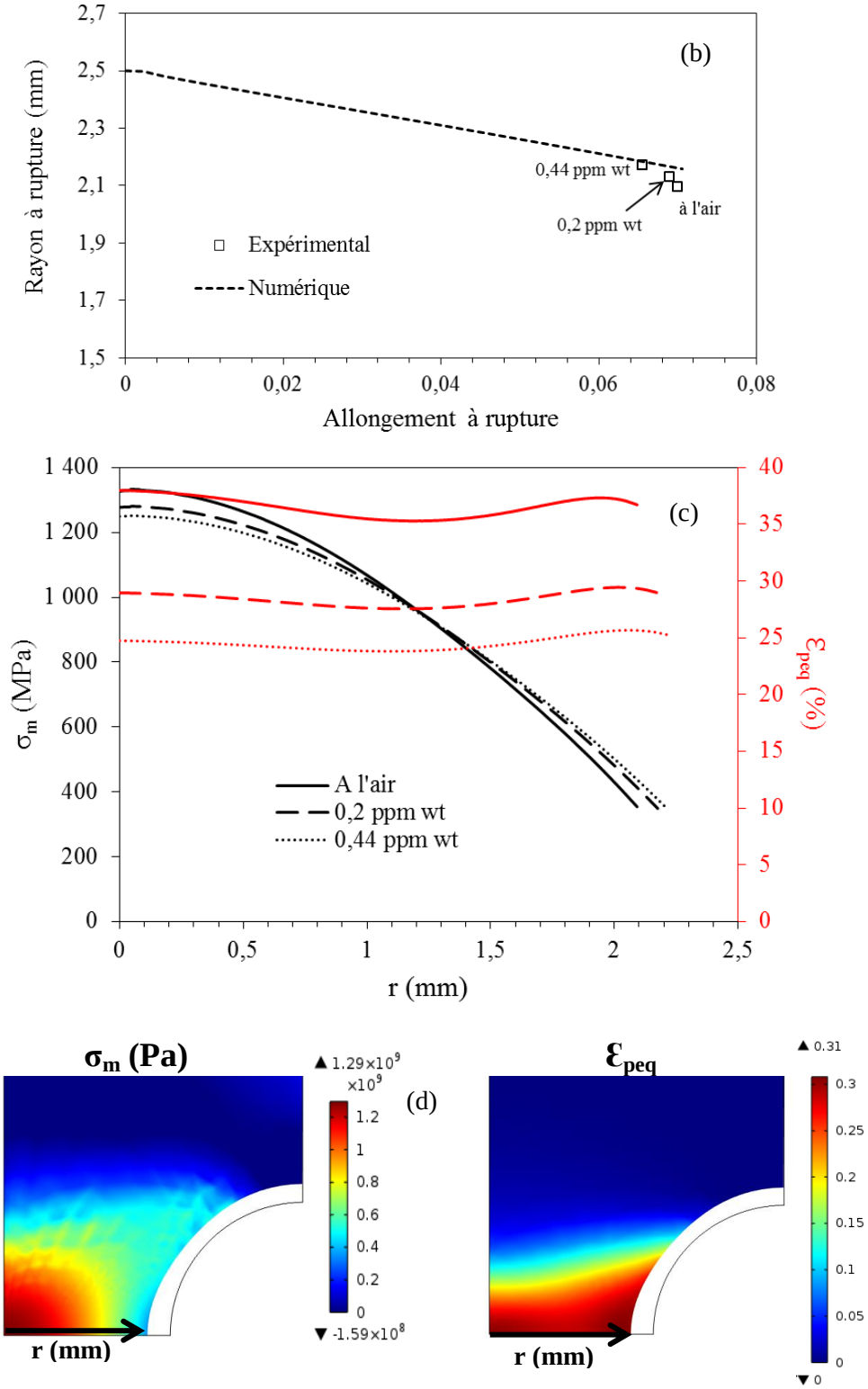
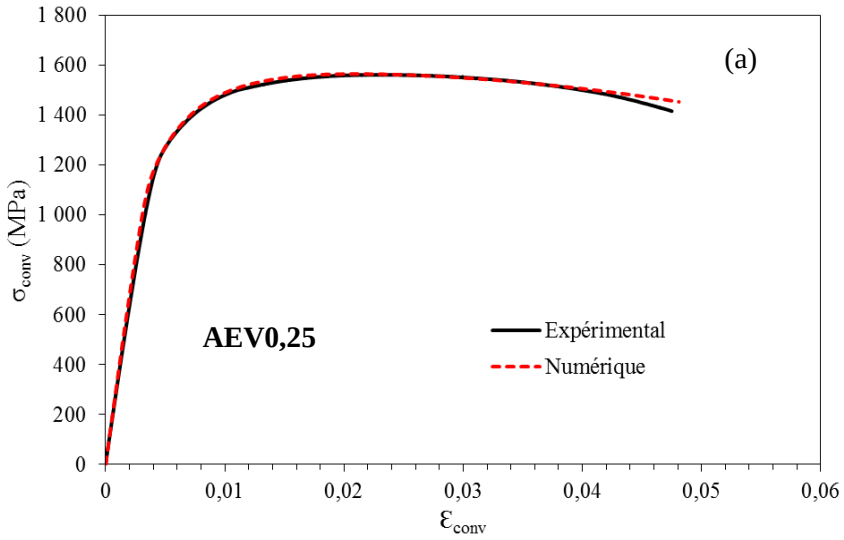
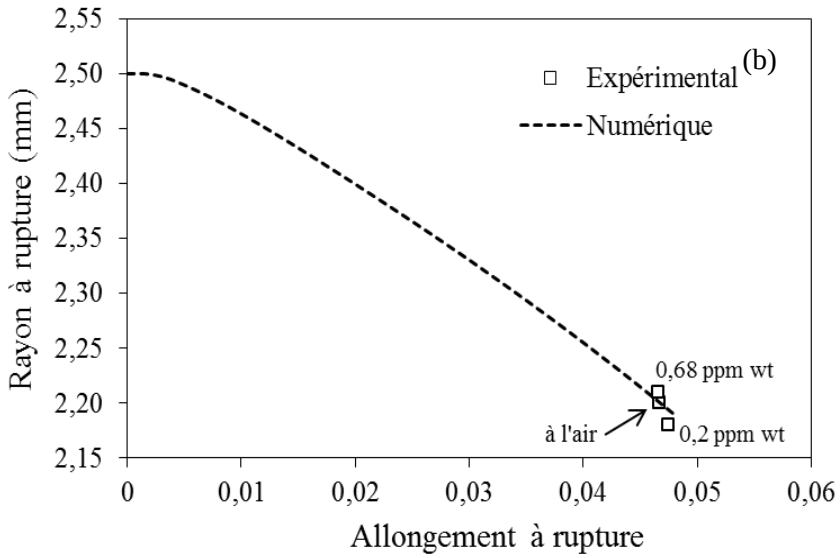
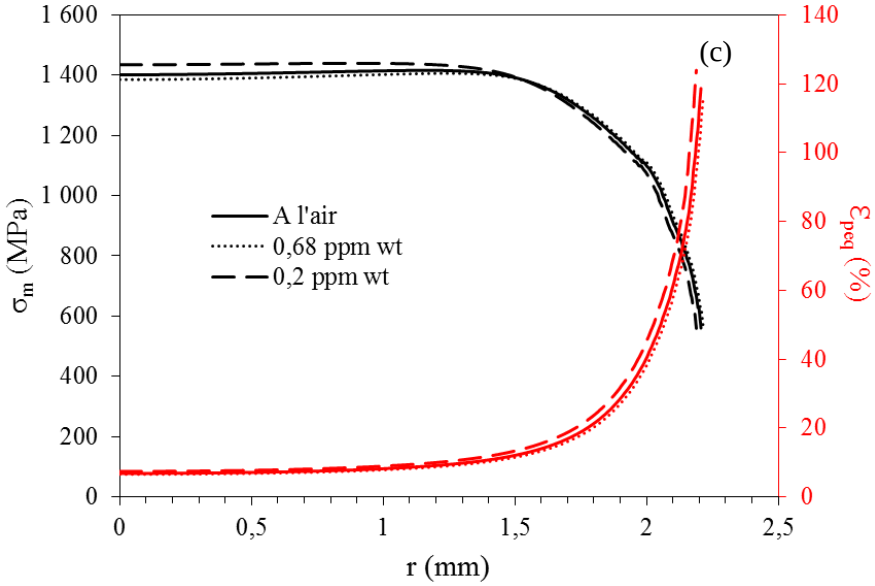


Figure IV.6. (a) Comportement d'une éprouvette de traction AEU2 (expérimental et numérique) à l'air. Pour un déplacement de δ=0,31 mm (b) Variation du rayon final de l'éprouvette en fonction de l'allongement à rupture (c) Profil modélisé de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente en fonction du rayon à rupture de l'éprouvette pour différentes concentrations en hydrogène. (d) Isovaleurs de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente à différents endroits de la section de l'éprouvette à l'air.

- **Eprouvette axisymétrique AEV0,25**







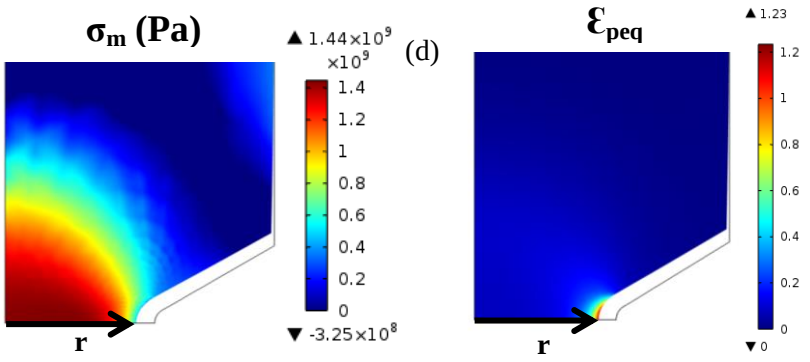
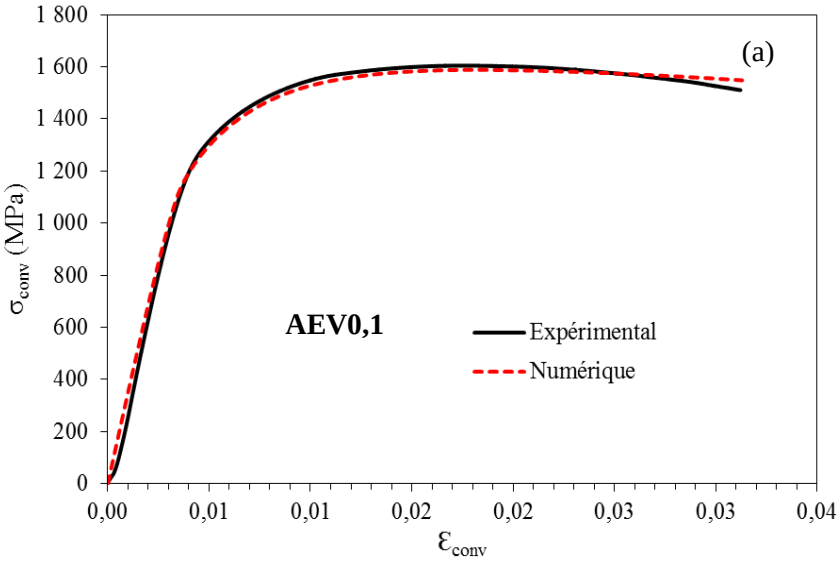
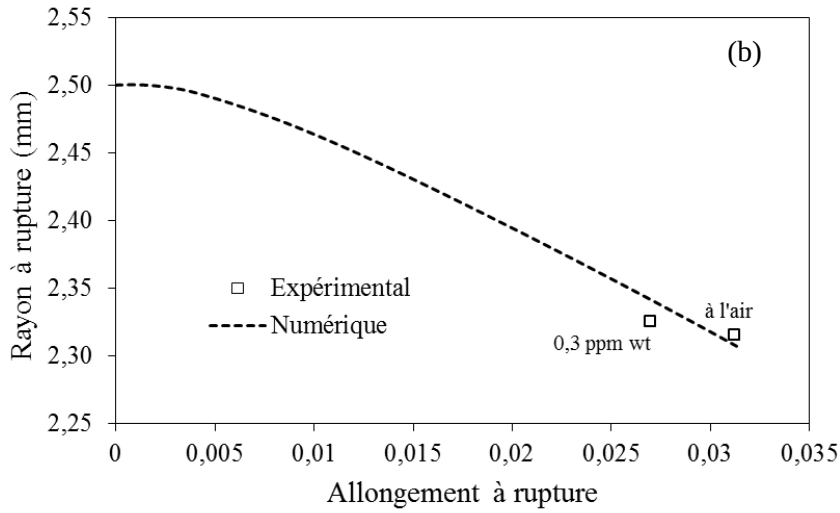


Figure IV.7. (a) Comportement d'une éprouvette de traction AEV0,25 (expérimental et numérique) à l'air. Pour un déplacement de δ=0,285 mm (b) Variation du rayon final de l'éprouvette en fonction de l'allongement à rupture (c) Profil modélisé de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente en fonction du rayon à rupture de l'éprouvette pour différentes concentrations en hydrogène. (d) Isovaleurs de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente à différents endroits de la section de l'éprouvette à l'air.

- **Eprouvette axisymétrique AEV0,1**





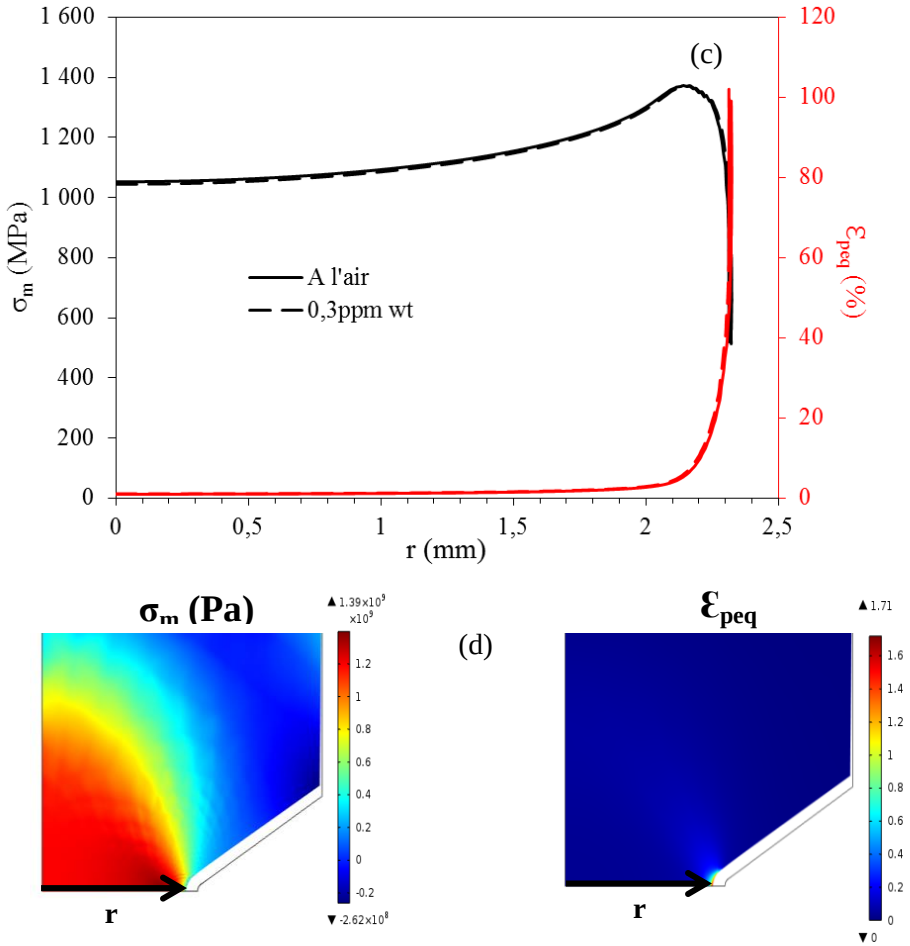


Figure IV.8. (a) Comportement d'une éprouvette de traction AEV0.1 (expérimental et numérique) à l'air. Pour un déplacement de δ=0,203 mm(b) Variation du rayon final de l'éprouvette en fonction de l'allongement à rupture (c) Profil modélisé de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente en fonction du rayon à rupture de l'éprouvette pour différentes concentrations en hydrogène. (d) Isovaleurs de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente à différents endroits de la section de l'éprouvette à l'air.

A.IV.2.3 – Simulation du comportement des éprouvettes de traction plates

Lors de la détermination des paramètres d'écrouissage du matériau pour les éprouvettes plates (tableau IV.2), nous avons noté que pour cette géométrie ils variaient de plus de 10% par rapport aux éprouvettes axisymétriques (tableau IV.1).

Tableau IV.2.Paramètres modifiables du modèle élasto-plastique pour les éprouvettes plates.

	S1	S2	S3	Z1	Z2	Z3	E	sigma0
Plate lisse	$1{,}60.10^9$	$4{,}80.10^8$	$3{,}60.10^8$	3,6	2,9	2,3	225.10^9	780.10^6
Plate U1	$2{,}70.10^9$	$9{,}00.10^8$	$8{,}70.10^8$	30	7	3	195.10^9	840.10^6
Plate V0,1	$2{,}30.10^9$	$7{,}50.10^8$	$7{,}30.10^8$	30	5	2	260.10^9	880.10^6

Cependant, en traçant la courbe de la loi d'écrouissage (équation IV.1) en fonction de la déformation plastique équivalente pour chaque géométrie étudiée (axisymétriques et lisses) avec les paramètres identifiés sur les tableaux IV.1 et IV.2 (figure IV.9) une bonne corrélation est constatée.

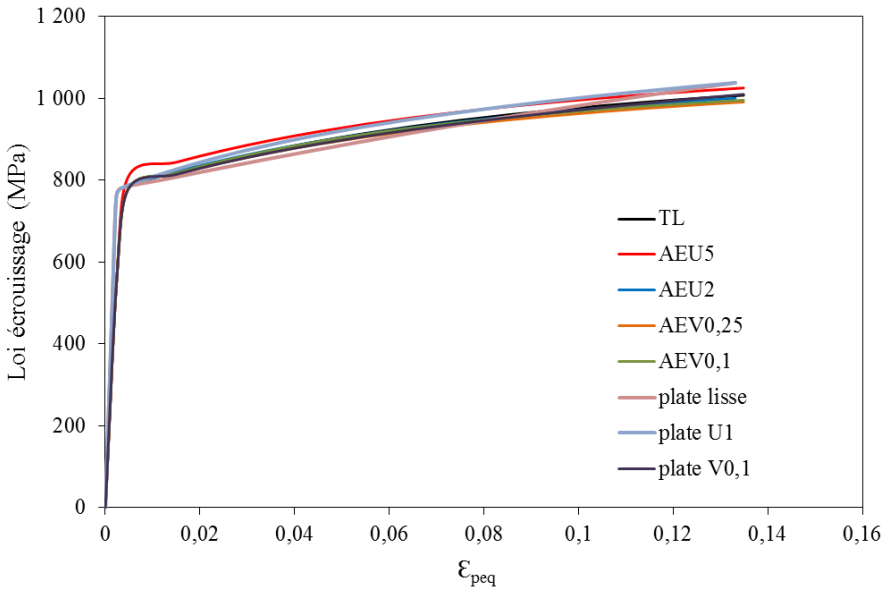


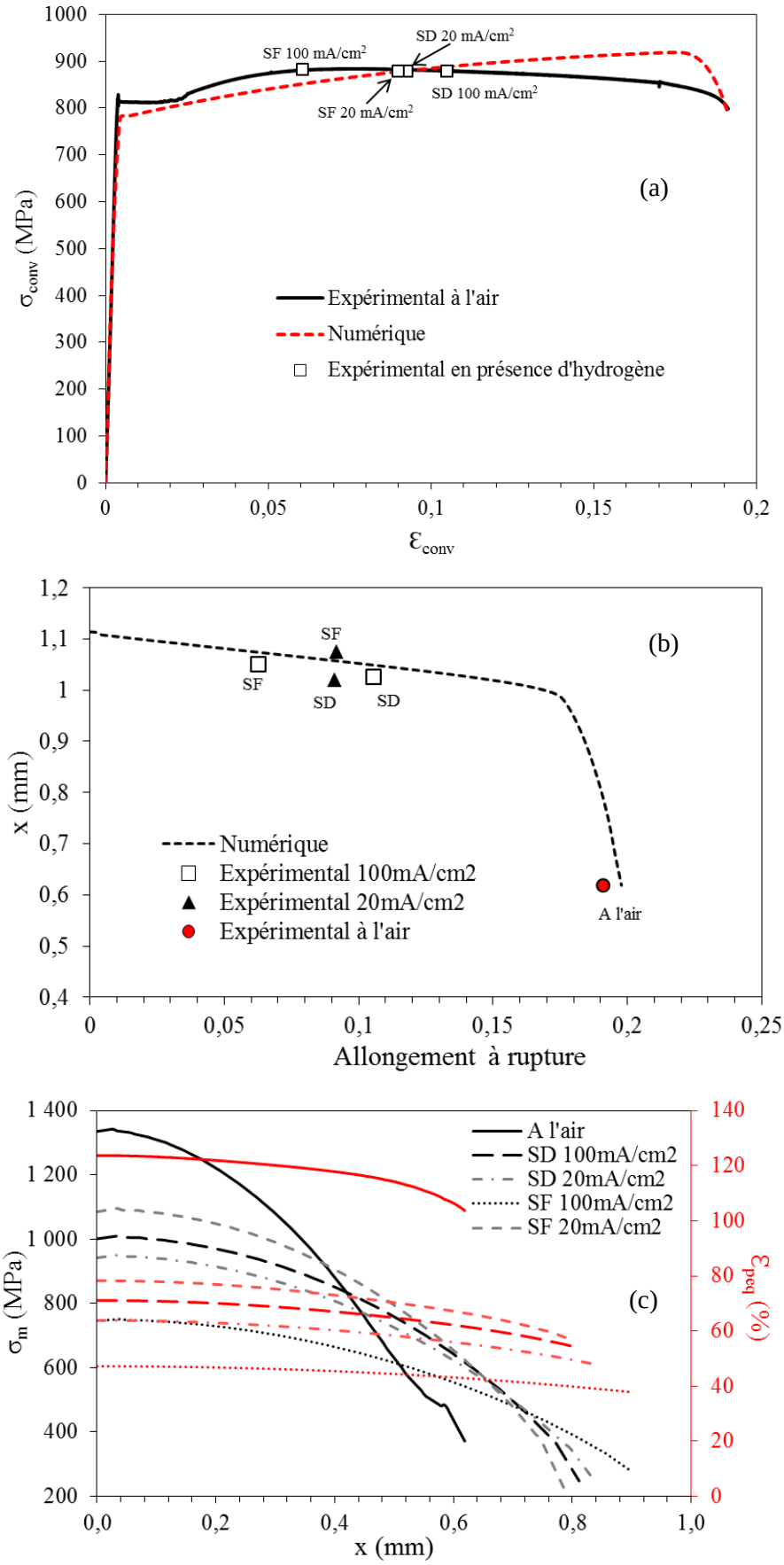
Figure IV.9. Evolution de la contrainte équivalente σ_{eq} en fonction de la déformation équivalente (ε_{peq}) pour toutes les géométries étudiées.

Le même ordre de présentation des résultats utilisés pour les éprouvettes axisymétriques a été adopté pour les éprouvettes plates. Cependant, un changement du système des coordonnées a été effectué. Pour cette géométrie, le déplacement δ est appliqué dans la direction y et ce n'est donc plus un rayon final qui est mesuré mais une épaisseur finale (direction x). L'origine de l'axe a été choisie arbitrairement au centre de l'éprouvette.

Dans cette partie nous mettons en évidence 3 types d'essais différents: celui à l'air qui servira de modèle, un essai de sorption-désorption de l'hydrogène (SD) qui permet d'évaluer l'effet de l'hydrogène irréversible dans le matériau et un essai sous flux d'hydrogène (SF) qui en plus de permettre une absorption plus significative d'hydrogène dans le matériau (dû à la contribution de la contrainte hydrostatique) donne la possibilité de mesurer l'impact de l'hydrogène diffusible (C_D) sur le niveau de σ_m et de ε_{peq} entrainant la rupture. Les points marqués sur les courbes contraintes conventionnelles en fonction de la déformation conventionnelle (figures (IV.10a) ci-dessous représentent uniquement la fin des courbes expérimentales correspondantes aux essais SD et SF. Cette représentation a été adoptée afin de ne pas surcharger les figures.

En outre, afin de pouvoir observer les effets de différentes concentrations en hydrogène irréversible (C_{Tir}, essai SD) et total (C_T, essai SF) et comment elles affectent chacune le matériau, les résultats de perméation sous-contrainte à deux densités de courant (20 et 100 mA/cm^2) ont été modélisés. Notons que pour l'éprouvette de traction, l'évolution de la réduction de section n'est bien décrite que si l'écrouissage est supérieur à celui obtenu en traction. Ce point met en évidence la difficulté associée à la présence d'un plateau sur les courbes de traction.

- **Eprouvette plate lisse**



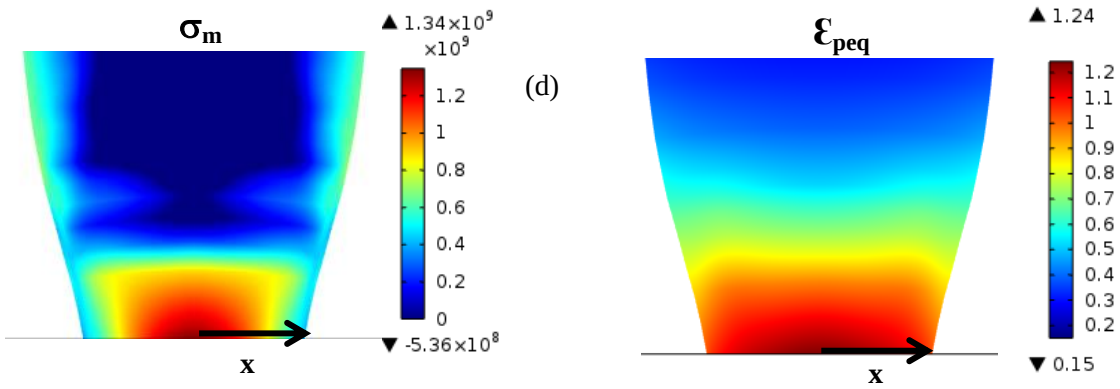
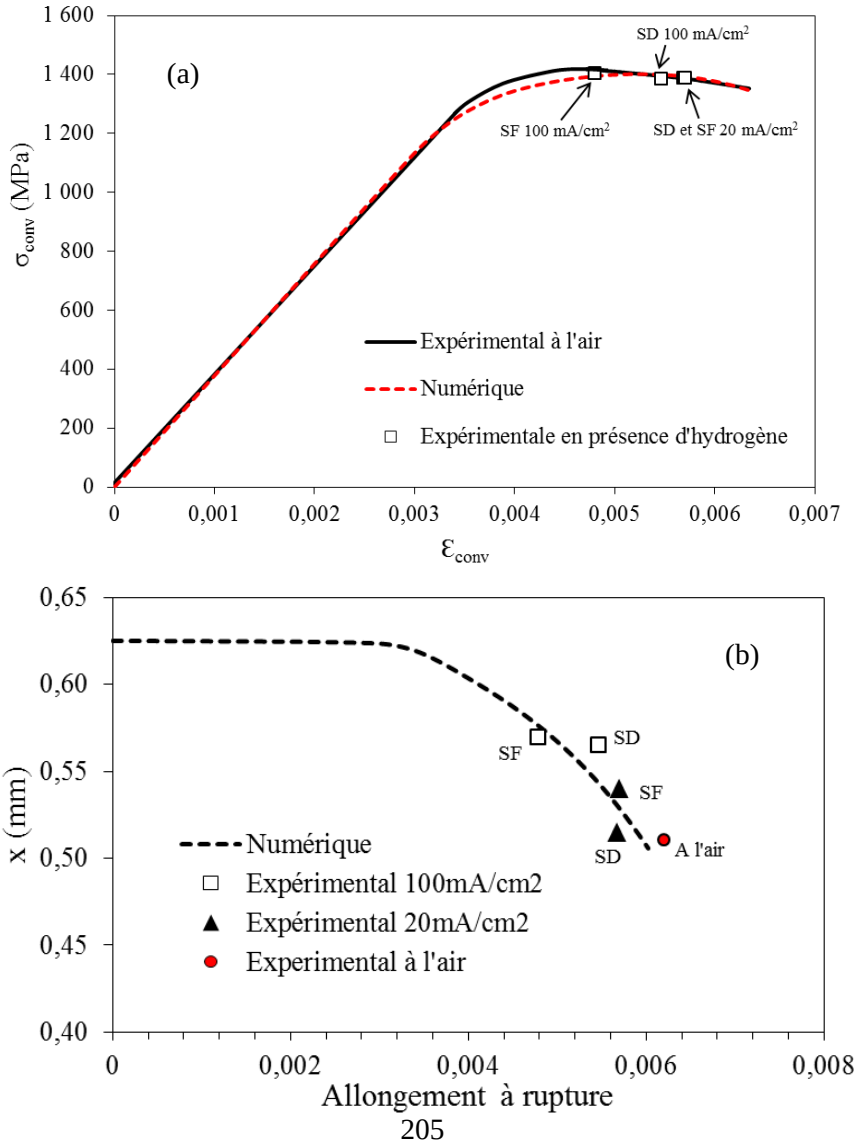


Figure IV.10. (a) Comportement d'une éprouvette de traction plate lisse (expérimental et numérique) à l'air. Pour un déplacement de δ=4,45 mm. (b) Variation du rayon final de l'éprouvette en fonction de l'allongement à rupture. (c) Profil modélisé de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente en fonction l'épaisseur à rupture de l'éprouvette pour différentes concentrations en hydrogène. (d) Isovaleurs de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente à différents endroits de la section de l'éprouvette à l'air.

