



HAL
open science

Application de la perméation d'hydrogène vers la prédiction des risques de fissuration interne des aciers

Clément Forot

► **To cite this version:**

Clément Forot. Application de la perméation d'hydrogène vers la prédiction des risques de fissuration interne des aciers. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10348 . tel-03270767

HAL Id: tel-03270767

<https://theses.hal.science/tel-03270767>

Submitted on 25 Jun 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.

ECOLE DOCTORALE
CHIMIE DE LYON

Proposition de manuscrit

THESE

Présentée par :

Clément FOROT

Pour l'obtention du grade de Docteur
Discipline : *Chimie*

**Application de la perméation d'hydrogène vers
la prédiction des risques de fissuration interne
des aciers**

Soutenance prévue le 18 décembre 2015

JURY

M. FREGONESE	Professeur - INSA de Lyon	Rapporteur
B. VUILLEMIN	Professeur - Université de Bourgogne	Rapporteur
C. BOSCH	CR - EMSE	Examineur
O. DEZELLUS	Maître de conférences, HDR - Université Lyon 1	Examineur
J. KITTEL	Ingénieur, HDR - IFP Énergies Nouvelles	Directeur de thèse
X. FEAUGAS	Professeur - LaSIE	Co-Directeur de thèse
J. CREUS	Professeur - LaSIE	Invité
N. DESAMAIS	Ingénieur - Technip FlexiFrance	Invité
E. ROGUET	Ingénieur - IFP Énergies Nouvelles	Invitée
F. ROPITAL	Expert, HDR - IFP Énergies Nouvelles	Invité

Thèse préparée au sein des laboratoires de IFP Énergies Nouvelles
en collaboration avec le laboratoire LaSIE (Université de La Rochelle) et Technip
FlexiFrance

Remerciements

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Technip, IFPEN et le laboratoire LaSIE (Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement) de l'université de La Rochelle.

Je tiens à remercier en premier lieu Véronique RUFFIER-MERAY ainsi que Valérie SAUVANT-MOYNOT pour m'avoir permis d'intégrer le département Electrochimie et matériaux de IFPEN.

Je remercie particulièrement mon directeur et promoteur de thèse, Jean KITTEL pour m'avoir permis de réaliser cette thèse et pour avoir encadré ce travail au quotidien. J'ai beaucoup apprécié ses conseils pertinents, son optimisme et sa disponibilité tout au long de ces travaux.

Je suis très reconnaissant envers Carol TARAVEL-CONDAT et Nicolas DESAMAIS de Technip FlexiFrance pour avoir suivi ma thèse et pour m'avoir guidé lors de nos rencontres. Je remercie également toute l'équipe Matériaux métalliques de Technip pour m'avoir accueilli chaleureusement pendant quelques mois avant le début de ma thèse : Li, Sandra, Mickael, Florian, Shobana, Romain, Line et Agnès.

Je suis très reconnaissant envers Xavier FEAUGAS et Juan CREUS, professeurs à l'université de La Rochelle, pour avoir suivi ma thèse, pour leur conseils et pour m'avoir accompagné lors de longues sessions MET. Je remercie également toute l'équipe du laboratoire et tous les doctorants qui m'ont accueilli chaleureusement lors de mes séjours à La Rochelle. Merci à tous : Esaïe, Abdelali, Cyril, Daniella, Niussha, Loïc, Yves, Bachir, Jiaqi, Remy, Alaric, Geoffrey, Felana, Claire, Benjamin et tous ceux que j'oublie.

Je remercie Marie-Hélène KLOPFER et Eleonore ROGUET, ingénieures de recherche IFPEN pour avoir suivi ma thèse.

J'adresse également mes remerciements à Madame Marion FREGONESE, professeur à l'INSA de Lyon et à Monsieur Bruno VUILLEMIN, professeur à l'université de Bourgogne, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse.

Enfin, je remercie Monsieur Cédric BOSCH, chargé de recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et Monsieur Olivier DEZELLUS, Maître de conférences à l'Université de Lyon 1 pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie également le laboratoire Aubert & Duval de Firminy pour leur collaboration concernant les dosages d'hydrogène.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux membres du département Electrochimie et matériaux de IFPEN pour leur accueil et leur bonne humeur. Ils ont grandement contribué à la réussite de ce travail. Je tiens à remercier tout particulièrement Gilbert, Alexandre et Christian pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter au labo. Mes pensées se tournent également vers les stagiaires et thésards : Elsa et Nel. Clément, Sara et Ziad.

Merci pour tous les bons moments passés au bureau ou en dehors, pour votre sympathie et votre bonne humeur. Un grand merci à : David, Manu, Philippe, les François, Renaud, Remy, Martin, Sofiane, Anne, Serge, Joseph, Roulio, Florence, les Sylvie, Jacques et Jean-Louis et à ceux de passage : Jenny, Aurore, Edward, Danielle, Angélique, Anh, Camille, Damien, Johan, Remi, Julie. Je remercie aussi les membres de la direction Physique et Analyse pour leur aide pour le MEB, la DRX et la microsonde. Je remercie également Maxime MOREAUD pour son aide concernant l'analyse d'image automatisée.

Enfin, cette thèse n'aurait pu aboutir sans le soutien et les encouragements de ma famille, envers laquelle je suis très reconnaissant.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Résumé

L'objectif de ce travail est de prédire les risques de fissuration par H₂S d'aciers au carbone à très haute limite d'élasticité utilisés en environnement pétrolier. Nous nous intéressons aux conditions de sévérité modérées, caractérisées par des teneurs faibles mais non nulles en H₂S dans le milieu corrosif. Dans ces environnements, le chargement en hydrogène dans les aciers est lent, et les temps d'incubation avant apparition de fissures internes de type HIC peuvent donc être longs. En complément des essais standards de tenue à la fissuration des aciers, il est donc important de pouvoir disposer de méthodes rapides et fiables d'évaluation des risques de fissuration. La principale technique expérimentale mise en œuvre est la perméation électrochimique d'hydrogène. Elle est mise à profit afin d'étudier le chargement, la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans différents aciers à haute limite d'élasticité en environnement faiblement concentré en H₂S.

En complément des essais de perméation, nous effectuons une étude de la fissuration assistée par l'environnement dans différentes conditions de pH et de P_{H₂S}. Ces essais permettent d'abord de vérifier l'évolution de la cinétique de fissuration interne en fonction des conditions environnementales. Dans le même temps, nous réalisons des mesures de la quantité d'hydrogène absorbée par le métal, en distinguant les parts d'hydrogène libre, piégé réversiblement et irréversiblement.

La confrontation entre les données de diffusion et de piégeage issues des essais de perméation, et des données directes de fissuration et de quantités d'hydrogène absorbé permet l'établissement de seuils de concentrations critiques en hydrogène. Ces seuils sont ensuite utilisés afin de mettre en place une approche empirique prédictive de la fissuration HIC dans les aciers.

Abstract

The work of this thesis applies to flexible pipelines, which are used as risers or flowlines in offshore production. More specifically, it is dedicated to study the risks of hydrogen embrittlement of carbon steel wires used as armor for flexible pipes. The study is focused on low H₂S containing medium inducing slow hydrogen entry in steels, thus, potentially long incubation times before embrittlement becomes effective.

The first goal of this work is to study the entry, diffusion and trapping of hydrogen into different grades of carbon steel in low H₂S concentration environment. The permeation technique will be used, as well as immersion tests of variable duration with characterization of the crack process. Analysis of permeation transients gives information on hydrogen diffusion and hydrogen trapping into steels in function of experimental conditions (pH, P_{H₂S}).

Immersion tests will be performed complementary to permeation tests in various conditions of pH and P_{H₂S}. We verify the cracking evolution with environmental conditions. We also quantify the lattice hydrogen, the reversibly and irreversibly trapped hydrogen absorbed by the materials.

Then, using both diffusion properties from permeation tests and cracking data from immersion experiments, we set up a predictive approach to link the risks of H₂S cracking for each steel grade in function of the severity of the environment. Applying this method should also allow to establish faster and more reliable comparisons of the hydrogen induced cracking resistance of different steel grades. It should be used as complimentary tool for qualification purposes.

Table des matières

NOMENCLATURE	9
INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET MOTIVATIONS DE L'ETUDE	15
1 INTRODUCTION	16
2 IMPACT DU MILIEU CORROSIF SUR LA FISSURATION	16
3 IMPACT DU MILIEU SUR LE CHARGEMENT EN HYDROGENE	20
3.1 ASPECTS THEORIQUES	20
3.2 APPORTS DE LA PERMEATION A L'ETUDE DU CHARGEMENT EN HYDROGENE DANS LES ACIERS	22
4 INTERACTIONS HYDROGENE / ACIER	25
4.1 ASPECTS THEORIQUES	25
4.2 ETUDES EXPERIMENTALES	29
5 LIEN AVEC LA PROBLEMATIQUE INDUSTRIELLE	31
6 PROPOSITIONS POUR LA THESE	33
6.1 IMPACT DU PH ET DE P_{H_2S} SUR LA FISSURATION	34
6.2 INTERACTION MILIEU / METALLURGIE / DIFFUSION ET PIEGEAGE DE L'HYDROGENE	35
CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES ACIERS DE L'ETUDE	37
1 INTRODUCTION	38
2 CARACTERISATION DES NUANCES D'ACIERS	40
2.1 COMPOSITION CHIMIQUE	40
2.2 CARACTERISATIONS MECANIQUES	41
2.3 OBSERVATIONS OPTIQUES	43
2.4 CARACTERISATION DE LA POPULATION INCLUSIONNAIRE	45
2.5 MICROSTRUCTURES DES ACIERS CARACTERISEES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	49
2.5.1 Observations de l'acier A1	50
2.5.2 Observations de l'acier A2	53
2.5.3 Observations de l'acier A3	56
2.6 CARACTERISATIONS DES ACIERS EN DRX ET DSC	58
3 CARACTERISATION DES ACIERS INTERMEDIAIRES AUX ACIERS A1 ET A2	58
4 SYNTHESE ET DISCUSSION SUR LA CARACTERISATION DES ACIERS	63
CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA DIFFUSION ET DU PIEGEAGE DE L'HYDROGENE DANS LES ACIERS PAR MESURES ELECTROCHIMIQUES	67
1 INTRODUCTION	68
2 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE :	68
2.1 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DE SURFACE	68
2.1.1 Courbes de polarisation des aciers	68
2.1.2 Mesures d'impédances	70
2.2 ESSAIS DE PERMEATION	70
2.2.1 Montage et stratégie expérimental	70
2.2.2 Obtention de résultats bruts	74
2.2.3 Analyse par modèle de diffusion - piégeage des transitoires de perméation	75
2.3 SPECTROSCOPIE DE THERMODESORPTION	82
2.4 REPRODUCTIBILITE ET DISPERSION	83

2.5	<u>APPROCHE CRITIQUE : PROTOCOLE D'ANALYSE DES RESULTATS</u>	84
2.5.1	<u>Complémentarité perméation électrochimique / TDS</u>	84
2.5.2	<u>Effet de surface</u>	89
3	<u>RESULTATS DE L'ETUDE DE LA DIFFUSION ET DU PIEGEAGE</u>	93
3.1	<u>APPLICATION DU MODELE DE DIFFUSION – PIEGEAGE AUX ACIERS DE L'ETUDE</u>	94
3.1.1	<u>Aciers A2 et A3</u>	94
3.1.2	<u>Acier A1</u>	96
3.2	<u>RESULTATS EXPERIMENTAUX BRUTS</u>	97
3.2.1	<u>Chargement d'hydrogène</u>	97
3.2.2	<u>Désorption d'hydrogène</u>	101
3.3	<u>ADAPTATION DU MODELE POUR LES ACIERS A MICROSTRUCTURE PERLITIQUE CONTINUE</u>	104
3.3.1	<u>Développement du modèle de tortuosité</u>	104
3.3.2	<u>Application du modèle modifié</u>	107
3.3.3	<u>Vérification pour des aciers traités thermiquement en laboratoire</u>	110
3.4	<u>ETUDE DES INTERACTIONS HYDROGENE – ACIER</u>	113
3.4.1	<u>Etude paramétrique des effets du pH et de l'H₂S</u>	113
3.4.2	<u>Proportion des populations d'hydrogène et détermination de la densité de sites de piégeage</u>	116
4	<u>SYNTHESE</u>	120

CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA FISSURATION ASSISTEE PAR L'ENVIRONNEMENT 121

1	<u>INTRODUCTION</u>	122
2	<u>METHODES D'ANALYSES</u>	123
2.1	<u>ESSAIS HIC</u>	123
2.1.1	<u>Montage expérimental</u>	123
2.1.2	<u>Quantification de la fissuration par ultrasons</u>	126
2.2	<u>DOSAGE DE L'HYDROGENE PAR SPECTROSCOPIE DE THERMODESORPTION (TDS)</u>	127
3	<u>RESULTATS ET DISCUSSION</u>	128
3.1	<u>ACIER A1</u>	128
3.1.1	<u>Vitesse de corrosion et concentrations en espèces dissoutes</u>	129
3.1.2	<u>Fissuration HIC et mesures d'hydrogène absorbé</u>	131
3.1.3	<u>Discussion et détermination des seuils critiques d'hydrogène</u>	136
3.2	<u>COMPARAISONS ENTRE LES TROIS ACIERS</u>	137
3.2.1	<u>Vitesses de corrosion et concentrations en espèces dissoutes</u>	137
3.2.2	<u>Fissuration HIC et mesures d'hydrogène absorbé</u>	141
3.2.3	<u>Discussion et détermination des seuils critiques d'hydrogène</u>	144
4	<u>CONCLUSION</u>	146

CHAPITRE 5 : VERS UNE METHODE DE PREDICTION DE LA FISSURATION HIC DES ACIERS EN MILIEU FAIBLEMENT H₂S..... 149

1	<u>INTRODUCTION</u>	150
2	<u>ANALYSE DES DONNEES DISPONIBLES</u>	151
2.1	<u>CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES</u>	151
2.2	<u>INTERACTIONS HYDROGENE – ACIER</u>	151
2.3	<u>EFFETS DE L'ENVIRONNEMENT ET DU TEMPS SUR LE CHARGEMENT</u>	153
2.4	<u>SYNTHESE</u>	153
3	<u>APPLICATION PRACTIQUE : DEVELOPPEMENT DE MODELES PREDICTIFS</u>	154
3.1	<u>METHODOLOGIE</u>	154
3.1.1	<u>Cas n°1 : Concentration constante en entrée</u>	155
3.1.2	<u>Cas n°2 : Concentration variable en entrée</u>	158
4	<u>DISCUSSION ET PERSPECTIVES</u>	161