- **Eprouvette plate U1**



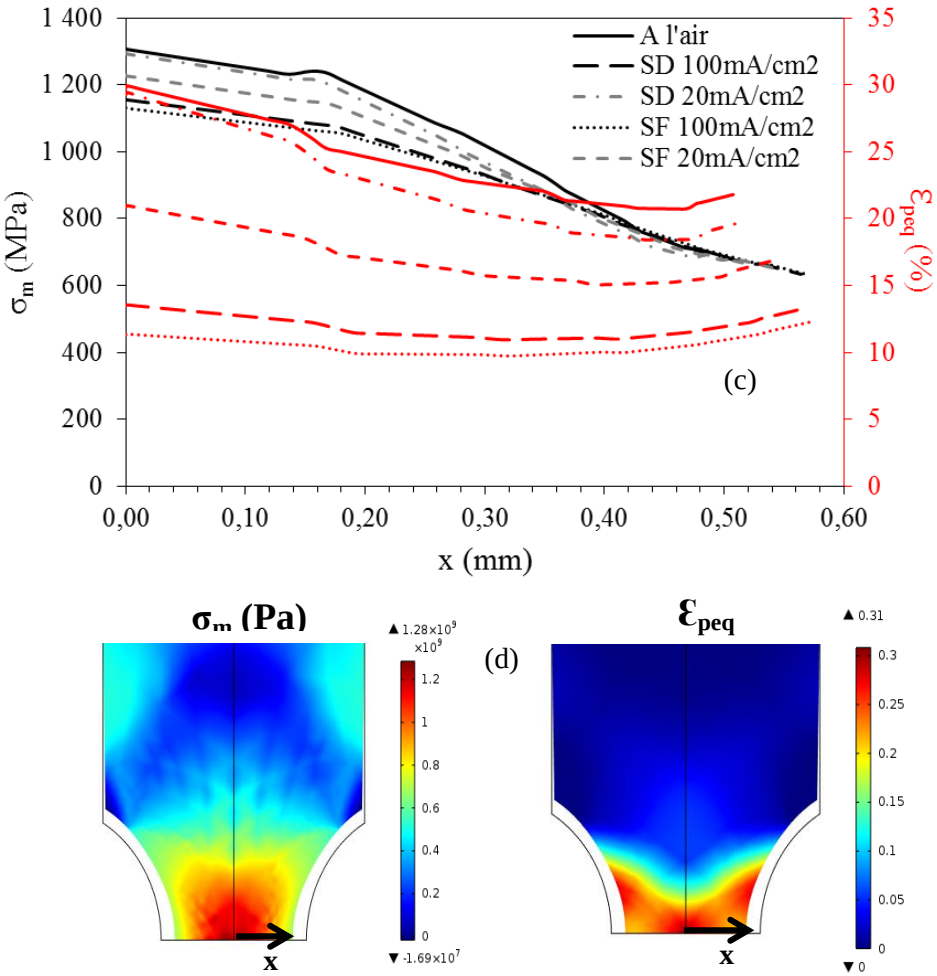
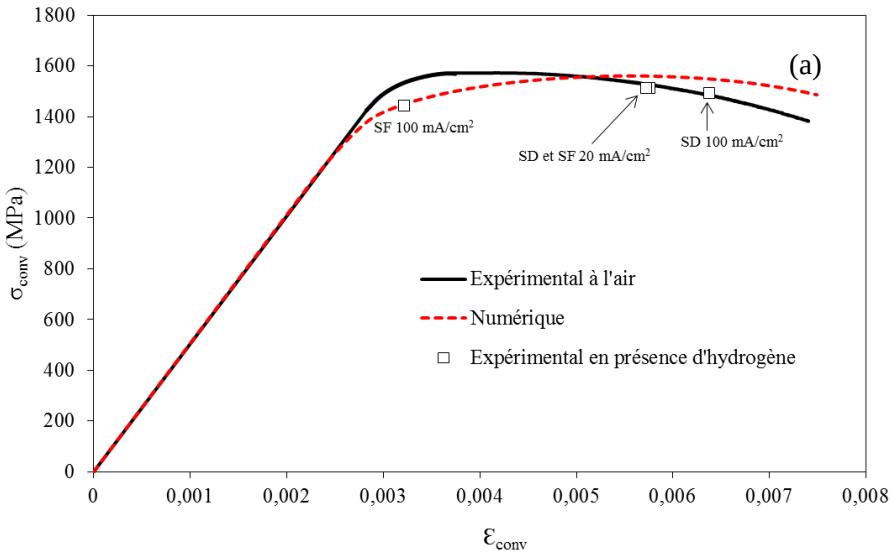


Figure IV.11. (a) Comportement d'une éprouvette de traction plate U1 (expérimental et numérique) à l'air. Pour un déplacement de δ=0,27 mm. (b) Variation du rayon final de l'éprouvette en fonction de l'allongement à rupture. (c) Profil modélisé de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente en fonction l'épaisseur à rupture de l'éprouvette pour différentes concentrations en hydrogène. (d) Isovaleurs de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente à différents endroits de la section de l'éprouvette à l'air.

- **Eprouvette plate V0,1**



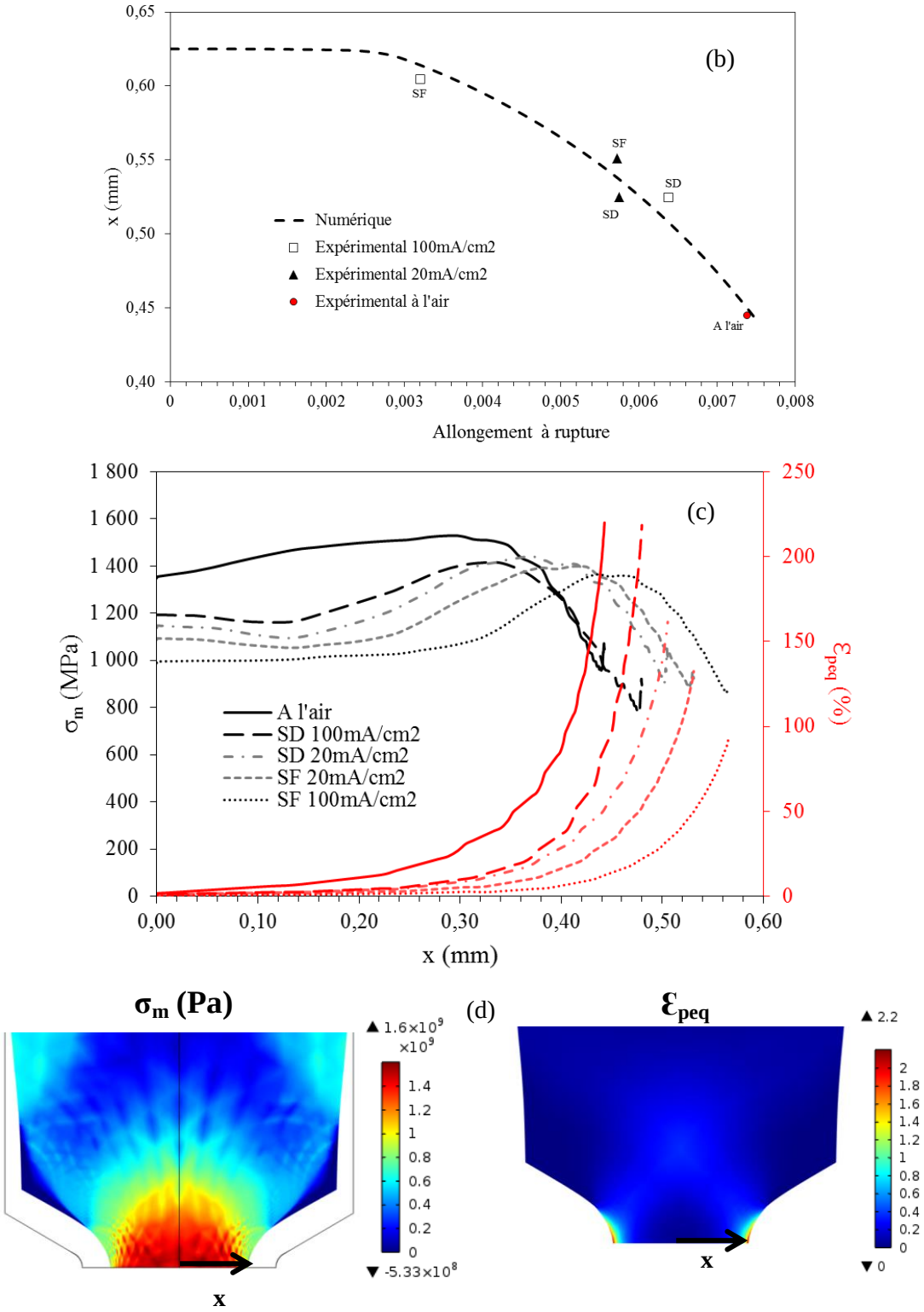


Figure IV.12. (a) Comportement d'une éprouvette de traction plate V0.1 (expérimental et numérique) à l'air. Pour un déplacement de δ=0,337 mm. (b) Variation du rayon final de l'éprouvette en fonction de l'allongement à rupture. (c) Profil modélisé de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente en fonction l'épaisseur à rupture de l'éprouvette pour différentes concentrations en hydrogène. (d) Isovaleurs de la contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente à différents endroits de la section de l'éprouvette à l'air.

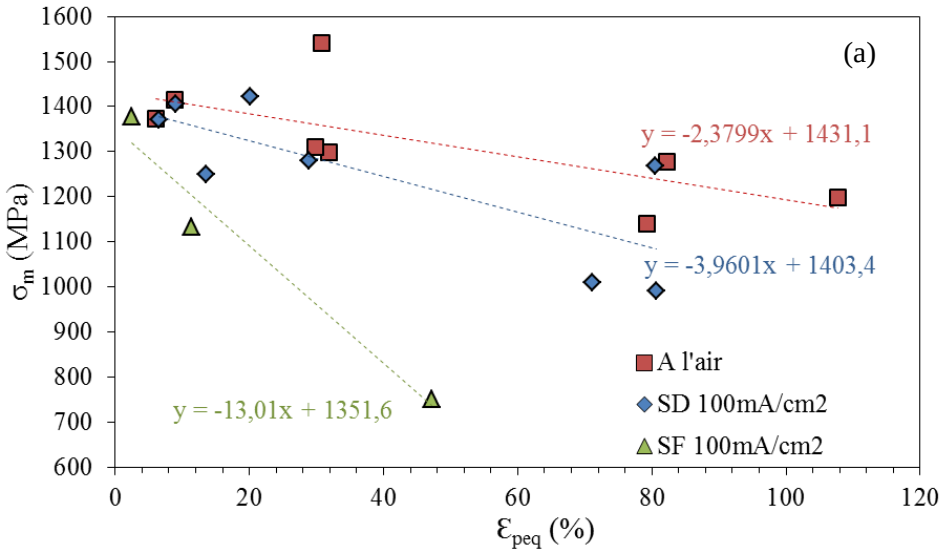
Les figures de chaque éprouvette (axisymétrique ou plate, lisse ou entaillées) modélisée permettent de vérifier par quel moyen l'hydrogène abaisse le niveau de contrainte hydrostatique et de déformation plastique équivalente conduisant à rupture. Cependant cet effet varie selon la géométrie (différents états mécaniques) de l'éprouvette et les concentrations en hydrogène piégé et diffusible, d'où l'importance de définir un critère qui prend en compte et quantifie ces paramètres. Nous retiendrons cependant de cette première approche que les états de contrainte, comme de déformations obtenues à rupture sont diminués en présence d'hydrogène. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'hydrogène diffusible est pris en compte.

A.IV.3 – Critère de rupture

De manière générale, dans les sections précédentes, nous avons obtenu une bonne adéquation entre simulation et expérience. Les résultats fournis par les calculs sont donc exploitables à une échelle dite locale. Nous pouvons donc accéder à la répartition des champs mécaniques en tout point de l'éprouvette sollicitée permettant ainsi l'étude du comportement local pour lequel nos observations en fractographie ont permis d'identifier le processus de rupture et sa localisation.

Les évolutions de la contrainte hydrostatique maximale en fonction de sa déformation plastique équivalente correspondante pour chaque éprouvette étudiée (plates et axisymétriques) sont montrées sur la figure IV.13. Cette situation est obtenue dans une position dans la section de l'éprouvette qui dépend du rayon d'entaille et de sa géométrique : au centre pour les éprouvettes lisse et en U, au bord pour les éprouvettes en V.

Sur les courbes σ_m versus ε_{peq}, nous observons ainsi un changement de pente selon la présence ou non d'hydrogène dans le matériau, le type d'état de ce dernier (diffusible ou piégé) et sa concentration (fonction des conditions imposées : 20 ou 100 mA/cm^2). Pour les essais effectués à 100 mA/cm^2 (figure IV.13a), nous notons une diminution de pente assez marquée pour les essais réalisés sous flux d'hydrogène (SF). Cette diminution est modérée pour les essais de sorption-désorption (SD). Dans les cas des essais réalisés à 20mA/cm^2 les pentes de SD et SF sont quasiment équivalentes, la droite obtenue à 20mA/cm² est même au-dessus de celle à 100mA/cm².



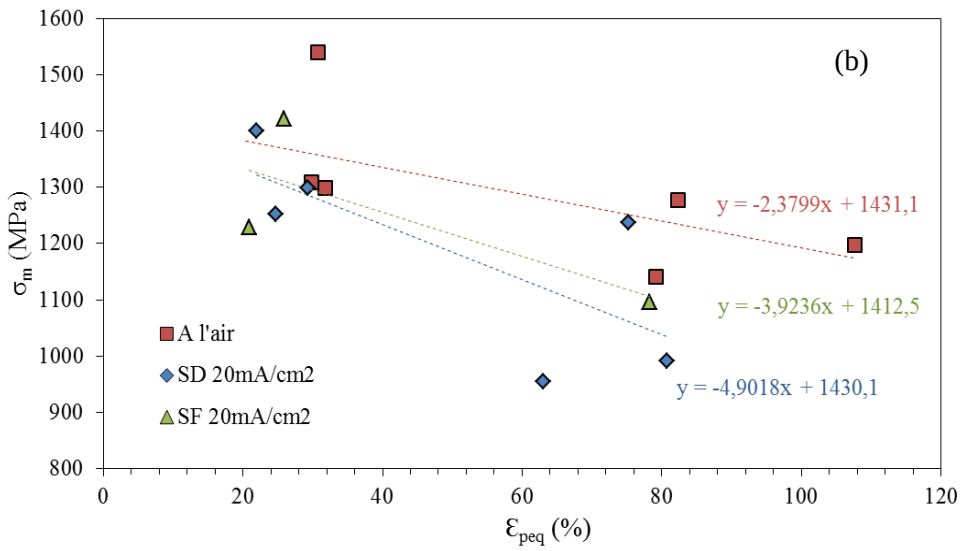


Figure IV.13. Evolution de la contrainte hydrostatique maximale dans le matériau en fonction de sa déformation plastique équivalente pour des essais effectués (a) 100mA/cm² et (b) 20mA/cm².

A partir des courbes observées sur la figure IV.13, nous pouvons définir un critère de rupture selon l'expression suivante :

$$\sigma_c = \sigma_m + A\varepsilon_{peq} \qquad \text{(IV.12)}$$

Avec σ_c la contrainte critique d'interface à rompre, σ_m la contrainte hydrostatique, ε_{peq} la déformation plastique équivalente et A un paramètre décrivant la dépendance du mode de rupture à la déformation plastique. Plus A est grand, plus le mécanisme d'endommagement est sensible à la déformation plastique.

Un résumé des paramètres identifiés selon la densité de courant imposé et par conséquent les concentrations en hydrogène irréversible et totale rencontrées dans le matériau est présenté dans le tableau IV.3. D'une façon générale, plus l'hydrogène est présent dans le matériau (irréversible + diffusible), plus le paramètre A est affecté et donc plus le critère de rupture est sensible à la déformation plastique.

Tableau IV.3.Valeurs des paramètres permettant de définir le critère à rupture.

	C_T (ppm wt)	C_{Tir} (ppm wt)	C_D (ppm wt)	σ_c (MPa)	A
AIR	0	0	0	1431,1	2,38
20 mA/cm2		0,35	0	1430,1	4,94
	0,7		0,35	1412,5	3,92
100 mA/cm2		2	0	1403,4	3,96
	2,5		0,5	1351,6	13

En analysant séparément comment les paramètres σ_c et A sont affectés par la quantité d'hydrogène irréversible (C_{Tir}) et totale (C_T) (figure IV.14), nous observons que les deux types d'hydrogène modifient ces deux paramètres (figure IV.14). Cependant les effets sont plus significatifs en présence d'hydrogène diffusible (C_T). Les contraintes critiques de rupture diminuent en fonction de la concentration en hydrogène ce qui correspond à un mécanisme de réduction de l'énergie d'interface

comme proposé dans le cadre du modèle HEDE: Hydrogen-Enhanced-Decohesion. En revanche ce n'est pas le seul mécanisme car le paramètre A augmente avec la concentration hydrogène. En d'autre terme, l'hydrogène rend plus sensible le critère de rupture à la plasticité. Cette remarque est clairement établie en présence d'hydrogène diffusible mais est à modérer pour l'hydrogène piégé car l'augmentation reste faible. Nous avons vu lors du chapitre III que l'hydrogène diffusible favorise la mobilité des dislocations coin et vis, il n'est donc pas étonnant que cette dernière participe à l'endommagement selon un modèle de type HELP, l'empilement des dislocations sur une interface venant réduire la condition de rupture.

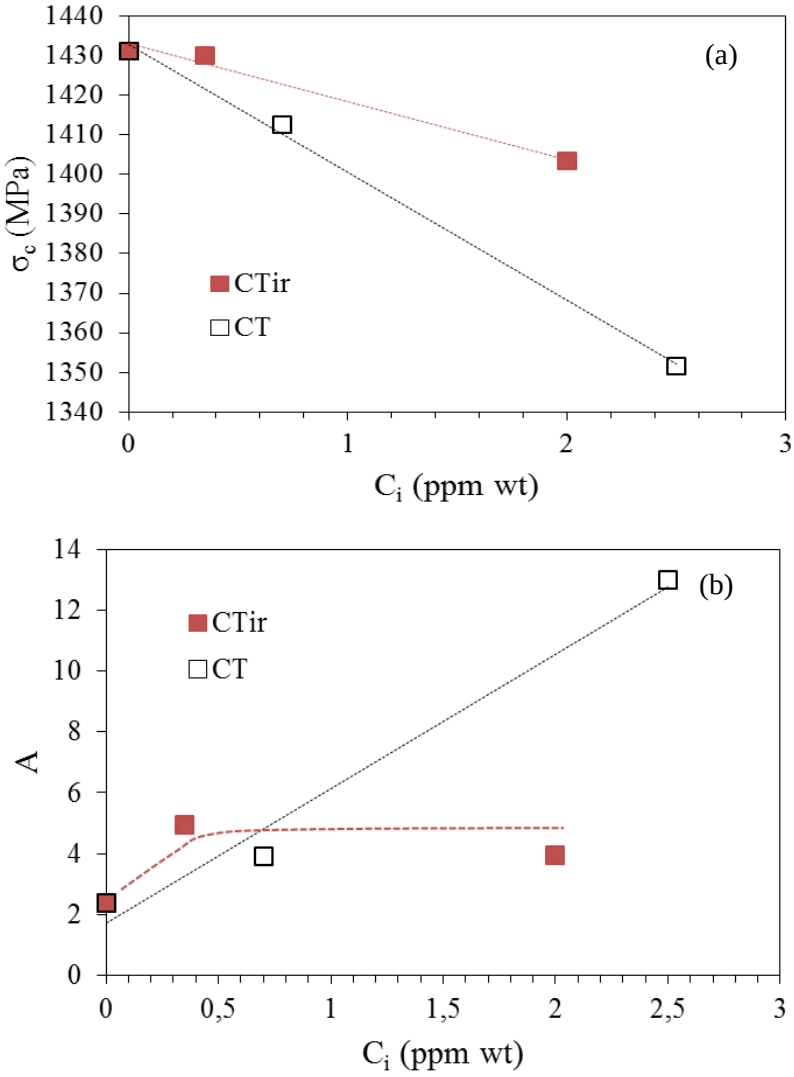


Figure IV.14. Evolutions de (a) la contrainte critique (σ_c) et (b) paramètre A avec la concentration en hydrogène irréversible (C_{Tir}) et totale (C_T) dans le matériau.

Nous avons vu que selon ses concentrations, l'hydrogène diffusible et piégé affectent plus au moins la contrainte critique de rupture d'interface et la déformation plastique du matériau. Cependant le mode de rupture de ce dernier change selon la nature et la concentration en hydrogène présente. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre III, des modes de ruptures différents ont été observés : pseudo-fragile à l'échelle de lattes et ductile à cupules à l'échelle des précipités et inclusions. Nous avons associé, la rupture pseudo-fragile à un effet conjoint de l'hydrogène diffusible et irréversible et

la rupture ductile à un effet de l'hydrogène piégé irréversiblement sur la plasticité. Dans ce chapitre, nous avons constaté que les deux types d'hydrogène impactent la plasticité. Il est donc intéressant de séparer l'analyse selon le mode de rupture.

Dans le cas de la rupture ductile associée à la présence d'hydrogène piégé, nous avons observé une taille de cupules plus importante correspondant à deux échelles : les précipités et les inclusions. L'analyse en terme de facteur d'intensité de contrainte, nous a permis de montrer que la décohésion à l'interface matrice/inclusion était la plus sensible à la présence d'hydrogène irréversible. Ainsi σ_c serait associée aux inclusions, et sa diminution en présence d'hydrogène s'exprime comme σ_c=1431-15×C_{Tir}. La contrainte critique étant proportionnelle à la racine carrée de l'énergie d'interface (critère de Griffith), nous pouvons en déduire une variation de l'énergie d'interface en fonction de l'hydrogène. Ce point est modéré par le fait que le critère correspond à la rupture et non à l'initiation de l'amorçage. Le paramètre A n'augmente que faiblement en présence d'hydrogène, ce qui suggère que seule la plasticité locale (au voisinage de l'inclusion) contribue à l'endommagement. Le processus ductile comportant une phase de germination (décohésion) mais aussi une phase de croissance, il est difficile à ce stade de discuter plus longuement de l'effet de la plasticité. En revanche nous utiliserons par la suite des coupes transverses afin de détecter la transition entre la zone endommagée et non-endommagée sur plusieurs rayons d'entailles. Cette démarche nous conduira à définir un seuil d'amorçage et de nous questionner sur la relation existant entre ce dernier et la présence d'hydrogène.

Pour la rupture pseudo-fragile, l'endommagement intervient à l'échelle des lattes et prend un aspect fragile qui n'exclue pas la contribution de la plasticité. En effet, nous trouvons des contraintes critiques beaucoup plus faibles que dans le cas du mode ductile : une baisse de 100 MPa pour une teneur de 2,5 wppm en hydrogène total mais aussi un facteur de sensibilité à la déformation important (A=13). La contrainte critique est aussi probablement associée à l'interface inclusion/matrice car l'amorçage de type « œil de poisson » au cœur de l'éprouvette et du mode fragile en surface se fait systématiquement au voisinage des inclusions. En revanche la rupture inter-latte démontre l'implication de cette interface dans la rupture finale (propagation). Lors de ce processus de propagation, l'hydrogène diffusible semble jouer un rôle important en interaction avec la plasticité suggérant un mécanisme de type HELP.

A.IV.4 – Critère d'amorçage ductile

A partir des coupes transverses polies des éprouvettes rompues, il est possible de déterminer la frontière (seuil amorçage) entre la zone endommagée et la zone non endommagée (figure IV.15). Pour cela, nous avons cherché à identifier les cavités qui s'amorçaient autour des inclusions comme l'illustre la figure IV.16.

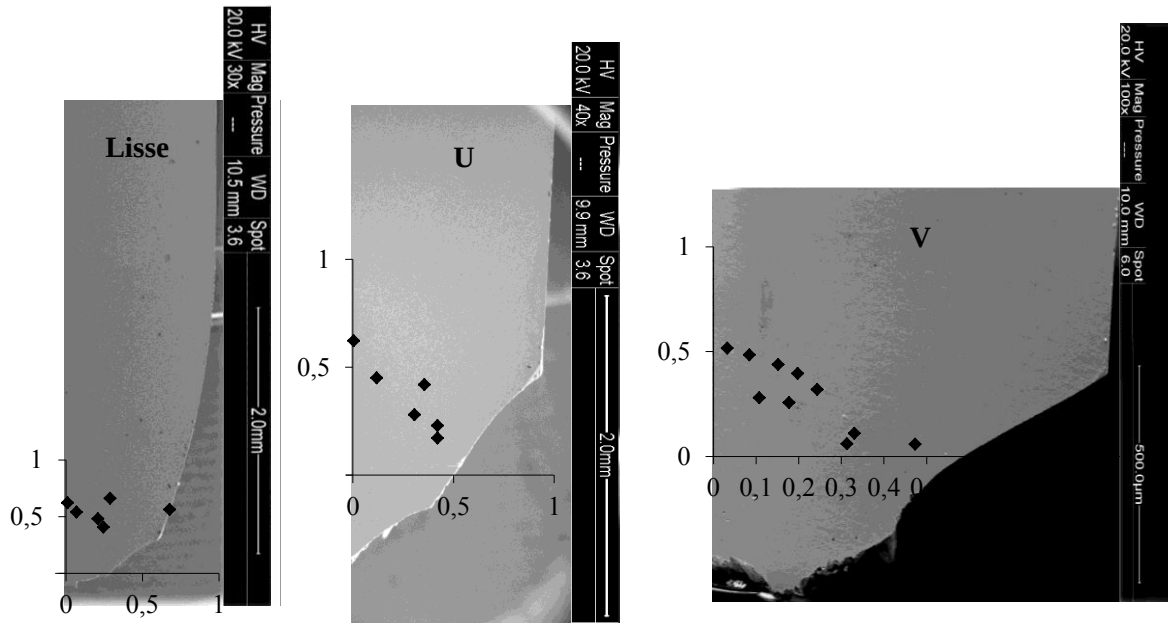


Figure IV.15. Coupes transverses des éprouvettes plates lisses, U et V non chargées en hydrogène.

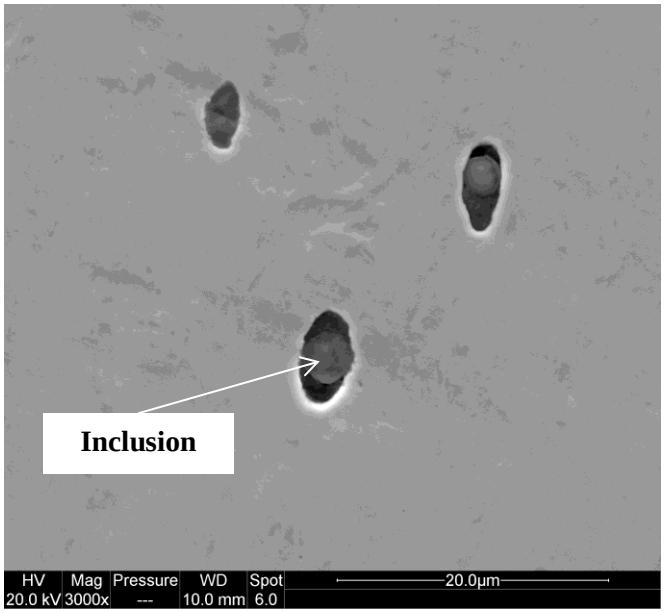


Figure IV.16. Coupe transverse d'une éprouvette plate de type V sollicité à l'air. Identification de l'amorçage des cavités autour des inclusions.

L'évolution de la contrainte hydrostatique maximale en fonction de la déformation plastique équivalente pour le seuil d'amorçage des cavités à l'air et en présence d'hydrogène irréversible est présentée sur la figure IV.17. Celle-ci est comparée au seuil de rupture discuté dans la section précédente (figure IV.13a). Ainsi, en dessous d'un certain seuil de contrainte et de déformation plastique équivalente (critère d'amorçage), il n'y a pas d'endommagement du matériau. Nous pouvons donc observer que la contrainte critique d'amorçage (1082 MPa) à l'air est plus faible que la contrainte critique de rupture pour notre matériau (1431 MPa) : la première correspond à la décohésion à l'interface inclusion/matrice et la seconde est un seuil de rupture inter-inclusions.

Le même type d'étude a été conduit sur des éprouvettes ayant subi un chargement en hydrogène du type sorption-désorption (courbes bleu, figure IV.17). De la même façon que pour la rupture fragile, l'amorçage dans le cas d'une rupture ductile est clairement obtenu pour des conditions (σ_m, ε_{peq}) plus faibles en présence d'hydrogène irréversible qu'en l'absence d'hydrogène.

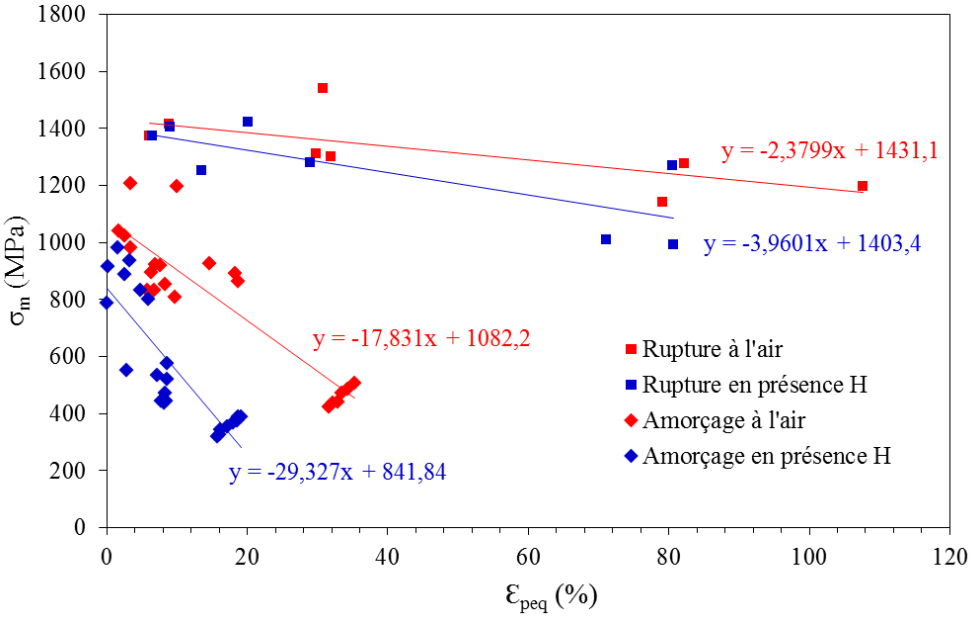


Figure IV.17. Evolution de la contrainte hydrostatique maximale dans le matériau en fonction de sa déformation plastique équivalente pour des essais effectués à l'air.

Nous constatons ainsi une baisse de 200 MPa de la contrainte critique d'amorçage en présence d'hydrogène par rapport à l'air et une influence importante sur la plasticité car le paramètre A est environ 1,5 fois plus élevé en présence d'hydrogène (tableau IV.4) qu'à l'air. D'autre part, cette valeur est bien supérieure pour l'amorçage que pour la rupture. Ainsi l'impact de l'hydrogène sur le processus d'endommagement semble être principalement associé à l'interaction hydrogène/plasticité. Nous avons montré précédemment qu'une partie de l'hydrogène pouvait être transportée par les dislocations mobiles (augmentation du flux d'hydrogène lors des premiers stades de la déformation plastique). Les mêmes dislocations vont être bloquées aux interfaces précipités/matrice et inclusion/matrice augmentant ainsi la concentration d'hydrogène locale conduisant à la diminution de l'énergie d'interface et par suite à la décohésion.

La croissance des cavités est probablement également affectée par l'hydrogène. Nous avons pu constater dans le chapitre III (pages 156 et 157) qu'en présence d'hydrogène nous retrouvons des tailles de cupules plus grandes. Cependant nous n'avons pas quantifié cet effet car il aurait fallu mesurer la variation des dimensions des cavités en présence et en l'absence d'hydrogène pour les différents états mécaniques.

Tableau IV.4.Valeurs des paramètres permettant de définir le critère à rupture.

	C_{Tir} (ppm wt)	σ_c (MPa)	A
Rupture	0	1431,1	2,38
	2	1403,4	3,96
Amorçage	0	1082,2	17,8
	2	841,8	29,3

B. Distribution de l'hydrogène au sein des éprouvettes

Dans cette section, nous utilisons un modèle de diffusion-couplé à l'état de contrainte hydrostatique. Le couplage est dit faible car non-associé, c'est-à-dire que nous suivons le schéma suivant : calcul de la diffusion et de la distribution de l'hydrogène en l'absence de contrainte, puis calcul de l'état de contrainte en l'absence d'hydrogène (partie A) et enfin calcul de la redistribution de l'hydrogène lors de l'application d'une contrainte. Notons que nous ne prenons pas ici en compte l'impact du transport de l'hydrogène par les dislocations. Trois configurations ont été étudiées :

- la distribution de l'hydrogène dans des éprouvettes axisymétriques (AE) suite à une étape de chargement sans contrainte. Cette démarche permet d'évaluer le caractère homogène ou non de la distribution de l'hydrogène au sein d'une éprouvette avant traction.
- la désorption de l'hydrogène sur AE (éprouvettes axisymétriques) entre l'étape de chargement et la fin de l'essai mécanique, puis la redistribution lors de l'essai de traction.
- le chargement de l'hydrogène sous flux sur des éprouvettes plates afin d'évaluer l'impact de l'effet d'entaille sur la distribution de l'hydrogène.

Dans notre modèle de diffusion, nous considérons les contributions de l'hydrogène piégé (C_T) et diffusible (C_L) avec $C= C_L+ C_T$. Pour cela nous utilisons les formes simplifiées des équations de diffusion et piégeage issues de la littérature [McNabb1963, Oriani1970, Krom2000] et décrites en détail dans l'annexe 1. Les quatre équations décrivant l'évolution de la diffusion de l'hydrogène et implémentées dans notre modèle sont :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} - D_{app}\left[\Delta C_L - \nabla(\frac{V_H}{RT}\sigma_H C_L)\right] = 0 \qquad \text{(IV.13)}$$

$$D_{app} = \frac{D_L}{1+\partial C_T/\partial C_L} \qquad \text{(IV.14)}$$

$$K_T = exp\left[\frac{-\Delta E_T}{k_B T}\right] \qquad \text{(IV.15)}$$

$$C_T = \frac{N_T}{1+\frac{N_L}{K_T C_L}} \qquad \text{(IV.16)}$$

Avec D_L le coefficient de diffusion interstitiel, D_{app} le coefficient de diffusion apparent, ΔE_T l'énergie de piégeage, K_T une constante reliée à l'énergie de piégeage, k_B la constante de Boltzmann, T la température, N_T le nombre de sites de piégeage et N_L le nombre de sites interstitiels dans la membrane. Nous ne faisons pas ici de distinction entre C_{Tr} et C_L, c'est-à-dire que les sites interstitiels affectés par une distorsion élastique (piégeage réversible) ne sont pas distingués des autres.

Les paramètres du modèle sont aux nombres de quatre D_L, N_T, N_L et ΔE_T sachant que le volume molaire de l'hydrogène est de 2.10^{-6} m^3. Ces derniers ont pu être déterminés grâce aux courbes expérimentales donnant l'évolution de C_L et C_T en fonction de C et/ou l'évolution de D_{app} en fonction de C. Nous avons ainsi utilisé Comsol Multiphysics afin de déterminer les concentrations en hydrogène à un point quelconque de l'éprouvettes et ceci durant tout processus de perméation ou de préchargement. Les maillages utilisés ici sont les mêmes que ceux développés lors des essais mécaniques.

B.IV.1 – Modèle numérique

Bien que les comportements de l'hydrogène interstitiel et piégé soient distincts, il est également nécessaire de prendre en compte deux catégories de pièges simultanément : les pièges réversibles et irréversibles. Nous avons vu expérimentalement que l'hydrogène piégé irréversiblement est prépondérant en regard de l'hydrogène piégé réversiblement. Ce point justifie le fait de considérer une concentration d'hydrogène diffusible (C_D) égale à la somme entre les concentrations en hydrogène interstitiel (C_L) et piégé réversiblement (C_{Tr}). Dans notre modèle nous prenons donc comme hypothèse que le C_L calculé numériquement (équation IV.13) est égal à C_D expérimentale.

Le coefficient de diffusion interstitiel du réseau D_L de notre alliage (QTM9) est égal à $1,3.10^{-9}$ m^2/s, le nombre de site interstitiels (N_L) est de $5,1.10^{29} m^{-3}$ (comme pour celui du Fer α). Ce dernier représente dans notre matériau le nombre de sites interstitiels subissant ou non une distorsion élastique. L'énergie de piégeage ΔE_T est de -0,26 eV de façon ainsi à pouvoir avoir une concentration d'hydrogène piégé irréversiblement raisonnable et en accord avec celle que nous trouvons dans notre acier.

Tableau IV.5. Paramètres du modèle de diffusion

Paramètre	Description	Valeurs
D_L	Coefficient de diffusion interstitiel	$1,3.10^{-9}$ m^2/s
N_L	Nombre de site interstitiels	847176 mol/m^3
N_T	Nombre de sites de piégeage	38,2 mol/m^3
ΔE_T	Energie de piégeage	-0.26 eV
T	Température	300 K

B.IV.1.1 – Etape de sorption (éprouvettes axisymétriques)

Les conditions aux limites des éprouvettes axisymétriques lors de la sorption et désorption sont représentées sur la figure IV.18. Comme pour l'essai mécanique, nous représentons un quart de l'éprouvette et le maillage est également le même que pour l'essai de traction (figure IV.2). Nous posons comme hypothèse que C_0 n'évolue pas au cours du processus de chargement. Ainsi au bout de 24 heures, la distribution en hydrogène dans le matériau est homogène pour toutes les éprouvettes et la concentration dans la membrane est de 9,5 mol/m^3 (~1,2 ppm wt). La figure IV.19 présente l'évolution de la concentration en hydrogène dans un point au cœur de l'éprouvette en fonction du temps. Une valeur stationnaire est atteinte au bout d'environ 45000s (12,5h) que ce soit pour l'hydrogène diffusible ou piégé. Cette dernière est égale à 7,7 mol/m^3 (~0,98 ppm wt) à la fin de cette étape. Les distributions en hydrogène pour trois durées de chargement différentes (dans le cas d'une éprouvette

AEU5) sont également illustrées. Lors des expériences correspondantes à ces essais, le temps de chargement avait été largement supérieur à celui calculé numériquement. Cela confirme bien que les éprouvettes étaient entièrement chargées en hydrogène.

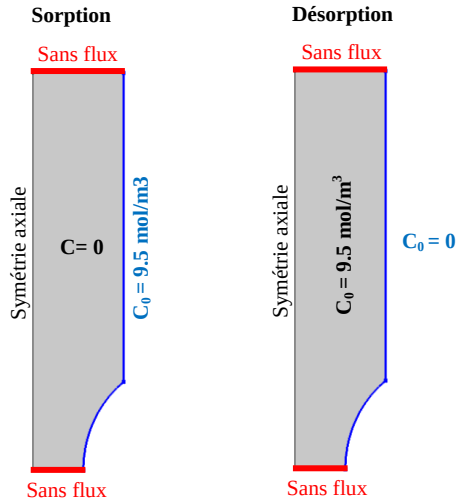
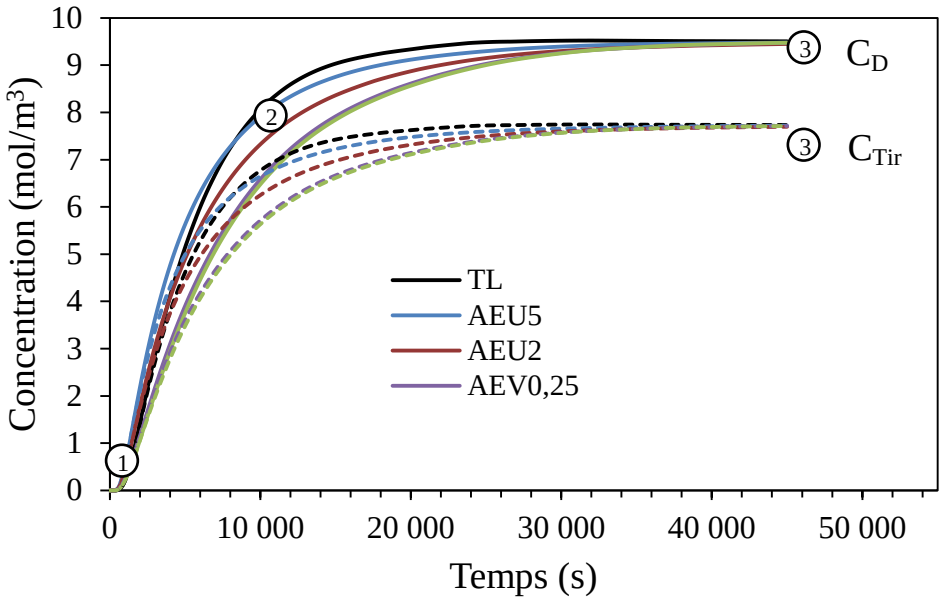


Figure IV.18. Schémas des conditions aux limites imposées lors de la sorption et désorption.



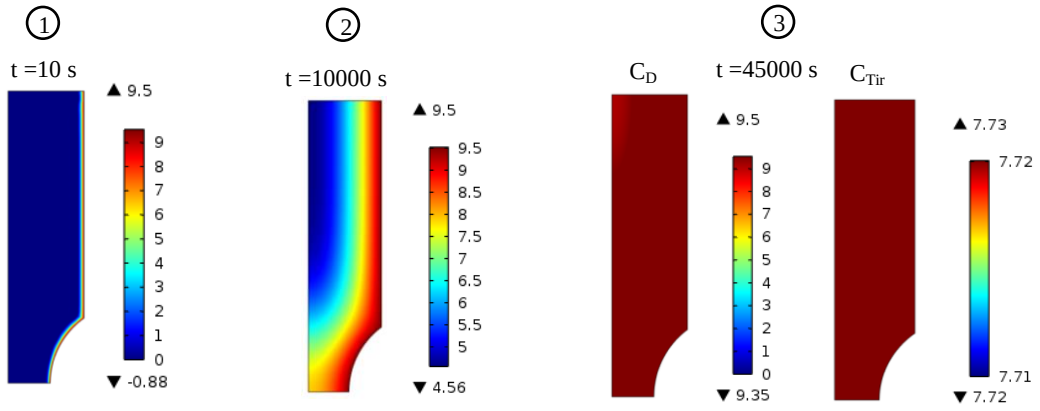


Figure IV.19. Evolutions des concentrations en hydrogène diffusible (C_D) et irréversible (C_{Tir}) au cœur de la membrane en fonction du temps pour différentes géométries d'éprouvettes axisymétriques lors de la sorption.

B.IV.1.2 – Désorption (éprouvettes axisymétriques)

Les concentrations calculées numériquement lors de la désorption ne correspondent pas toujours aux concentrations réelles dans le matériau, en particulier pour la concentration en hydrogène piégé irréversiblement. Dans notre modèle, l'hydrogène piégé désorbe de façon quasi proportionnelle à l'hydrogène diffusible à cause des hypothèses simplificatrices considérées (C_T suit le comportement de la concentration en hydrogène interstitiel C_L en fonction du temps). Ce phénomène est dû à l'équation (IV.16), où C_T est directement liée à C_L. Pour être en mesure d'examiner le comportement correct de C_T, nous devrions prendre la forme complète de l'équation de piégeage, sans hypothèses de simplification. C'est à dire que pour pouvoir dissocier les comportements de l'hydrogène interstitiel et piégé, il serait important de considérer le comportement de la dérivée de la concentration en hydrogène piégé par rapport au temps ($\frac{\partial C_T}{\partial t}$) et non sa valeur directe. Dans notre étude, nous n'effectuons pas cette démarche et prenons en compte les hypothèses simplifiées (état stationnaire). Nous pouvons donc constater sur la figure IV.20 que pour un temps de désorption de 3600s C_D et C_{Tir} diminuent. Lors de nos analyses nous présentons seulement la variation de l'hydrogène diffusible avec le temps, en considérant ainsi que la teneur en hydrogène piégé irréversiblement (7,7 mol/m^3) reste constante pendant la désorption. L'utilisation d'un modèle intégrant une équation implicite qui tient compte de la dérivée temporelle de la concentration d'hydrogène se déplaçant des sites interstitiels aux sites de piégeage et vice-versa est détaillée dans les travaux de Legrand *et al.* [2014]. Il est implanté dans comsol multi-physique en 1D, et son extension en 2D est actuellement en développement dans notre laboratoire.

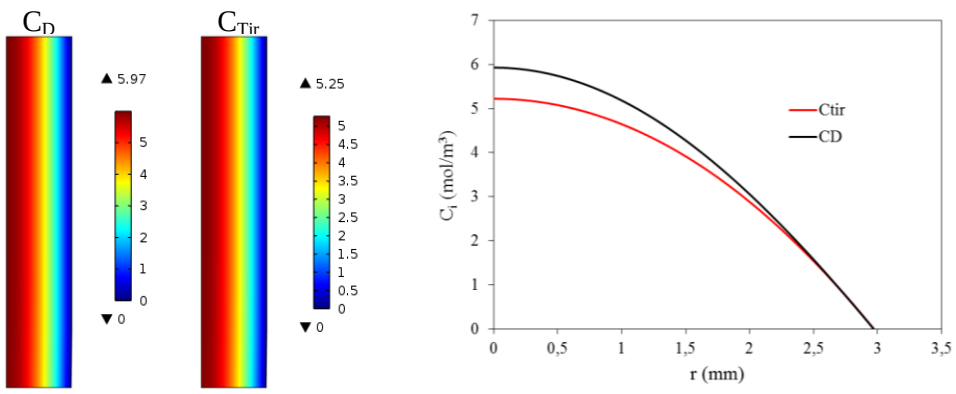


Figure IV.20. (a) Distribution des concentrations en hydrogène diffusible (C_D) et irréversible(C_{Tir}) après 3600s de désorption (modèle de diffusion simplifié) pour une éprouvette axisymétrique lisse. (b) Courbes des profils des concentrations C_D et C_{Tir} versus r selon la section pour un temps de désorption de 3600s.

Le but de cette partie était de vérifier les valeurs de concentrations en hydrogène diffusible restantes dans le matériau à la fin des essais de traction. Nous avons ainsi suivi les évolutions de ces concentrations au point du matériau où la contrainte hydrostatique est la plus élevée. Ce point serait donc au cœur de la membrane pour les éprouvettes TL, AEU5 et AEU2 et proche du bord pour les éprouvettes AEV0,25 et AEV0,1. Ces évolutions sont montrées sur la figure IV.21. Les durées de désorptions correspondent aux temps expérimentaux de la fin du chargement en hydrogène jusqu'à la rupture de l'éprouvette lors de la sollicitation mécanique. Expérimentalement, les teneurs en hydrogène totales mesurées (dans la région de l'entaille) à la fin de l'essai variaient de 0,2 à 0,75 ppm massique. Notons que les concentrations C_D à la fin de la durée de désorption varient numériquement de 0,43 à 2,3 mol/m^3 (0,06 à 0,3 ppm wt) selon la géométrie de l'entaille. Ces valeurs sont surdimensionnées car une équation implicite n'a pas été utilisée comme cela a déjà été mentionné auparavant. Nous pouvons donc confirmer par simulation, que pour des temps équivalents à ceux des manipulations, la quasi-totalité de l'hydrogène diffusible a pu être désorbée.

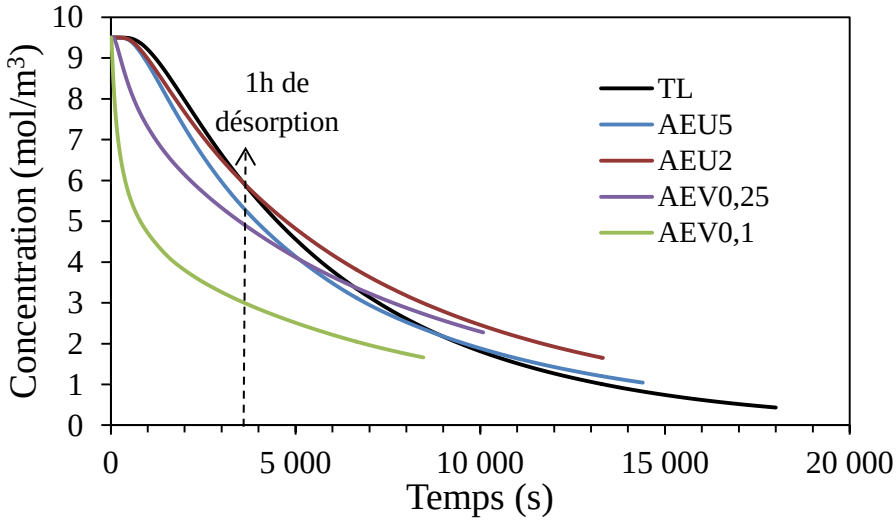
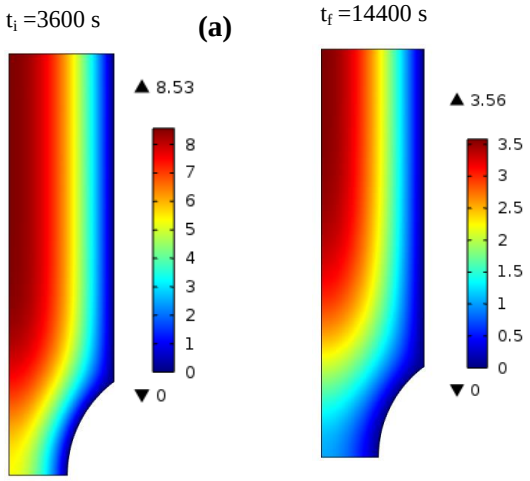


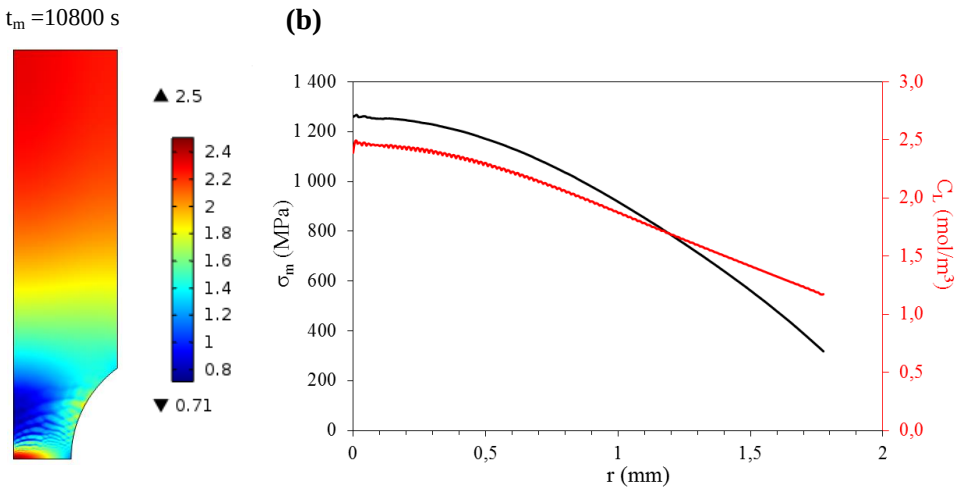
Figure IV.21. Evolutions des concentrations en hydrogène diffusible (C_D) en fonction du temps au cœur de la membrane pour les géométries TL, AEU2 et AEU et au bord pour les géométries AEV0,25 et AEV0,1 lors de la désorption. Après chargement de 9,5 mol/m3, 1h correspond à la phase de transfert (chargement → début de l'essai de traction), la fin des courbes correspond aux temps à rupture.

Après un chargement en hydrogène homogène dans la membrane de 1,2 ppm wt (9,5 mol/m^3), le temps de transfert entre la fin du chargement et le début de l'essai de traction est de 3600s, il reste alors entre 30 et 60% d'hydrogène dans les régions de forte contrainte hydrostatique lors du lancement de la traction. Le temps considéré pour la fin de l'étape de désorption est le temps entre la fin du chargement et la fin de l'essai mécanique (t_f). Dans la suite nous examinons, la redistribution de l'hydrogène restant lors de l'essai mécanique. A des fins illustratives nous présentons sur la figure IV.22 comment l'hydrogène se redistribue pour différents temps de désorption (t_i=temps nécessaire entre la fin du chargement et le lancement d'un essai de traction, t_f= temps entre la fin du chargement et la rupture de l'éprouvette) lorsque la contrainte maximale à rupture est appliquée. La distribution en hydrogène est également présentée pour un état mécanique à rupture pour chaque géométrie. Pour cette dernière, nous avons réintégré dans l'équation du potentiel chimique (voir annexe 1) le facteur $V_H.\sigma_H$, où V_H est le volume molaire de l'hydrogène (2.10^{-6} m^3) (cf. équation IV.13). Le champ de contrainte considéré est celui déjà calculé dans la partie A de ce chapitre pour des éprouvettes axisymétriques en présence d'hydrogène au moment de la rupture.

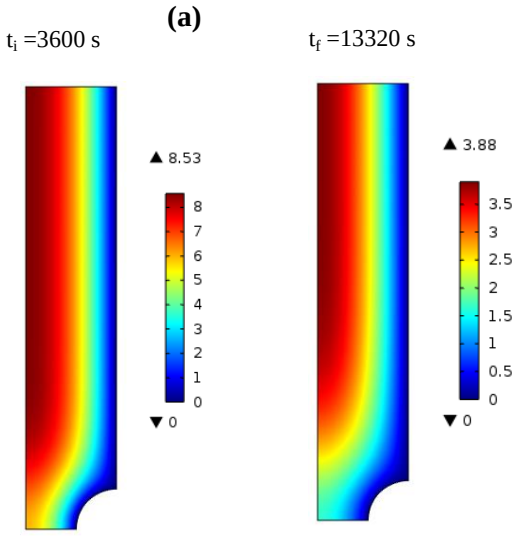
Notre modèle de diffusion est faiblement couplé, c'est-à-dire que nous évaluons la redistribution de l'hydrogène affectée par un champ de contrainte à un moment donné (dans notre cas à rupture). Or, expérimentalement ces champs varient également avec le temps. Plus spécifiquement nous considérons qu'à la fin de l'essai de traction (t_f) l'hydrogène ne désorbe plus et nous pouvons donc analyser comment la quantité d'hydrogène diffusible restante dans la membrane se redistribue pour un champ de contrainte donnée pendant une durée t_m. Nous avons choisi pour cette dernière un temps correspond à la durée de l'essai de traction pour chaque type de géométrie. Ces résultats démontrent bien que l'hydrogène diffusible est attiré par les zones où les champs de contraintes hydrostatiques sont plus élevés, en augmentant ainsi sa concentration dans ces régions.

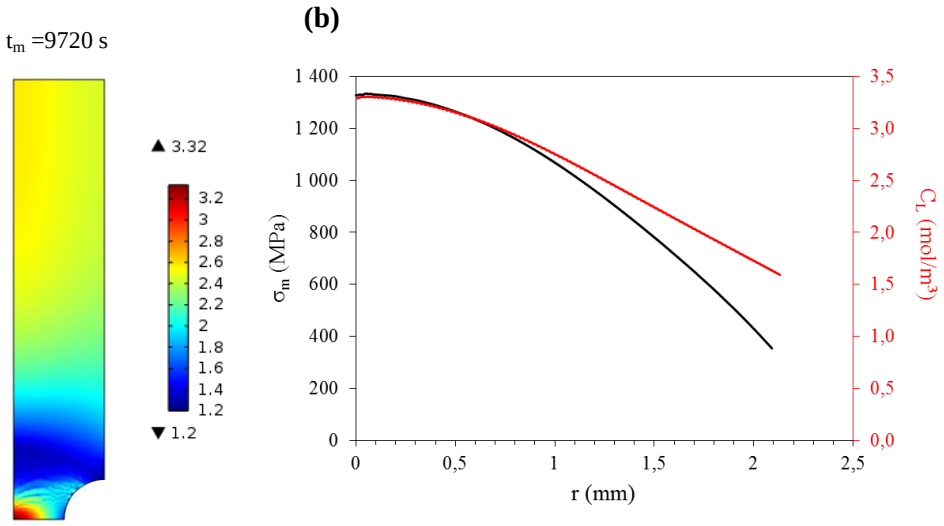
- **Eprouvette axisymétrique AEU5**



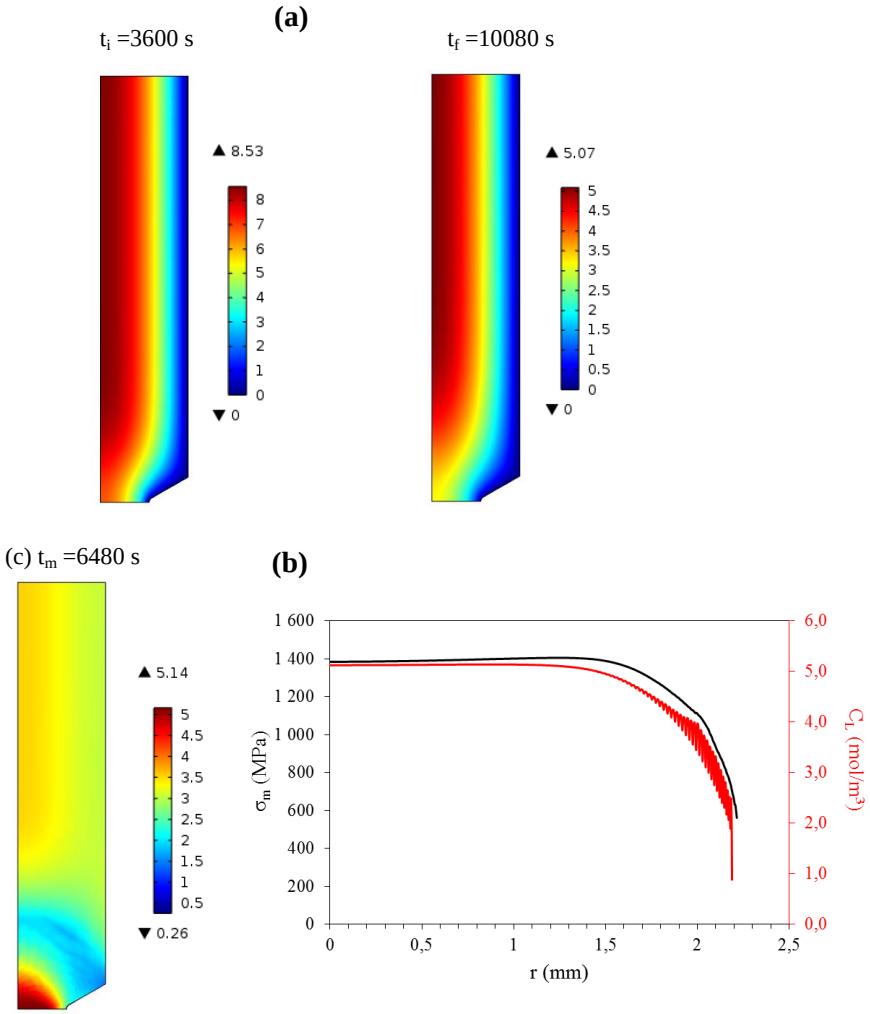


- **Eprouvette axisymétrique AEU2**

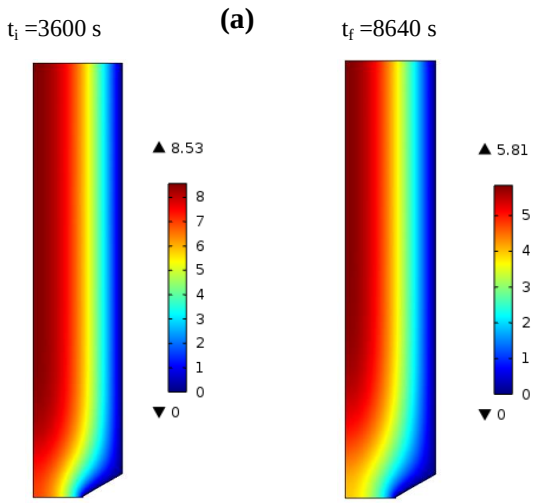




- **Eprouvette axisymétrique AEV0,25**



- **Eprouvette axisymétrique AEV0,1**



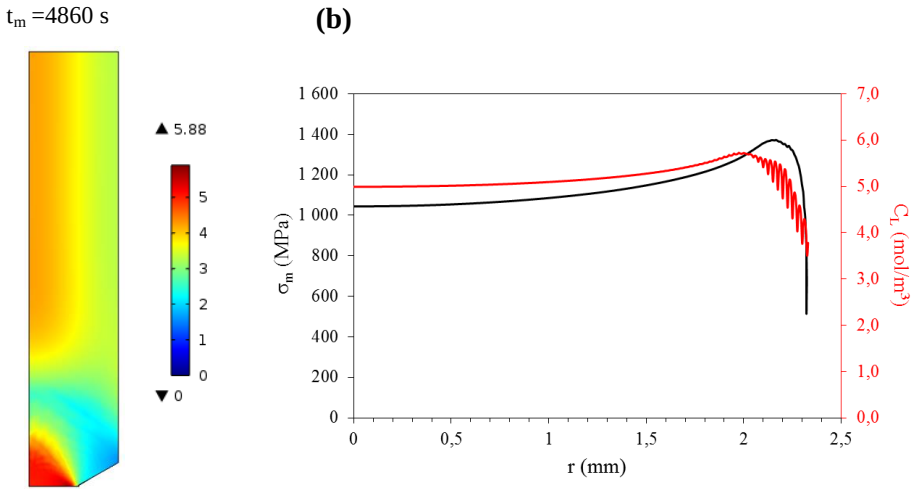


Figure IV.22. (a) Distribution des concentrations en hydrogène diffusible (C_L) après un temps de désorption t_i (temps nécessaire entre la fin du chargement et le lancement d'un essai de traction) et t_f (temps entre la fin du chargement et la rupture de l'éprouvette). (b) Redistribution de l'hydrogène (C_L) pour un champ de contrainte (σ_m) à rupture pendant un temps t_m (durée de l'essai de traction pour chaque type de géométrie).

B.IV.1.3 – Distribution de l'hydrogène sous flux à contrainte imposée (éprouvettes plates)

Selon la littérature la couche d'oxyde souvent formée sur le matériau par polarisation anodique dans une solution NaOH possède une épaisseur finale comprise entre 1,5 et 6 nm [Song1990, Bruzzoni1992, Bruzzoni1994]. Pour le coefficient de diffusion dans la couche d'oxyde (magnétite, hématite) la littérature fait état de valeurs comprises entre 10^{-14} m^2/s [Schomberg1996] et 10^{-21} m^2/s [Bruzzoni1992].

Dans le but de favoriser le temps de calculs et éviter des erreurs du maillage nous adoptons une couche de 500 nm d'épaisseur. Lorsque nous utilisons du palladium le coefficient de diffusion dans cette fine membrane sera de l'ordre de 10^{-11} m^2/s, si c'est un oxyde nous implémentons un D_{ox} de $10^{-16} m^2/s$ [Sukhotin1985]. Cependant, il faut rester prudent sur ces valeurs car d'après les travaux de Legrand *et al.* [2013] le flux d'hydrogène en fonction du temps évolue avec l'épaisseur de la couche d'oxyde et son coefficient de diffusion. Ainsi, le flux à l'état d'équilibre augmente avec l'accroissement du coefficient de diffusion de la couche et diminue pour des couches plus épaisses (Figure IV.23).

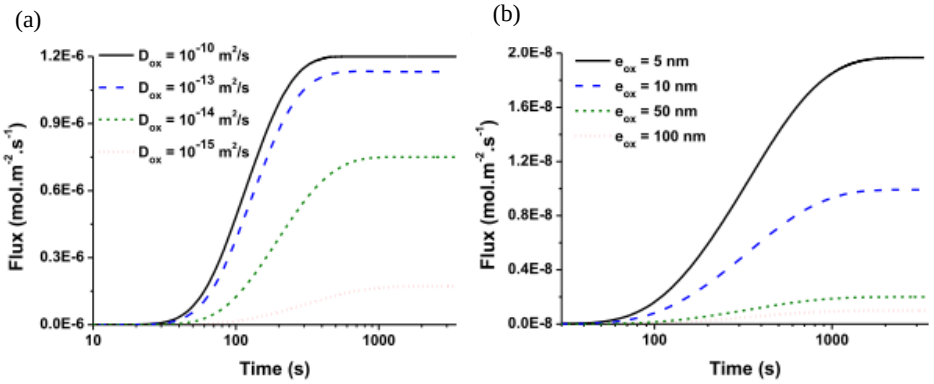


Figure IV.23. Evolution du flux J en fonction du temps pour (a) pour plusieurs coefficients de diffusion de la couche d'oxyde D_{ox} avec une épaisseur de 5 nm et (b) pour plusieurs épaisseurs de la couche d'oxyde pour un $D_{ox}=10^{-16}$ m^2/s.

La distribution de l'hydrogène lors de l'utilisation d'une couche de palladium et d'oxyde pendant un essai de perméation est illustrée sur la figure IV.24.

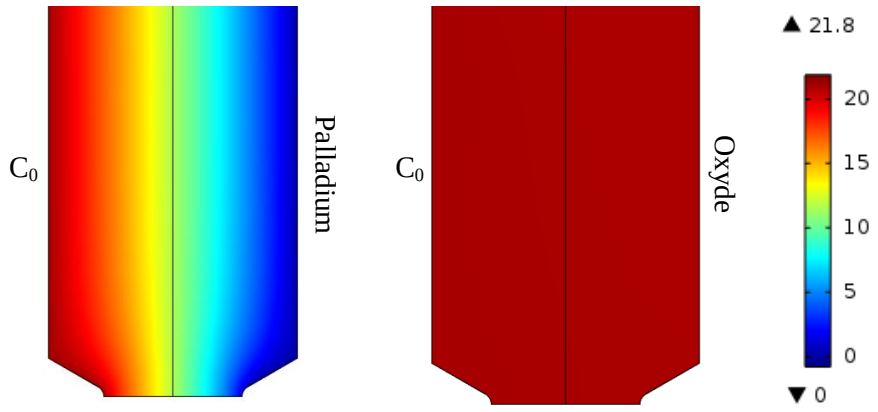


Figure IV.24. Distribution de l'hydrogène dans la membrane avec une couche de palladium et d'oxyde pour un temps t=70000s et un C_0 en face d'entrée de 21 mol/m^3.