CONCLUSION GENERALE	163
REFERENCES	167
ANNEXES	175
1 PROFILS DE MICRODURETE SELON T_L	176
2 COURBES DES ESSAIS DE TRACTION UNIAxiaux	177
3 OBSERVATIONS MO PLANS $L-T_L$ ET T_L-T_C	178
4 COTATION INCLUSIONNAIRE SUR LES ACIERS A1 ET A2 AU BORD DU FIL D'ARMURE	179
5 SPECTRES DRX DES ACIERS A1, A2 ET A3	180
6 COURBES DE WILLIAMSON – HALL DES ANALYSES DRX DES ACIERS A1, A2 ET A3	182
7 ANALYSE DSC DES ACIERS DE L'ETUDE	185
8 MICROSTRUCTURE DE L'ACIER A1-TT45 AU MET	187
9 DONNEES DE PERMEATION SELON LA MATRICE EXPERIMENTALE COMPLETE	188
10 SUIVIS DU FER ET DE L'H_2S DISSOUS PENDANT DES ESSAIS HIC DE 3 MOIS SUR LES ACIERS A1 ET A2	189
11 SUIVIS DU FER ET DE L'H_2S DISSOUS PENDANT DES ESSAIS HIC DE 1 MOIS	190
12 FISSURATION HIC DES ACIERS A2 ET A3	192
13 CARACTERISATIONS DE L'ACIER A2 APRES ENDOMMAGEMENT HIC	193
14 ACIERS INTERMEDIAIRES : ACIER A1 TRAITE THERMIQUEMENT	195
15 HYDROGENE TOTAL, IRREVERSIBLEMENT PIEGE ET DIFFUSIBLE ABSORBE DANS LES ACIERS A2 ET A3	196

Nomenclature

FPH	Fragilisation Par l'Hydrogène
HIC	Hydrogen Induced Cracking ou décohésion interne en présence d'H ₂ S
SSC	Sulfide Stress Cracking ou rupture différée par l'H ₂ S
HID	Hydrogen Induced Decohesion
HESIVE	Hydrogen-Enhanced Strain Induced Vacancy
TDS	Spectroscopie de thermodésorption
L, T _L et T _C	Directions de laminage, travers long et travers court du fil d'armure
P _{H₂S}	Pression partielle en H ₂ S (mbar)
H _{ads}	Quantité d'hydrogène adsorbé à la surface de l'acier en contact avec le milieu Corrosif (wppm)
H _{abs}	Quantité d'hydrogène absorbé dans l'acier (wppm)
R _g	Rendement faradique de réduction du proton
E _{corr}	Potentiel de corrosion (V)
J _{cath}	Densité de courant cathodique (μA/cm ²)
ρ _{dislo}	Densité de dislocations (m ⁻²)
D _L	Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la ferrite (m ² /s)
F	Constante de Faraday (C/mol)
D _{app}	Coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans un acier (m ² /s)
C _{0app}	Concentration en hydrogène subsurfacique (wppm)
<C>	Concentration moyenne dans l'acier (wppm)
J _{perm}	Densité de courant de perméation (μA/cm ²)
J _{SS}	Densité de courant de perméation en régime stationnaire (μA/cm ²)
t _{L%}	Temps à partir duquel L % du courant J _{SS} est atteint (s)
C _D ou H _{diff}	Concentration en hydrogène diffusible (wppm)
C _D *	Concentration en hydrogène diffusible mesurée par perméation (wppm)
C _L	Concentration en hydrogène interstitiel (wppm)
C _{Tr} ou H _{rev}	Concentration en hydrogène piégé réversiblement (wppm)
C _{Tir} ou H _{irrev}	Concentration en hydrogène piégé irréversiblement (wppm)
C _T	Concentration en hydrogène piégé (wppm)
ΔE _T	Energie de piégeage – dépiégeage d'un site (eV)
R _p	Résistance de polarisation (Ω.cm ²)
C	Capacité du système (μF/cm ²)
τ	Tortuosité du chemin de diffusion de l'hydrogène
N _T	Densité de piège de l'acier (mol/m ³)
N _L	Densité de sites interstitiels de l'acier (mol/m ³)
V _{corr}	Vitesse de corrosion (μm/an)

Introduction générale

L'augmentation de la demande mondiale en hydrocarbures est entretenue par des besoins croissants dans les secteurs résidentiels, industriels et également dans le transport, où actuellement, la diversification énergétique est de mise. La croissance des pays émergents notamment dans les pays de l'ouest asiatique participe à l'accroissement de la demande. Une tendance continue depuis plusieurs années, même si un repli est actuellement constaté, montre une augmentation du prix du baril de pétrole et les compagnies pétrolières investissent dans des projets de plus en plus coûteux (Colloque Panorama 2015 par IFPEN). Nous voyons de nouvelles ressources ainsi que de nouvelles techniques d'exploration et de production voir le jour. Nous remarquons par exemple aux Etats-Unis que le nombre de puits de production de pétrole non conventionnel a été multiplié par dix ces quinze dernières années. Concernant l'exploration offshore et plus précisément l'offshore profond, l'exploitation de certains gisements dont le coût de revient du baril est élevé devient économiquement rentable. Les compagnies concernées sont alors confrontées à des problématiques nouvelles en exploitant des gisements ultra-profonds, à des pressions élevées et dans des milieux de plus en plus corrosifs. Les conduites flexibles développées et fabriquées par Technip répondent précisément à la production offshore soit pour des flowlines (lignes statiques posées sur les fonds marins), soit pour des risers (liaison entre le fond de la mer et la surface). Ces structures complexes doivent répondre à la fois à des contraintes chimiques : présence d'un milieu corrosif constitué d'eau et de gaz acides provenant des hydrocarbures ; et à des contraintes mécaniques : pression interne du fluide pétrolier, pression externe hydrostatique, et tension correspondant au poids de l'ensemble lui-même.

La corrosion des métaux est un phénomène qui se produit spontanément dans de nombreux environnements, en particulier en milieux aqueux, mais avec des cinétiques qui peuvent être extrêmement variables. En plus de pertes de matière réparties de façon homogène ou non à la surface exposée au milieu corrosif, d'autres effets peuvent être induits, pour lesquels la corrosion conduit à une aggravation des contraintes ou des dommages subis par le matériau. La fragilisation par l'hydrogène ou FPH est une des causes importantes de rupture prématurée des pièces métalliques en service. Elle se caractérise par une pénétration dans l'acier d'atomes d'hydrogène issus de la réaction de réduction du proton. Une fois absorbé dans l'acier, l'hydrogène contribue à l'abaissement des propriétés mécaniques, pouvant aller jusqu'à une fissuration interne spontanée, où jusqu'à une rupture sous des niveaux de contraintes sensiblement inférieurs aux limites nominales de résistance de l'acier. Le caractère imprévisible de la rupture ainsi que les enjeux économiques et sécuritaires ont été à l'origine de nombreuses études et publications sur ce thème depuis la mise en évidence de ce phénomène dans des domaines variés (nucléaire, pétrolier, gaz, automobile, aéronautique, maritime).

Dans l'industrie pétrolière, les problèmes de fragilisation par l'hydrogène des aciers sont très souvent associés à des phénomènes de corrosion en milieu aqueux acide désaéré et en présence d' H_2S dissous. Les conséquences de la mise en service de matériaux inadaptés dans ces environnements sévères sont parfois dramatiques. Bien que la première unité de désulfuration ait été mise en place dans les années 1920 au Canada, les premières manifestations de ce problème majeur ont été observées dès le début des années 1950 avec la découverte du gaz de Lacq en France, très concentré en H_2S . La volonté d'exploiter des réserves fortement soufrées a engendré un développement rapide de nuances d'acier résistant à ce type d'endommagement. En parallèle, des études ont été menées pour comprendre les mécanismes qui conduisent à la fissuration de ces aciers.

Des travaux de recherche ont mis en exergue certains caractères spécifiques de la FPH en milieu H_2S : l'entrée de l'hydrogène dans l'acier est associée à la réaction de réduction cathodique du proton, et l' H_2S a un effet particulier de catalyseur vis-à-vis de l'entrée de l'hydrogène dans l'acier au détriment de la réaction de recombinaison en dihydrogène. Sur le plan phénoménologique, la distinction entre deux grands modes de fissuration associés à deux types d'hydrogène est admise : l'hydrogène interne et sa manifestation dans l'industrie pétrolière sous la désignation de décohésion interne ou HIC (Hydrogen Induced Cracking), et l'hydrogène externe associé à la rupture différée sous contrainte ou SSC (Sulfide Stress Cracking).

Dans ce contexte, Technip, le département Matériaux et Electrochimie de IFPEN et le Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) de l'université de La Rochelle ont entrepris une recherche collaborative pour étudier les risques de fissuration par H₂S d'aciers au carbone à très haute limite d'élasticité utilisés pour les fils d'armure de conduites flexibles de pétrole et de gaz. L'accent est mis sur les conditions de sévérité modérées, caractérisées par des teneurs faibles mais non nulles en H₂S dans le milieu corrosif. Dans ces environnements, le chargement en hydrogène dans les aciers est lent, et les temps d'incubation avant apparition de fissures internes de type HIC peuvent donc être longs. Il devient alors difficile de prédire avec fiabilité par des tests industriels simples le risque de fissuration pour un acier et un environnement corrosif donnés. Ce type de test, qui consiste à exposer l'acier dans le milieu corrosif pour une durée fixée à l'avance, et à vérifier à la fin du test la présence ou l'absence de fissures, se heurte ainsi de manière récurrente à la question : « que se passerait-il si l'on attendait plus longtemps ? ». L'allongement des durées d'essai n'étant pas acceptable économiquement, il est nécessaire d'élaborer des méthodes de test complémentaires et des modèles, permettant d'évaluer et estimer dans un temps raisonnable le risque de fissuration HIC. A cette fin, le travail de recherche décrit dans ce rapport a pris appui sur trois études distinctes et complémentaires. La première a consisté à établir, pour trois grades d'acier modèles, des teneurs critiques en hydrogène suffisantes pour déclencher une fissuration interne de type HIC. Les seuils d'hydrogène critiques ont été obtenus en quantifiant l'hydrogène absorbé par les aciers dans différentes conditions de sévérité du milieu corrosif. La seconde a mis en place, pour ces mêmes grades d'acier, des lois de diffusion et de piégeage de l'hydrogène, sous différentes conditions de chargement au potentiel de corrosion en milieu aqueux contenant de l'H₂S dissous. Enfin, ces modèles de diffusion ont été utilisés afin de calculer l'évolution de la concentration en hydrogène absorbé dans ces aciers pour différents milieux de chargement, évaluer si le seuil critique en hydrogène pouvait être atteint, et estimer au bout de combien de temps.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte bibliographique et les enjeux qui ont conduit à la réalisation de ce travail. Nous détaillons dans le second chapitre la caractérisation fine des aciers étudiés afin d'identifier des zones sensibles à la fissuration HIC. Le troisième chapitre de ce mémoire présente la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les aciers pour comprendre le comportement des différents types d'hydrogène dans le matériau et étudier l'impact du milieu. Ensuite, le quatrième chapitre est focalisé sur la fissuration HIC assistée par l'environnement dans ces trois aciers ; l'hydrogène absorbé par les matériaux dans les conditions standards de fissuration est quantifié. Grâce à l'ensemble des résultats obtenus, une méthodologie empirique est proposée dans le cinquième chapitre afin d'établir une loi de comportement prédictive de la fissuration HIC de ces aciers en milieu corrosif contenant de l'H₂S. Enfin, des conclusions et perspectives à ce travail complètent ce manuscrit.

Chapitre 1 : Contexte et motivations de l'étude

1 Introduction

Cette première partie établit un état de l'art sur les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et plus spécifiquement sur le phénomène de décohésion interne nommé HIC (Hydrogen Induced Cracking) dans les aciers. Nous parlerons tout d'abord de l'impact du milieu corrosif sur la fissuration HIC et sur le chargement en hydrogène dans les aciers ainsi que des études expérimentales déjà effectuées sur le sujet. Nous poursuivrons ensuite sur les interactions hydrogène – acier avec les aspects théoriques et les outils expérimentaux permettant la compréhension de ces interactions. Enfin, nous poserons la problématique liée au contexte précis de cette étude et nous expliciterons les verrous à lever.

Pour conduire à la fragilisation par l'hydrogène d'un acier, qui peut se manifester à l'échelle macroscopique par une diminution des propriétés mécaniques, plusieurs conditions doivent être réunies. Tout d'abord, l'hydrogène doit être en contact avec l'acier et doit pouvoir entrer dans celui-ci : des phénomènes de surface et des équilibres électrochimiques entrent en jeu. Ensuite, l'hydrogène doit avoir la capacité de diffuser dans l'acier et de s'accumuler jusqu'à atteindre des niveaux de concentration tels que les propriétés mécaniques locales soient affectées. En dernier ressort, il est possible que la limite de solubilité de l'hydrogène soit atteinte localement, conduisant à une recombinaison en dihydrogène gazeux dans des microcavités, puis à une montée en pression pouvant induire des contraintes suffisantes pour propager une fissuration interne. Ce dernier mécanisme est typique de l'endommagement HIC, objet de notre travail. La bonne compréhension des processus mis en jeu impose donc une caractérisation fine des différentes étapes : entrée de l'hydrogène dans l'acier, diffusion, accumulation locale au niveau des pièges, interaction entre hydrogène dissous et propriétés mécaniques, atteinte de la limite de solubilité et recombinaison sous forme d'hydrogène gazeux. Ces différents éléments seront décrits dans les paragraphes qui suivent.

2 Impact du milieu corrosif sur la fissuration

Grace aux nombreux retours d'expériences sur les manifestations de la fragilisation par l'hydrogène des aciers faiblement alliés en milieu pétrolier et gazier, nous savons que les paramètres principaux définissant la sévérité d'un milieu corrosif sont principalement le pH et la pression partielle en H_2S (P_{H_2S}) [1–4]. Ces connaissances sont principalement issues de très nombreuses campagnes d'essais de qualification, menées de manière systématique par les industriels pour sélectionner les aciers pour une application donnée. Cette multitude de résultats d'essais a ainsi permis d'établir une relation entre le niveau de risque de fissuration par rupture différée sous contraintes ou SSC (Sulfide Stress Cracking), et le couple pH/pression partielle d' H_2S du milieu corrosif [5]. Ces travaux ont ainsi abouti à un diagramme de sévérité vis-à-vis de la fissuration SSC, fonction directe du pH et de la pression partielle en H_2S , publié en 2003 dans la norme NACE MR0175/ISO 15156 et ensuite repris dans le guide EFC 16 (Figure 1). Ce diagramme illustre le fait que plus le milieu est acide, plus il est agressif. En effet, plus la concentration en protons H^+ est importante plus la cinétique de la réaction d'évolution d'hydrogène est élevée. L'acidité apporte un plus grand réservoir d'hydrogène disponible pour entrer éventuellement dans l'acier. Quant à l' H_2S , nous verrons par la suite qu'il est un promoteur de l'entrée de l'hydrogène dans l'acier.