La figure IV.24 confirme qu'en présence d'une couche d'oxyde la concentration est homogène en tout point de l'éprouvette, tandis qu'en présence d'une couche de palladium sur la face de sortie, nous observons un gradient de concentration dans la membrane. Ces résultats sont complètement indépendants de tout effet géométrique. La question posée est de savoir lequel des deux cas correspond à la situation rencontrée sous chargement mécanique. Nous avons vu lors du chapitre III (page 134) que le film d'oxyde n'est pas stable sous contrainte. En effet, la densité de courant passe de 100 pA/cm^2 à 0,15µA/cm^2 dans un temps inférieur à 200 s lors de la transition élasto-plastique. Ce résultat suggère que lors de l'essai mécanique l'oxyde en face de sortie n'a aucun caractère limitant pour la sortie de l'hydrogène. Dans la suite, nous supposons donc que lors de l'application de la contrainte, l'oxyde n'a plus de fonction barrière pour la diffusion.

Dans cette partie, nous souhaitons connaitre, si la rupture fragile (identifier lors des essais expérimentaux sur les éprouvettes plates) est une fonction des paramètres suivants : σ_m (contrainte hydrostatique), ε_{peq} (déformation plastique équivalente), C_H (concentration en hydrogène) et J (flux). Lors des calculs purement mécaniques, nous avons montré que l'endommagement fragile était localisé sur des sites présentant des valeurs maximales pour σ_m et ε_{peq}, le présent calcul a donc pour objet de questionner J et C_H sous contrainte. Rappelons que le flux sous un état de contrainte s'exprime comme :

$$J(\sigma_m) = -D_{app}\left(\nabla C_L - \frac{V_H}{RT} C_L \nabla \sigma_m\right) \qquad \text{(IV.17)}$$

Pour cela trois situations sont analysées et illustrées sur la figure IV.25 :

- Eprouvette à double entaille (DE)
- Eprouvette à simple entaille en face d'entrée (SE-entrée)
- Eprouvette à simple entaille en face de sortie (SE-sortie)

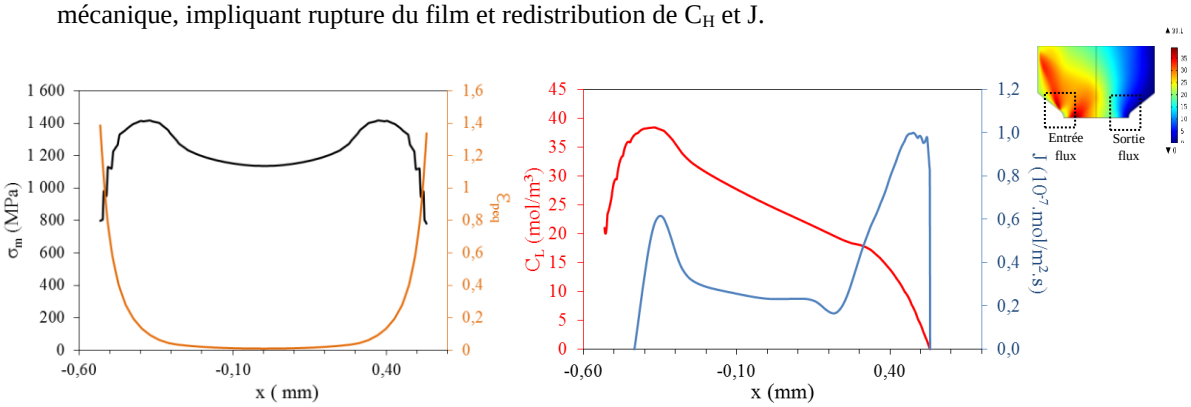
Dans les trois cas étudiés, nous observons un maximum de plasticité en pointe d'entaille et un extremum pour la pression hydrostatique dans son voisinage. L'impact de ce dernier sur le profil de distribution de la concentration en hydrogène diffusible se traduit par une anomalie pour toutes les situations. D'autre part, le flux est maximal dans les zones où la pression hydrostatique (σ_m) est maximale (figure IV.25). Dans le tableau IV.6, les valeurs de flux et de concentrations correspondant au maximum de pression hydrostatique sont rassemblées, c'est-à-dire sur les lieux où ont été observés l'endommagement fragile sous flux d'hydrogène. Dans ce tableau, sont également rassemblées les valeurs du flux et de concentration à l'entrée et à la sortie de l'éprouvette (certains de ces points ne correspondent pas forcement aux contraintes hydrostatiques et déformations équivalentes maximales, cas des SE entrée et SE sortie).

- Dans le cas de l'éprouvette à double entaille (DE), la zone fragile proche de la face d'entrée correspond à des valeurs maximales de σ_m, J et C_H. En revanche, pour la même éprouvette, la zone fragile proche de la face de sortie correspond à des valeurs maximales de σ_m et J, mais par contre une valeur relativement faible de C_H. Ces derniers résultats suggèrent que le flux d'hydrogène plus que la concentration est l'élément déterminant dans le processus de rupture fragile.

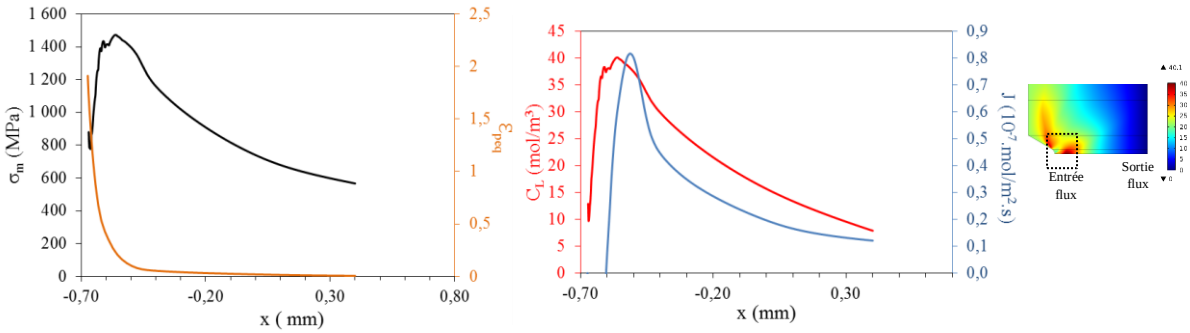
- Dans le cas de l'éprouvette à simple entaille en face d'entrée (SE-entrée), les valeurs maximales de σ_m, J et C_H correspondent à la seule zone fragile observée localisée proche de la face d'entrée.

- Dans le cas de l'éprouvette à simple entaille en face de sortie (SE-sortie), la zone fragile proche de la face de sortie correspond à des valeurs maximales de σ_m et J, mais en revanche à une valeur faible de C_H. Ce résultat confirme donc, que le flux d'hydrogène plus que la concentration est l'élément moteur dans le processus de rupture fragile.

(a) Eprouvette à double entaille (DE). Application du flux avec oxyde en sortie puis chargement mécanique, impliquant rupture du film et redistribution de C_H et J.



(b) Eprouvette à simple entaille en face d'entrée (SE-entrée). Application du flux avec palladium en sortie (coté lisse) puis chargement mécanique, impliquant rupture du film et redistribution de C_H et J.



(c) Eprouvette à simple entaille en face de sortie (SE-sortie). Application du flux avec oxyde en sortie (coté entaille) puis chargement mécanique, impliquant rupture du film et redistribution de C_H et J.

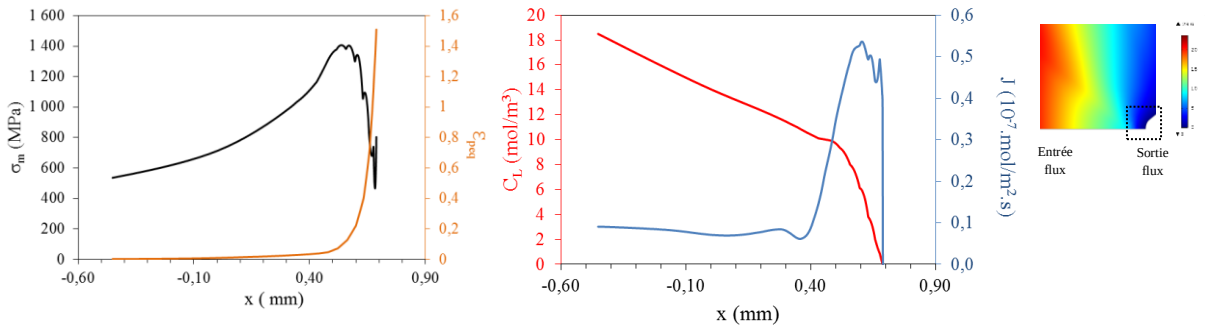


Figure IV.25. Situations analysées : (a) éprouvette avec entailles des deux côtés, oxyde côté sortie, DE (b) éprouvette avec entaille d'un un seul côté, palladium côté sortie (face lisse), SE-entrée et (c) éprouvette avec entaille d'un un seul côté oxyde côté sortie (face entaillé) SE-sortie.

Tableau IV.6. Valeurs du flux (J) et des concentrations en hydrogène diffusible (CL) en face d'entrée et sortie de l'éprouvette à double entaille (DE), de l'éprouvette à simple entaille en face d'entrée (SE-entrée) et de l'éprouvette à simple entaille en face de sortie (SE-sortie).

	Entrée		Sortie	
	C (mol/m^3)	J (10^{-8}.mol/m^2.s)	C (mol/m^3)	J (10^{-8}.mol/m^2.s)
DE	38	6	17	10
(SE-entrée)	40	8,2	8	1,2
(SE-sortie)	18	1	9	5,3

C. Synthèse

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de perméation sous contrainte et sur l'utilisation de la méthode des éléments finis (qui nous a permis de modéliser le champ de contraintes, le champ de déformations et la distribution de l'hydrogène jusqu'à la rupture de l'éprouvette) nous avons pu définir des critères de rupture et d'amorçage pour les deux mécanismes d'endommagement observés dans nos matériaux. Dans les deux situations (fragile et ductile) le critère de rupture est fonction de la pression hydrostatique (σ_m) et de la déformation équivalente (ε_{peq}).

Le processus de rupture ductile est uniquement associé à l'hydrogène piégé. Les critères d'amorçage et rupture sont exprimés selon une équation du type $\sigma_c = \sigma_m + A\varepsilon_{peq}$ (σ_c la contrainte critique et A un paramètre décrivant la dépendance du mode de rupture à la déformation plastique) et sont fonction de la concentration de l'hydrogène piégé irréversiblement.

Le processus de rupture fragile est principalement associé à l'hydrogène diffusible. Le critère de rupture s'exprime comme $\sigma_c = \sigma_m + A\varepsilon_{peq}$ et il est fonction de la mobilité de l'hydrogène diffusible (flux) et non pas de la concentration.

CHAPITRE V

Influence d'un milieu H_2S

Chapitre V : Influence d'un milieu H_2S

Cette partie avait pour but de se rapprocher de conditions réelles d'utilisation des matériaux. Cependant, à cause de contraintes de temps, elle n'a été approfondie que partiellement. Dans un milieu pétrolier, deux tests normalisés, parmi d'autres (NACE TM0177) sont souvent employés pour évaluer la résistance d'un matériau au SSC.

Le premier test consiste à un essai de traction à charge constante appelé méthode A. L'éprouvette est placée dans une cellule remplie d'une solution aqueuse sous barbotage d'un gaz contenant de l'H_2S. Cette cellule permet également l'application et le maintien d'une contrainte. Ainsi, l'acier est considéré sensible à la fissuration SSC si après 720 h d'immersion dans le milieu sous la contrainte appliquée (% limite élastique), l'éprouvette est rompue ou si des fissures sont observables sur la partie utile sous un grossissement x10 [Plennevaux2012].

Le deuxième test est un essai effectué sur une éprouvette pré-fissurée de type "DCB" (Double-Cantilever-Beam ou éprouvette à double bras de levier) appelé méthode D. Ce second test permet d'estimer le facteur d'intensité de contraintes seuil (K_{ISSC}) en dessous duquel la propagation d'une fissure dans le matériau est à l'arrêt (K_{ISSC}). De façon plus pratique, dans ce dernier, une ouverture est imposée à l'aide d'un coin qui est placé entre les bras de l'éprouvette. Cet ensemble placé est laissé dans un récipient en verre contenant une solution sous barbotage d'un gaz avec de l'H_2S pendant 14 jours. Lorsque la fissure se propage, le facteur d'intensité de contrainte diminue, le K_{ISSC} est mesuré à l'arrêt de la fissure. Pour plus de détails sur ces méthodes il faut consulter la norme NACE TM0177. Des essais tirés de ces deux tests ont été réalisés sur l'alliage QTM9. L'objectif principal était de voir si les modes de ruptures étaient communs à ceux observés sous chargement cathodique. La mesure de la solubilité en hydrogène en milieu H_2S de cet alliage a révélé qu'elle était d'environ de 6 à 7 ppm wt. Cela a été possible grace à des essais de permeation effectués sur une membrane de 3mm, palladié du coté de la detection. D'autre part, nous avions pour volonté de conduire une comparaison et une analyse critique de ces deux méthodes.

A. Méthode A

Dans le cadre de notre étude, le principe de la méthode A a été repris, mais avec des éprouvettes axisymétriques entaillées de type U et V afin de prendre en compte l'effet de concentration de contrainte. Parmi les tests effectués sur des éprouvettes de type U2 (K_t=1,62) et U5 (K_t=1,30) avec des contraintes appliquées qui varient entre 60 à 85% de la limite élastique (YS, Yield Strength), la seule éprouvette qui a rompue (après 48h) a été la U2 à 80%AYS (Actual Yield Strength). L'analyse du faciès a montré que cela a été causé par un défaut de surface engendrant ainsi une zone apparemment fragile perpendiculaire à la contrainte et une zone ductile orienté à 45° (Figure V.1).

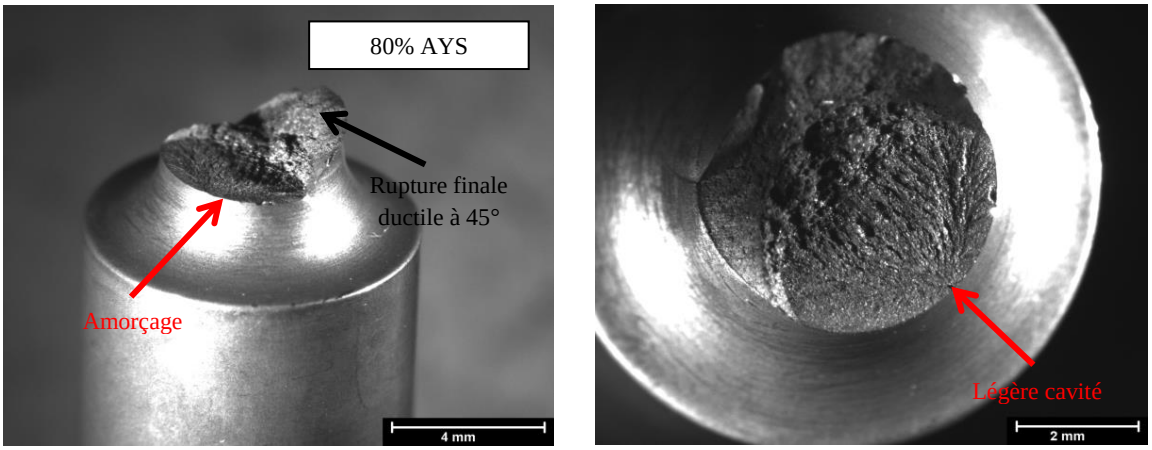


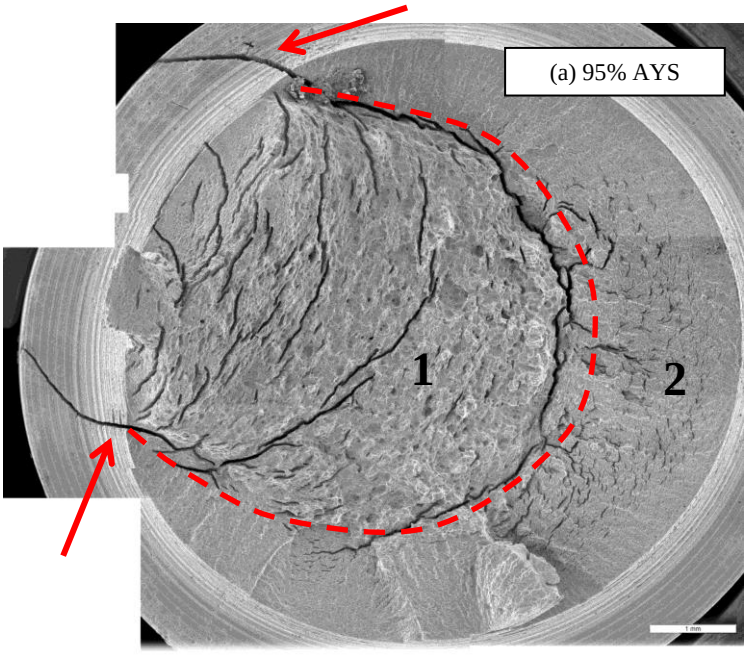
Figure V.1. Faciès de rupture d'une éprouvette axisymétrique entaille type U2 soumis à une contrainte appliquée de 80%AYS

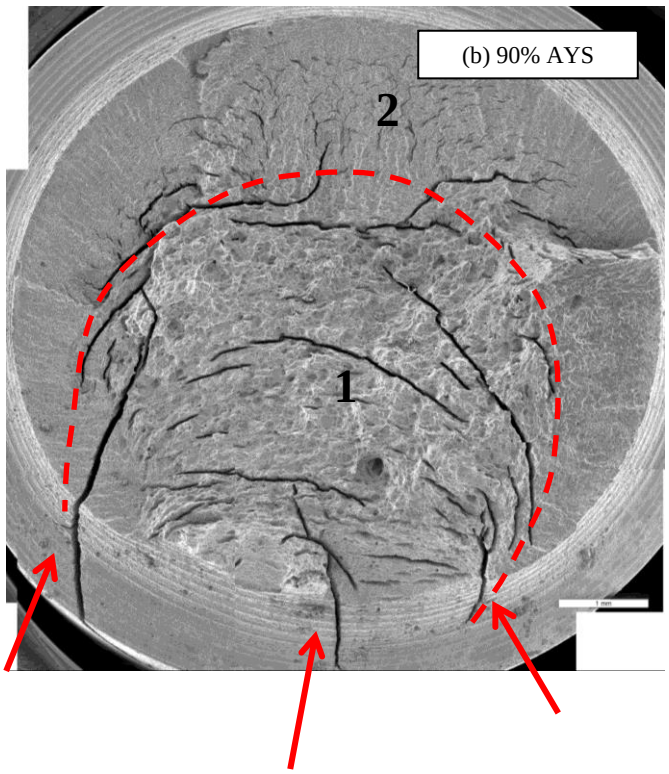
Des tests sur des éprouvettes avec des concentrations de contraintes plus élevées (U1 (K_t=2,03) et V0,25 (K_t=3,17)) et des contraintes appliquées plus importantes (de 90% à 95% AYS) ont été effectués. Toutes les éprouvettes testées ont cassées au bout de 24 heures.

Les fractographies réalisées sur ces éprouvettes, U1 et V0,25 sont présentées ci-dessous (figures V.2 et V.3). Que ce soit pour l'éprouvette axisymétrique entaillée de géométrie U (contrainte maximale au cœur de l'éprouvette) ou celle avec entaille de géométrie V (contrainte maximale aux bords de l'éprouvette) le processus de fissuration semble être de même nature. La forte densité de fissures ne nous permet pas de connaitre le lieu exact de l'amorçage, nous ne pouvons donc pas distinguer si les fissures émergent ou commencent en surface. Cependant systématiquement, nous observons des fissures larges qui se situent en surface qui semblent être le moteur du processus de fissuration (flèches rouges figures V.2 et V.3). De plus, nous n'avons pas pu relier l'origine des fissures à des sites inclusionnaires à l'intérieur du matériau. Nous pouvons même constater sur la figure V.3a (flèche verte) une fissure en surface qui ne se propage pas au cœur de l'éprouvette. En outre, du côté opposé à celui de la présence de fissures larges (zone 2 sur chaque figure), les fissures observables ne sont que fines et courtes.

La rupture a lieu à 90° par rapport à la contrainte appliquée et ceci sur toute la surface et pour tous les spécimens. Un grossissement des zones 1 et 2 sur les figures V.2 et V.3 nous a permis d'identifier une rupture ductile à cupules aux centre, aux bords des éprouvettes U et V et à l'intérieur de la fissure (figure V.3d). De plus, une spécificité a été remarquée pour l'échantillon V0,25 sous une

contrainte de 95%AYS, la fissure principale semble se propager strictement aux bords de l'éprouvette, dans la zone où la déformation plastique équivalente est plus élevée.





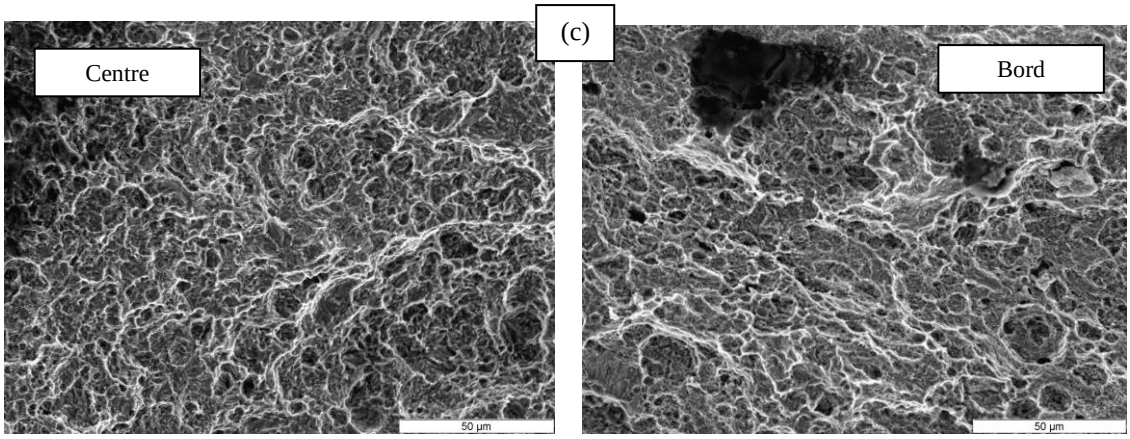
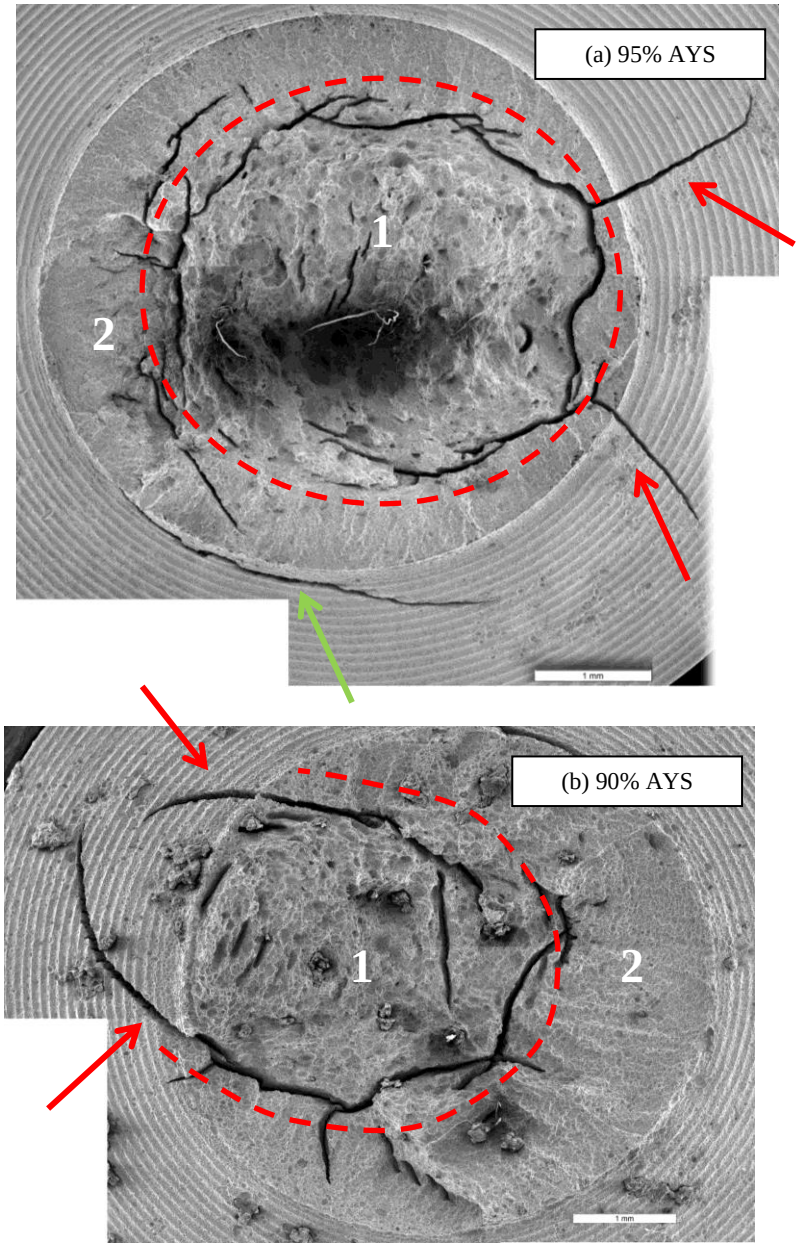


Figure V.2. Faciès de rupture d'une éprouvette axisymétrique entaille type U1 pour une contrainte appliquée de (a) 95% AYS et (b) 90% AYS (c) Faciès au centre et au bord de l'éprouvette sollicité à 95%AYS.



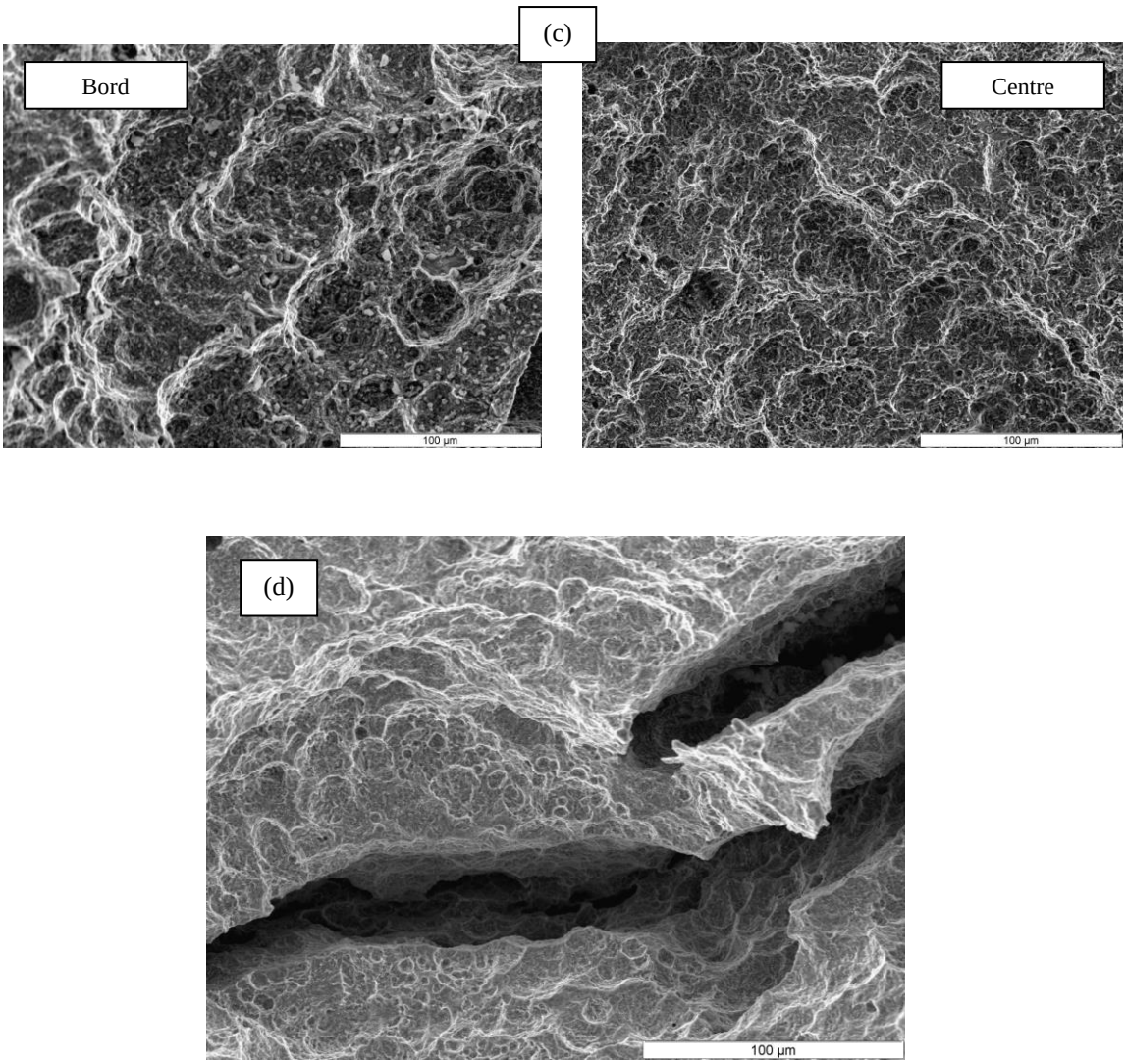


Figure V.3. Faciès de rupture d'une éprouvette axisymétrique entaille type V0,25pour une contrainte appliquée de (a) 95% AYS et (b) 90% AYS (c) faciès au centre et au bord de l'éprouvette sollicité à 95%AYS (d) faciès de rupture ductile à l'intérieur d'une fissure sur l'éprouvette 95% AYS.

La combinaison d'un milieu fortement hydrogéné (H_2S), d'un faible pH (~2,6) et des différents états mécaniques du matériau à travers l'utilisation des éprouvettes axisymétriques a rendu possible l'augmentation de la sévérité du processus de fissuration (des éprouvettes lisses sous les mêmes conditions n'ont pas rompu). Les spécimens avec de fortes concentrations de contraintes ont rompu en 24 heures d'immersion dans une solution contenant de l'H_2S et pour des contraintes appliquées variant de 90 à 95% de la limite d'élasticité. Nous avons observé une forte densité de fissures sur tous les échantillons cassés. Des fissures épaisses et longues en partant de la surface se démarquent et semblent être le moteur du processus de fissuration. Il peut exister un effet de gradient de concentration en hydrogène dans l'épaisseur de la membrane (dans les premier heures d'immersion du matériau) qui conduit à avoir plus d'hydrogène sur la surface engendrant l'amorçage de la fissure à partir d'elle. Nous n'avons pas observé de la rupture fragile à l'échelle de latte. Cela confirme une forte influence de l'hydrogène sur la plasticité du matériau comme déjà démontré dans le chapitre IV. L'absence des zones fragiles en surface et la présence d'une forte densité de fissure internes, semble indiquer que le mécanisme de rupture qui a eu lieu serait plutôt du type SOHIC. Une étude sur la cinétique d'amorçage et propagation de ces fissures en temps réel pourrait se faire à l'aide de la technique d'émission acoustique. Cette dernière permettrait de

confirmer le type de mécanisme car les signaux associés à la fissuration SSC ne sont pas les mêmes que pour la fissuration HIC/SOHIC [Smanio2008]. De plus, la réalisation de cartes EBSD pour déterminer le chemin préférentiel de propagation des fissures (que nous soupçonnons comme étant les joints entre lattes) serait intéressant.

B. Méthode D

Pour une sévérité donnée du milieu (pH, P_{H2S}, T, [Cl-], ...), la méthode D va permettre d'évaluer le K_{ISSC} . En effet, ce facteur n'est pas une constante matériau puisqu'il dépend, entre autre, du déplacement des bras et de la taille de l'eprouvette. Ainsi, plus le déplacement des bras (de façon à mettre le coin) et l'épaisseur de l'éprouvette DCB sont grands plus le K_{ISSC} est important (notamment l'effet de taille est opposée à ce qui est observé pour les mécanique de la rupture dans l'air). Jusqu'à présent, les théories proposées pour expliquer ces effets mettent en evidence la dépendance temporelle de la concentration d'hydrogène absorbé dans le test DCB. En outre, plus le déplacement du bras est grand, plus la longueur de la fissure doit être élévée pour une même valeur de K_{ISSC} finale. Toutefois, en raison de la dérive du pH au cours de l'essai et la couverture de l'échantillon avec une couche protective de sulfure de fer, l'absorption d'hydrogène dans le matériau diminue avec le temps. Par conséquent, la croissance de la fissure arrête prématurément avec l'écartement des bras le plus élevé. De même, une petite éprouvette DCB est hydrogénée plus rapidement et présente un taux de croissance de la fissure supérieur à une éprouvette de plus grande taille. Ainsi la fissure SSC peut se propager sur de plus longues distances pour un échantillon de petite taille que pour un grand. Cependant, les deux mécanismes estiment la quantité d'hydrogène en cœur du matériau comme la force motrice pour la propagation de la fissure [Thebault2013].

Dans le but de trouver une méthode plus conservative pour mesurer les facteurs d'intensité de contrainte du matériau (K_I) que la méthode D, nous avons donc realisé des essais de traction lente (SSRT) sur de des éprouvettes ½ CT (Compact Tension, figure V.4) mises dans un autoclave et dans un milieu H_2S . Nous faisons ainsi plutôt l'analyse de l'amorçage que de l'arret de la fissure (DCB), ce qui permet de nous rapprocher plus de la problématique de la méthode A.

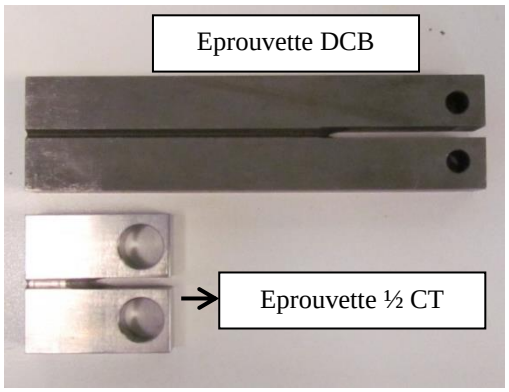


Figure V.4. Comparaison entre les géometries d'une éprouvette DCB et ½ CT.

Il a été constaté que l'hydrogène diminue considérablement la valeur de la force critique (P_Q) (figure V.6) pour une vitesse de deplacement de $3{,}5.10^{-4}$ mm.$^{s-1}$. Le facteur d'inténsité de contrainte calculé par l'équation V.1 (78,8 MPa.m$^{1/2}$ à l'air) chute à des valeurs environs cinq fois inférieures (16,6 MPa.m$^{1/2}$ apres 10h d'imersion dans un mileu H_2S).

$$K_I = \frac{P_Q}{\sqrt{BB_N}\sqrt{W}} . f\left(\frac{a}{W}\right) \qquad \text{(V.1)}$$

Avec a, W, B et B_N des paramètres géométiques comme l'illustre la figure V.5a et P_Q la force critique défini sur la figure V.5b.

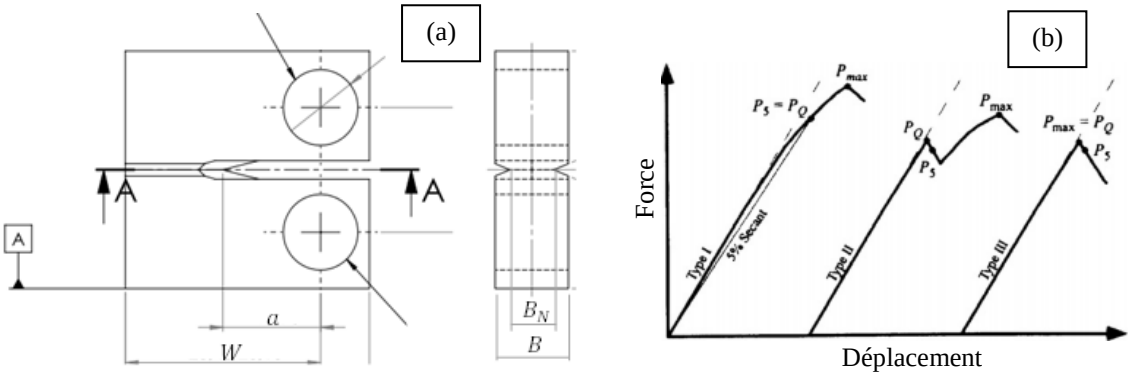


Figure V.5. (a) Schéma d'une éprouvette du type ½ CT et ses parametres geometriques. (b) Trois des courbes typiques de force-déplacement avec le P_Q la force critique définie pour chaque type

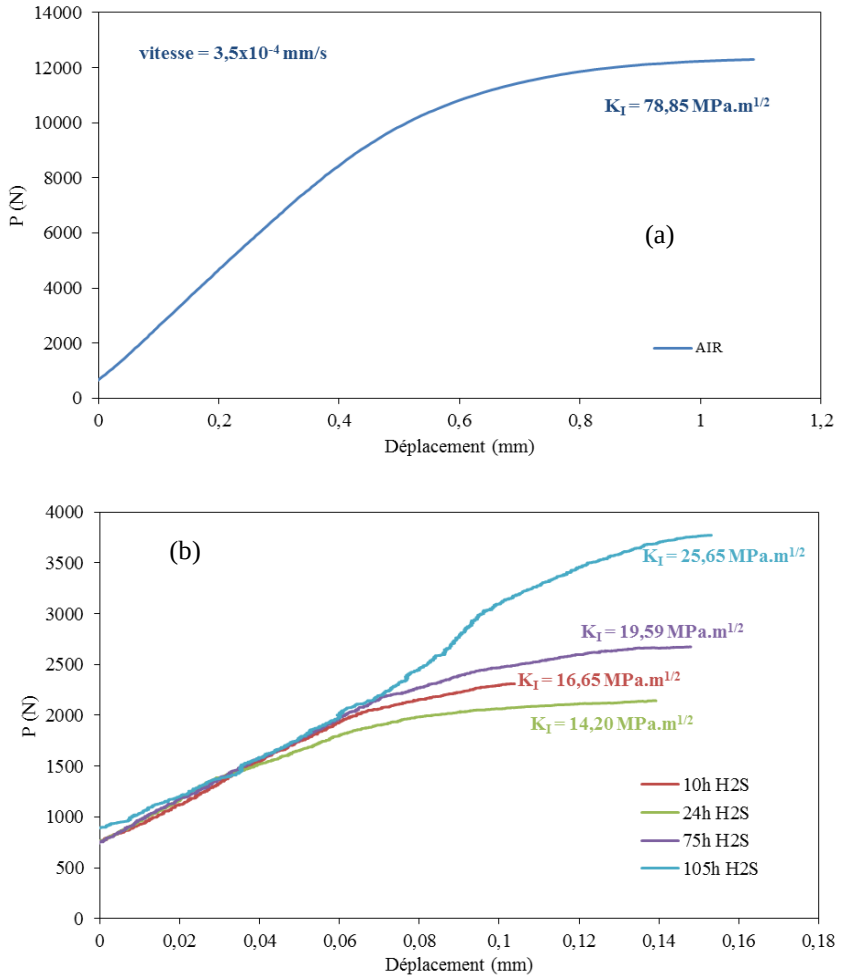


Figure V.6. Courbes force en fonction du deplacement pour des essais effectués (a) à l'air et (b) en présence d'H_2S.

Cependant, selon le temps d'immersion de l'éprouvette dans la solution contenant de l' H_2S avant le lancement de l'essai, le K_I n'était pas le même. Cela est probablement dû à la couche de sulfure de fer que se forme sur la surface et diminue la quantité d'hydrogène absorbé par le matériau (figure V.7). Comme pour la méthode D, la dissociation de l'absorption d'hydrogène de l'amorçage/propagation de la fissure n'a pas réussi a être faite.

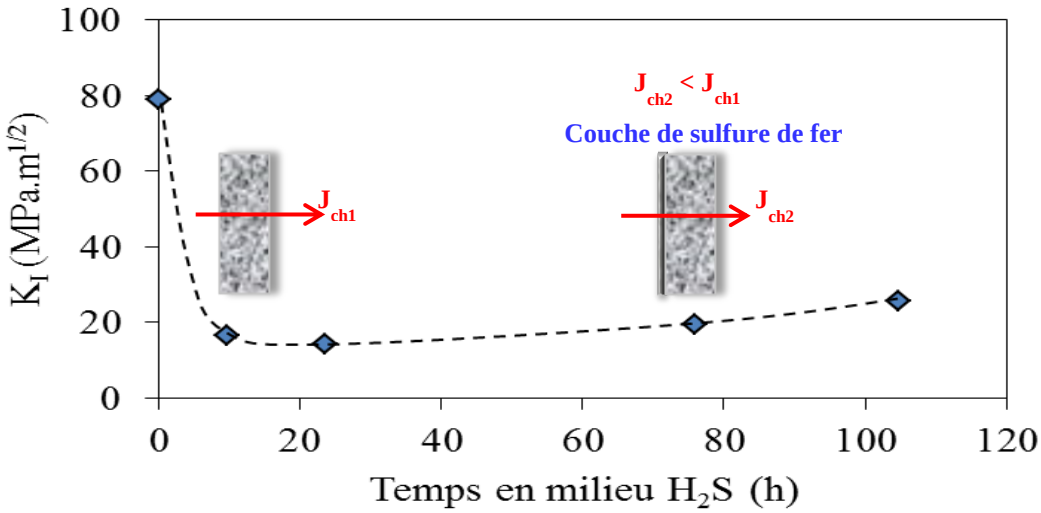
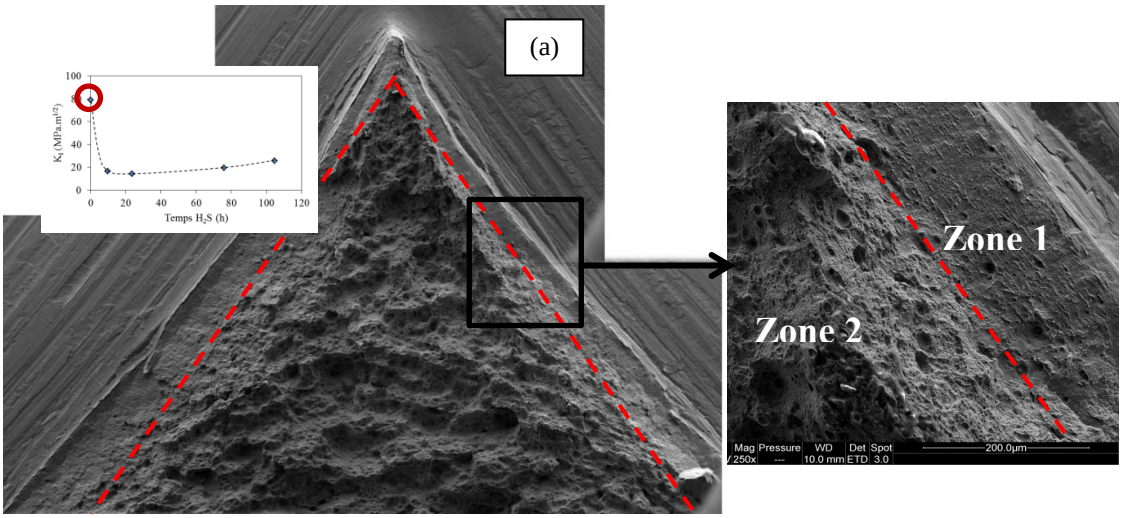


Figure V.7. Evolution du facteur d'intensité de contrainte (K_I) en fonction du temps d'immerdion dans un milieu contenant de l'H_2S.

Les figures V.8, V.9 et V.10 présentent les faciès de rupture des éprouvettes ½ CT sollicitées à l'air et en présence d'hydrogène (milieu H_2S) pour deux différents temps d'immersion (24h et 105h). A l'air (figure V.8), le faciès montre une rupture ductile par cisaillement dans la zone d'amorçage (zone 1) et ductile par cupule dans la zone de propagation de la fissure (zone 2) . Les faciès des échantillons immergés dans la solution H_2S ne possèdent pas une zone d'amorçage définie. Nous observons cependant une forte densité de fissures et une rupture quasi-fragile à l'échelle des lattes que ce soit pour un temps d'immersion de 24 ou 105h. Ce résultat est à prendre avec précaution étant donné que nous n'avons pas réussi à enlever complètement la couche d'oxyde de la surface de rupture. En effet, une attaque plus forte risque d'abimer la surface, d'empêcher son observation et même dans certains cas conduire à des observations erronées.



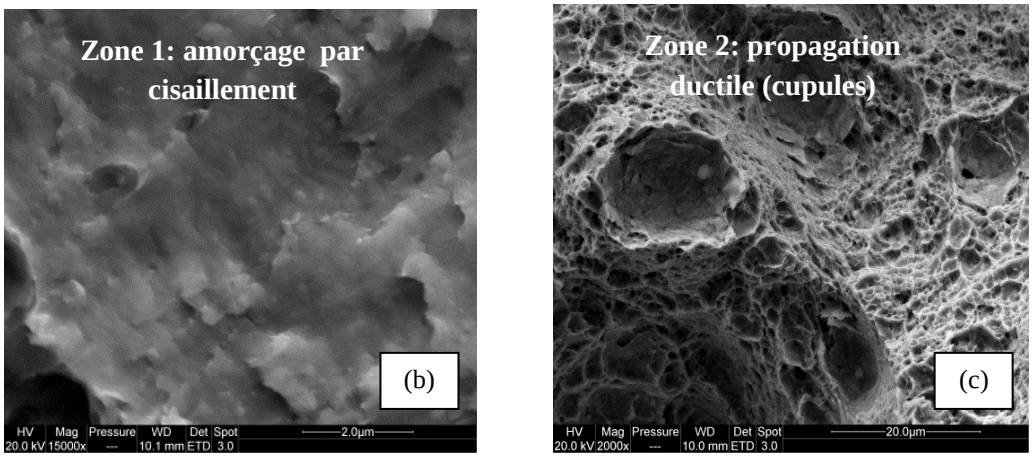


Figure V.8. Faciès de rupture éprouvette ½ CT sollicitée à l'air. (a) Vue panoramique de l'échantillon (b) Zone 1 : rupture ductile par cisaillement. (c) Zone 2 : rupture ductile par cupules.

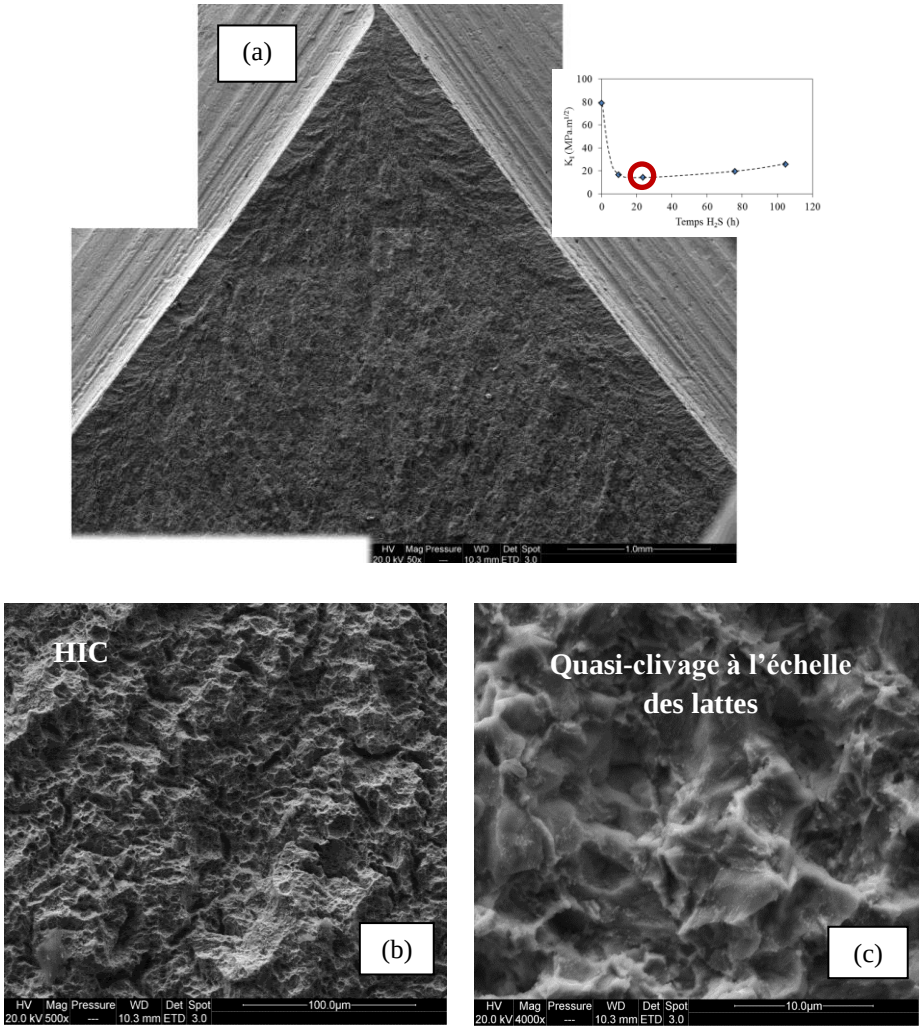


Figure V.9. Faciès de rupture éprouvette ½ CT solliciteé après 24h d'immersion dans une sollution contenant de l' H_2S. (a) Vue panoramique de l'échantillon (b) Zone avec une forte densité des fissures. (c) rupture ductile par cupules.

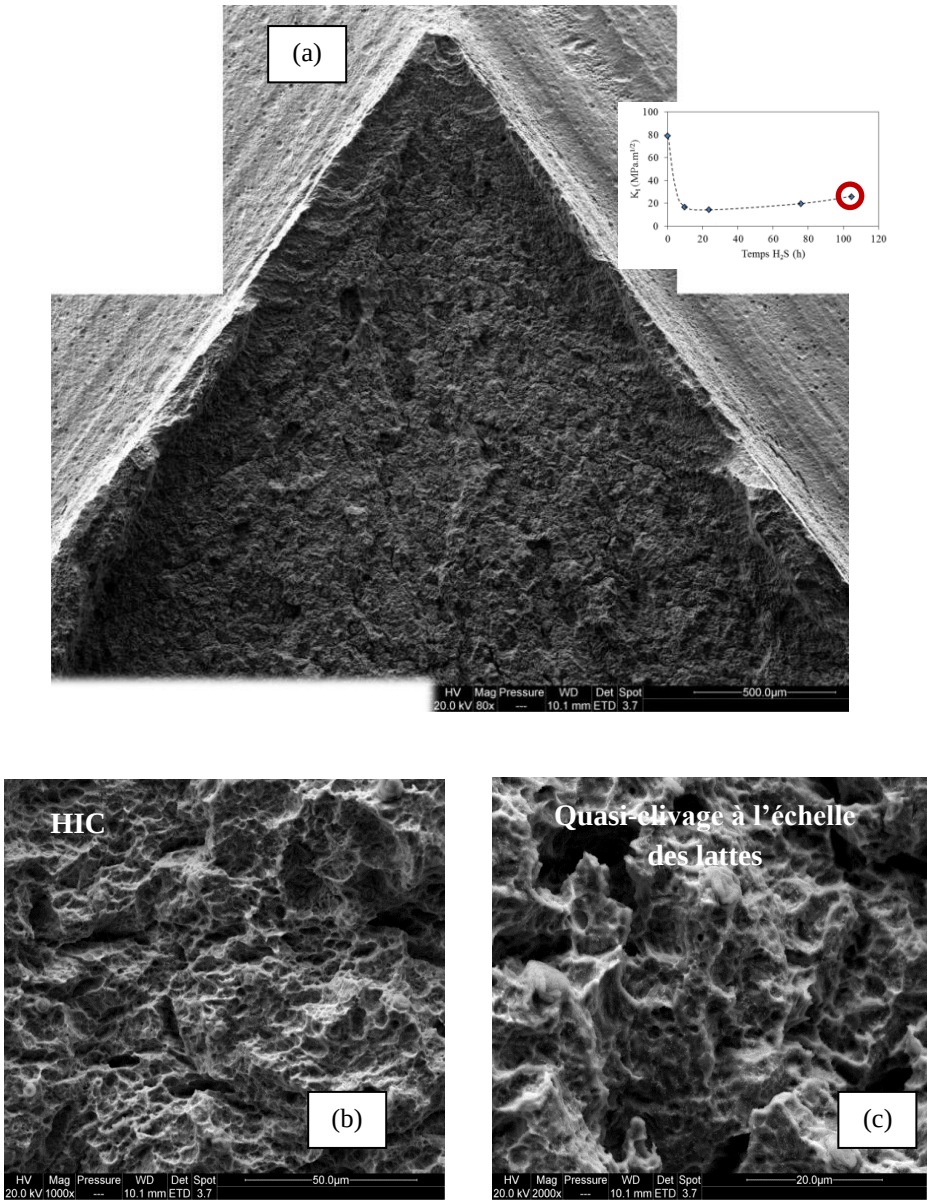


Figure V.10. Faciès de rupture éprouvette ½ CT sollicitée après 105h d'immersion dans une solution contenant de l' H_2S. (a) Vue panoramique de l'échantillon (b) Zone avec une forte densité des fissures. (c) Rupture ductile par cupules.

Dans les cas des essais de traction lente realisés sur les éprouvette ½ CT, il serait interessant d'investiguer jusqu'à quel temps d'immersion le K_I diminue. En effet, nous avons vérifié la diminution de ce facteur jusqu'à 24h d'immersion mais entre ce test et celui d'après à 75 heures le K_I augmente. En trouvant la limite de temps pour lequel le K_I diminue nous pourrons donc nous affranchir de l'effet de la couche de sulfure qui limite l'absorption d'hydrogène. En outre, les longues durées d'immersion avant et pendant l'application de la contrainte endommagent énormément le matériau et sont responsables du phénomène de décohésion interne.

C. Synthèse

Ces tests (méthode A et SSRT) nous ont permis de vérifier le comportement de notre matériau (QTM9) dans un environnement H_2S. Cependant cet étude doit être approfondie avec des tests qui peuvent discriminer les mécanismes qui ont eu lieu (émission acoustique) ou les compléter (EBSD). Les résultats en présence d'H_2S semblent corroborer les essais sous chargement cathodique (interaction hydrogène/plasticité comme le moteur de l'endommagent). Ainsi, une forte concentration en hydrogène a promu plutôt de la plasticité (rupture ductile) que de la décohésion (rupture fragile). Les tests avec les ½ CT peuvent être améliorés avec la réalisation de pré-fissures de fatigue sur les éprouvettes avant l'essai SSRT en milieu H_2S. De plus, la couche de sulfures de fer jouant un rôle important dans la diffusion de l'hydrogène est relativement difficile à contrôler.

Conclusions et perspectives

Cette étude financée par Vallourec avait pour sujet l'étude des mécanismes d'endommagement d'aciers martensitiques associés au Sulphide Stress Cracking (SSC). Le phénomène de SSC est une forme d'endommagement qui se produit lorsque des matériaux à haute limite d'élasticité sont soumis à une forte sollicitation mécanique en présence de sulfure d'hydrogène H_2S. La fragilisation par l'hydrogène (FPH) est suspectée comme étant un élément clef dans ce processus. Afin de déterminer les mécanismes associés à ces phénomènes, une connaissance de la microstructure et de ses défauts (précipités, inclusions, lacunes, densités de dislocations, etc.,) des aciers étudiés est essentielle. Cette analyse a constitué la première partie de ce travail. L'étude de différents alliages nous a permis, par comparaison, de mieux cerner l'impact des différents paramètres métallurgiques et microstructuraux sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. Les diverses expériences ont permis de constater l'influence de la microstructure sur les mécanismes de diffusion et de désorption de l'hydrogène au sein de ces aciers martensitiques trempés et revenus. Ensuite, la méthode de perméation électrochimique sous-contrainte a été utilisée de façon à permettre l'application d'une contrainte jusqu'à la rupture du matériau sous-flux d'hydrogène. Des éprouvettes plates ou cylindriques, lisses ou entaillées, avec différentes concentrations de contrainte, dans différentes conditions de chargement en hydrogène, ont été utilisées de façon à pouvoir reproduire les effets de l'hydrogène lorsque le SSC a lieu. Le but est de déterminer et de séparer l'influence respective de l'hydrogène diffusible et piégé dans le processus de fragilisation du matériau, associé à un état mécanique et microstructural précis. Finalement, la combinaison d'essais de traction, des calculs par la méthode des éléments finis et de l'observation de la distribution spatiale du dommage au sein des éprouvettes a permis de développer une approche locale de la rupture intégrant l'effet de l'hydrogène. De plus, les premiers résultats obtenus en milieu H_2S ont été présentés, ces derniers ne sont que partiels car cette partie n'a pas pu être développé plus longuement.

Conclusions

- **Caractérisation des matériaux**

L'ensemble des analyses effectuées permet de caractériser une structure martensitique trempée/revenue pour les différentes nuances étudiées. Cette étude met en évidence plusieurs échelles microstructurales : les anciens grains austénitiques, l'état inclusionnaire, l'état de précipitation, les dimensions de lattes de martensite, les différents types de dislocations et les lacunes. Ces défauts microstructuraux jouent un rôle important dans les phénomènes de Fragilisation Par l'Hydrogène (FPH) en raison de leur potentialité à piéger ou transporter de l'hydrogène. La comparaison est faite selon les paramètres suivants : densité de dislocation (ρ), taille d'ex-grain γ, limite d'élasticité (YS), nature des précipités et taille de ceux-ci. Nous observons ainsi une limite d'élasticité assez proche pour les deux matériaux utilisés lors de cette étude (QTM6 et QTM9). Leurs densités de dislocation SSD sont également similaires. L'affinement du grain et la présence d'une plus forte densité de dislocations semblent jouer un rôle significatif sur les propriétés mécaniques des matériaux. Ainsi le QTM2 et QTM7 qui ont la taille de grains la plus petite et par conséquent les densités de dislocation la plus élevées présentent également les YS les plus élevés. Cependant, ils ne possèdent aucun précipité en commun. De plus, les valeurs des rayons de ces derniers dans l'alliage QTM6 sont beaucoup plus élevées que dans le QTM9. La connaissance de ces différences s'est révélée précieuse dans la compréhension des phénomènes de piégeage et de diffusion.

- **Piégeage et diffusion de l'hydrogène dans les matériaux de notre étude**

Les diverses expériences ont permis de constater l'influence de la microstructure sur les mécanismes de diffusion et de désorption de l'hydrogène au sein de ces aciers martensitiques trempés et revenus. Afin de caractériser l'effet de l'hydrogène sur les propriétés du matériau, différents paramètres comme D_{app}, C_{0app}, C_{Tr}, C_{Tir}, C_L, D_L, N_T, ΔE_L, E_a, ΔE_{TL} et N_L ont été définis pour le QTM9 et certains d'entre eux comparés avec ceux d'autres alliages. La TDS a permis de définir le temps de saturation en hydrogène de l'alliage QTM9 mais également de vérifier les résultats obtenus par perméation électrochimique.

Il a été constaté que l'augmentation de la densité de dislocations engendre un piégeage plus important de l'hydrogène et que pour certains aciers, les lacunes pouvaient également assurer le piégeage irréversible. Les précipités incohérents peuvent également être des sites de piégeage irréversible tandis que les précipités cohérents et semi-cohérents piègent une quantité d'hydrogène plus élevée mais de façon réversible. La distorsion élastique autour de ces deniers serait donc la principale zone de piégeage réversible pour les aciers QTM. Cependant, il tiendra de ne pas écarter la contribution du piégeage par la distorsion élastique autour des dislocations coins.

L'augmentation de la concentration d'éléments d'alliage dans la matrice devrait se traduire par une diminution du coefficient de diffusion interstitiel D_L. Ceci n'a pas été observé, une modification de N_L ne semble pas avoir d'action directe sur la diffusion pour les aciers peu alliés. Cependant il a été constaté un effet indirect des éléments d'alliage (à travers le calcul du taux de carbone équivalent) sur le coefficient de diffusion apparent D_{app}.

De plus, le phénomène de décohésion interne a pu être constaté à partir de l'analyse des résultats des techniques utilisées. Cela pourrait être expliqué par la saturation du matériau en hydrogène qui entrainerait le ralentissement du coefficient de diffusion apparent.

Parmi les alliages étudiés, celui qui possède le plus de pièges irréversibles est le QTM7. Ceci s'explique notamment par le fait qu'il présente la densité de dislocations la plus élevée et qu'il est également celui qui fabrique le plus de lacunes lors d'un processus d'hydrogénation du matériau. Le QTM3 est le matériau dans lequel le processus de piégeage réversible est le plus fort, ceci est dû à sa grande densité de précipités cohérents et semi-cohérents. Une grande quantité de pièges réversibles est vu intuitivement comme nocif vis-à-vis des phénomènes de fragilisation en considérant qu'ils peuvent être des sources d'hydrogène. Cependant une distribution plus homogène des précipités (c'est le cas du QTM3 par rapport aux QTM2 et QTM7 qui possèdent la même composition) semblerait plutôt un atout car elle atténuerait la ségrégation de l'hydrogène dans les maillons faibles du matériau. En ce qui concerne les alliages modèles QTM1 et QTM6, le dernier en plus d'avoir des limites d'élasticité supérieures à celle du QTM1 présente une densité de lacunes moins élevée. Cependant, les précipités qu'il présente (à base de molybdène), piègent plus d'hydrogène autour de leurs champs élastiques.

Lors de ce chapitre, nous avons pu voir qu'une description la plus précise possible du matériau est nécessaire pour pouvoir décrire les interactions hydrogène matériau. De plus, cette étude démontre que des matériaux possédant la même microstructure martensitique peuvent avoir des comportements relativement différents en fonctions de leurs compositions et passé thermomécanique.

- **Influence d'une contrainte macroscopique sur le transport et piégeage de l'hydrogène**

Les champs de contrainte et déformation vont modifier l'effet de l'hydrogène diffusible, piégé réversiblement et irréversiblement. Par exemple, les mécanismes de fragilisation sont souvent expliqués en termes de transport de l'hydrogène par les dislocations. Autrement dit, lors de la

déformation, les dislocations mobiles peuvent recevoir des atomes d'hydrogène à partir de pièges réversibles tels que les interfaces précipités cohérents /matrice et les déplacer à des endroits comme les interfaces inclusion-matrice ou à des joints de grains. Si le nombre d'atome d'hydrogène dans ces sites atteint une valeur critique (pour une certaine condition de contrainte), une fissure peut être initiée [Pressouyre1978].

Afin de déterminer l'influence de l'hydrogène diffusible et piégé dans le processus de fragilisation du matériau associé à l'état de contrainte, la méthode de perméation électrochimique a évolué de façon à permettre l'application d'une contrainte jusqu'à la rupture du matériau. Cette méthode a pour avantage de pouvoir mesurer l'effet de l'hydrogène sur l'état mécanique du matériau mais également l'effet de la contrainte sur le piégeage et la diffusion de l'hydrogène.

Nous avons pu constater que lors d'un essai de perméation sous-contrainte sur des éprouvettes plates et lisses (QTM9), à différentes densités de courant (20mA/cm^2 et 100mA/cm^2), il a été observé des zones lunulaires fragiles à l'échelle des lattes sur la face d'entrée de l'hydrogène pour un essai soumis à un flux d'hydrogène en continu. Pour le test au courant le plus élevé, ces régions semi-circulaires étaient plus grandes et moins nombreuses, à cause d'une activité plus élevé en surface. Il a été remarqué que l'hydrogène diffusible comme celui piégé contribuent à diminuer la ductilité, mais favorisent des modes de ruptures différents. L'importance de cet effet a été plus ou moins visible selon l'alliage étudié (effet peu marqué pour l'acier QTM6).