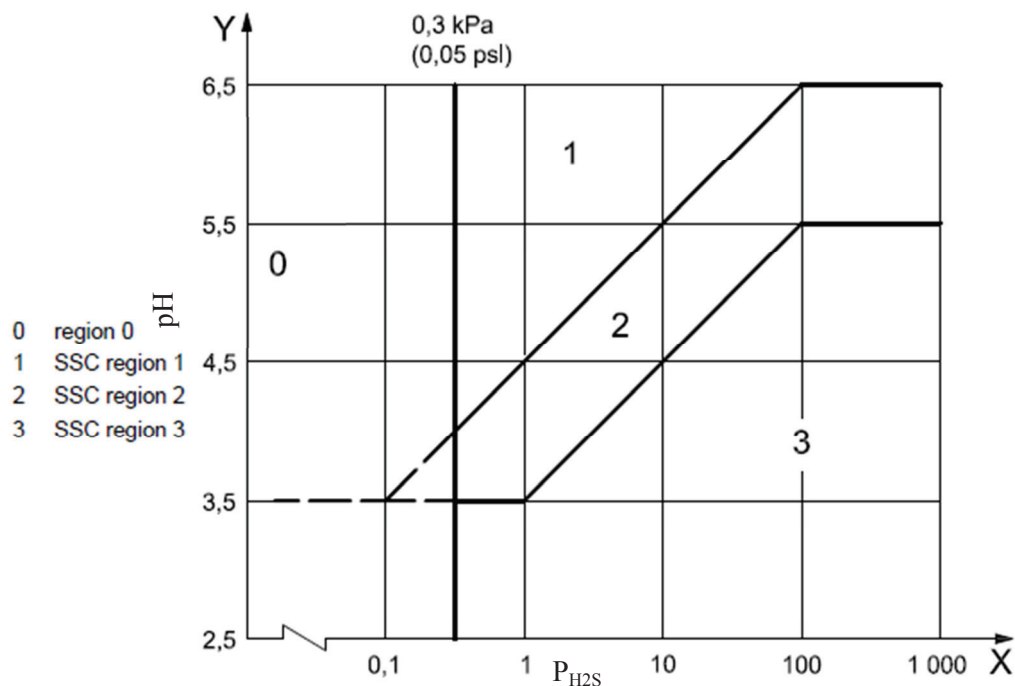


Figure 1 : Diagramme de sévérité SSC des milieux H_2S , selon ISO 15156/NACE MR0175 [6]. La définition des différentes régions de ce diagramme sont donnés dans le texte qui suit.

Cependant, il est important de rappeler que ce diagramme a été établi sur la base d'essais de fissuration sous contrainte, et qu'il s'applique donc de manière spécifique à la fissuration par rupture différée sous contrainte ou SSC (Sulfide Stress Cracking). La fissuration SSC s'amorce à la surface de l'acier tandis que la fissuration HIC s'amorce au niveau de défauts internes au métal sans qu'aucune contrainte appliquée ne soit nécessaire. Pour la fragilisation SSC en milieu H_2S , si nous nous référons au diagramme de sévérité, nous remarquons l'importance de la pression partielle en H_2S . En dessous d'une pression limite basse en H_2S il n'a pas été constaté de fissuration pour toutes les nuances d'acier communément utilisées en production pétrolière. Ce domaine est donc associé à un risque nul vis-à-vis de la fissuration SSC. Pour les régions plus sévères (régions 1 à 3), nous constatons à la fois un effet de la pression partielle en H_2S et un effet du pH. La fissuration SSC est liée au chargement en hydrogène dans le matériau. Il est montré que le pH et la pression partielle d' H_2S ont un effet important sur le flux de perméation stationnaire [7]. Nous remarquons que le flux de chargement en hydrogène dans un matériau à l'équilibre est plus important à pH faible et à pression partielle en H_2S élevée. Les zones d'iso-flux de chargement en hydrogène présentent de fortes similitudes avec le diagramme de sévérité SSC vu précédemment (Figure 2). La sévérité SSC et la quantité de chargement en hydrogène mesurée par perméation électrochimique semblent être corrélées.

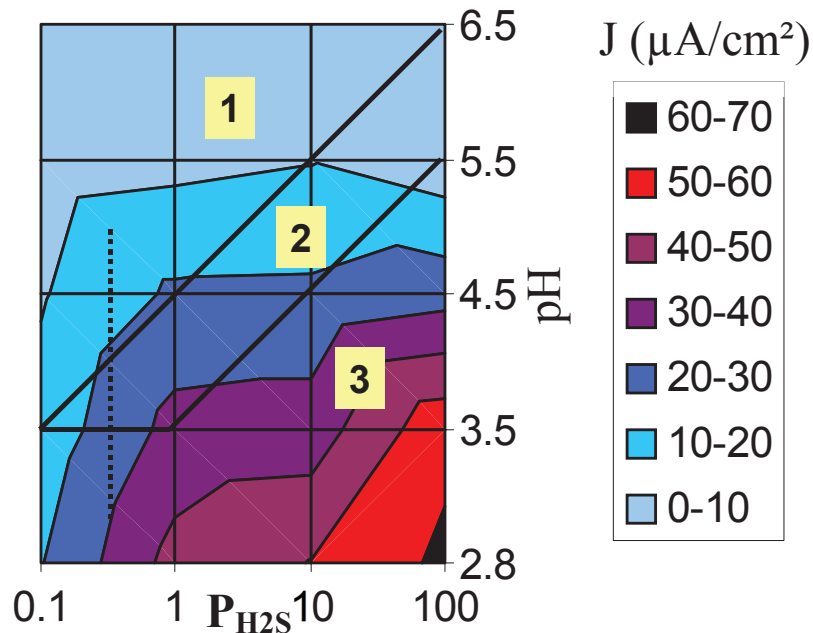


Figure 2 : Iso-densités de courant de perméation ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) superposées au diagramme EFC16 (kPa d' H_2S et pH) [7].

Les effets du pH et de la pression partielle en H_2S $P_{\text{H}_2\text{S}}$ sur la fissuration SSC sont bien définis. Cependant, dans le cas de la fissuration HIC, moins d'études ont été menées sur le sujet. Il n'existe pas, par exemple, de diagramme standard $\text{pH}/P_{\text{H}_2\text{S}}$ pour la fissuration HIC tel que nous l'avons vu pour la fissuration SSC. Plus récemment, des travaux menés par l'European Pipeline Research Group (EPRG) ont conduit à la proposition d'un diagramme de sévérité sur la base d'essais de fissuration HIC sur des aciers de canalisation de pétrole et de gaz (Figure 3) [8]. Comme pour le diagramme SSC, un seuil de pression partielle en H_2S est proposé, en dessous duquel les risques de fissuration de type HIC sont considérés comme extrêmement faibles. Ce seuil est toutefois légèrement différent de celui associé à la fissuration SSC : respectivement 1 mbar d' H_2S pour le HIC et 3 mbar d' H_2S pour le SSC. Au-delà de ce seuil à 1 mbar d' H_2S , la sévérité du milieu vis-à-vis de la fissuration HIC semble dépendre en premier lieu de la pression partielle en H_2S , et ensuite du pH . Il a également été constaté que le domaine de faible pression partielle en H_2S , entre 1 et 10 mbar d' H_2S , n'est pas clairement défini, avec un impact assez important du temps d'exposition, de même qu'une variabilité conséquente entre grades d'acier relativement proches.

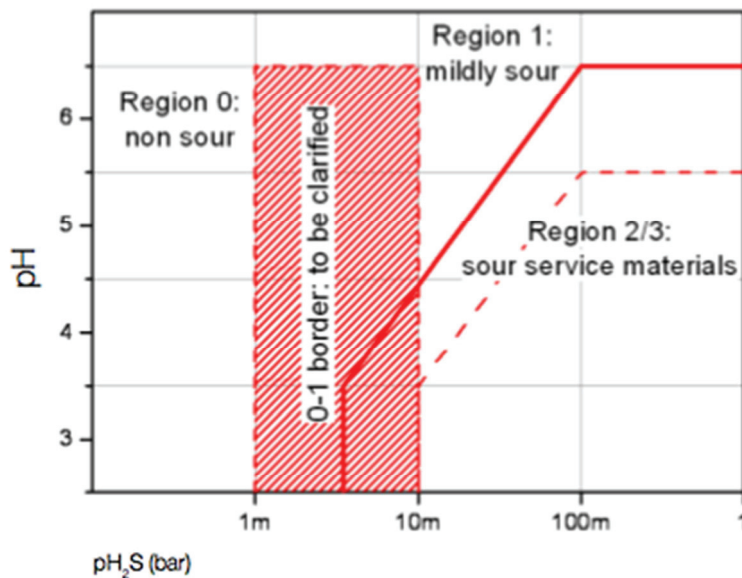


Figure 3 : Diagramme de sévérité proposé par l'EPRG pour la fissuration HIC [8].

Un autre facteur important à prendre en compte pour étudier la fissuration HIC est le temps d'exposition dans le milieu d'essai. Ce paramètre n'a jamais été identifié comme stratégique que ce soit pour la fissuration HIC ou la fissuration SSC. Alors que la fissuration SSC provient de l'hydrogène externe, la fissuration HIC est engendrée par l'hydrogène interne absorbé au cours du temps. L'accumulation de l'hydrogène jusqu'à un niveau suffisant pour endommager le matériau peut prendre du temps. Puisque le flux de chargement en hydrogène est plus faible en milieu faiblement H_2S et moyennement acide, le temps nécessaire pour atteindre ce seuil et générer la fissuration HIC est plus grand. Un autre résultat important des travaux EPRG est l'illustration de l'impact de la durée d'essai [8]. En particulier pour les milieux sous faible pression partielle d' H_2S , il est montré que le temps d'incubation avant apparition de la fissuration interne peut être long : entre 1 et 3 mois. L'impact du temps d'immersion sur la diffusion et le piégeage est clairement mis en évidence dans des milieux peu à moyennement sévères par certains auteurs [9]. Outre la mise en évidence claire des effets du pH et de P_{H_2S} , nous constatons que pour une pression partielle en H_2S de 10 mbar, il faut attendre environ un mois pour voir la fissuration s'amorcer et plusieurs mois pour avoir une fissuration massive (CAR supérieur à 20%, voir Figure 4).

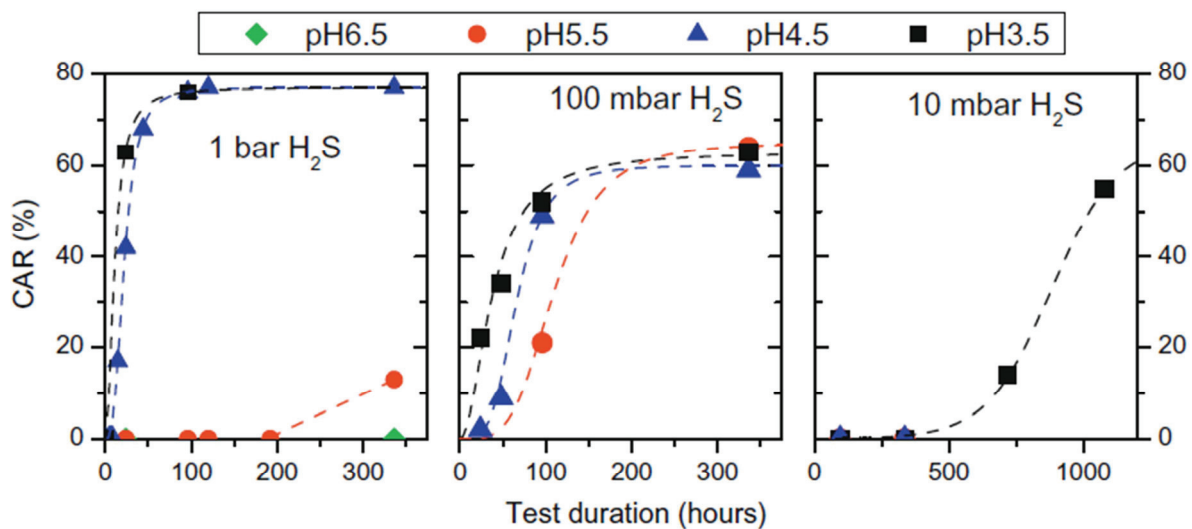


Figure 4 : Evolution de l'étendue de la fissuration interne (CAR : Crack Area Ratio) en fonction du pH, P_{H_2S} et de la durée d'immersion [9].

Une autre approche pour comprendre la fissuration HIC est de suivre l'évolution de la pression en hydrogène à l'intérieur du matériau. Cette approche permet d'étudier l'effet du pH, de P_{H_2S} et du temps d'exposition. Les travaux de Crolet [10] mettent en œuvre un dispositif de capteur creux permettant la mesure *in-situ* de la pression en dihydrogène induite par la diffusion à travers un matériau. Ils montrent l'effet de l' H_2S et du pH sur l'évolution de la pression d'équilibre d'hydrogène. Ces niveaux de pression d'hydrogène pourraient correspondre à un niveau de sévérité HIC par équivalence avec la pression d'hydrogène maximale admissible dans les cavités internes (Figure 5). Nous retrouvons dans ces travaux une montée en pression plus faible pour les milieux peu ou moyennement sévères. Il est observé une vitesse de montée en pression (dP_{H_2}/dt) environ 20 fois inférieure à une pression partielle d' H_2S de 1 mbar par rapport à une pression partielle de 1 bar. Les temps sont donc plus longs pour atteindre la pression d'équilibre. Ces résultats corroborent l'effet du temps d'exposition illustré dans les travaux EPRG discutés précédemment.