Il a été démontré que le transport de l'hydrogène est affecté par les champs de contrainte et déformation et que les amas de lacunes, restant après les traitements thermiques, impactent le volume molaire apparent de l'hydrogène et par conséquent la solubilité de l'hydrogène sous contrainte. Nous avons également constaté que les dislocations mobiles et stockées influencent le comportement de l'hydrogène en les trainant ou piégeant.

L'effet de l'hydrogène irréversible n'a pas été évident sur des éprouvettes axisymétriques, du moins macroscopiquement. Cependant, le calcul des déformations localisées a fait ressortir une influence de ce type d'hydrogène sur la plasticité du matériau pour des éprouvettes lisses. En effet, l'analyse statistique de taille de cupules (à l'échelle des précipités et des inclusions) a démontré que les dimensions des cupules augmentaient avec la concentration en hydrogène irréversible. Ce comportement a été plus tangible pour des éprouvettes avec des concentrations de contrainte plus faibles.

L'exploitation des résultats issus des essais de perméation sous contrainte sur des éprouvettes plates entaillées (U et V) a permis d'identifier trois modes de ruptures : ductiles à cupules, ductile par cisaillement et fragile à l'échelle des lattes. Le taux de triaxialité, la teneur en hydrogène et sa mobilité ont joué un rôle important dans les mécanismes de rupture. Ainsi, des éprouvettes avec l'entaille en géométrie U ont eu une rupture ductile au centre et cisaillé aux bords (essai sorption-traction à 100mA/cm^2). A cette même densité de courant et pour le même type d'essai, le spécimen avec entaille du type V a eu une rupture ductile au centre et fragile à l'échelle des lattes aux bords. A 20 mA/cm^2, nous n'avons pas observé de zones cisaillées sur l'éprouvette U (rupture ductile à cupules sur toute la surface). En ce qui concerne l'éprouvette de type V, la bande fragile correspondante à l'entaille existait encore mais à une largeur plus fine (moins d'hydrogène diffusible, moins de fragilité).

Des essais réalisés sur des éprouvettes plates entaillées d'un seul côté nous a permis de prendre en compte les effets de champ de contrainte (entaille) et de la concentration moyenne en hydrogène (par la réalisation d'un dépôt de palladium). Ainsi, nous avons pu constater qu'une forte triaxialité a un effet plus impactant sur l'amorçage des fissures que l'hydrogène adsorbé en surface. En outre, nous avons confirmé l'effet de l'hydrogène diffusible : l'augmentation de la concentration moyenne dans la membrane a agrandi la zone fragilisée.

Nous avons donc constaté que l'hydrogène diffusible et l'hydrogène piégé entrainaient tous les deux une baisse des propriétés mécaniques des matériaux mais par des mécanismes différents. En effet, l'hydrogène diffusible induit une diminution de l'énergie de cohésion du matériau aux interfaces et entraîne l'apparition d'une rupture fragile à l'échelle des lattes tandis que l'hydrogène piégé irréversiblement agit sur la plasticité. Ces effets ont été quantifiés à partir d'un indice de fragilité I_{FPH}, mettant clairement en avant l'importance des concentrations en hydrogène piégé et irréversible sur le processus global de FPH. De plus, nous avons remarqué que le transport de l'hydrogène par les dislocations assistait l'apparition de cette fragilité.

Il est apparu que malgré une bonne caractérisation microstructurale de nos aciers, il est difficile de définir un processus général de la FPH pour ce matériau. En effet, la composition du matériau, la concentration en hydrogène, le flux d'hydrogène, l'état mécanique sont autant de paramètres qui modifiaient ou pondéraient les différents mécanismes mis en jeux lors de la FPH. Il serait donc dangereux d'établir que la FPH subie par nos aciers soit régie par juste un des mécanismes vus lors du chapitre I.

D'un point de vue expérimental, la démarche adoptée montre l'importance de combiner différentes techniques dans le but d'observer et de comprendre l'effet de l'hydrogène sur le matériau. La simple analyse des courbes contrainte-déformation est insuffisante pour distinguer l'effet de l'hydrogène d'où l'importance des observations des faciès de rupture.

L'utilisation d'essais de relaxation nous a permis de déterminer les valeurs des volumes apparents d'activation et des contraintes relaxées pour l'alliage QTM9 en absence et en présence d'hydrogène. Ces paramètres sont associés aux mécanismes de plasticité et donc à la mobilité des dislocations. Le calcul des volumes apparents a mis en évidence deux mécanismes. Le volume d'activation apparent lié au régime I est associé aux ancrages de type «arbre de la forêt» et à la mobilité des dislocations coins. Dans le cas du régime II, le processus thermiquement activé associé à la mobilité des dislocations vis est pilotée par un mécanisme de double décrochement. Notons que l'effet produit par la présence de l'hydrogène a agi de façon plus prononcée sur le mécanisme de plasticité du régime II. L'hydrogène diminue les volumes et enthalpie d'activation des dislocations et donc favorise leur mobilité pour la gamme de vitesse de déformation inférieure à $10^{-5}s^{-1}$. Cependant, il est nécessaire d'effectuer des observations MET pour pouvoir mettre en évidence des paramètres géométriques de la déformation. En outre, avec les essais de relaxation, il n'a pas été possible de mettre en évidence des contraintes seuils permettant de distinguer le domaine de mobilité des dislocations coins de celui des dislocations vis.

- **Approche locale de la rupture intégrant l'effet de l'hydrogène par la méthode des éléments finis**

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de perméation sous contrainte et sur l'utilisation de la méthode des éléments finis (qui nous a permis de modéliser le champ de contraintes, le champ de déformations et la distribution de l'hydrogène jusqu'à la rupture de l'éprouvette) nous avons pu définir des critères de rupture et d'amorçage pour les deux mécanismes d'endommagement observés dans nos matériaux. Dans les deux situations (fragile et ductile) le critère de rupture est fonction de la pression hydrostatique (σ_m) et de la déformation équivalente (ε_{peq}).

Le processus de rupture ductile est uniquement associé à l'hydrogène piégé. Les critères d'amorçage et rupture sont exprimés selon une équation du type $\sigma_c = \sigma_m + A\varepsilon_{peq}$ (σ_c la contrainte critique et A un paramètre décrivant la dépendance du mode de rupture à la déformation plastique) et sont fonction de la concentration de l'hydrogène piégé irréversiblement.

Le processus de rupture fragile est principalement associé à l'hydrogène diffusible. Le critère de rupture s'exprime comme $\sigma_c = \sigma_m + A\varepsilon_{peq}$ et il est fonction de la mobilité de l'hydrogène diffusible (flux) et non pas de la concentration.

- **Influence d'un milieu H_2S**

Des essais tirés de deux tests normalisés (NACE TM0177) souvent employés pour évaluer la résistance d'un matériau au SSC ont été réalisés sur l'alliage QTM9. L'objectif était de voir si les modes de ruptures étaient communs à ceux observés sous chargement cathodique. D'autre part, nous avions pour volonté de conduire un comparaison et une analyse critique de ces deux méthodes (méthode A et D).

Nous avons adapté la méthode A (qui consiste à appliquer et maintenir une contrainte sur une éprouvette placée dans une cellule remplie d'une solution aqueuse sous barbotage d'un gaz contenant de l'H_2S) à des éprouvettes axisymétriques entaillées. La combinaison d'un milieu fortement hydrogéné (H_2S), d'un faible pH (~2,6) et des différents états mécaniques du matériau a rendu possible l'augmentation de la sévérité du processus de fissuration (des éprouvettes lisses sous les mêmes conditions n'ont pas rompu). Les spécimens avec de fortes concentrations de contrainte ont rompu en 24 heures d'immersion dans une solution contenant de l'H_2S et pour des contraintes appliquées variant de 90 à 95% de la limite d'élasticité. Nous avons observé une forte densité de fissures sur tous les échantillons cassés. Des fissures épaisses et longues en partant de la surface se sont démarquées et semblent être le moteur du processus de fissuration. Il peut exister un effet de gradient de concentration en hydrogène dans l'épaisseur de la membrane (dans les premières heures d'immersion du matériau) qui conduit à avoir plus d'hydrogène sur la surface engendrant l'amorçage de la fissure. Nous n'avons pas observé de rupture fragile à l'échelle de latte. Cela confirme une forte influence de l'hydrogène sur la plasticité du matériau. L'absence des zones fragiles en surface et la présence d'une forte densité de fissure internes, semble indiquer que le mécanisme de rupture qui a eu lieu serait plutôt du type SOHIC. Une étude sur la cinétique d'amorçage et propagation de ces fissures en temps réel pourrait se faire à l'aide de la technique d'émission acoustique. Cette dernière permettrait de confirmer le type de mécanisme car les signaux associés à la fissuration SSC ne sont pas les mêmes que pour la fissuration HIC/SOHIC [Smanio2008]. De plus, la réalisation de cartes EBSD pour déterminer le chemin préférentiel de propagation des fissures (que nous soupçonnons comme étant les joints entre lattes) serait intéressant.

Dans le but de trouver une méthode plus conservative pour mesurer les facteurs d'intensité de contrainte du matériau (K_I) que dans la méthode D, nous avons donc realisé des essais de traction lente (SSRT) sur des éprouvettes ½ CT dans un milieu H_2S . Nous avons donc fait le choix d'étudier plutôt l'amorçage de la fissure que l'arret de la fissure (DCB), ce qui permet de nous rapprocher plus de la problématique de la méthode A. Il a été constaté que le facteur d'inténsité de contrainte chute à des valeurs environs cinq fois inférieures après 10h d'imersion dans un mileu H_2S par rapport à celui calculé a l'air. Cependant, selon le temps d'immersion de l'éprouvette dans la solution contenant de l' H_2S avant le lancement de l'essai, le K_I n'était pas le même. Cela est probablement dû à la couche de sulfure de fer que se forme sur la surface et diminue la quantité d'hydrogène absorbé par le matériau. Comme pour la méthode D, la dissociation de l'absorption d'hydrogène de l'amorçage/propagation de la fissure n'a pas réussi a être faite.

Ces tests (méthode A et SSRT) nous ont permis de vérifier le comportement de notre matériau (QTM9) dans un environnement H_2S. Cependant cet étude doit être approfondie avec des tests qui peuvent discriminer les mécanismes qui ont eu lieu (émission acoustique) ou les compléter (EBSD). Les résultats en présence d'H_2S semblent corroborer les essais sous chargement cathodique

(interaction hydrogène/plasticité comme le moteur de l'endommagent). Ainsi, une forte concentration en hydrogène a promu plutôt de la plasticité (rupture ductile) que de la décohésion (rupture fragile)

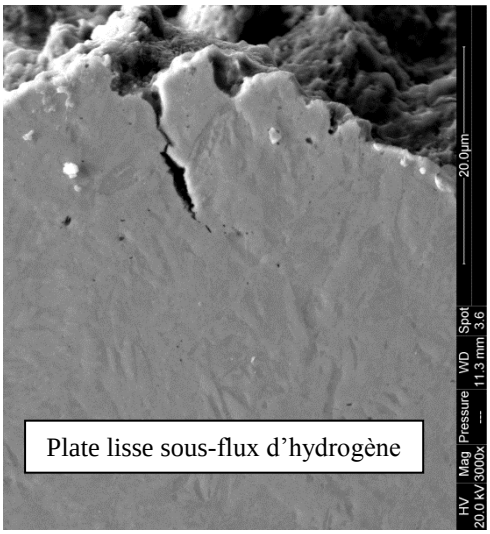
Perspectives

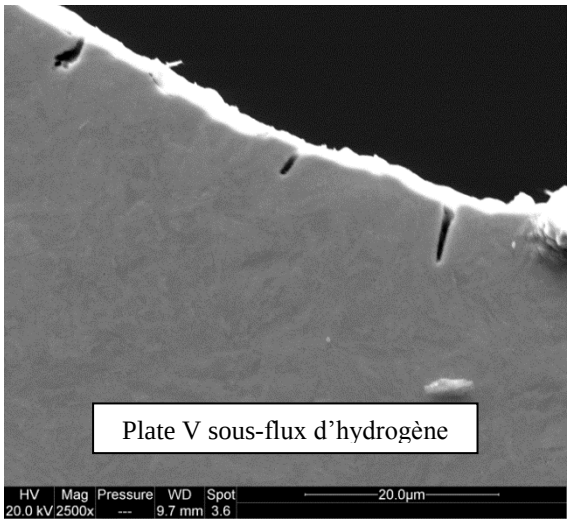
Ce travail ouvre plusieurs perspectives :

- Des essais sous chargements cycliques, sous haute pression d'hydrogène pourraient être réalisés afin d'étudier l'amorçage et la propagation d'une fissure jusqu'à la rupture en présence d'hydrogène. Cette étude permettrait également de corréler les vitesses d'avancée de la fissure avec la quantité d'hydrogène absorbé par le matériau. Cela rendrait également possible de vérifier si le phénomène qui se produit à la pointe de la fissure de fatigue diffère du comportement dans les grains plus éloignés de la fissure à travers une observation détaillée des morphologies des bandes de glissement, et du comportement de la croissance des fissures de fatigue.

- Pour compléter et confirmer les études effectuées sur l'interaction dislocation/hydrogène vis-à-vis leurs effets à la fois adoucissant ou durcissant, une caractérisation de différentes hétérogénéités associées à la déformation en traction (amas, des cellules et des murs de dislocations) par MET (microscope électronique en transmission) en présence et absence d'hydrogène est nécessaire.

- Sur les coupes transverses des éprouvettes plates lisses et entaillées, des fines et petites fissures proches du faciès de rupture ou de l'entaille ont été identifiées. La réalisation des cartographies EBSD au voisinage de ces fissures serait intéressante. Ceci permettra de connaitre le chemin de propagation de ces défauts et leur orientation cristallographique.





- La partie effectuée en milieu H_2S n'a été que partiellement abordée, une étude complémentaire afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sous perméation électrochimique avec ceux en milieu H_2S serait judicieuse. Dans la continuité de ces travaux, il serait intéressant dans le cas de la méthode A de fabriquer des défauts artificiels de différentes tailles sur la surface des éprouvettes lisses (tailles des inclusions). Ceci permettrait d'étudier les conditions dans lesquelles ces petites fissures se propagent pour une sollicitation uniaxiale en présence d'hydrogène.

- Lors de cette étude, il a été considéré que la couche d'oxyde se formant est constituée de magnétite et d'hématite. En conditions de service, les tubes seront plutôt recouverts de sulfures de fer. L'influence de la nature de la couche d'oxyde n'a été que partiellement étudiée (essais effectués avec une couche de palladium). Une étude spécifique visant à déterminer l'influence de la nature (composition, épaisseur, porosité…) pourrait être envisagée. Cette étude pourrait être complétée par des cas particulier ou la couche de produits de corrosion est hétérogène et pourrait ainsi influencer les chemins préférentiels de la diffusion de l'hydrogène dans le matériau.

L'utilisation de différentes techniques pourrait compléter notre étude :

- L'utilisation spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS) sur des éprouvettes pré-déformées ou non pourrait confirmer quelles défauts constituent des zones de ségrégation de traceur isotope à l'hydrogène (deutérium ou tritium).

- La technique de corrélation d'images numériques (DIC) serait également intéressante dans la mesure où cette technique permet la détermination des champs de déplacement et déformation d'une structure sollicitée. Ainsi la comparaison en temps réel de ces champs dans une éprouvette sans hydrogène et en présence hydrogène pourrait être effectuée.

Références

A

[Addach2005] Addach H., Berçot P., Wery M., Rezrazi M., J.Chromat A 1057 (2005) 219-223.

[Allain2010] Allain S., Gouné M., Bouaziz O., Kassir E., Barges P., Jantzen L., J. Mater. Sci. 46 (2010) 2764-2770.

[Al-Nahlawi95] Al-Nahlawi T.A.K., Heuser B.J., Scripta Metallurgica et Materialia 32 (1995), pp. 1619-1624.

[Altunoglu1996] Altunoglu A. K et Braithwaite N. S. J., Metall. Trans. A, 27 (1996) 2495-2503.

[Arantes1993] Arantes D.R., Huang X.Y., Marte C, Kirchheim R., Acta metallurgica et materialia 41 (1993), pp. 3215-3222.

[Argon1975a] Argon A.S, Im J., and Safoglu R., Metall. Trans. A, vol. 6A (1975) 825-837.

[Ashok1981] Ashok S., Duquette D. J., Stoloff N. S and Verpoort C., Scripta Metall. Vol. 15, pp. 1329-1332, (1981).

[Atkinson2003] Atkinson H.V., Shi G., Prog. Mater Sci. 48 (2003) 457–520.

B

[Bain1968] Bain. E.C., et Paxton. H.W., Les éléments d'addition dans l'acier. Traduit par Leymonie C., (1968), Dunod.

[Barnoush2007] Barnoush A., Thèse de doctorat Universität des Saarlandes (2007).

[Bastien1951] Bastien P. and Azou P., C. R. Acad. Sci. Paris. 232, 69 (1951).

[Berkowitz1982] Berkowitz B.J., Horowitz H.H., J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 468–474.

[Bever1973] Bever M. B., Holt D. L. et Titchener A. L., Prog. Mater Sci., 17 (1973) 5-177.

[Beverskog1996] Beverskog, B.,Puigdomenech, I. CorrosSci 38, I 12, 1996, P 2121-2135

[Bilme2000] Bilmes P.D., Solari M., Llorente C.L., Mater. Characterization 46 (2001) 285-296.

[Birnbaum1994] Birnbaum H. K. and Sofronis P., Materials Science and Engineering, A176 (1994) 191-202.

[Bockris1971] Bockris J.O'M., Beck W., Genshaw M.A., Subramanyan P.K., Williams F.S., Acta Metall. 19 (1971) 1209-1218.

[Boes1976] Boes N., Züchner H., J. Less-Common Met. 49 (1976) 223-240.

[Bolmer1965] Bolmer P.W., Corrosion 21 (1965) 69–75.

[Brass1994] Brass A.M., Chene J., Boutry-Forveille A., Corros. Sci. 36 (1994) 707-716.

[Brass1995] Brass A. M. et A. Chanfreau, Acta Mater., 44 (1995) 3823-3831.

[Brass2006] Brass A.M., Chêne J., Corrosion Science 48 (2006) 3222–3242.

[Briant1979] Briant C.L., Banerji K.. Metallurgical transactions A, Vol 10A (1979), pp. 1729-1737.

[Bruzzoni1992] Bruzzoni P., Garavaglia R., Corros. Sci. 33 (1992) 1797–1807.

C

[Caillard2003] Caillard D., Martin J.L., Thermally activated mechanisms in crystal plasticity, Pergamon Press, Oxfords (2003) 433p.

[Caillard2010] Caillard D., Acta Mater. 58 (2010) 3493-3503.

[Cancio2009] Cancio M. J., Perez T., Collet Lacoste J.R., Paper No. 09098, Corrosion (2009).

[Cancio2010] Cancio M. J Perez T., Collet Lacoste J.R., Paper No. 10283, Corrosion (2010)

[Calder1973] Calder R.D., Elleman T.S., Verghese K., Journal of Nuclear Materials (1973) 46:46e52.

[Casanova1996] Casanova T., Crousier J., Cor. Sci., 38, 1535–1544 (1996).

[Cayard2002] Cayard M.S. & Kane R.D., Corrosion (2002). Paper No 02554.

[Chateau2002] Château J.P., Delafosse D., Magnin T., Acta Mater. 50 (2002) 1507-1522.

[Chêne1999] Chêne J. et Brass A. M., Scr. Mater., 40 (1999) 537-542.

[Chêne2009] Chêne J., PlastOx 2007 (2009) 131–145.

[Choo1982] Choo W.Y, Lee J.Y, Metall. Trans. A 13A (1982) 135-140.

[Ciszewski1977] Ciszewski A., Radomski T., in: R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright, J.E.Slater (Eds.), NACE, Houston, (1977).

[Coudreuse1992] Coudreuse L., Bocquet P., Cheviet., American Society of Mechanical Engineers, Pressure Vessels and Piping Division conference paper Volume 239, 1992, Pages 113-120 (1992).

[Courlit2011] Courlit G., Rapport Vallourec, avril (2011).

[Counts2010] Counts W.A., Wolverton C., Gibala R., Acta Mater. 58 (14) (2010) 4730-4741

[Crank1975] Crank J. "The mathematics of diffusion", Second ed., Oxford University Press Inc. (UK) (1975).

[Crolet2001] Crolet J.L., La Revue de Métallurgique 98 (5) (2001) 501-518.

[Crolet2004] Crolet J.L., Revue de Métallurgie. Cahiers D'Informations Techniques 101, Issue 12, (2004), Pages 1053-1086.

D

[Dadfarnia2011] Dadfarnia M., Sofronis P., Neeraj T. International journal of hydrogen energy 36 (2011) 10141 – 10148.

[Darken49] Darken L.S., Smith R.P., Corrosion 5 (1949), pp. 1-15.

[Dayal1987] Dayal R., Grabke H., 10th International congress on metallic corrosion, Madras (India), Vol. 3 (1987).

[Delafosse2001] Delafosse D., Magnin T., Eng. Fract. Mech. 68 (2001) 693-729

[De Schepper1987] De Schepper L., Knuyt G., Stals L.M., Segers D., Dorikens-Vanpraet L., Dorikens M., Moser P., Mater. Sci.Forum 15 (1987) 131–136.

[Devanathan1962] Devanathan M.A.V., Stachurski Z., Proceedings of the Royal Society of London A 270 (1962), pp. 90 - 102.

[Dogan2007] Dogan H., Li D., Scully J.R., Corros. Sci. 63 (2007) 689-703.

[Douin2010] J. Douin, P. Donnadieu, F. Houdelellier, Acta Mater. 58 (2010) 5782-5788.

[Doyle95] Doyle D.M., Palumbo G., Aust K.T., El-Sherik A.M., Erb U.. Acta

Metallurgica et Materialia 43 (1995), pp. 3027-3033.

[Duque1994] Duque G.H., Juarez-Islas J.A., Lemaitre C., Beranger G., Guezennec J., Corrosion Reviews12, Issue 1-2, (1994), Pages 95-110.

E

[Esteban2007] Esteban G.A., Peña A., Urra I., Legarda F., Riccardi B., J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 473-477.

[Engelmann1996] Engelmann, H., Schwarz, S., Uhlemann, M. & Mummert, K. (1996). In Corrosion Deformation Interactions.

[Eliaz2002] Eliaz N. et al., Eng. Failure Analysis 9 (2002) 167-184.

[Eastman1982] Eastman J., Heubaum F., Matsumoto T. et Birnbaum H.K. Acta Metallurgica, 30:1579–1586, (1982).

F

[Farenc1995] Farenc S., Caillard D., Couret A., Acta Metall. Mater. 43 (1995) 3669-3678.

[Feaugas1999] Feaugas X. Acta Mater. 47 (1999) 3617.

[Feaugas2003] Feaugas X. et Haddou H., Metall. Trans. A, 34 A (2003) 2329-2340.

[Ferreira1998] Ferreira P. J., Robertson I. M. and Birnbaum H. K., Acta Mater., 46 (1998) 1749-1757.

[Fleurentin2011] Fleurentin A., Cetim, Pôle matériaux métalliques et surfaces, Traitement et matériaux n° 0410 (2011).

[Forcey1988] Forcey K., Iordanova I., & Yaneva M. (1997). Journal of Nuclear Materials , 240 (2), 118-123.

[Fournier1999] Fournier, L., Delafosse, D., Magnin, T. Materials Science and Engineering A Volume 269, Issue 1-2, (1999), Pages 111-119.

[Frappart2010] Frappart S., Feaugas X., Creus J., Thebault F., Delattre L. et Marchebois H., J. Phys. Chem. Solids, 71 (2010) 1467-1479.

[Frappart2011a] Frappart S., Thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2011).

[Frappart2011b] Frappart S., Oudriss A., Feaugas X., Creus J., Bouhattate J., Thébault F., Delattre L. et Marchebois H., Scr. Mater., 65 (2011) 859-862.

[Frappart2012] Frappart S., Feaugas X., Creus J., Thebault F., Delattre L. et Marchebois H., Mater. Sci. Eng., A, 534 (2012) 384-393.

[Friedel1964] Friedel J., Dislocations, Pergamon Press, Oxford (1964) 491p.

[Fukai1993] Fukai Y., The Metal-Hydrogen System, Springer, Heidelberg (1993) 181p.

[Fukai1994] Y. Fukai and N. Okuma, Phys. Rev. Lett. 73, 1640 (1994).

[Fukai2003a] Fukai Y., Phys. Scripta, T103, 11 (2003).

[Fukai2003b] Fukai Y,. Journal of Alloys and Compounds 356–357 (2003) 263–269.

[Fukai2010] Fukai Y.,Defect and Diffusion Forum,Volume 297-301, (2010), Pages 132-141.

[Fushimi2002] Fushimi, K., Yamamuro, T., Seo, M., Corrosion Science 44 (2002) 611-623.

G

[Gerberich1990] Gerberich W.W. and Chen S., pp. 167–192 in Environment-induced Cracking of Metals, R.P. Gangloff and M.B. Ives (eds), NACE, Houston, TX, (1990).

[Girardin2004] Girardin G., Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2004).

[Girardin2015] G. Girardin et al., Acta Materialia 91 (2015) 141–151.

[Guedes2014] Guedes D., Oudriss A., Frappart S., Courlit G., Cohendoz S., Girault P., Creus J., Bouhattate J., Metsue A., Thebault F., Delattre L., Koschel D., Feaugas X., Scripta Materialia Volume 84-85, August (2014), Pages 23-26.

[Guénin1996] Guénin G., Ed. Techniques Ingénieur, M530 (1996).

[Guo2007] Guo Y.F., Wang Y.S., Zhao D.L., Wu W.P., Acta Mater. 55 (2007) 6634-6641.

[Gupta1998] Gupta S.K., J. Appl. Cryst. 31 (1998) 474–476.

H

[Hardwick1982] Hardwick, D.A., Taheri, M.,Thompson, A.W., Bernstein, I.M. Metallurgical Transactions A, V 13, Issue 2, (1982), P 235-239.

[Hashimoto1988] Hashimoto M., Latanision R.M., Acta metal. Vol 36, No 7, pp. 1837 – 1854 (1988).

[Hickel2014] Hickel T., McEniry E. J., Nazarov R., Leyson G., Grabowski B., Neugebauer J., in Proceedings of the 2014 Steely, Hydrogen Conference, Gent, Belgium, pp. 214-225.

[Hinotani1985] S. Hinotani, Y. Ohmori, Trans. Japan. Inst. Met. 26 (1985) 622.

[Hirth1980] Hirth J., (1980). Metallurgical and Materials Transactions A, 11 (6), 861--890.

[Hirth1982] Hirth J.P., Lothe J., Theory of dislocations, Krieger Publishing (1982) 857p

[Hofmann1965] Hofmann W., Rauls W., Welding Journal Research Supplement 44 (1965) 225-230.

[Huang2003] Huang Y., Nakajima A., Nishikata A. et Tsuru T., ISIJ Inetr., 43 (2003) 548-554.

[Hull1984] Hull D., Bacon D.J., Introduction to dislocations, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK (1984) 257p.

[Hwang1994] Hwang L.C., Perng T.P., Mater. Chem. Phys. 36 (1994) 231-235.

I

[Ichimura1991] Ichimura M., Sasajima Y., Imabayashi M., Mater. Trans. 32 (1991) 1109–1114.

[ISO2010] International Organization for Standardization. Materials selection and corrosion control for oil and gas production systems, ISO 21457 (2010).

[Iyer1990] Iyer R.N., Takeuchi I., Zamanzadeh M., Pickering H.W., Corrosion 46 (1990) 460–463.

J

[Jiang2004] D.E. Jiang, E.A. Carter, Phys. Rev. B 70 (2004) 1-9.

[Jin2010] Jin T.Y., Liu Z.Y., Cheng Y.F., Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 8014–8021.

[Johnson1979] Johnson H.H., Quick N., Kumnick. A.J., Scripta Metallurgica 13 (1979), pp. 67-72.

K

[Kawakami2012] Kawakami K, Matsumiya T. ISIJ Int (2012) 52:1693.

[Keh1963] Keh A.S and Weissmann S., Electron microscopy and strength of crystals, Interscience publishers, NY-London, (1963) 231-300.

[Keh1967] Keh A.S., Nakada Y., Can. J. Physics, 45, 1101 (1967).

[Keh1968] Keh A.S., Nakada, Y., Acta MetallurgicaV16, Issue 7, July (1968), Pages 903-914.

[Kim2007] Kim S.A., Johnson W.L., Mater. Sci. Eng. A 452–453 (2007) 633–639.

[Kim2008] Kim W.K., Koh S.U., Yang B.Y., Kim K.Y., Corros. Sci. 50 (2008) 3336–3342.

[Kim2009] Kim J.S. et al., Mater. Sci. and Eng. A 505 (2009) 105–110.

[Kitahara2006] Kitahara H. et al., Acta Mater. 54 (2006) 1279–1288.

[Kimura1987] Kimura A. et Birnbaum H.K., Acta Metallurgica, 35(5):1077–1088, May (1987).

[Kimura1988] Kimura A, Birnbaum HK., Acta Metallurgica (1988) 36:757e66.

[Kirchheim2007] Kirchheim R., Acta Materialia 55 (2007) 5139–5148.

[Kirchheim2010] Kirchheim R., Scripta Materialia 62 (2010) 67–70.

[Kittel2006] Kittel J., Ropital F., Duval S., Materiaux 2006, Dijon, France (2006).

[Kittel2010] Kittel J., Smanio V., Fregonese M., Garnier L., Lefebvre X., Corros. Sci. 52 (2010) 1386-1392.

[Kittel2011] Kittel J., Manuscrit d'habilitation à diriger des recherches, IFP Energies nouvelles (2011).

[Kittel2013] Kittel J., Ropital F., Grosjean F., Sutter E.M.M., Tribollet B., Corrosion Science 66 (2013) 324–329.

[Kocks1975] Kocks U.F., Argon A.S., Ashby M.F., Thermodynamics and Kinetics of Slip, Pergamon Press, Oxford (1975) 293p.

[Kramer1984] Kramer L.R. and Hirth J.P., Scripta Met. 18, (1984) 539.

[Krauss2001] Kraus G., Metall. Mater. Trans. B, vol 32B (2001) 205.

[Krom2000] Krom A.H.M, Bakker A.D., Metall. Mater. Trans. B 31B (2000) 1475-1482.

[Krystian2010] Krystian M., Setman D., Mingler B., Krexner G. and Zehetbauer M.J., Scripta Materialia 62 (2010) 49–52.

[Kumnick1980] Kumnick A.J. and Johnson H.H., Acta Metall. 28 (1980) 33-39.

[Kuramoto1979] Kuramoto.E, Aono.A, Kitajima.K, Scripta. Met., 13, 1039 (1979).

L

[Landolt1993] Landolt D., Corrosion et chimie des surfaces des métaux (TM volume 12). Ed : Presses polytechniques et universitaires romandes 1993.

[Lan1992] Lan Y., Klaar H.J., Dahl W., Metall. Trans. A 23A (1992) 537-544.

[Larignon2013] Larignon, C., Alexis, J., Andrieu, E., Lacroix, L., Odemer, G., Blanc, C., Scripta Materialia, V 68, I 7, (2013), P 479-482.

[Leblond1984] Leblond J.B., Thèse de doctorat : Université Pierre et Marie Curie Parie VI (1984) 274p.

[Le Boucher1963] Le Boucher B., Revue de l'Institut Français du Pétrole 23 (1963) 1– 66.

[Legrand2013] Legrand E., Thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2013).

[Legrand2014] Legrand E. et al., international journal of hydrogen energy 9 (2004) 8374 e 8384.

[Lemaitre2013] L. Lemaitre, J. Lefort, Rapport d'analyse N° 14174, Vallourec sept. (2013).

[Li2004] Li D., Gangloff R.P., Scully J.R., Metallurgical and Materials Transactions A (2004) 35(3):849 – 64.

[Li2010] Li S. et al., Corrosion Science 52 (2010) 1660–1667.

[L.Maldonado2014] Lopez Maldonado K.L., De La Presa P., De La Rubia M.A., Crespo P., De Frutos J., Hernando A., Matutes Aquino J. A., Elizalde Galindo J. T., J Nanopart Res (2014) 16:2482.