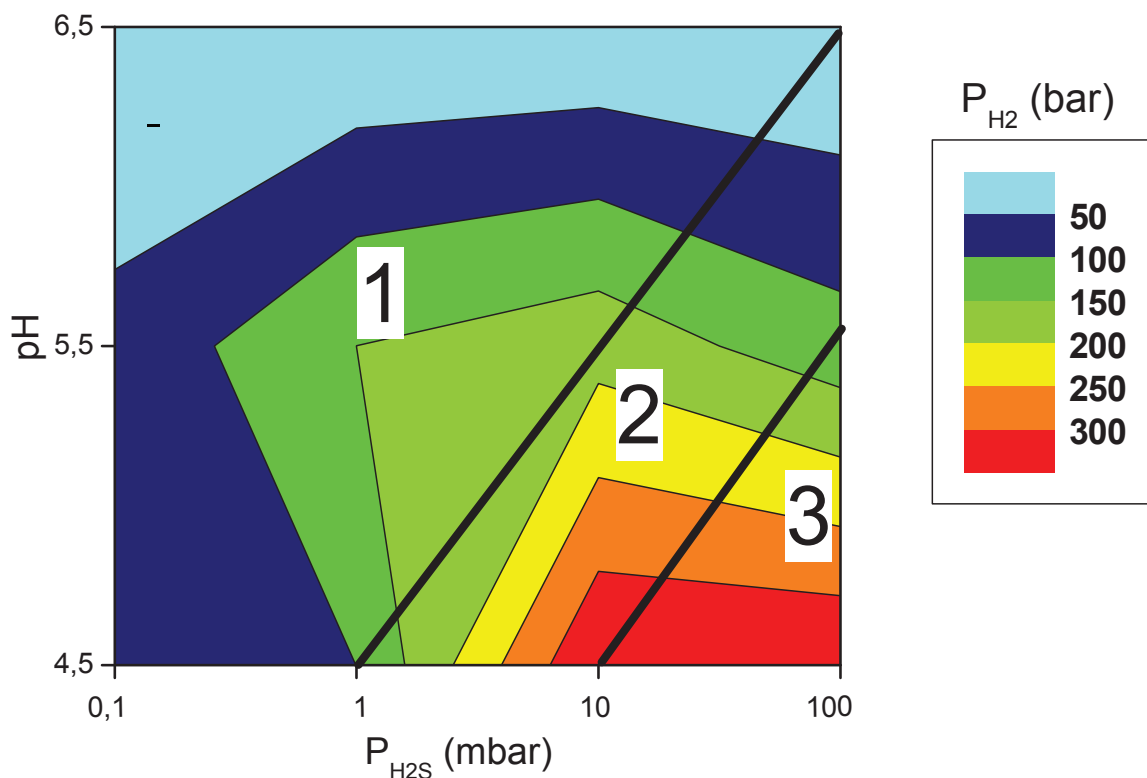


Figure 5 : Pression en H₂ (en bar) mesurée par Crolet et coll. en fonction des conditions pH et P_{H₂S} (en mbar) lors de tests standards EFC16 après environ 40 jours d'immersion [11].

Ce constat conduit donc actuellement à une réflexion poussée des acteurs industriels du domaine pour allonger la durée des essais de qualification qu'ils mènent systématiquement sur leurs aciers. Il est donc important de se pencher sur les paramètres qui régissent ce temps d'incubation, probablement en lien avec le flux de chargement d'hydrogène entrant dans l'acier, puis avec la diffusion et l'accumulation d'hydrogène dans l'acier jusqu'à un niveau susceptible de conduire à une fissuration interne. L'objectif étant de pouvoir prédire la tenue à la fissuration d'un acier donné dans différentes conditions de pH et P_{H₂S}. Ce travail de recherche suit le même objectif à savoir établir une loi de comportement prédictive prenant en compte la diffusion et le piégeage de l'hydrogène, la microstructure du matériau ainsi que les mécanismes d'endommagement mis en jeu.

Nous avons vu que la fissuration HIC était très dépendante de la nature du milieu corrosif (pH et P_{H₂S}) en contact avec le matériau et que les milieux de sévérité modérés peuvent montrer des temps d'incubation de l'hydrogène importants. Nous allons discuter dans la partie suivante de l'impact du milieu corrosif sur le chargement en hydrogène.

3 Impact du milieu sur le chargement en hydrogène

3.1 Aspects théoriques

Pour bien comprendre les interactions entre l'environnement corrosif et la fissuration HIC, il est nécessaire d'étudier le mécanisme de chargement en hydrogène dans l'acier, et l'impact potentiel de l'environnement corrosif sur ce processus. Notre propos s'applique au cas assez général de la corrosion basse température en milieu acide désaéré. Le mécanisme de corrosion est généralement décrit de manière

globale comme un phénomène d'oxydo-réduction avec d'une part (Équation 1), l'oxydation du fer en fer II et d'autre part (Équation 2), par la réduction du proton en dihydrogène selon la réaction d'évolution d'hydrogène (HER).



En pratique, cette réaction se produit selon plusieurs étapes successives faisant intervenir des intermédiaires adsorbés (H_{ads}). Les différentes réactions chimiques et électrochimiques élémentaires se produisant à la surface sont illustrées en Figure 6 [12–17].

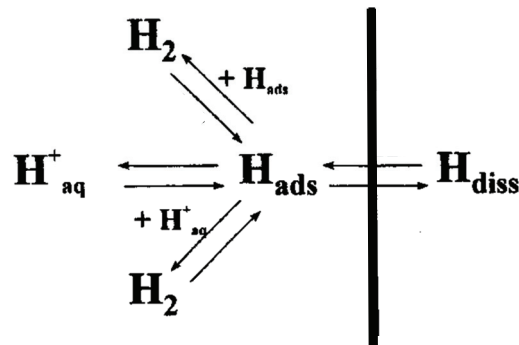


Figure 6 : Représentation classique du mécanisme de décharge électrochimique suivie de la recombinaison ou de l'absorption [16].

En milieu acide, une adsorption de l'hydrogène par réduction cathodique du proton se produit selon la réaction dite de Volmer (Équation 3). Dans les milieux qui nous intéressent, en présence des gaz acides CO_2 et H_2S , la précipitation de sulfure de fer (FeS) et de carbonate de fer ($FeCO_3$) peut modifier les conditions de chargement.



Dans une seconde étape, l'atome d'hydrogène adsorbé (H_{ads}) peut se recombinaison avec un autre atome d'hydrogène pour former une molécule de dihydrogène dissous en solution. Lorsque la limite de solubilité locale est atteinte, il se forme alors des bulles d'hydrogène gazeux en surface du métal. Cette réaction peut se produire soit par voie chimique (réaction de Tafel, Équation 4) soit par voie électrochimique (réaction de Heyrowski, Équation 5).



Néanmoins, il est également possible que l'hydrogène soit absorbé par le métal [12,13,16,18,19]. Nous parlerons alors de réaction d'absorption d'hydrogène (HAR, Équation 6).



En considérant que l'espèce H_{ads} soit un intermédiaire réactionnel instable, certains auteurs proposent un mécanisme de transfert de charge direct sans état intermédiaire réduit [15,20–22].

Nous pouvons donc voir que pour une même vitesse de corrosion correspondant à une vitesse donnée de réduction du proton, l'hydrogène peut suivre des chemins très différents, et en particulier soit rester en solution sous forme de dihydrogène dissous (voie HER), soit pénétrer dans l'acier (voie HAR). La

prédominance d'une voie par rapport à l'autre dépend de nombreux paramètres qui caractérisent le pouvoir hydrogénéant de l'environnement corrosif et l'état de la surface du métal. Celui-ci dépend notamment de la quantité de protons en solution (caractérisée par le pH ou la teneur en acide faible pour les milieux moyennement acides), du taux de recouvrement de la surface par l'espèce intermédiaire adsorbée, de la capacité de cet intermédiaire adsorbé à favoriser la recombinaison ou l'absorption de l'hydrogène dans l'acier. Sur ce plan, les milieux acides contenant certaines espèces en solution telles qu'AsH₃, H₂Se, H₂Te ou H₂S sont bien connus pour favoriser fortement la pénétration de l'hydrogène dans l'acier [23,24]. Nous allons voir dans la partie suivante les techniques expérimentales utilisées pour appréhender les effets du milieu corrosif : de l'H₂S, du pH, du CO₂ et du temps d'immersion.

3.2 Apport de la perméation à l'étude du chargement en hydrogène dans les aciers

L'H₂S a un effet de « catalyseur » vis-à-vis de l'entrée de l'hydrogène dans l'acier [15,23,24]. De nombreux articles montrent l'effet de la concentration en H₂S et celui du pH sur les transitoires de perméation de l'hydrogène dans les aciers. Plus récemment, une étude de Kittel et coll. montre l'effet de la diminution du pH pendant un essai de perméation électrochimique sur le flux d'hydrogène en régime stationnaire (Figure 7) [24,25]. L'effet du pH sur le chargement en hydrogène est largement reporté [7,11,25]. Le courant de perméation stationnaire à travers une membrane d'acier est impacté par le pH et s'explique par le fait que la concentration en H⁺ régit l'équilibre de la réaction de réduction du proton. Asahi *et al.* ont démontré que le courant de chargement en hydrogène suit une loi de puissance fonction du pH et de P_{H₂S} [26]. La Figure 7 montre également l'effet de l'H₂S sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène et sur le flux d'hydrogène en régime stationnaire. L'effet promoteur de l'H₂S vis-à-vis du chargement en hydrogène est clairement montré. Le chargement en hydrogène mesuré lors d'essais de perméation montre une diminution qui peut parfois être importante après avoir atteint un plateau pour des concentrations en H₂S importantes [25,27–30]. L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène est la formation d'un dépôt de sulfure de fer à la surface de l'acier diminuant le courant de corrosion et donc diminuant le flux de chargement [27]. Pour résumer, la technique de perméation électrochimique est très sensible au milieu corrosif et peut donc nous informer sur l'équilibre de l'état de surface de l'acier en contact avec ce milieu.

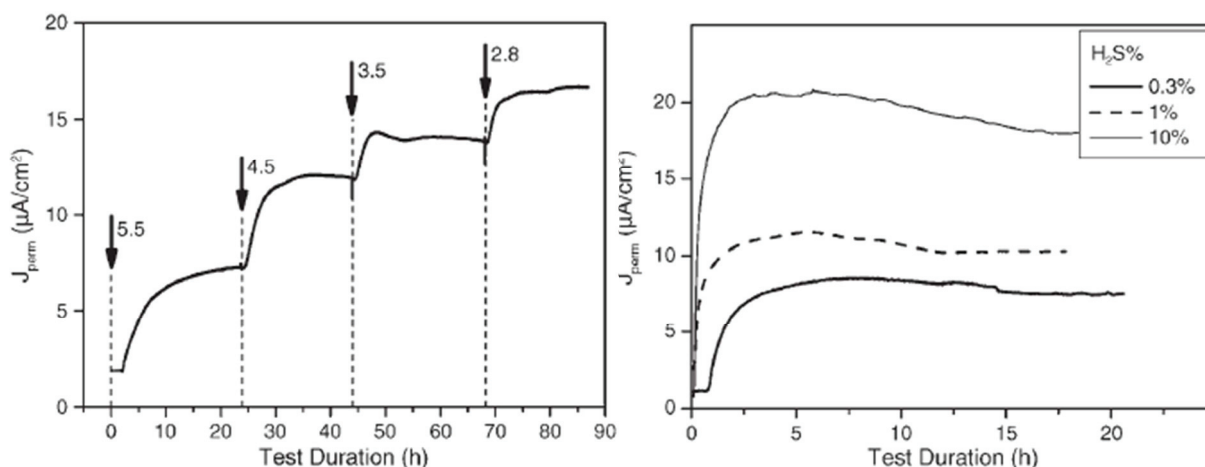


Figure 7 : Effet du pH (gauche) et de P_{H₂S} (droite) sur les transitoires de perméation d'hydrogène effectués par essai de perméation électrochimique [25].

Le rendement faradique de la réduction du proton en surface de l'acier (R_g) peut être défini pour rendre compte du caractère hydrogénéant d'un milieu. Ce rendement dépend donc des conditions de sévérité du milieu et peut être estimé par des essais de perméation électrochimique. Il peut être défini comme le rapport entre le courant de perméation (J_{perm}) et le courant de réduction du proton (J_{cath}). En reprenant les notions usuelles de réaction d'absorption d'hydrogène (HAR) et de dégagement de dihydrogène en surface (HER), ce rendement R_g correspond au rapport présenté Équation 7.

$$R_g(\%) = \frac{J_{perm}}{J_{cath}} \times 100 = \frac{HAR}{HER + HAR} \quad \text{Équation 7}$$

L'effet du CO₂ sur le chargement en hydrogène par polarisation cathodique a été montré par Plennevaux et coll. (Figure 8) [31]. Ces travaux ont ainsi montré qu'au potentiel de corrosion, dans une solution de pH 4,5 et sous pression partielle d'H₂S de 50 mbar, la totalité du courant de réduction du proton se traduisait par une absorption de l'hydrogène dans l'acier correspondant à des rendements R_g d'hydrogène absorbé par rapport à l'hydrogène disponible proches de 100 % (Figure 9). Ces résultats montrent un effet du CO₂ sur le rendement de chargement essentiellement pour les faibles teneurs en H₂S (jusqu'à 9 mbar), il est expliqué comme une catalyse de l'entrée d'hydrogène probablement par les adsorbats HCO₃⁻. Au-delà de l'impact du CO₂ sur les rendements, son impact sur la densité de courant cathodique est très clair et cette étude montre que la présence de CO₂ conduit à une forte augmentation du courant de chargement en hydrogène. Même en l'absence d'H₂S, le CO₂ peut conduire à un chargement en hydrogène avec un rendement allant jusqu'à 30 %. En présence d'un mélange CO₂/H₂S utilisé dans de nombreuses études en lien avec l'industrie pétrolière, le CO₂ va alors participer au même titre que l'H₂S mais dans une moindre mesure au chargement en hydrogène.

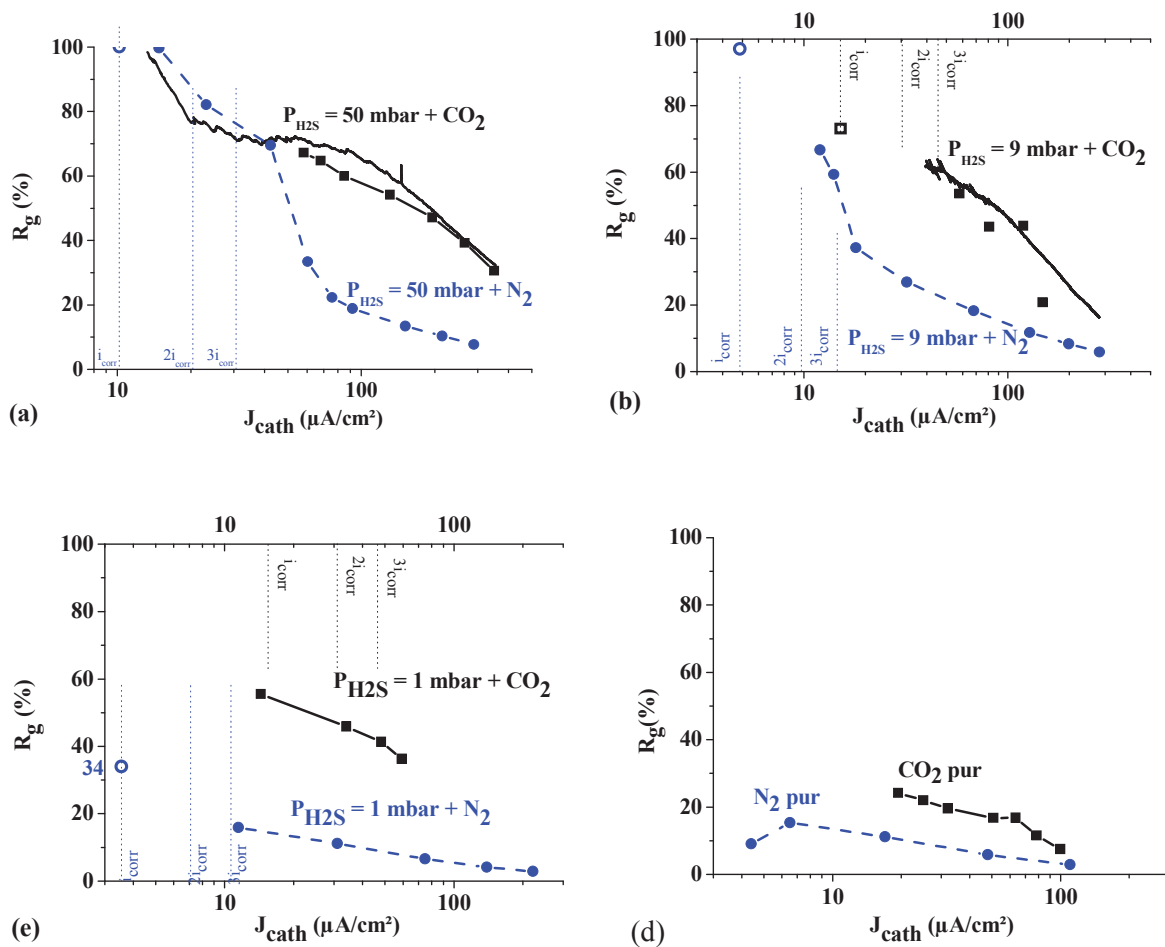


Figure 8 : Rendement global (R_g) en fonction de la densité de courant cathodique (J_{cath}) en l'absence de CO₂ et en présence de CO₂, sous 50 mbar (a), 9 mbar (b) et 1 mbar d'H₂S (c) et en milieu acide sans H₂S (d). Les symboles ouverts ○ et □ correspondent aux R_g (E_{corr}) calculés avec l'Équation 7 [31].

En milieu H₂S, de nombreux travaux utilisant la technique de perméation d'hydrogène ont montré que le flux d'hydrogène entrant dans l'acier augmentait avec la teneur en H₂S dissous [7,25,32]. La Figure 9 présente les résultats de la littérature concernant la diminution du rendement faradique lors d'une augmentation du courant cathodique en milieu CO₂/H₂S. Pour une même valeur de courant cathodique imposée, plus la teneur en H₂S est importante et plus le rendement faradique est élevé. Ce résultat illustre

l'augmentation du flux d'entrée de l'hydrogène avec la teneur en H_2S du milieu. La diminution du rendement lorsque le courant cathodique (HER) augmente traduit un changement d'étape limitante du flux de chargement, depuis un contrôle par le chargement à bas courant ($R_g = 100\%$) à un contrôle par la diffusion à travers la membrane ($R_g < 100\%$). Nous observons une différence notable entre les résultats de Plennevaux et de Le Boucher. Celle-ci s'explique par la différence d'épaisseur des membranes testées. Les travaux de Le Boucher étant effectués sur une membrane 10 fois moins épaisse, le changement d'étape limitante nécessite un courant plus élevé pour arriver à un contrôle par la diffusion dans la membrane.

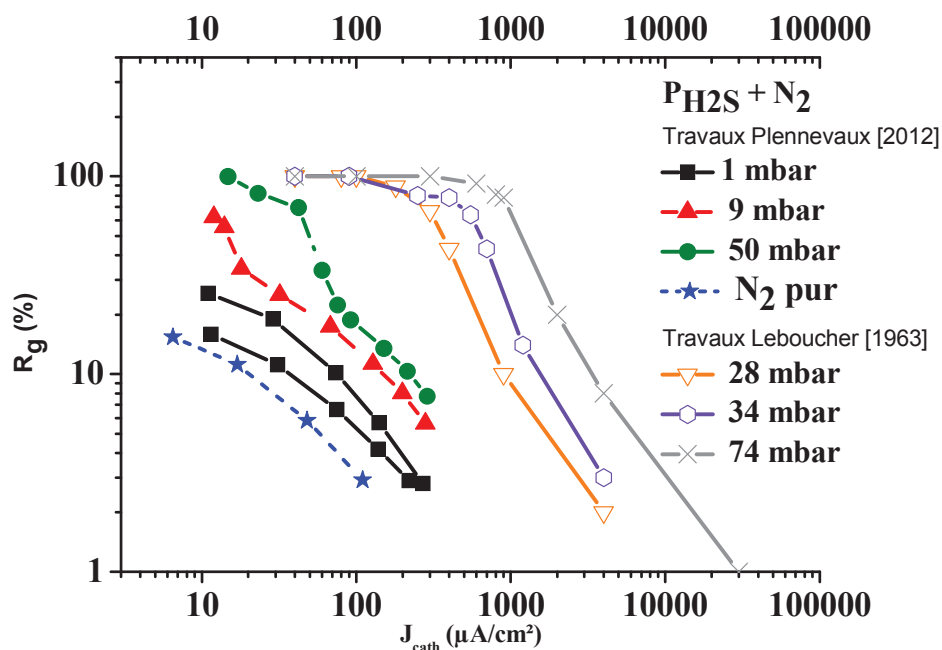


Figure 9 : Rendement global (R_g) à pH 4,5 en milieu $KClO_4$ 0,1M pour une épaisseur de membrane de $500\ \mu m$ (Plennevaux [31]) et à pH 4,3-4,4 dans $NaCl$ 0,01 M pour une épaisseur de membrane de $45\ \mu m$ (Le Boucher [1]) pour différentes pressions partielles d' H_2S (P_{H_2S}) sous N_2 pur en fonction du courant cathodique (J_{cath}).

Ce résultat illustre fort bien le problème posé par les environnements présentant une faible teneur en H_2S . Ces derniers conduisent à une diminution sensible de la vitesse d'entrée de l'hydrogène dans les aciers, en conséquence, ils allongent les durées nécessaires pour atteindre une même teneur en hydrogène absorbé. Tous ces éléments montrent qu'il est nécessaire de poursuivre les travaux sur le chargement en milieu faible H_2S et pH moyennement acide sur des durées longues.

4 Interactions hydrogène / acier

4.1 Aspects théoriques

Après avoir abordé les réactions de surface dans l'acier (entrée de l'hydrogène dans l'acier), nous poursuivons par la diffusion et les interactions hydrogène / microstructure.

Une fois dans le métal, l'hydrogène se trouve sous une forme partiellement ionisée, partageant son électron dans la bande de conduction du métal, sa mobilité au sein d'un métal est alors élevée [33,34]. La diffusion de l'hydrogène est dépendante des paramètres cristallographiques de l'acier tels que la dimension de la maille ainsi que la configuration du réseau cristallin car plus les sites interstitiels sont nombreux et accessibles plus l'hydrogène peut diffuser librement. Les rayons des sites octaédriques sont respectivement pour la ferrite de $1,9 \times 10^{-2}$ nm et pour l'austénite de $5,2 \times 10^{-2}$ nm [35]. A titre de comparaison, le rayon d'un proton est de $1,5 \times 10^{-6}$ nm et celle d'un atome d'hydrogène de $2,5 \times 10^{-2}$ nm. L'énergie d'activation de diffusion résultante est beaucoup plus élevée dans le cas des aciers de structure cubique faces centrées, l'hydrogène s'échappe plus difficilement d'un site interstitiel et diffuse donc moins rapidement que dans une structure cubique centrée. L'hydrogène peut alors très aisément diffuser par saut d'un site interstitiel à un autre. A titre de comparaison, le coefficient de diffusion de l'hydrogène à 25°C dans la ferrite dont la maille est cubique centrée est rapportée à 1.10^{-9} m²/s alors que dans l'austénite, dont la maille est cubique face centrée, il est donné à 10^{-16} m²/s [35]. La limite de solubilité de l'hydrogène est 100 fois plus élevée dans l'austénite, présentant de plus grand sites octaédriques, que dans la ferrite. Pour ces deux types d'aciers, la solubilité de l'hydrogène est respectivement de 74 wppm pour l'austénite et de 0,7 wppm pour la ferrite à 25°C sous une pression de 1 atm [35,36,37].

Un autre facteur, très important vis-à-vis de l'interaction hydrogène/matériau, est la densité de défauts au sein du matériau. En effet, les défauts constituent des pièges pour l'hydrogène. Ils peuvent être classés par leur énergie de piégeage (Tableau 1). L'énergie d'un atome d'hydrogène dans un piège étant plus faible que celle d'un atome d'hydrogène se trouvant dans un site interstitiel, ce premier peut donc s'y trouver bloqué et éventuellement, suivant la taille du piège, s'y accumuler. Selon la température et le niveau d'énergie, les pièges peuvent avoir un caractère réversible ou irréversible. Nous trouvons ainsi une très grande diversité de défauts pouvant constituer des pièges pour l'hydrogène. L'acier possède les défauts d'un polycristal : lacunes, joints de grains, dislocations, interfaces précipités / matrice. Les dislocations sont des pièges très favorables et des sites préférentiels pour l'accumulation des impuretés et notamment d'atomes d'hydrogène. Une autre voie de diffusion ou d'accumulation de l'hydrogène possible est le joint de grains. Il apparaît que l'hydrogène peut diffuser préférentiellement dans les joints de grains [38]. La diffusion est également dépendante de la nature du joint de grains. Elle est impactée par la désorientation, l'excès de volume libre et l'énergie du piège [38]. Les interfaces entre les différentes phases cristallines ont également une importance non négligeable vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène [39,40]. En effet, pour le cas d'aciers ferrito-perlitiques, le procédé de laminage oriente les lamelles de cémentite et cette orientation impacte la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'acier (Tableau 2) [41,42]. Chan et coll. remarquent que l'hydrogène diffuse de façon anisotrope suivant le plan de prélèvement dans un acier laminé avec une microstructure fortement orientée, alors que pour un acier non laminé avec une structure non orientée la diffusion de l'hydrogène est indépendante du plan de prélèvement (Figure 10). L'interface ferrite-cémentite est reportée comme zone de piégeage de l'hydrogène [41,43] et de manière quantitative en termes d'énergie de piégeage [44]. Ces études démontrent un caractère bloquant de la cémentite vis-à-vis de la diffusion de l'hydrogène.

Tableau 1 : Classification des pièges dans mes alliages de fer selon leur énergie de piégeage [38].

Nature du piège	Type de défaut	Energie de piégeage (eV)	Références
Réversible	Champs de dislocation	0,27	[45]
	Joint de grains	0.17	[45]
	Précipités cohérents	0,27	[46]
Irréversible	Cœur de dislocation	0,47-0,60	[47]
	Lacunes	0,50-0,60	[48,49]
	Précipité incohérent	0,91-0,98	[50]
	Joint de grains (forte désorientation)	0,55-0,61	[51]

Tableau 2 : Coefficients de diffusion et perméabilité de l'hydrogène dans un acier AISI 4130 perlitique mesurés pour différentes formes de cémentite (random et orientée) [41].

Microstructure (F/P alignment)	Hydrogen entry direction	$D_{eff} \times 10^7$ (cm ² /s)	$\phi \times 10^{11}$ (mol H/s cm)
banded structure	through-surface	2.16	1.44
	transverse	4.24	2.02
	longitudinal	7.73	2.62
random structure	through-surface	5.51	2.11
	transverse	5.38	2.08
	longitudinal	5.16	2.03

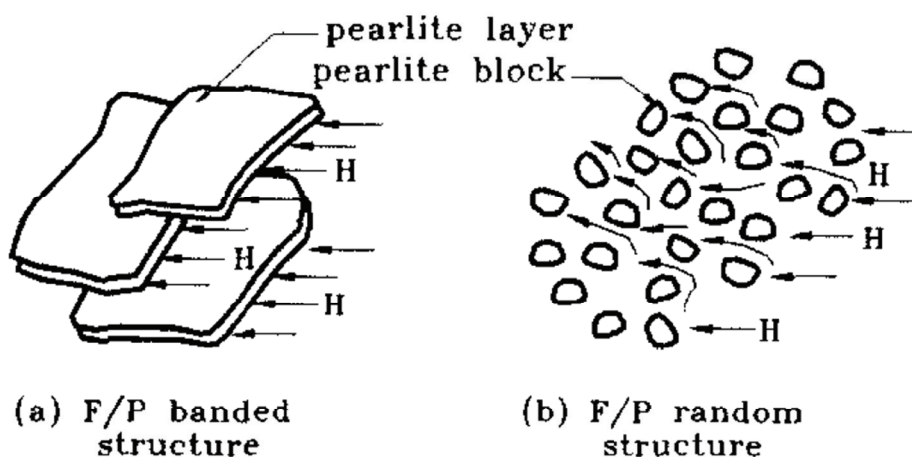


Figure 10 : Schéma représentant le chemin de diffusion de l'hydrogène dans une structure ferrito-perlitique en bande (a) et globulisée (b) [41].

Concernant la composition d'un acier, des impuretés peuvent conduire à la formation d'inclusions de forme assez différentes, allongées suivant la concentration résiduelle de ces éléments chimiques. L'acier peut présenter une densité d'inclusions non métalliques plus ou moins élevée dont les interfaces avec la matrice constituent également des zones d'accumulation pour l'hydrogène [52–58].

Les zones à proximité des inclusions non métalliques donnent souvent lieu à une absorption préférentielle de l'hydrogène. Suivant sa forme, les contraintes induites par l'inclusion dans la matrice seront plus ou moins importantes. Il est montré que l'intensité du champ de contraintes autour de l'inclusion dépend fortement de la longueur de l'inclusion (Figure 11), de son allongement et de la pression induite par la recombinaison de l'hydrogène [53,55,56].