[Lu2005] Lu G. and Kaxiras E., Physical Review B - Vol. 71 - Issue 9 (2005).

[Ly2009] Ly C., Thèse de doctorat, École Centrale Paris (2009).

[Lynch1984] Lynch S.P., Acta Met. 32, (1984) 79.

[Lynch1988] Lynch S. P., Acta Metallurgica (1988) 36, p. 2639-2661.

[Lynch1989] Lynch S.P., Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted cracking, Metallography, 23,147 – 171, (1989).

[Lynch2011] Lynch S.P., Mechanistic and fractographic aspects of SCC (2011). Ed Woodhead publishing in materials.

M

[Madec2003] Madec R., Devincre B., Kubin L.P., Hoc T., Rodney D., (2003). Science 301, 1879–1882.

[Majdoub2011] El Majdoub Y., Lefort J., Rapport d'analyse N° 14174, Vallourec mars (2011).

[Madrid1985] Madrid M.M., Chan S.L.I., Charles J.A., Mater. Sci. Tech. 1 (1985) 454–460.

[Manolatos1989] Manolatos P., Thèse de doctorat : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris et des Mines de Saint-Etienne (1989) 279p.

[Manolatos1995] Manolatos P., Jerome M., Duret-Thuali C. and Le Coze J. , Corrosion Science, Vol. 37, No. 11, pp. 1773-1783, (1995).

[Martin2011] Martin M.L., Robertson I.M., Sofronis P., Acta Materialia, 59(9), 3680-3687 (2011).

[Matsumoto2009] Matsumoto R., Taketomi S., Miyazaki N., Inoue Y., Riku M., Int. Hydrogenius Symposium: Hydrogen-Materials Interactions, Kyushu university, 5 Février, (2009) 159-165.

[Matsui1979a] Matsui H., Kimura H., Moruya S. Materials Science and Engineering 40 (1979) 207-216.

[Matsui1979b] Matsui H., Kimura H., Moruya S., Materials Science and Engineering 40 (1979) 227-234.

[Matsumoto2012] Y. Matsumoto, K. Takai, M. Ichiba, T. Suzuki, T. Okamura, S. Mizoguchi International, Vol. 53 (2013), No. 4, pp. 714–722.

[Mauriès2008] Mauriès S., Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2008) 196p.

[McBreen1966] McBreen J., Nanis L., Beck W., J. Electrochem. Soc. 113 (11) (1966) 1218-1222

[McMahon2001] McMahon C. J., Jr., Engng Fract. Mech., 68, 773–788, (2001).

[McNabb1963] McNabb A., Foster P.K., Transactions of the metallurgical society of Aime 227 (1963), pp. 618-627.

[Mehrer2007] Mehrer H. "Springler Series in Solid State Science, 155: Diffusion in Solids", Springer (2007), 654 p.

[Metsue2013] Metsue A., Bouhattate J., Osman Hoch B., Legrand E., Feaugas X., Formation et diffusion des lacunes dans le nickel: etude par calculs ab initio. Colloque Plasticité (2013), Paris.

[Mine2010] Mine Y., Horita Z., Murakami Y., Acta Mater. 58 (2010) 649-657

[Miyata2003] K. Miyata, T. Omura, T. Kushida, Y. Komizo, Metall. Mater. Trans. A 34ª (2003) 1565-1573

[Moli-Sanchez2012] Moli-Sanchez L.,Thèse de doctorat. Université d'Evry Val d'Essonne (2012).

[Moli-Sanchez2014] Moli-Sanchez L., Martin F., Leunis E. et Chêne J., in Proceedings of the (2014) Steely, Hydrogen Conference, Gent, Belgium, 2014, pp. 448-460.

[Morito2006] Morito S. et al., Acta Mater. 54 (2006) 5323–5331.

[Moro2009] Moro I., Thèse de l'université de Toulouse (2009).

[Murakami2013] Murakami Y. et al., Engineering Fracture Mechanics 97 (2013) 227–243.

N

[NACE2003a] National Association of Corrosion Engineers., MR0175/ISO 15156-2 (2003).

[NACE2003b] National Association of Corrosion Engineers., TM 0284-03 (2003).

[NACE2005] National Association of Corrosion Engineers., TM 0177 (2005).

[Nagao2012] Nagao A. , Smith C.D., Dadfarnia M., Sofronis P., Robertson I.M., Acta Mater. 60 (2012) 5182–5189.

[Nagumo1999a] Nagumo M., Ohta K. et Saitoh H., Scr. Mater., 40 (1999) 313-319.

[Nagumo1999b] Nagumo M., Takai K.et Okuda N., J. Alloys Compd., 293-295 (1999) 310-316.

[Nagumo2001] Nagumo M., ISIJ Int (2001) 41:590–8.

[Nagumo2004] Nagumo M. Mater Sci Technol (2004) 20:940–50.

[Neeraj2012] Neeraj T. et al., Acta Mater. 60 (2012) 5160–5171.

[Nelson1973] Nelson H., Stein J. (1973). NASA Tech. Note, TND-7265. National Aeronautics and Space Administration April (1973).

[Nesic1996] Nesic S., Postlethwaite J., Olsen S., Corros. Rev. 52 (1996) 280–294.

[Neuhaus1989] Neuhaus R., Buchhagen P., Schwink C., Scripta Metall. 23 (1989) 779-784.
[Nie2012] Nie Y. et al., Metall. Mater. Trans. A, vol 43a (2012) 1670.

O

[Oriani1970] Oriani R., Acta Metallurgica , 18 (1), 147—157 (1970).
[Otsuka2005] Otsuka, T., Hanada, H., Nakashima, H., Sakamoto, K., Hayakawa, M., Hashizume, K., Sugisaki, *M.* Fusion Science and Technology, 48 (1), pp. (2005) 708-711.
[Oudriss2011] Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Feaugas X., EDEM Int. Conf. 2011, 16-18 Mai, Gdansk, Pologne (2011).
[Oudriss2012] Oudriss A., Thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2013).
[Oudriss2014] Oudriss A., Fleurentin A., Courlit G., Conforto E., Berziou C., Rébéré C., Cohendoz S., Creus J., Feaugas X., Materials Science and Engineering Volume 598, (2014), Pages 420-428.

P

[Parvathavarthini2001] Parvathavarthini N., Saroja S., Dayal R.K., Khatak H.S., J. Nucl. Mater. 288 (2001) 187-196.
[Pešička2003] Pešička J., Kužel R., Dronhofer A., Eggeler G., Acta Mater. 51 (2003) 4847-4862.
[Philibert1998] Philibert J. Vignes A., Bréchet Y., Combrade P., l Métallurgie du minerai au matériau. Ed: Dunod (1998).
[Plennevaux2012] Plennevaux C., Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2012).
[Poirier1976] Poirier J.P., Plasticité à haute température des solides cristallins, Eyrolles, Paris (1976) 320p.
[Pressouyre1978] Pressouyre G. M. and Bernstein I. M., MetaU. Trans. A, 9 (1978) 1571.
[Pressouyre1979] Pressouyre G.M., Metall. Trans. A 10A (1979) 1571-1573.
[Pressouyre1980] Pressouyre G.M. and Bernstein I. M., Acta Metall., 28 (1980) 895.
[Pressouyre1981] Pressouyre G. M. and Bernstein I. M. (1981) Mater. Trans. A 12A 835.

R

[Reimann1997] Reimann K., Würschum R., J. Appl. Phys. 81 (1997) 1.
[Rice1969] Rice J.R., Tracey D.M., J Mech Phys Solids (1969) Vol 17 pp 201-217.
[Rickard2007] Rickard D., Luther III G.W., Chemical Review 107 (2007) 514-562.
[Riecke1984] Riecke E., & Johnen B. (1984). Gases in Metals(Gase in Metallen) , 237--250.
[Robertson1986] Robertson I. M. et Birnbaum H. K., Acta Metall., 34 (1986) 353-366.
[Robertson2001] Robertson I. M., Eng. Fract. Mech., 68 (2001) 671-692.
[Romero2005] Romero M. F., NACE Corrosion/05 Conference, paper n°05481, (2005).
[Rozenak1990] Rozenak P., Robertson I. M. et Birnbaum H. K., Acta Metall. Mater., 38 (1990) 2031-2040.

S

[Saheb2011] Saheb M., Neff D., Bataillon C., Foy E., Dillmann Ph., Corrosion Science**.** V 53, 6, (2011), P 2201–2207.

[Saeglitz1997] Saeglitz M.and Krauss G., Metall. Mater. Trans. A, vol. 28A (1997) 377-387.

[Sakaki2006] Sakaki K. et al., Scripta Materialia 55 (2006) 1031–1034

[Sauzay2005] Sauzay, M., Brillet, H., Monnet, I., Mottot, M., Barcelo, F., Fournier, B., Pineau, A. Materials Science and Engineering AVolume 400-401, Issue 1-2 SUPPL., 25 July (2005), Pages 241-244.

[Scamans1976] Scamans G.M., Alani R. and Swann P.R.,Corros. Sci., 16, (1976), 443-459.

[Scamans1978] Scamans, G. (1978). Journal of Materails Science 13, 27–36.

[Scamans1987] Scamans, G., Holroyd, N. & Tuck, C. (1987). Corrosion - Science 27, 329–347.

[Schafler2005] Schafler E., Steiner G., Korznikova E., M. Kerber M. et Zehetbauer M., Mater. Sci. Eng., A, 410-411 (2005) 169-173.

[Sckogsberg2001] Sckogsberg L., Stockman J.A., Thompson M.J., Paper No. 01073 Corrosion (2001).

[Seo2001] Seo. M, Chiba M., Electrochimica Acta 47 (2001) 319–325.

[Setman2008] D. Setman, E. Schafler, E. Korznikova et M. Zehetbauer, Mater. Sci. Eng., A, 493 (2008) 116-122.

[Shtansky2000] Shtansky D.V., Nakai K., Ohmori Y., Acta Mater. 48 (2000) 969-983

[Shoesmith1980] Shoesmith D.W., Taylor P., Bailey M.G., Owen D.G., J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1007–1015.

[Singer 2007] Singer M., Brown B., Camacho A., Nesic S., NACE Corrosion/2007 paper No. 07661, Nashville, Tennessee (USA), 11-15 March (2007).

[Smanio2008] Smanio V., Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2008).

[Smith2002] Smith S.N. and Pacheco J.L., NACE Corrosion/02 Conference, paper n°02241 (2002).

[Spätig1993] Spätig P, Bonneville J, Martin J.L., Mater Sci Eng A (1993) 167:73–9.

[Spätig2007] Spätig P., R. Bonadé, G.R. Odette, J.W. Rensman, E.N. Campitelli, P. Mueller, J. Nuclear Mater. 367-370 (2007) 527-538.

[Sturges1969] Sturges C.M., Miodownik A.P., Acta Metall. 17 (1969) 1197-1207.

[Sudook2007] Sudook A. K., Johnson W.L., Materials Science and Engineering: A, Volumes 452–453, 15 April (2007), Pages 633-639.

[Sumitomo2009] Sumitomo Metals. Welcome to Sumitomo Metals World [en ligne]. Disponible sur: www.sumitomo-tubulars.com/productservices/octg/materials/datasheet/smc110> (consulté le 14.04.2011).

T

[Tabata1983] Tabata T. and Birnbaum H.K., Scripta Metal. Vol. 17, pp. 947-950, (1983).

[Takabe2005] Takabe H. et al., Patent Application Publication US (2005) 0224143.

[Takagi2012] Takagi S. and Toji Y., ISIJ International, Vol. 52 (2012), No. 2, pp. 329–331.

[Takahashi2010] Takahashi J., Kawakami K., Kobayashi Y., Tarui T., Scripta Mater. 63 (2010) 261– 264.

[Takai 2008] Takai K., Shoda H., Suzuki H. et Nagumo M., Acta Mater., 56 (2008) 5158-5167.

[Takebayashi 2010] Takebayashi S., Kunieda T., Yoshinaga N., Ushioda K., Ogata S., ISIJ Int. 50 (2010) 875-882.

[Tanabe 1986] Tanabe T., Sawada K. et Imoto S., Trans. Jpn. Inst. Met., 27 (1986) 321- 327.

[Tartaglia2008] Tartaglia J. M. et al., Metall. Mater. Trans. A, 39a (2008) 559.

[Thebault2013] Thebault F., Paper No. 2340, Corrosion 2013 Nace (2013).

[Themacorr2013] Themacorr2013. Mesure de la corrosion. Livre tiré de la formation CNRS.

[Thomas2002] Thomas R.L.S., Li D., Gangloff R.P., Scully J.R., Metall. Mater. Trans. A 33A (2002) 1991-2004.

[Thomas2003] Thomas R.L.S. et al., Metall. Mater. Trans. A vol. 34A, (2003) 327 – 44.

[Tison1977] Tison P., Broudeur R., Fidelle J. & Hocheid B. (1977). Proccedings of the 2nd International Congress on Hydrogen in Metals, 1A4 (Paris).

[Tison1983] Tison P., Thèse de doctorat : Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Tome II (1983) 172p.

[Tousaint2004] Toussaint H. - Eviter les ruptures différées en boulonnerie-visserie - Guide des bonnes pratiques. Rapport Cetim (2004).

[Trasatti2005] Trasatti S.P., Sivieri E., Mazza F. Corrosion 56 n°2 (2005): 111-117.

[Troiano1960] Troiano A., Trans ASM (1960) 52(1):54.

[Tsay2006] Tsay L.W. et al., Mater. Sci. Eng. A 416 (2006) 155-160.

[Tsuru1982] Tsuru T., Latanision R.M., Scripta Metallurgica (1982) 16:575e8.

[Turnbull 2002] Turnbull A. et al., Corrosion and cracking of weldable 13Cr martensitic steel stainless steel (2002), NPL Report MATC (A)108.

U

[Ungar2008] Ungar T., Inter. Centre for diffraction data (2008) ISSN 1097-0002.

V

[Vucko2014] Vucko F., Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2014).

W

[Wang2001] Wang J.S., Eng. Frac. Mech., 68 (2001) 647-669.

[Wang2005] Wang M. Akiyama E., Tsuzaki K., Mater. Sci. Eng. A 398 (2005) 37–46.

[Wang2007] Wang M. Wang M., Akiyama E., Tsuzaki K., Corros. Sci. 49 (2007) 4081–4097.

[Wang2013] Wang S. et al., Acta Materialia 61 (2013) 4734–4742.

[Wei2003] Wei F.G., Hara T., Tsuchida T., Tsuzaki K., ISIJ Int (2003) 43:539.

[Wei2004] Wei F.G., Hara T., Tsuzaki K., Metall Mater Trans B (2004) 35B:587.
[Wei2005] Wei F.G., Tsuzaki K., Scripta Mater. 52 (2005) 467–472.
[Wei2006] Wei F.G., Tsuzaki K., Metall. Mater. Trans. A 37A (2006) 331-353.
[Wriedt1970] Wriedt H., & Oriani R. (1970)., Acta Metallurgica, 18 (7), 753--760.
[Wimmer2008] Wimmer E., Wolf W., Sticht J., Saxe P., Phys. Rev. B 77 (2008) 134305-1-134305-5.

X

[Xue2011] Xue H.B., Cheng Y.F., Corros. Sci. 53 (2011) 1201–1208.

Y

[Yazdipour2012] Yazdipour N. et al., Computational Materials Science 56 (2012) 49–57.
[Yin2007] Yin F.S., Jung W.S., Chung S.H., Scripta Mater. 57 (2007) 469-472.

Z

[Zheng2012] Zheng S. et al., Corrosion Science 60 (2012) 59–68.
[Zhou2013] Zhou C., Zheng S., Chen C., Lu G., Corrosion Science 67 (2013) 184–192.
[Zakrowczymski2006] Zakroczymski T., Electrochim. Acta 51 (2006) 2261-2266.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Modèles de diffusion et piégeage

A. La diffusion de l'hydrogène dans les métaux

Les lois de Fick qui gouvernent la diffusion, sont déduites à partir du principe de conservation de la masse (Eq.1) et de l'expression du flux en fonction du gradient du potentiel chimique de l'hydrogène au sein du solide. Si la concentration totale d'hydrogène et le flux se notent respectivement *C* et *j*, la conservation de masse peut être écrite comme :

$$\frac{\partial}{\partial t}\iiint_{\delta V} C dV + \iint_{\delta S} \vec{j}\,\vec{n} dS = 0 \qquad (1)$$

Avec $\vec{n}$ la normale à la surface, δV le volume élémentaire et δS la surface élémentaire.

Le flux d'hydrogène dans le réseau du métal s'exprime, à partir de la mobilité de l'hydrogène réticulaire M_L [McNabb1963, Oriani1970, Sofronis1995] par:

$$\vec{j} = M_L C_L \overrightarrow{grad}(\mu_L) \qquad (2)$$

Où μ_L est le potentiel chimique de l'hydrogène dans le réseau et C_L la concentration d'hydrogène diffusible dans le réseau. En présence d'un champ de contrainte hydrostatique σ_m, il est décrit par l'équation (3) [Krom1999] :

$$\mu_L = \mu_L^0 + RTln\left(\frac{C_L}{N_L}\right) - V_H\sigma_m \quad \text{et} \quad \vec{j} = -M_L RT\left(\nabla C_L - \frac{V_H}{RT} C_L \nabla\sigma_m\right) \qquad (3)$$

Avec N_L la densité de sites interstitiels du réseau susceptibles d'être occupés par l'hydrogène (sites/m^3), V_H le volume molaire partiel de l'hydrogène (2.10^{-6} m^3), T la température (K), R la constante molaire des gaz (J/K/mol) et μ_L^0 le potentiel chimique de référence (à l'état dit standard) de l'hydrogène.

L'équation (2) est équivalente à $\vec{j} = D_L C_L \overrightarrow{grad}(C_L)$, où $D_L = M_L RT$ et représente le coefficient de diffusion interstitiel et $\sigma_m = 0$. L'application du théorème de la divergence nous permet d'écrire l'équation (1) sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - Div\left[D_L \overrightarrow{grad}(C_L)\right] = 0 \qquad (4)$$

En prenant en compte seulement des sites interstitiels distribués homogènement, D_L est une constante qui dépend que de la température et $C = C_L$. Ainsi, l'équation (4) peut être réécrite (Eq. 5 et 6) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_L(Div\overrightarrow{grad}(C_L)) = 0 \qquad (5)$$

Ou encore :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_L \Delta C_L = 0 \quad (6)$$

Avec Δ l'opérateur laplacien.

B. Le piégeage de l'hydrogène dans les métaux

Comme décrit dans la section A, les lois de Fick sont utilisées pour décrire la diffusion des espèces de systèmes simples. Appliqué à la diffusion d'un atome d'hydrogène selon une direction « x », la seconde loi s'écrit:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} - D_L \Delta C(x,t) = 0 \quad (7)$$

Avec C (x, t) la concentration totale d'hydrogène dans la membrane, et D_L le coefficient de diffusion. En considérant cette fois-ci le phénomène de piégeage d'hydrogène, la concentration en hydrogène total est égale à la somme des concentrations d'hydrogène interstitiel C_L et piégé C_T [McNabb1963]. En outre, puisque le coefficient de diffusion correspond au coefficient de diffusion du réseau, nous supposons que la diffusion reste contrôlée par l'hydrogène interstitiel. Ainsi, l'équation (7) devient :

$$\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial C_T(x,t)}{\partial t} - D_L \Delta C_L(x,t) = 0 \quad (8)$$

En réorganisant la dérivée temporelle du C_T, nous obtenons:

$$\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial C_T(x,t)}{\partial C_L(x,t)} \frac{\partial C_L(x,t)}{\partial t} - D_L \Delta C_L(x,t) = 0 \quad (9)$$

En factorisant la dérivée temporelle de C_L :

$$\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial t} \left[1 + \frac{\partial C_T(x,t)}{\partial C_L(x,t)}\right] - D_L \Delta C_L(x,t) = 0 \quad (10)$$

A partir de l'équation (10), il est possible de définir le coefficient de diffusion apparent D_{app} sous forme de la seconde loi de Fick:

$$\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial t} - D_{app} \Delta C_L(x,t) = 0 \quad (11)$$

Avec D_{app} définit par l'équation suivante :

$$D_{app}(x,t) = \frac{D_L}{1 + \partial C_T(x,t)/\partial C_L(x,t)} \quad (12)$$

Certain auteurs [McNabb1963, Krom2000] ont proposé des modèles cinétiques qui traduisent l'équilibre local entre la concentration d'hydrogène piégé (C_T) et l'hydrogène interstitiel (C_L). La figure (1) présente de façon schématique les états énergétiques des deux types de pièges et les barrières énergétiques permettant de passer d'un état à l'autre.

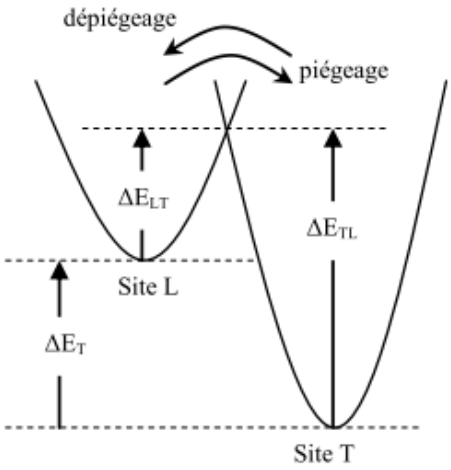


Figure A.1. Description énergétique simple des deux états possible pour l'hydrogène dans un solide.

En considérant l'équation cinétique $H_L \Leftrightarrow H_T$, l'évolution de la concentration en hydrogène piégé C_T au cours du temps peut être définie comme une fonction de la dérivée temporelle de la concentration d'hydrogène se déplaçant des sites interstitiels aux sites de piégeage $\left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{LT}$ (étape de piégeage) et de la dérivée temporelle de la concentration d'hydrogène se déplaçant des sites de piégeage aux sites interstitiels $\left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{TL}$ (étape de dépiégeage). Ainsi, la cinétique de piégeage globale est définie selon :

$$\frac{\partial C_T(x,t)}{\partial t} = \left.\frac{\partial C_T(x,t)}{\partial t}\right|_{L\to T} - \left.\frac{\partial C_T(x,t)}{\partial t}\right|_{T\to L} \tag{13}$$

Le signe moins indique la contribution de l'hydrogène quittant les sites de piégeage, ce qui diminue la concentration d'hydrogène piégé.

Le nombre d'atomes d'hydrogène se déplaçant des sites interstitiels (L) aux sites de piégeage (T) est proportionnel à la concentration d'hydrogène dans les sites interstitiels (C_L), à la fréquence de saut d'un site interstitiel (Γ_L) et à la probabilité qu'un site voisin T soit libre (P_T).

$$\left.\frac{\partial C_T(x,t)}{\partial t}\right|_{L\to T} = \Gamma_L P_T C_L(x,t) \tag{14}$$

De la même manière, le nombre d'atomes se déplacent à partir d'un site L à un site T peut se écrire:

$$\left.\frac{\partial C_T(x,t)}{\partial t}\right|_{T\to L} = \Gamma_T P_L C_T(x,t) \tag{15}$$

Avec Γ_T la fréquence de saut d'un site de piégeage, P_L la probabilité qu'un site voisin L soit libre, C_T la concentration d'hydrogène piégé.

La vitesse de saut d'un site (*i*) dépend de la fréquence de saut (ν_i) et de l'énergie (E_i) à surmonter, avec *i* pouvant être remplacé par L ou T selon la barrière du site (Eq. 16).

$$\Gamma_i = \nu_i exp\left[\frac{-E_i}{k_B T}\right] \quad (16)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann et T la température.

La probabilité P_i d'avoir un site voisin *i* libre dépend du taux d''occupation des sites (θ_i) et de la densité des sites (N_i), associée à la somme des taux d'occupation des sites (interstitiels et piégés) (Eq.17).

$$P_i = \frac{(1-\theta_i(x,t))N_i}{(1-\theta_L(x,t))N_L+(1-\theta_T(x,t))N_T} \quad (17)$$

Les taux d'occupations sont le rapport entre la concentration d'hydrogène dans les sites et la densité de sites, $\theta_L = C_L/N_L$ et $\theta_T = C_T/N_T$. En remplaçant les dérivées temporelles dans l'équation (13) par leurs expressions des équations (14) et (15), nous obtenons:

$$\frac{\partial C_T(x,t)}{\partial t} = \Gamma_L P_T C_L(x,t) - \Gamma_T P_L C_T(x,t) \quad (18)$$

L'équation (18) peut être simplifiée en appliquant quelques hypothèses. Tout d'abord, en supposant que le taux d'occupation des sites interstitiels θ_L est très faible ($C_L << N_L$). Ainsi la probabilité P_L de probabilité devient:

$$P_L(x,t) = \frac{1}{1+\frac{N_T}{N_L}(1-\theta_T(x,t))} \quad (19)$$

Deuxièmement, en considérant que la de densité de pièges N_T est toujours très faible par rapport à la densité N_L, P_L est ainsi simplifié davantage et est approximativement égale à 1. La probabilité P_T peut également être simplifiée (Eq.20).

$$P_T(x,t) = \frac{N_T(1-\theta_T)}{N_L} \quad (20)$$

De l'équation (20), en utilisant $\theta_L = C_L/N_L$, le produit $P_T C_L$ peut se écrire:

$$P_T(x,t)C_L(x,t) = (1-\theta_T(x,t))N_T\theta_L(x,t) \quad (21)$$

En supposant également que les fréquences de saut ν_T et ν_L sont égales à ν, l'équation (18) devient:

$$\frac{\partial C_T(x,t)}{\partial t} = \nu\, exp\left[\frac{-E_L}{k_B T}\right](1-\theta_T(x,t))N_T\theta_L(x,t) - \nu\, exp\left[\frac{-E_T}{k_B T}\right]C_T(x,t) \quad (22)$$

Dans le cas de très petites variations des concentrations d'hydrogène piégés, $\partial C_T/\partial t = 0$, donc l'équation (22) devient:

$$C_T(x,t) = exp\left[\frac{-E_L+E_T}{k_B T}\right](1-\theta_T(x,t))N_T\theta_L(x,t) \quad (23)$$

En réécrivant l'équation (23) et définissant ΔE_T comme le gap d'énergie entre les puits de potentiel d'un site interstitiel et d'un site de piégeage ($(\Delta E_T = E_{TL} - E_{TL})$ cf. figure A. 1), nous obtenons:

$$C_T(x,t) = exp\left[\frac{-\Delta E_T}{k_B T}\right]\left(1 - \frac{C_T(x,t)}{N_T}\right) N_T \frac{C_T(x,t)}{N_L} \tag{24}$$

Pour simplifier la notation, nous définissons une constante reliée à l'énergie de piégeage (K_T).

$$K_T = exp\left[\frac{-\Delta E_T}{k_B T}\right] \tag{25}$$

La réorganisation de l'équation (23) conduit à:

$$C_T(x,t)\left[1 + \frac{K_T C_L(x,t)}{N_L}\right] = \frac{N_T K_T C_L(x,t)}{N_L} \tag{26}$$

L'équation (26) nous donne ainsi :

$$C_T(x,t) = \frac{N_T}{1 + \frac{N_L}{K_T C_L(x,t)}} \tag{27}$$

Si nous revenons au coefficient de diffusion apparent D_{app}, la dérivé de C_T en fonction de C_L peut maintenant être calculé. Ainsi, l'équation (12) devient:

$$D_{app} = \frac{D_L}{1 + \frac{\partial C_T(x,t)}{\partial C_L(x,t)}\left[1 - \frac{C_T(x,t)}{N_T}\right]} \tag{28}$$

Les paramètres du modèle sont au nombre de quatre D_L, N_T, N_L et ΔE_T. Ces derniers pourront être déterminés grâce aux courbes expérimentales donnant l'évolution de C_L et C_T en fonction de C et/ou l'évolution de D_{app} en fonction de C.

C. Expression du nombre de sites de piégeages N_T

Il a été établi en combinant les équations d'Oriani [Oriani1970] de diffusion et l'approche cinétique de J.B. Leblond [Leblond1984], que l'équation (28) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = kC_L(1 - \theta_T) - p\theta_T \tag{29}$$

Où k est la probabilité du transport de l'hydrogène d'un site interstitiel vers un site de piégeage et p est la probabilité du transport de l'hydrogène d'un site de piégeage vers un site interstitiel et $\theta_T = C_T/N_T$.

Il a été démontré [Johnson1979] que dans le cas où C_0 est constante, la solution exacte du temps de sortie est donnée par:

$$t_T = t_L\left[1 + \frac{3\alpha}{\beta} + \frac{6\alpha}{\beta^2} - \frac{6\alpha}{\beta^3}(1+\beta)\ln(1+\beta)\right] \tag{30}$$

Avec t_L le temps de sortie de l'hydrogène d'une membrane sans piège ($t_L=e^2/M.D_L$), et les paramètres α et β sont définis comme $\alpha=N_T$ (k/p) et $\beta=C_0$ (k/p)=θ /(1-θ). Si les probabilités de transport de l'hydrogène peuvent être décrites comme des processus thermiquement activés [Oriani1970] alors :

$$\alpha = \frac{N_T}{N_L} exp\left[\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right] \quad (31)$$

$$\beta = \frac{C_0}{N_L} exp\left[\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right] \quad (32)$$

Où ΔE_T est la barrière énergétique du piège et N_L le nombre de sites interstitiels. Dans les cas où les sites de piégeage sont faiblement occupés (α, β << 1), l'équation (30) peut être approximée par :

$$\frac{t_T}{t_L} = 1 + \alpha \quad (33)$$

Dans les cas où les sites de piégeage sont quasiment tous remplis par l'hydrogène (n≈1, β>>1), alors l'équation (30) devient :

$$\frac{t_T}{t_L} = 1 + \frac{3\alpha}{\beta} = 1 + \frac{3N_T}{C_0} \quad (34)$$

Ainsi, pour des conditions de chargement important, la concentration en hydrogène piégé tend vers la valeur de N_T nous plaçant ainsi dans le cas où les sites de piégeage sont quasiment tous remplis. C'est pourquoi, il est possible d'estimer le nombre de sites de piégeage N_T en traçant t_L/t_T - *1=f(1/C)*où *C* est la concentration expérimentale moyenne d'hydrogène.