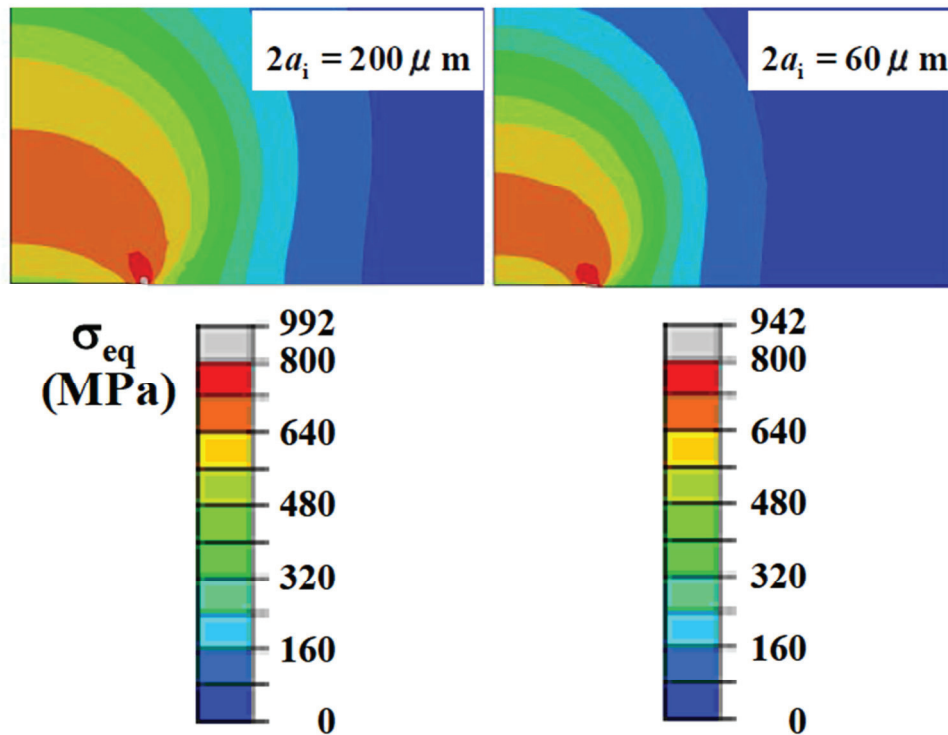


Figure 11 : Distribution de la contrainte équivalente autour d'une inclusion de 200 μm (à gauche) et 60 μm (à droite) d'un rayon en extrémité nul et pour une pression induite par la quantité d'hydrogène absorbé de 1467 MPa [56].

La diffusion et le piégeage de l'hydrogène dépend également de la microstructure de l'acier et donc de l'histoire thermique de celui-ci : présence de phase perlitique, bainitique, martensitique ou austénitique résiduelle [42]. De nombreuses études montrent la capacité de la martensite et de l'austénite à piéger l'hydrogène tandis que les aciers ferritiques et perlitiques permettent une diffusion plus rapide de l'hydrogène [35]. La ségrégation de l'hydrogène sur les défauts conduit globalement à une détérioration des propriétés mécaniques du métal pouvant dans certains cas aller jusqu'à des processus de rupture.

De nombreux mécanismes ont été mis en avant pour représenter les interactions hydrogène/métal et pour mieux définir la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. La Figure 12 synthétise les grands principes apportés jusqu'à aujourd'hui. Les actions combinées de la pression en H_2 , de la décohésion, de la création de lacunes, de l'état de surface en pointe de fissure et des dislocations rendent compte de la complexité du phénomène [59]. Cette représentation des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène est faite à proximité d'une inclusion de sulfure de manganèse qui est connue pour être une zone préférentielle à l'amorçage de la fissuration HIC. Les inclusions de sulfures de manganèse sont généralement de forme allongée et la concentration de contrainte en bout d'inclusion est un site de piégeage préférentiel de l'hydrogène [60]. Une fois la fissure amorcée, l'hydrogène va diminuer l'énergie de surface en tête de fissure selon la relation de Gibbs par adsorption et ainsi diminuer la contrainte nécessaire à la propagation de la fissure [61]. La propagation de la fissuration est également expliquée par des mécanismes d'interaction hydrogène-dislocations ou bien par la plasticité locale induite par la localisation préférentielle de l'hydrogène dans le champ de contrainte hydrostatique des dislocations.

Les mécanismes conduisant à la baisse des propriétés mécaniques locales peuvent être expliqués, d'un point de vue thermodynamique, par une diminution de l'énergie de formation ou d'émission de défauts, de l'énergie de cohésion et de surface, ou de l'énergie associée au déplacement de défauts tels que les dislocations [62,63]. Le mécanisme de décohésion interne (HIC) est caractérisé sur le plan macroscopique par l'apparition de fissures internes non débouchantes dans l'acier, en absence de contraintes appliquées. Ces fissures sont majoritairement observées pour des aciers laminés qui présentent des microstructures allongées. Elles sont par ailleurs parfois amorcées à une interface entre des zones de microstructures différentes, comme par exemple, les bandes de perlite.

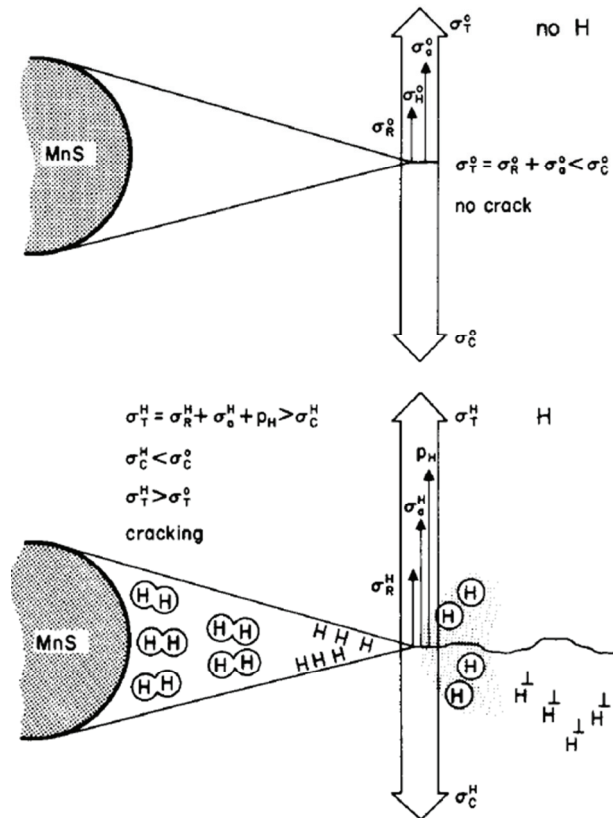


Figure 12 : Schématisation de l'effet de l'hydrogène sur l'initiation et la propagation de la fissuration (σ_R contrainte résiduelle, σ_a contrainte appliquée, p_H pression d'hydrogène, σ_C contrainte de cohésion, σ_T contrainte totale, \textcircled{H} lacune, \perp dislocation) [59].

Finalement, de nombreuses explications ont été mises en avant pour décrire l'amorçage et la propagation de la fissuration en présence d'hydrogène. En pratique, la fissuration HIC met en jeu plusieurs mécanismes de fissuration séparément ou combinés comme le suggère Coudreuse et coll. [59]. Parmi les modèles de fragilisation par l'hydrogène décrits dans la littérature, deux d'entre eux nous semblent adaptés pour expliquer ce type de fissuration particulier. Le premier modèle est généralement désigné par l'acronyme HID (Hydrogen Induced Decohesion) [2,2,64–66]. Il invoque une diminution de l'énergie de cohésion interatomique causée par l'accumulation de l'hydrogène sur les interfaces (Figure 13). La conséquence directe est une diminution de la contrainte nécessaire pour l'amorçage d'une fissure, qui peut ainsi se produire spontanément en présence de contraintes résiduelles toujours présentes au voisinage des hétérogénéités métallurgiques.

Un second modèle, développé plus récemment, met en exergue la capacité de l'hydrogène absorbé à favoriser la création de lacunes (Figure 13) [35,67,68]. Les lacunes ainsi créées constituant autant de nouveaux pièges pour l'hydrogène, le phénomène s'auto-entretient jusqu'à la formation de microcavités ou amorce de fissures.

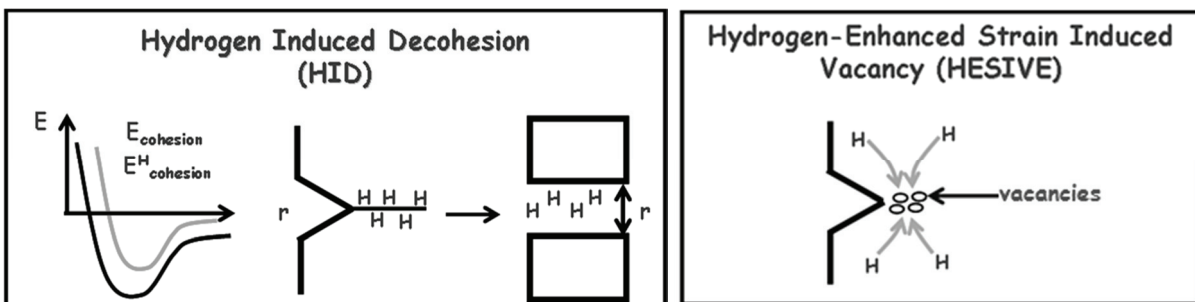


Figure 13 : Propositions de mécanismes de fragilisation par l'hydrogène dans le cas de la fissuration : HID à gauche et HESIVE à droite [69–72].

Quel que soit le modèle effectivement incriminé dans le HIC, nous pouvons retenir que l'amorçage de fissures internes nécessite une accumulation d'hydrogène (augmentation de l'activité de l'hydrogène) sur des interfaces ou pièges favorables, puis le dépassement de concentrations locales « seuils ». Une fois la fissure amorcée, l'hydrogène est susceptible de se recombinaison en hydrogène gazeux dans la cavité formée, puis de monter en pression, conduisant alors à la propagation de l'endommagement [73]. Les valeurs de pressions locales équivalentes peuvent être estimées à partir de la solubilité et de la diffusivité de l'hydrogène et du flux de perméation stationnaire à une température donnée [24]. Ces pressions en hydrogène peuvent être très élevées et dépasser, à température ambiante, 10^6 bar (Figure 14).

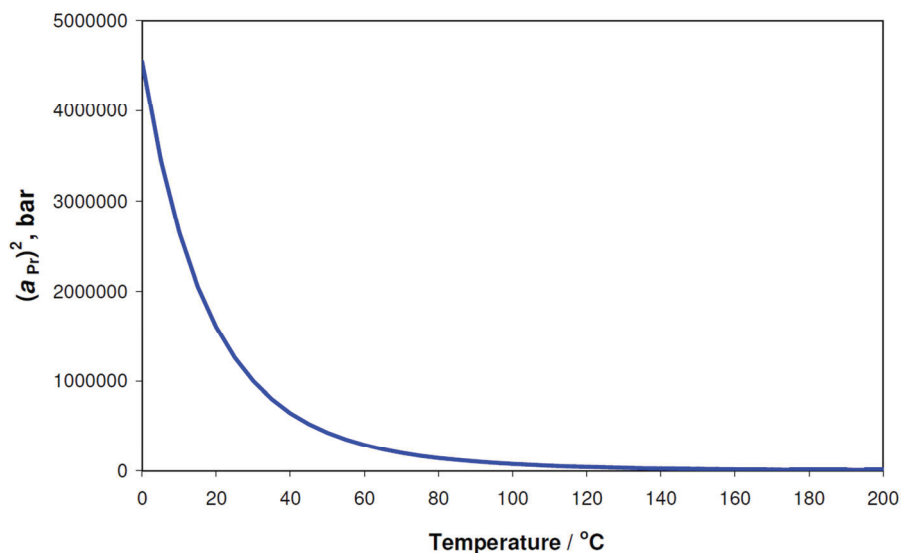


Figure 14 : Evolution de l'activité de l'hydrogène au carré (pression équivalente d'hydrogène) en fonction de la température pour une solution standard NACE TM0284 à pH 4,5 [24].

4.2 Etudes expérimentales

Pour comprendre les mécanismes régissant les différents types de fragilisation par l'hydrogène plusieurs outils permettant l'étude de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans les métaux ont été développés : des techniques d'hydrogénation, de mesure de la vitesse de diffusion et de la solubilité de l'hydrogène. Pour le chargement en milieu aqueux, de nombreux auteurs utilisent la perméation électrochimique sous chargement cathodique en courant continu car cette technique permet un bon contrôle du flux de chargement en hydrogène dans le matériau. Pour certains promoteurs, comme l'hydrogène sulfuré (H_2S), il est possible d'observer pour les aciers faiblement alliés un flux d'entrée conséquent au potentiel de corrosion, sans chargement cathodique forcé. Cette configuration expérimentale est donc largement utilisée dans les études portant sur la fragilisation par l'hydrogène en milieu H_2S . Nous nous intéresserons par la suite essentiellement à la technique de perméation électrochimique permettant à la fois d'étudier la diffusion et le piégeage de l'hydrogène et également de déterminer sa solubilité. Nous parlerons de la spectroscopie de thermodésorption (TDS) utilisée pour le dosage de l'hydrogène dans les métaux.

Ces techniques ont été développées et utilisées pour comprendre les interactions entre l'hydrogène et les aciers. Les deux techniques de perméation électrochimique et de spectroscopie de désorption thermique (TDS) sont complémentaires. Leur mise en œuvre expérimentale ainsi que leur principe théorique ont fait l'objet de nombreux travaux [18,46,74].

Pour étudier et prévenir les avaries dues à la fragilisation par l'hydrogène, de nombreuses études se sont intéressées à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène dans les aciers. Comme nous l'avons vu précédemment, en raison de sa forte mobilité dans les matériaux, l'hydrogène est le seul élément dont la diffusion est significative à température ambiante. Etant soluble dans les aciers, l'hydrogène diffuse selon

les mécanismes classiques d'hétérodifusion à dilution infinie. Les lois de Fick sont directement applicables à ce type de diffusion :

$$J = - \frac{D\partial C}{\partial x} \text{ et } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Équation 8}$$

Avec	J	Flux d'hydrogène (mol.m ⁻² .s ⁻¹)
	D	Coefficient de diffusion (m ² .s ⁻¹)
	C	Concentration en hydrogène (mol.m ⁻³)
	t	Temps (s)
	x	Distance selon la direction de diffusion (m)

Il est alors possible de modéliser l'absorption ou la désorption de l'hydrogène à partir de ces équations pour des conditions aux limites données. La technique de perméation est utilisée très tôt pour étudier la diffusion et le piégeage de l'hydrogène, elle fait appel à des mesures de type électrochimique, et est basée sur le document de référence ASTM G148 [75], largement inspiré des travaux de Devanathan et Stachurski [18]. L'analyse des courbes est ensuite menée afin de tirer autant d'informations que possible sur l'hydrogène dans l'acier : répartition entre hydrogène piégé réversiblement ou irréversiblement et hydrogène interstitiel, coefficients de diffusion. Le modèle d'analyse des transitoires de perméation permettant de déterminer tous ces paramètres a été mis au point par Zakroczymski [74]. Ce modèle est inspiré des travaux effectués par Oriani, il a ensuite évolué grâce à de nombreux autres auteurs [64,76–78].