ANNEXE 2 : Traitements thermiques et chimie des matériaux retenus dans cette thèse

	Ref.	Traitements thermique	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Co	Ni	Ti	Cu	V	Al	Zr	Nb	B	Ta	N	W	H(wppm)	
AISI 4150	[Krauss2001]			0.5	0.22	0.87	0.035	0.04	0.9	0.2														
AISI 4140	[Krauss2001]																							
AISI 4340	[Tartaglia2008]	A		0.42	0.24	0.75	0.010	0.019	0.81	0.26	0.016	1.79	<0.005	0.16	0.006	0.023	<0.005	<0.005	<0.0005	0.019	0.005	<0.01		
AISI 4340	[Tartaglia2008]	TR		0.40	0.24	0.76	0.010	0.019	0.80	0.25	0.016	1.80	<0.005	0.16	0.006	0.023	<0.005	<0.005	<0.0005	0.019	0.004	<0.01		
AISI 4135	[Wang2007]		Bal.	0.35	0.19	0.79	0.019	0.014	1.16	0.16				0.17										
AERMET 100	[Thomas2003]		Bal	0.23 [b]			0.003 [b]	0.0008 [b]	3.00 [b]	1.18 [b]	13.43 [b]	11.08 [b]	0.009 [b]										0.26 [a]	0.35 [a]
JIS-SCM440				0.4	0.2	0.85	0.035	0.04	0.35	0.2														
NIMS17	[Li2010]		95.3	0.59	1.98	0.20	<0.002	<0.001	0.99	0.94														
?	[Nagao2012]	TR		0.40	0.26	1.91	0.005	0.0006		0.23						0.025					0.0043			
13Cr–NiMo	[Bilme2000]	TRR		0.028[b]	0.74 [b]	0.75 [b]	170[a]	40[a]	12 [b]	0.46 [b]		5.35 [b]									349[a]			
316L (wt%)	[Brass2006]		62.4	0.012	0.41	1.82	0.016	0.002	17.51	2.75		14.85		0.12							0.077			
34CrMo4	[Moli-Sanchez2014]			0.3-0.37	Max 0.40	0.6-0.90	Max 0.025	Max 0.035	0.90-1.2	0.15-0.30														
X70 (wt%)	[Yazdipour2012]			0.07	0.22	1.14	0.01	0.002	0.03	0.1		0.02	0.02	0.02	0.002	0.02		0.06			0.004			
A350 I(wt%)	[Zheng2012]			0.19	0.18	0.81	0.029	0.021	0.10	0.006		0.033		0.026	0.002									
A350 II(wt%)				0.17	0.23	1.2	0.012	0.002	0.019	0.005		0.011		0.012	0.005									
X65	[Kittel2011]			0.046	0.322	1.36	0.008	0.001	0.041	0.008		0.036		0.047				0.045						
C110	[Kittel2011]			0.309	0.343	0.394	0.015	0.002	0.964	0.834		0.037		0.018				0.033						
CYP-110	[Sckogsberg2001]			0.30	0.25	0.90	0.012	0.002	1.01	0.42														
1Cr-0.7	[Cancio2010]			0.24	0.26	0.40			0.98	0.73														
H1100	[Tsay2006]		Bal	0.05	0.04	0.05	0.006	0.003	12.56	2.12		8.11				1.07					0.006			

A: homogénéisation dans le domaine austénitique

TR: Trempé et Revenu

TRR: Trempé, Revenu, Revenu

(a) wppm
(b) wt.%

ANNEXE 3 : Mesure de la densité de lacune et contraintes internes

A. DSC – Differential Scanning Calorimetry

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique utilisée ici afin de confirmer les valeurs de concentration de lacunes qui ont été estimées par un bilan de densité des sites de piégeage. La procédure d'analyse consiste à chauffer l'échantillon d'une masse *m* jusqu'à 400°C avec une vitesse de 10°C/min [Oudriss2012]. Les différences des échanges de chaleur entre l'échantillon et une référence (aluminium) sont mesurées. Comme résultat, l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température (thermogramme DSC) du matériau est affichée. Il faut chercher le pic exothermique où l'annihilation de lacunes se produit [Setman2008, Krystian2010]. L'énergie libérée correspond alors à l'énergie emmagasinée par les lacunes et est exprimée selon l'équation [Bever1973, Schafler2005, Setman2008]:

$$E_{vac}^{St} = e_{vac} C_v N_A M \tag{35}$$

Avec e_{vac} l'énergie de formation d'une lacune, C_V la concentration de lacunes, N_A le nombre d'Avogadro (6,022. 10^{23} mol-1), et M la masse molaire du métal. Ainsi, la concentration de lacune peut être exprimée selon :

$$C_v = \frac{E_{vac}^{St}}{e_{vac}} . \frac{N_A}{M} \tag{36}$$

Pour le présent travail les valeurs utilisées pour le Fe-α ont été: E_{vac}^{St}=1.89 eV [De Schepper1987] et M_{Fe}= 55.8 g/mol.

B. DRX – Diffraction des rayons X

Un diffractomètre Brucker AXS D8-Advanced avec un tube en Cu ($k_{\alpha 1}$ =0.15405 nm et $k_{\alpha 2}$ =0.154439 nm) a été utilisé pour réaliser les analyses de diffraction. Le tube de rayons X a opéré à 40 kV et 40 mA. Les spectres de diffraction ont été enregistrés de θ=40° à 145° avec un pas de 0.01° et une durée d'acquisition par pas de 5 seconde afin de couvrir les diffractions des plans (110), (200), (211), (220), (310) et (222). Pour chaque matériau, un élargissement des pics de diffraction a été observé et analysé dans le but d'estimer les contraintes internes en se basant sur les équations modifiées de Williamson–Hall (WH) proposé par Reimann *et al.* [1997]. La procédure de décomposition du pic de diffraction de rayons X en utilisant la fonction type VII de Pearson, est appliquée pour décrire le profil formé [Gupta1998]. Ensuite, la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale β ont été calculées pour chaque pic. Une correction a été effectuée pour prendre en compte le profil expérimental d'élargissement estimé en utilisant un étalon LaB6. D'après l'analyse de WH, une valeur moyenne de contrainte interne est déduite de la relation suivante:

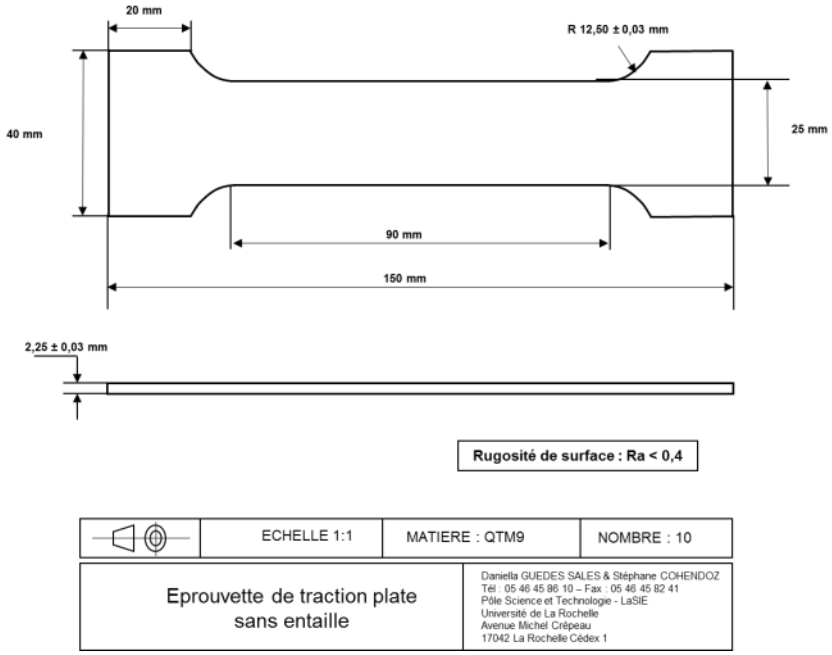
$$\beta \cos(\theta) \approx \frac{\lambda}{\langle L \rangle_V} + \left[\frac{2(2\pi \langle \sigma^2 \rangle)^{\frac{1}{2}}}{E_{hkl}} \right] \sin(\theta) \tag{37}$$

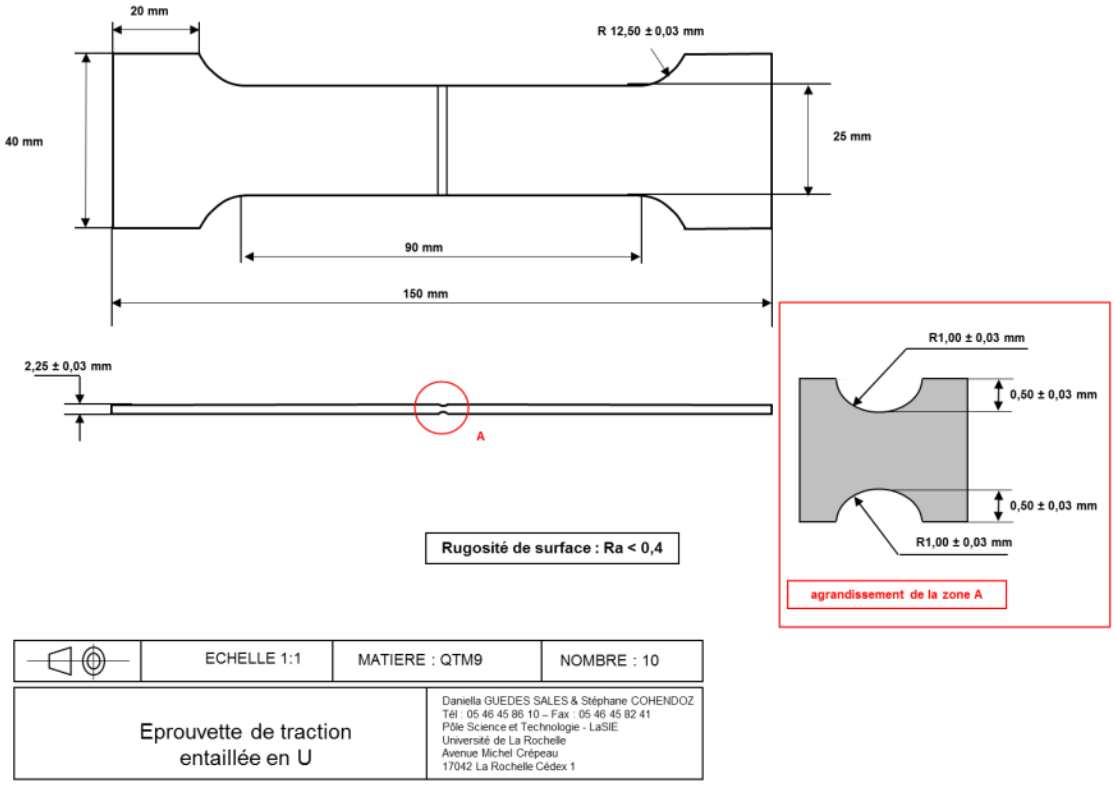
Avec θ l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde, $<L_v>$ est en général associé au domaine dans lequel il y a une diffraction cohérent, $\sigma_{int}.=<\sigma^2>^{1/2}$ la valeur moyenne des contraintes internes et

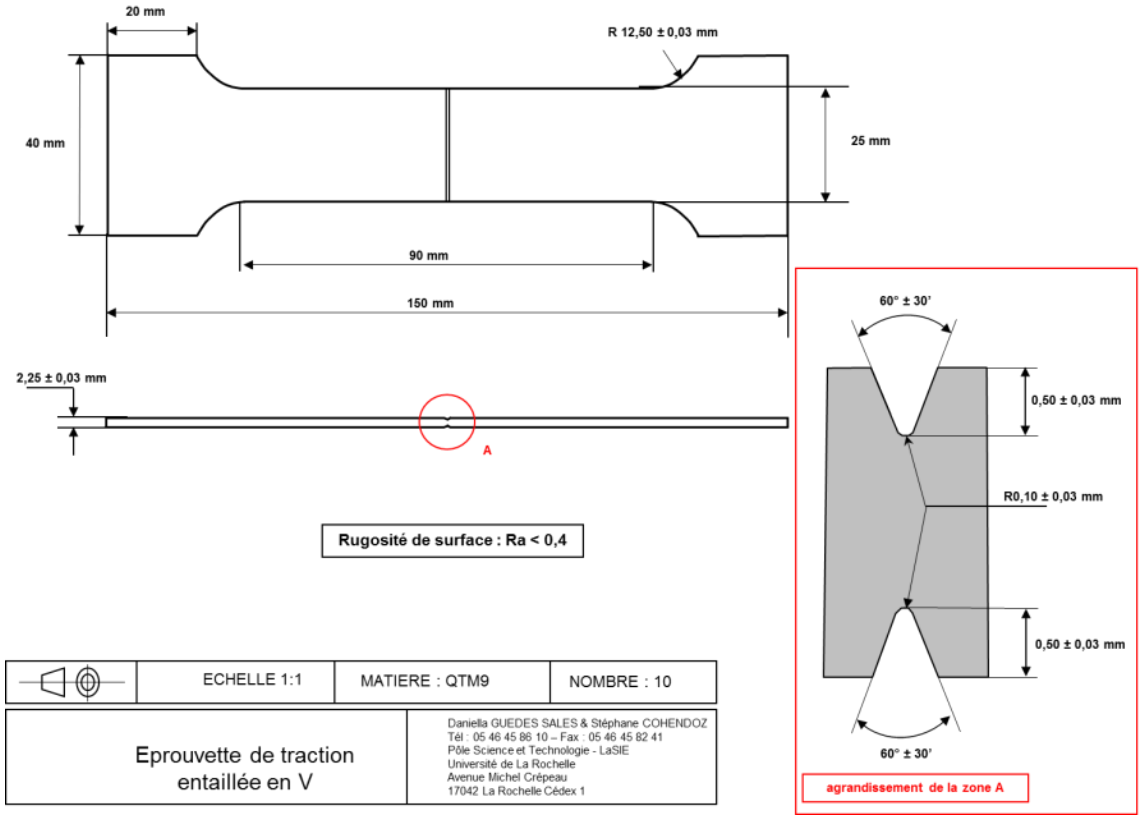
E_{hkl} est le module d'Young selon la direction hkl (il a été employé les données expérimentales de Kim *et al.* [2007] pour des constantes d'élasticité d'une structure martensitique).

ANNEXE 4 : Dimensions des éprouvettes plates et axisymétriques

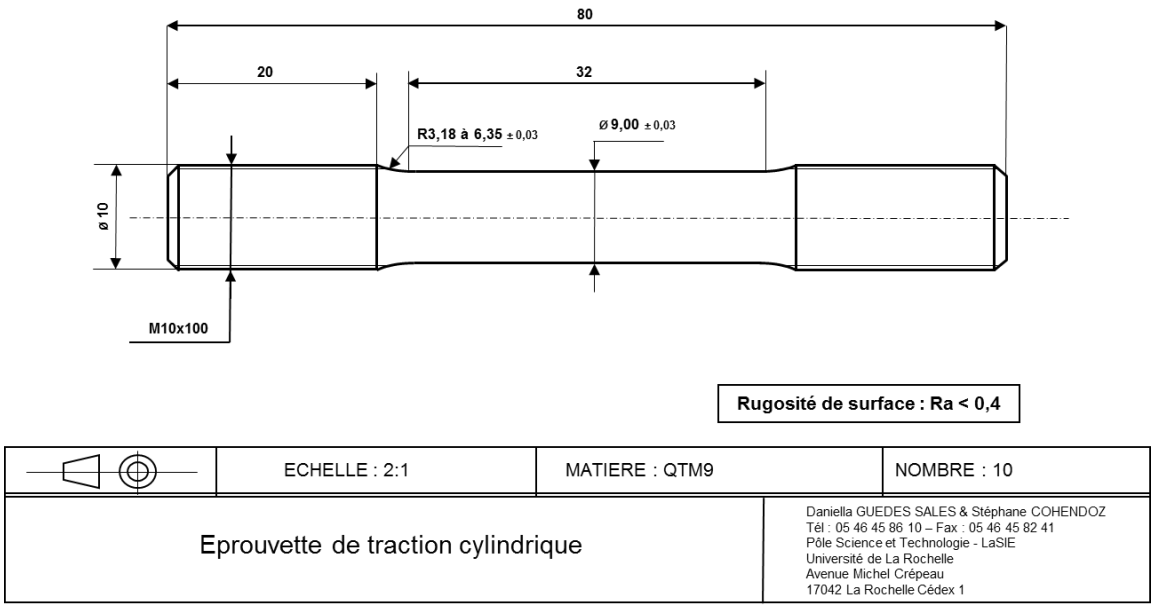
A. Eprouvettes plates

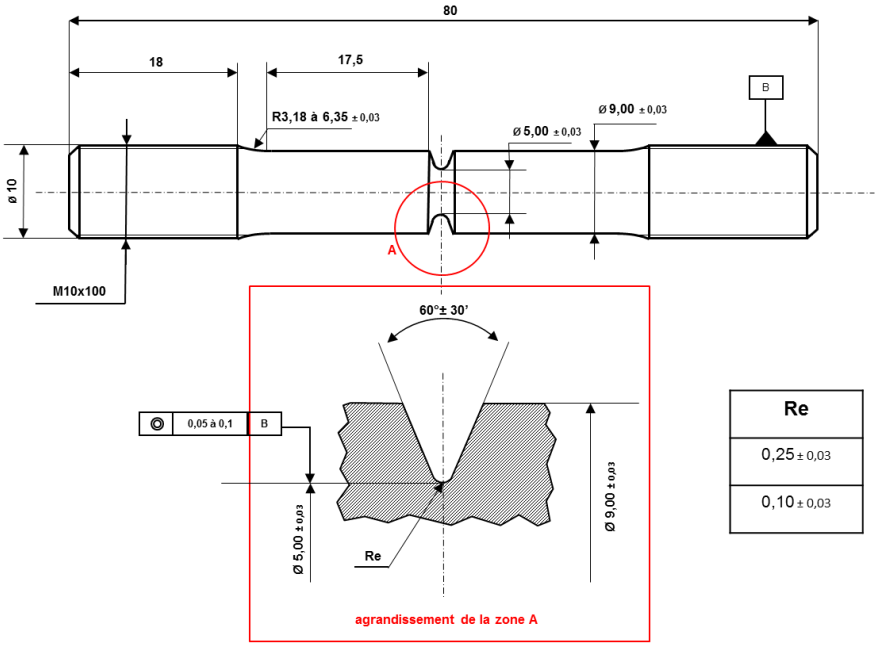






B. Eprouvettes axisymétriques

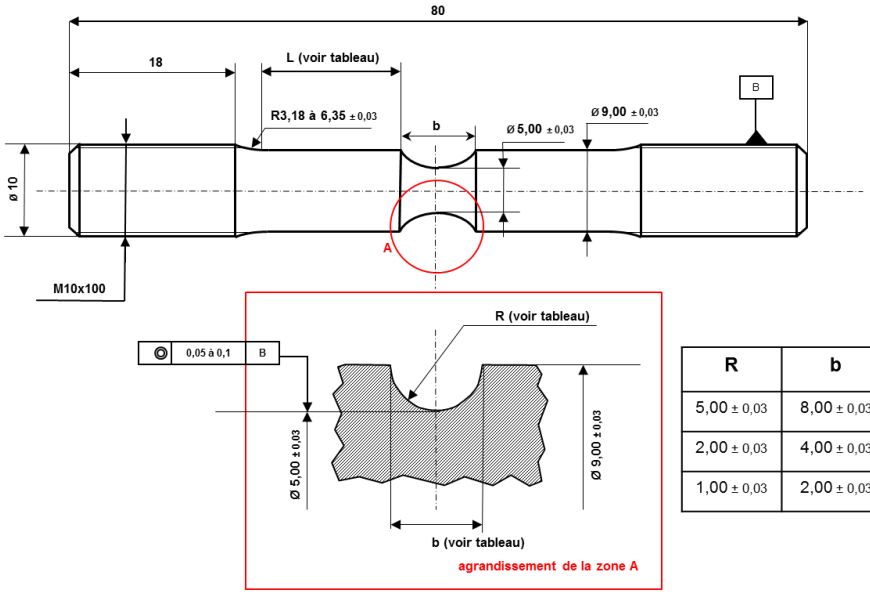




Re
0,25 ± 0,03
0,10 ± 0,03

Rugosité de surface : Ra < 0,4

	ECHELLE : 2:1	MATIERE : QTM9	NOMBRE : 10 par rayon (Re) soit 20 au total
Eprouvette de traction cylindrique entaillée type V			Daniella GUEDES SALES & Stéphane COHENDOZ Tél : 05 46 45 86 10 – Fax : 05 46 45 82 41 Pôle Science et Technologie - LaSIE Université de La Rochelle Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cédex 1



R	b	L
5,00 ± 0,03	8,00 ± 0,03	14,00 ± 0,03
2,00 ± 0,03	4,00 ± 0,03	16,00 ± 0,03
1,00 ± 0,03	2,00 ± 0,03	17,00 ± 0,03

Rugosité de surface : Ra < 0,4

	ECHELLE : 2:1	MATIERE : QTM9	NOMBRE : 10 par rayon (R) soit 30 au total
Eprouvette de traction cylindrique entaillée type U			Daniella GUEDES SALES & Stéphane COHENDOZ Tél : 05 46 45 86 10 – Fax : 05 46 45 82 41 Pôle Science et Technologie - LaSIE Université de La Rochelle Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cédex 1

ANNEXE 5 : Mise en évidence de la mobilité des deux types de dislocations

A. Mobilité des dislocations coins

Dans le cas d'une dislocation coin, la dislocation s'échappe pour des valeurs spécifiques de l'angle de courbure θ, ceci dépendant de la nature des obstacles. L'aire parcourue peut représenter une portion du demi-cercle. La figure A.2 représente une projection d'une dislocation lorsque celle-ci est ancrée sur un obstacle.

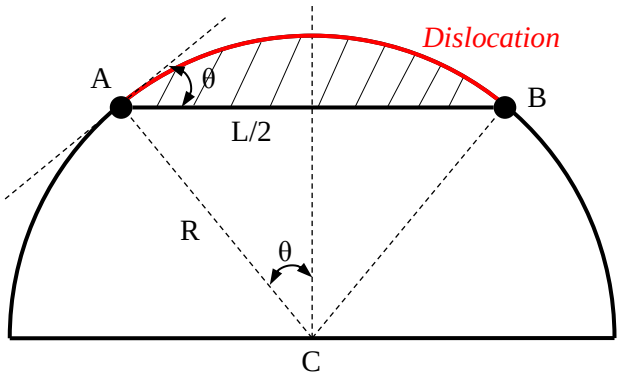


Figure A.2. Représentation d'une dislocation ancrée sur un obstacle [Frappart2011].

Le calcul de l'aire balayée par la dislocation nécessite, dans un premier temps, de déterminer l'aire totale (équation 38), qui est la somme de l'aire du triangle ABC et de l'aire hachurée représentant la courbure de la dislocation (trait rouge) :

$$A_{totale} = \iint r.dr.d\theta = \int_{-\theta}^{\theta} \frac{R^2}{2}.d\theta = R^2\theta = \left(\frac{L}{2sin\theta}\right)^2 \theta \quad (38)$$

$$A_{triangle\ ABC} = R.cos\theta.\frac{L}{2} = \frac{L^2}{4tan\theta} \quad (39)$$

Finalement, l'aire et le volume balayés par la dislocation peuvent être estimés par la soustraction de A_{totale} et $A_{triangle\ ABC}$:

$$A = \theta\left(\frac{L}{2sin\theta}\right)^2 - \frac{L^2}{4tan\theta} = \left(\frac{\theta}{sin^2\theta} - \frac{1}{tan\theta}\right)\frac{L^2}{4} \quad (40)$$

$$V = \left(\frac{\theta}{sin^2\theta} - \frac{1}{tan\theta}\right)\frac{L^2 b}{4} \quad (41)$$

La contrainte maximale à appliquer pour le désancrage d'une dislocation est donnée par le critère de Taylor (éq. 42) [Friedel1964, Hull1984, Caillard2003].

$$\sigma_c = M\alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (42)$$

Avec α le coefficient d'interaction élastique (α≈0,3), μ le module de cisaillement, M le facteur de Taylor (M=2,5) et k une constante relative à la distribution des dislocations telle que la

distance d'encrage L est donnée par k/ρ. Par conséquent, lorsque les dislocations sont ancrées, le volume d'activation normalisé est donné comme :

$$\frac{V}{b^3} = \mathrm{K}(M.\alpha.\mu.k)^2 \frac{1}{\sigma^{*2}} \quad \text{avec} \quad \mathrm{K}=\frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{sin^2\theta} - \frac{1}{tan\theta}\right) \tag{43}$$

La relation linéaire entre V/b^3 et l/σ^{*2} permet de déterminer la pente ξ afin d'accéder au paramètre k. Le tableau 1 regroupe toutes les formules permettant de distinguer les modèles lorsque la dislocation est ancrée sur des obstacles forts ou faibles.

Tableau 1. Modèles liés à l'ancrage des dislocations sur des obstacles forts ou faibles (avec ξ la pente de la droite, γ une constante et k la constante relative à la distribution des dislocations pour des obstacles forts).

	Obstacle FORT (θ=90°)	Obstacle FAIBLE (θ<90°)
Aire	$A = \frac{\pi}{8}L^2$	$A = \left(\frac{\theta}{sin^2\theta} - \frac{1}{tan\theta}\right)\frac{L^2}{4}$
Volume	$V = \frac{\pi}{8}L^2 b$	$V = \left(\frac{\theta}{sin^2\theta} - \frac{1}{tan\theta}\right)\frac{L^2 b}{4}$
Volume d'activation normalisé	$\frac{V}{b^3} = \frac{\pi}{8}(M.\alpha.\mu.k)^2\frac{1}{\sigma^{*2}}$	$\frac{V}{b^3} = \frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{sin^2\theta} - \frac{1}{tan\theta}\right)(M.\alpha.\mu.k)^2\frac{1}{\sigma^{*2}}$
k	$k = \sqrt{\frac{8\xi}{\pi(M\alpha\mu)^2}}$	$k' = \sqrt{\frac{\xi}{K(M\alpha\mu)^2}} = \gamma k$

Notons que dans le cas des obstacles forts, c'est-à-dire pour θ=90°, il est possible d'en déduire k et donc L. Pour les obstacles faibles, la détermination de k' et L n'est pas réalisable puisque la valeur de θ demeure inconnue.

B. Mobilité des dislocations vis

Le mécanisme à double décrochement est largement admis comme étant celui pilotant le déplacement des dislocations vis dans les alliages à base Fer à la température ambiante. Il semble que les dislocations se déplacent par une succession de séries de doubles décrochements successifs. Un double décrochement est amorcé à la suite d'une courbure élastique de la ligne de dislocation, lorsque deux points distincts et suffisamment rapprochés (Δx=Δxc, figure A.3, étape 2) sur cette ligne franchissent les deux vallées de Peierls qui leur font face. Ce double décrochement a pour effet de «tirer» d'un cran l'ensemble des dislocations situées entre les deux points (figure 3, étape 3).

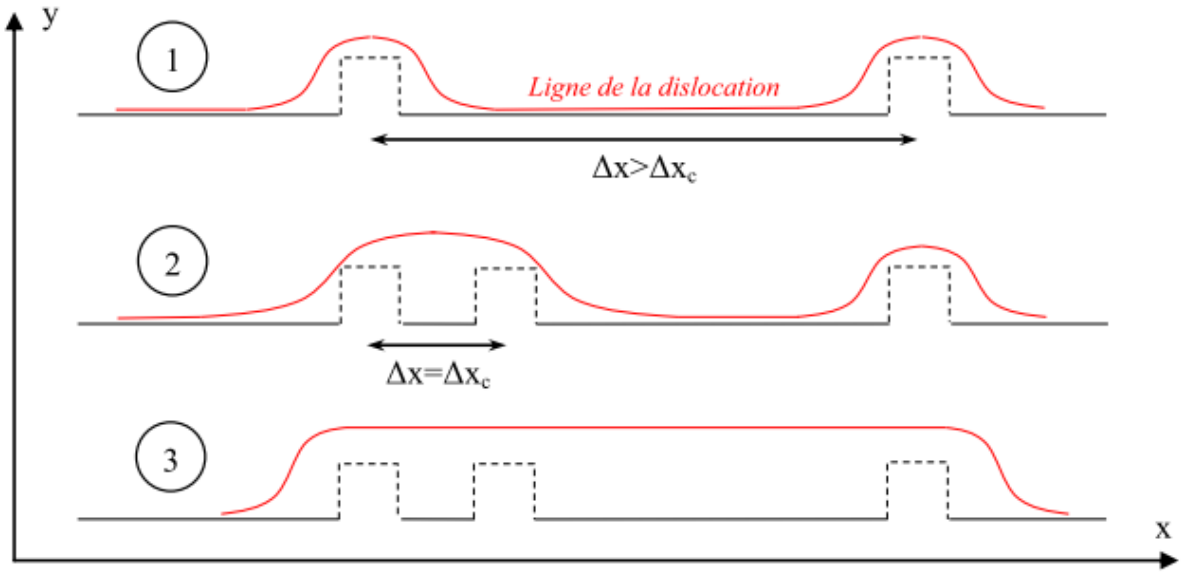


Figure A.3. Mécanisme de double décrochement, chronologie du processus.

En construisant un volume $V=x_c.h.b$ à partir de la valeur de Δx_c ($\Delta x_c = \left(\frac{hb}{\pi}\frac{\mu}{\tau}\right)^{1/2}$) il devient possible d'obtenir un volume d'activation qui peut être assimilé à celui du double décrochement dans sa globalité [Hirth1982]. L'expression du volume d'activation normalisé est donnée comme [Hirth1982, Farenc1995, Caillard2003, Caillard2010]:

$$\frac{V}{b^3} = \left[\frac{M\mu h^3}{8\pi b^3}\right]^{1/2} \frac{1}{\sigma^{*1/2}} \tag{44}$$

Avec h la distance de saut entre deux positions d'équilibre, μ le module de cisaillement et M le facteur de Taylor (M=2,5). Dans ce cas, il existe une relation linéaire entre V et $1/\sigma^{*2}$ indiquant que le processus thermiquement activé est associé à la mobilité des dislocations vis et piloté par un mécanisme de double décrochement.

Etude des mécanismes d'endommagement d'aciers martensitiques associés au SSC (Sulphide Stress Cracking)

Résumé:
Dans le cadre de ces travaux, il a clairement été établi que l'hydrogène piégé ou diffusible pouvait avoir une forte influence sur les propriétés mécaniques des matériaux. Cependant, cet effet varie de façon importante en fonction de leur microstructure, leur composition chimique et leur traitement thermique. En effet, les aciers martensitiques trempés/revenus dédiés à des tubes pour des milieux sous-service présentent, de par leur structure, différents types de pièges tels que les dislocations, les joints de grains, les précipités, les inclusions, les lacunes et d'autres interfaces qui jouent un rôle important dans les mécanismes endommageant. Ces aciers de haute résistance mécanique, lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques et à un environnement agressif (qui dépend de la pression en H_2S et du pH de la solution) peuvent rompre à cause du phénomène de Sulphide Stress Cracking (SSC). Ce dernier est une forme de fragilisation par l'hydrogène (FPH) qui inclut un amorçage de fissure suivie d'une étape de propagation conduisant à la rupture, dont la contribution de l'hydrogène reste encore mal comprise. En parallèle de l'impact de la microstructure de l'acier, les champs de contraintes et déformation subis par le matériau modifient les effets induits par l'hydrogène. C'est pourquoi un montage de perméation sous contrainte a été utilisé afin de pouvoir réaliser des essais mécaniques jusqu'à rupture sous flux d'hydrogène et les comparer au comportement du matériau lorsque celui est sollicité à l'air ou dans un environnement H_2S. Ainsi, l'impact sur le comportement mécanique du flux d'hydrogène mais également de son piégeage peut être étudié. Dans ce cadre, des éprouvettes plates et axisymétriques, lisses et entaillées ont été employées. Les informations expérimentales obtenues dans ce travail ont servi à alimenter un modèle numérique qui a permis de caractériser localement l'état mécanique et les concentrations d'hydrogène piégé et diffusible dans le matériau. Ceci a rendu possible la définition d'un critère local de rupture.

Mots clés : fragilisation par l'hydrogène, perméation, endommagement, H_2S, acier martensitique

Study of damage mechanisms in martensitic steels associated with SSC (Sulphide Stress Cracking)

Abstract:
The findings of this work established that the diffusible and trapped hydrogen could have a strong influence on the mechanical properties of materials. However, this effect varies significantly with the materials' microstructure, chemical composition, and heat treatment. Due to their structure, quenched and tempered martensitic steels (developed for tubes suitable for sour service environments) have different types of traps such as dislocations, grain boundaries, precipitates, inclusions, vacancies and other interfaces that play an important role in the damage mechanisms These high strength steels may break due to Sulphide Stress Cracking (SSC) if subjected to mechanical stress and an aggressive environment (which depends on the H_2S partial pressure and pH solution). This phenomenon is a form of hydrogen embrittlement (HE) that includes a crack initiation followed by a propagation step leading to failure. However the hydrogen contribution is still insufficiently understood. In addition to the impact of the microstructure on the steel, the stress and the deformation fields in the material also modify the effects induced by hydrogen. To investigate this event, electrochemical permeation tests under stress were used to perform mechanical tests under hydrogen flux until failure is reached. The results were compared to those mechanically loaded in air or in a H_2S environment. This enabled the examination of the impact of the hydrogen flux and trapping on the mechanical behavior of martensitic steel. In this framework, flat and axisymmetric, smooth and notched specimens were employed. Experimental data obtained in this work were used to provide a numerical model that enables the locally characterization of the mechanical condition and the concentrations of trapped and diffusible hydrogen in the material. These outcomes enabled us to determine a local failure criterion.

Keywords: hydrogen embrittlement, electrochemical permeation, damage, H_2S, martensitic steels

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

UMR-CNRS 7356

Bat. Marie-Curie, av. Michel Crépeau

17042 LA ROCHELLE CEDEX