L'évolution des méthodes expérimentales ainsi que des méthodes d'analyse des données permettent l'obtention de paramètres régissant les interactions hydrogène-métal. La densité de sites de piégeage (N_T), les concentrations en hydrogène interstitiel (C_L), piégé réversiblement (C_{Tr}) et piégé irréversiblement (C_{Tir}) ou encore le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau (D_{app}) peuvent être obtenus et interprétés en fonction du matériau ou du milieu corrosif en présence. Par exemple, l'étape de désorption lors d'un essai de perméation électrochimique permet d'évaluer les concentrations en hydrogène (Figure 15). Le modèle fickien supposant une diffusion interstitiel, la différence entre la représentation du transitoire par ce modèle et les données expérimentales met en exergue le phénomène de piégeage [78].

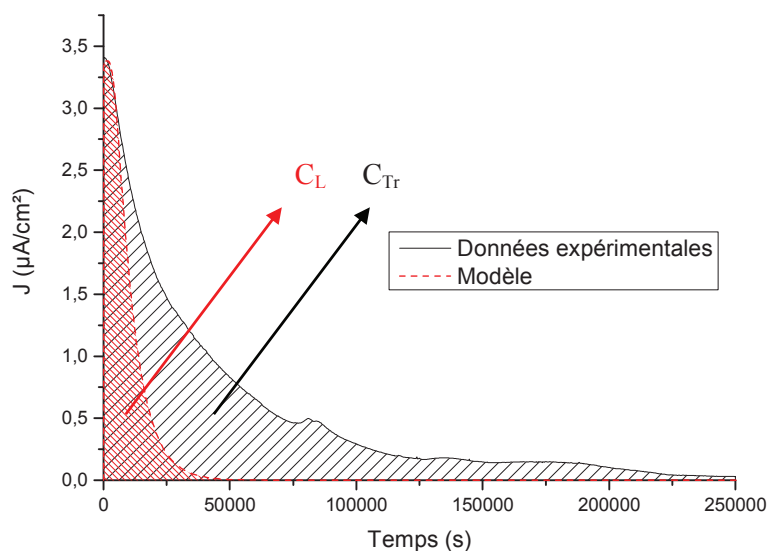


Figure 15 : Etape de désorption lors d'un essai de perméation électrochimique. Détermination de différentes concentrations en hydrogène dans le métal.

La spectroscopie de désorption thermique a pour rôle principal de vérifier les hypothèses posées pour l'analyse de données et elle permet, le cas échéant, la correction des résultats obtenus [79]. Nous voyons sur la Figure 16 que le dosage d'hydrogène par TDS nous permet de mesurer la proportion de chaque

population en hydrogène associée à un type de défaut précis. Plus la désorption de l'hydrogène a lieu à haute température et plus le site concerné présente une énergie de piégeage importante.

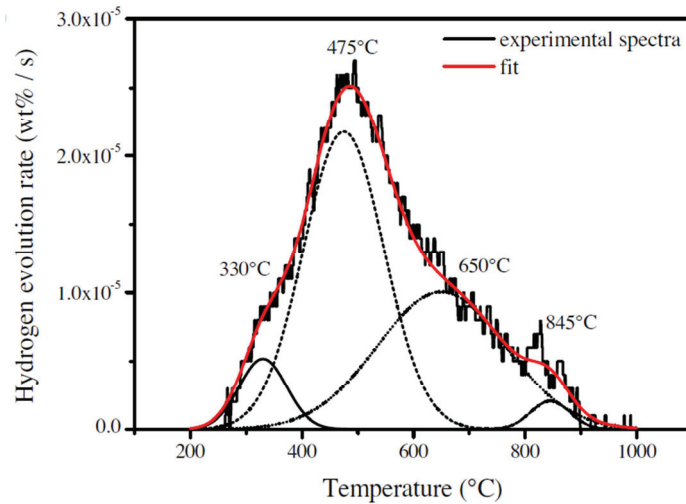


Figure 16 : Spectre de dosage d'hydrogène obtenu par TDS différentiant les différentes populations d'hydrogène dans un métal [79].

Pour ce travail, nous allons utiliser de manière complémentaire ces deux techniques pour tirer des informations sur les interactions hydrogène – métal pour chaque nuance d'acier. Nous retiendrons que pour un matériau donné, la caractérisation des « seuils » de concentration en hydrogène est un élément fondamental d'évaluation de sa tenue à la fragilisation par l'hydrogène. Les notions de diffusion d'hydrogène et de piégeage doivent être bien caractérisées. Par ailleurs, l'évaluation de la sévérité de l'environnement corrosif passe par une caractérisation de sa capacité à favoriser l'entrée d'hydrogène dans l'acier puis à s'y accumuler jusqu'à une concentration supérieure ou non aux seuils propres du matériau.

5 Lien avec la problématique industrielle

La problématique industrielle posée est en lien direct avec les questionnements sur le phénomène d'endommagement par décohésion interne.

Les premiers cas recensés comme rupture par phénomène de HIC datent des années 50 et se présentent sous la forme de cloquage ou de fissures internes débouchantes présentant l'apparence de cloques (Figure 17) [80]. Ces défauts sont observés à l'époque principalement sur des équipements sous pression et sur des échangeurs thermiques sur des sites de raffinage aux Etats Unis.

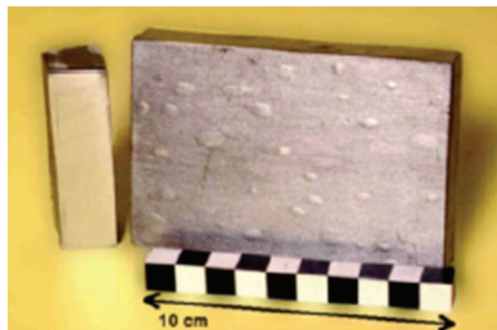


Figure 17 : Illustration d'endommagement sous HIC : Test HIC pleine épaisseur réalisé en laboratoire sur un acier à faible limite d'élasticité (blistering) [80].

Depuis cette époque, les avancées pour maîtriser ce type d'endommagement dans le domaine du pétrole et du gaz ont porté principalement sur le développement de nuances d'acier plus résistantes. Ces nuances ont été améliorées notamment par un meilleur contrôle de la propreté inclusionnaire et par la mise en place de manière quasi-systématique de tests de qualification. Ces tests ont pour but de vérifier pour chaque lot d'acier sa bonne résistance aux conditions environnementales visées pour l'application. Ainsi, les travaux menés dans les années 70 au sein de la NACE et de la Fédération Européenne de Corrosion ont démontré que les deux principaux facteurs de risque pour la fissuration interne étaient le pH et la pression partielle en H₂S [8,81,82]. De même, des procédures d'essais normalisés ont été établies afin de vérifier la bonne tenue d'une nuance donnée aux environnements corrosifs contenant de l'H₂S.

Si ces procédures sont parfaitement adaptées pour caractériser la tenue des aciers dans les environnements sévères avec des teneurs élevées en H₂S (jusqu'à 1 bar de pression partielle), elles atteignent leurs limites pour les milieux peu sévères, avec des teneurs plus faibles en H₂S et/ou des niveaux de pH élevés. Les questions qui se posent aux acteurs industriels sont alors de deux ordres :

- i/ jusqu'à quelle valeur de pression partielle en H₂S (seuil bas) faut-il considérer qu'il y a un risque de fragilisation par l'hydrogène ?
- ii/ pour les faibles teneurs en H₂S, est-il nécessaire de prolonger les essais de qualification au-delà de quelques jours à quelques semaines, comme pratiqué actuellement ?

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à des matériaux utilisés dans des conduites flexibles destinées à transporter le pétrole et le gaz depuis une tête de puits au fond de la mer jusqu'à un bateau ou une plateforme flottante à la surface (risers) ou entre différentes têtes de puits en fond de mer (flowlines). L'évolution actuelle des besoins dans le domaine de la production et du transport de pétrole et de gaz en milieu offshore conduit à la mise en œuvre de matériaux toujours plus résistants mécaniquement pour pouvoir atteindre des profondeurs plus importantes. Ces aciers doivent aussi être résistants aux différents types d'endommagement par corrosion pour être utilisables dans des milieux sévères. C'est le cas pour les flexibles fabriqués par Technip. Un flexible est composée d'un certain nombre de couches qui ont chacune un rôle bien spécifique (*Figure 18*) [83].

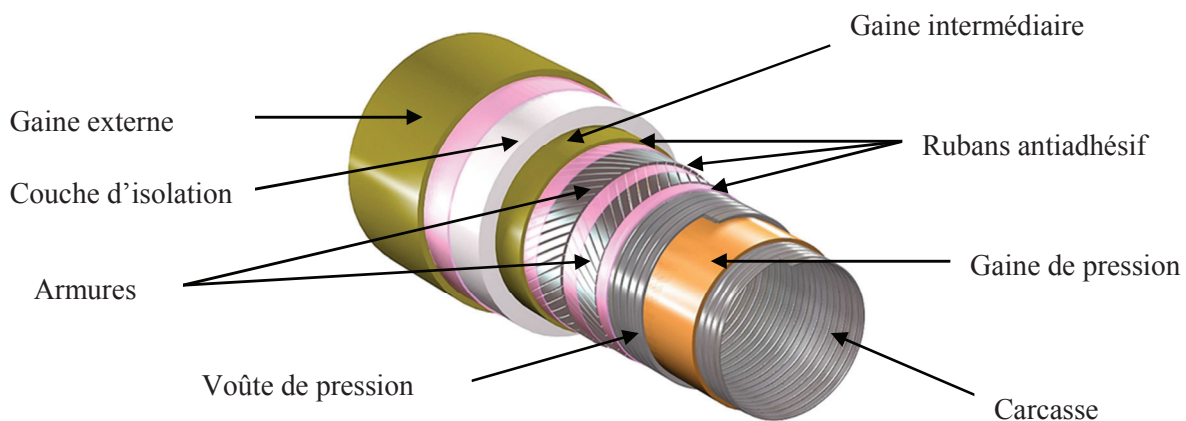


Figure 18 : Exemple de structure d'une conduite flexible

Si nous analysons la structure du flexible de l'extérieur vers l'intérieur, nous rencontrons d'abord la gaine externe en matériau polymère qui permet de protéger le flexible de l'eau de mer et des chocs. Une couche d'isolation est parfois ajoutée. Elle permet d'estomper les gradients de température au sein du flexible dus à la profondeur de la conduite dans la mer. Nous trouvons ensuite des couches d'armures en acier non allié à haute limite d'élasticité qui assurent la tenue mécanique de la structure en tension. Ces armures constituent la cible principale de ce travail de thèse. Des bandes anti-usures, non étanches sont placées entre les différentes couches d'armures des risers pour diminuer les frottements entre les couches. Sous les armures de tension, se trouve une seconde couche constituée de fils métalliques : la voûte de pression. Celle-ci est réalisée avec un enroulement proche de 90 degrés par rapport à la conduite et a pour rôle de contenir la pression. Nous trouvons ensuite la couche de gaine de pression, en matériau polymère, qui permet de garantir l'étanchéité de la conduite flexible vis-à-vis du pétrole brut transporté. Enfin, la carcasse permet d'éviter le phénomène de collapse dû à la pression externe. En contact direct avec le fluide de production, elle est généralement réalisée en alliage résistant à la corrosion.

L'environnement compris entre la gaine de pression et la gaine externe (ou entre la gaine de pression et la gaine intermédiaire lorsqu'elle existe), qui contient les armures de tension et les fils de voûte, est appelé espace annulaire. Il est caractérisé par une très grande surface d'acier et un très faible volume libre. Sur la durée de vie du flexible, cet environnement est susceptible de se remplir d'eau, soit par entrée d'eau de mer en cas de déchirure de la gaine externe, soit par perméation de vapeur d'eau à travers la gaine de pression puis condensation. De même, les gaz acides, CO_2 et H_2S éventuellement présents dans le fluide de production peuvent également diffuser à travers la gaine de pression jusqu'à atteindre l'espace annulaire, conduisant ainsi à la formation d'un environnement corrosif constitué d'eau et de gaz acides et potentiellement hydrogénéant. Il est donc essentiel de s'assurer de la bonne tenue des aciers choisis à l'environnement corrosif rencontré, caractérisé par un niveau d'acidité (pH) et une pression partielle en H_2S . Cette compatibilité est généralement vérifiée par des tests de fissuration, consistant en une exposition pendant une durée de 1 mois d'échantillons d'acier au milieu corrosif de pH et $P_{\text{H}_2\text{S}}$ représentatif. Pour des environnements sévères, il semble que pour les nuances actuelles et les domaines d'utilisation visés, une durée d'essai de qualification d'un mois soit suffisante. Néanmoins, si nous nous plaçons dans des environnements faiblement concentrés en H_2S , nous ne savons pas si nous atteignons des seuils en dessous desquels il n'est pas observé de fissuration ou s'il existe un temps d'incubation très important. Nous ne connaissons pas non plus le comportement des nouvelles nuances d'acier HSLA (High Strength Low Alloy) [84].

Avec l'évolution actuelle des champs vers des profondeurs de plus en plus importantes, au-delà de 2000 m de profondeur, les contraintes supportées par ces armures deviennent considérables. Elles imposent l'utilisation d'acier à haute ou à très haute limite d'élasticité (HSLA). Malheureusement, la tenue à la fragilisation par l'hydrogène pour ce type d'aciers diminue avec l'augmentation de leurs propriétés mécaniques. Les limites d'utilisation de ces aciers sont ainsi caractérisées par des niveaux d' H_2S de plus en plus faibles, pour lesquels se pose la question de la nécessité éventuelle d'un allongement des durées d'essai.

Un second enjeu porte sur le développement de nouvelles nuances d'acier plus résistantes à la fissuration. L'allongement des durées d'essai représente à cet égard un frein important, et il serait très utile de disposer de méthodes d'essai spécifiques permettant une évaluation rapide des interactions hydrogène – acier.

Ces deux enjeux sont à l'origine de ce travail de thèse. L'étude envisagée visera d'abord à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans la rupture par décohésion interne, en s'attachant notamment à caractériser l'influence fine des paramètres métallurgiques pour des aciers représentatifs de l'application industrielle. Il s'attachera également à quantifier de manière précise le caractère hydrogénéant des environnements de pH modéré et de faible pression partielle en H_2S .

La confrontation de ces deux domaines, connaissance des aciers et caractérisation des environnements corrosifs hydrogénéants, pourra alors être mise à profit pour le développement d'une approche prédictive des risques de fissuration pour un couple acier – environnement donné.

6 Propositions pour la thèse

Malgré une bibliographie abondante sur le sujet de la fissuration HIC des aciers en milieu agressif, certaines questions restent en suspens. La fissuration HIC est un mode de fissuration induit par l'accumulation de l'hydrogène interne qui est fortement liée à la présence de défauts microstructuraux. En milieu pétrolier contenant de l' H_2S , le risque est très dépendant du pH et de $P_{\text{H}_2\text{S}}$. Ce mode de fissuration entraîne une rupture différée qui peut prendre un certain temps avant de se manifester (parfois plusieurs semaines). Nous avons vu qu'il est plus difficile de quantifier les liens entre sévérité du milieu et le couple de paramètres (pH, $P_{\text{H}_2\text{S}}$) lorsqu'est introduit l'échelle du temps notamment dans les milieux moyennement et peu sévères. Peu d'auteurs ont réussi à quantifier les quantités d'hydrogène nécessaires pour engendrer la fissuration en fonction du type de défaut en présence. De nombreuses techniques ont été développées pour étudier la fissuration HIC comme la perméation électrochimique permettant la caractérisation de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène ou la spectroscopie de thermodésorption pour quantifier les concentrations en hydrogène absorbé.

Ce travail consiste, dans un premier temps, à caractériser finement les aciers de l'étude pour connaître l'impact de la composition chimique et de l'historique de fabrication sur la microstructure de chaque acier. Nous étudions ensuite l'impact de l'environnement sur leur comportement. La première approche consiste à effectuer des essais d'immersion à différentes conditions de pH et P_{H_2S} pour évaluer la fissuration et les quantités d'hydrogène totale absorbé (dosage par TDS) et irréversiblement piégé. Les faciès de rupture sont également investigués pour la compréhension des processus d'amorçage et de propagation de la fissuration. D'autre part, des essais de perméation en milieu H_2S sont réalisés et analysés par un modèle de diffusion - piégeage.

L'objectif de notre travail est d'établir une méthodologie prédictive de la fissuration HIC de différents aciers, en fonction des conditions de corrosivité de l'environnement caractérisées principalement par le pH et la pression partielle en H_2S . Nous nous intéressons aux conditions faiblement sévères vis-à-vis de la fissuration, qui offrent potentiellement des temps d'incubation élevés et rendent la vérification en laboratoire plus délicate. Cette méthode pourra compléter les outils actuels qui sont utilisés pour définir les conditions de service acceptables (de pH et P_{H_2S}) pour chaque acier. La résistance à la fissuration HIC de nouveaux alliages pourra également être caractérisée et permettra ainsi d'accélérer la sélection des aciers les plus intéressants. Pour établir ces lois de comportement, notre travail va se focaliser principalement sur deux verrous : comprendre l'impact du pH et de P_{H_2S} sur la fissuration HIC de manière quantitative et corrélérer la diffusion et le piégeage de l'hydrogène et la fissuration HIC avec les interactions hydrogène-acier.

6.1 Impact du pH et de P_{H_2S} sur la fissuration

Ce travail de recherche est consacré dans une première partie à l'étude de l'effet du pH et de P_{H_2S} vis-à-vis de la fissuration HIC. L'approche nous permet de déterminer des informations quantitatives sur la fissuration en adaptant les essais normalisés de HIC. Nous retrouvons souvent des études de la littérature sur les effets de la sévérité du milieu sur l'endommagement HIC. Beaucoup d'auteurs caractérisent finement les phénomènes de diffusion et de piégeage dans les aciers. Mais peu d'articles mettent en regard la fissuration HIC avec les mécanismes de diffusion et piégeage de l'hydrogène. Le couplage des techniques nous permettra de quantifier l'hydrogène en présence et de mettre les concentrations en regard avec la microstructure de l'acier. Nous nous attachons également à évaluer l'évolution des solutions d'essai au cours du temps.

Lors des essais d'immersion, un suivi régulier de la concentration en Fe^{2+} dissous ainsi qu'en H_2S dissous est effectué pour évaluer la sévérité de la solution au cours de l'essai pouvant durer jusqu'à 3 mois. En effet, la corrosion des aciers entraîne une augmentation de la concentration en ion fer II. Ces ions vont réagir avec l' H_2S dissous dans la solution pour former un sulfure de fer. Suivant les conditions de pH, la vitesse de corrosion va varier de même que la précipitation de sulfure de fer. Ces analyses nous apportent une information supplémentaire vis-à-vis des essais standards sur la diminution potentielle du flux d'entrée de l'hydrogène dans l'acier au cours du temps

Des coupons métalliques destinés au dosage de l'hydrogène sont également soumis aux essais HIC. Ils permettent de mesurer après essai la quantité totale et la quantité d'hydrogène piégé irréversiblement dans l'acier aux conditions fixées. Ces quantités seront comparées à celle déterminées par l'étude de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène.

Dans le domaine des très faibles concentrations en H_2S , le temps d'amorçage de la fissuration peut-être beaucoup plus long que pour des concentrations standards : l'atteinte d'une concentration en hydrogène critique au sein de la microstructure de l'acier sera plus longue. La caractérisation des faciès de rupture des aciers est primordiale pour comprendre dans quelle zone a lieu préférentiellement l'amorçage et comment la fissure se propage ensuite. La notion de concentration en hydrogène critique est un élément de réponse important. S'il existe réellement pour un acier donné une concentration en hydrogène en dessous de laquelle il ne fissure pas alors cette information nous permet d'avancer vers une prédiction du comportement des aciers dans différents milieux H_2S .

6.2 Interaction milieu / métallurgie / diffusion et piégeage de l'hydrogène

Ce travail porte également sur l'étude de l'effet du pH et de P_{H_2S} vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène. Les essais de perméation sont effectués selon une matrice expérimentale dont les paramètres variables sont le matériau, le pH, P_{H_2S} et, en moindre mesure, le temps d'immersion. Le modèle utilisé pour analyser les données expérimentales est le modèle de diffusion et de piégeage issu des équations de McNabb/Oriani [64,76] basé sur les équations de Fick, ensuite modifié et adapté par plusieurs auteurs [78,85,86]. Ce modèle permet de déterminer la concentration des différentes populations en hydrogène présentes ainsi que les coefficients de diffusion apparents (de manière globale dans le matériau).

La mise en corrélation des informations tirées de la caractérisation des aciers, de la perméation électrochimique et des essais de fissuration HIC vont permettre de déterminer des seuils d'hydrogène critiques. Ces seuils seront utilisés pour la mise en place de lois de comportement prédictives.

Chapitre 2 : Caractérisations des aciers de l'étude

1 Introduction

Nous avons retenu 3 nuances d'acier à haute limite d'élasticité actuellement utilisées comme fils d'armure de conduites flexibles et désignées par la nomenclature suivante : A1, A2 et A3. Ces trois nuances ont été choisies car elles constituent un échantillonnage bien représentatif de la gamme d'aciers utilisée pour cette application, aussi bien en termes de propriétés mécaniques que de résistance à la fissuration HIC. Ces aciers sont utilisés sous forme de fils plats de section 14x6 mm, appelés « fil d'armure » pour la structure de conduite flexible. Les propriétés mécaniques de ces aciers sont principalement associées au taux de carbone dans l'acier. L'acier A3, le moins résistant mécaniquement, présente le taux de carbone le plus faible de 0,35 % alors que les échantillons d'acier A1 et A2 ont un taux de carbone comparable de 0,7 %. L'acier A3 possède une contrainte maximale à la rupture comprise entre 850 et 1000 MPa et un allongement à la rupture supérieur à 6 %. L'acier A2 a une contrainte maximale à la rupture comprise entre 1200 et 1280 MPa et un allongement à la rupture supérieur à 10 %. Enfin, l'acier A1 est celui qui possède les meilleures propriétés mécaniques : sa contrainte maximale à la rupture se situe entre 1400 et 1600 MPa. Selon ses spécifications, son allongement à la rupture doit être supérieur à 1 %, mais dans la pratique, il est souvent au-delà de 5 %.

La microstructure de l'acier A3 est ferrito-perlitique tandis que celles des nuances A1 et A2 sont principalement perlitiques. L'acier A2 diffère de l'acier A1 exclusivement par le procédé de fabrication puisqu'il a subi, en fin de procédé un traitement thermique supplémentaire de revenu. Les différentes étapes de fabrication de ces trois grades de fils d'armures sont décrites sur la Figure 19.

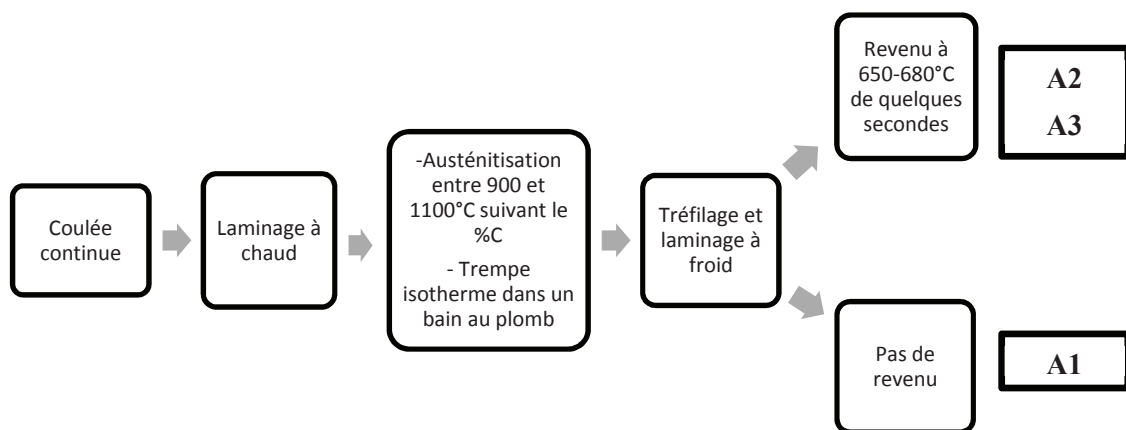


Figure 19 : Historique de fabrication des aciers A1 / A2 / A3.

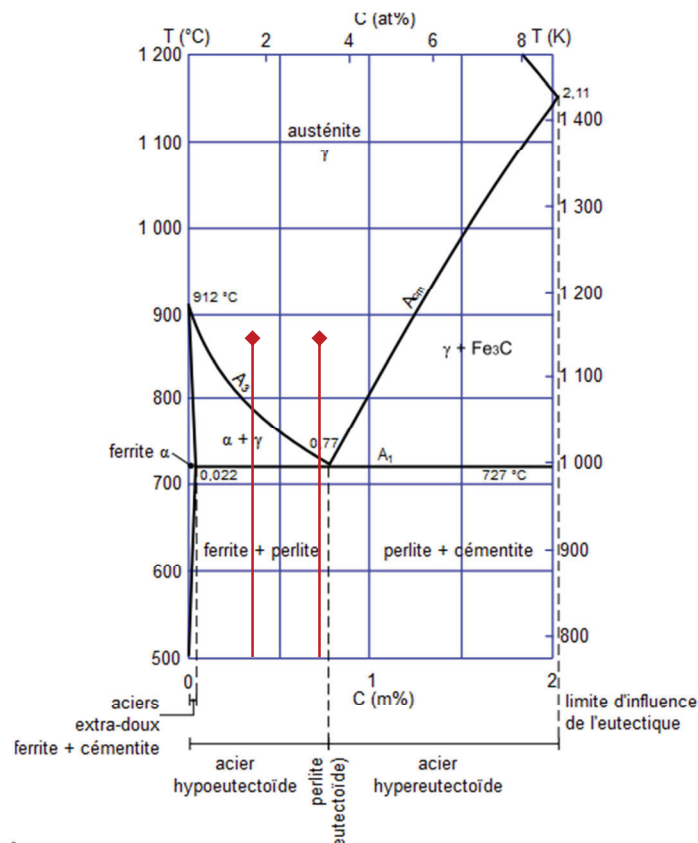


Figure 20 : Diagramme binaire fer carbone (domaine de faible concentration en carbone).
Positionnement des aciers A3 à 0,35%C et A1/A2 à 0,75%C.

Ces nuances sont mises en forme par coulée continue puis elles sont laminées à chaud. Elles subissent une étape d'austénitisation à une température supérieure à 900°C dans le domaine austénitique (au-dessus d' A_{C3} Figure 20). Cette étape permet d'avoir une microstructure homogène comme point de départ de la fabrication. Les fils sont ensuite refroidis lentement dans un bain au plomb afin d'éviter la formation de martensite et d'obtenir une microstructure ferrito-perlitique voire perlitique pour une concentration en carbone proche de l'eutectoïde à 0,77%C. Par la suite, ils sont tréfilés et laminés à froid. Cette étape induit des états de déformation importants. Lors de cette étape, la géométrie finale de fil plat est obtenue. Seules les nuances A2 et A3 subissent une dernière étape de revenu à une température de 650-680°C inférieure à la température de l'eutectoïde (727°C) pendant moins d'une minute. Cette ultime étape permet une restauration des grains : relaxation des contraintes internes et gain de ductilité au détriment des propriétés mécaniques. Plus la durée de revenu est importante, plus les grains croissent. Ce traitement conduit par conséquent à la diminution de la densité de dislocation moyenne.

Comme attendu ces aciers voient leur tenue en milieu hydrogénéant contenant de l' H_2S évoluer de façon inversement proportionnelle à leurs propriétés mécaniques. L'ordre de résistance à l'endommagement par décohéssion interne (HIC) de ces trois nuances est le suivant : $A3 > A2 > A1$ en se référant aux nombreuses qualifications précédemment effectuées par Technip.

Ces trois nuances sont donc intéressantes pour notre étude puisque deux d'entre-elles ne diffèrent que par un traitement thermique et la troisième a une résistance à l'endommagement HIC nettement améliorée, avec un taux en carbone deux fois plus faible et une microstructure sensiblement différente de celle des deux premiers.

Nous connaissons les domaines de résistance pH / P_{H_2S} établis par Technip pour ces nuances. Ils sont construits de manière empirique sur la base de nombreux essais de fissuration HIC et SSC réalisés sur différents lots et sur différentes géométries de section de fil pour chaque nuance d'acier pendant une durée d'un mois. En prenant un facteur de sécurité suffisant, des domaines d'utilisation sont définis pour

chacune des nuances. Chaque acier est défini comme ayant une composition, un procédé de fabrication et des propriétés mécaniques donnés. Le domaine de résistance d'un acier prend alors en compte des aciers issus de différents fournisseurs et présentant différentes géométries de section de fil plus ou moins résistantes à la fissuration HIC. Les domaines de résistance des aciers A1, A2 et A3 sont représentés en Figure 21. Le risque de fissuration est considéré comme nul dans la zone supérieure gauche de chaque frontière (pH élevé, P_{H_2S} faible). La connaissance des domaines de résistance des trois nuances étudiées nous permettra par la suite de mettre en place un plan d'expérience adaptée à la démarche expérimentale choisie et permettant de bien étudier les limites de résistance à l'endommagement de ces aciers.

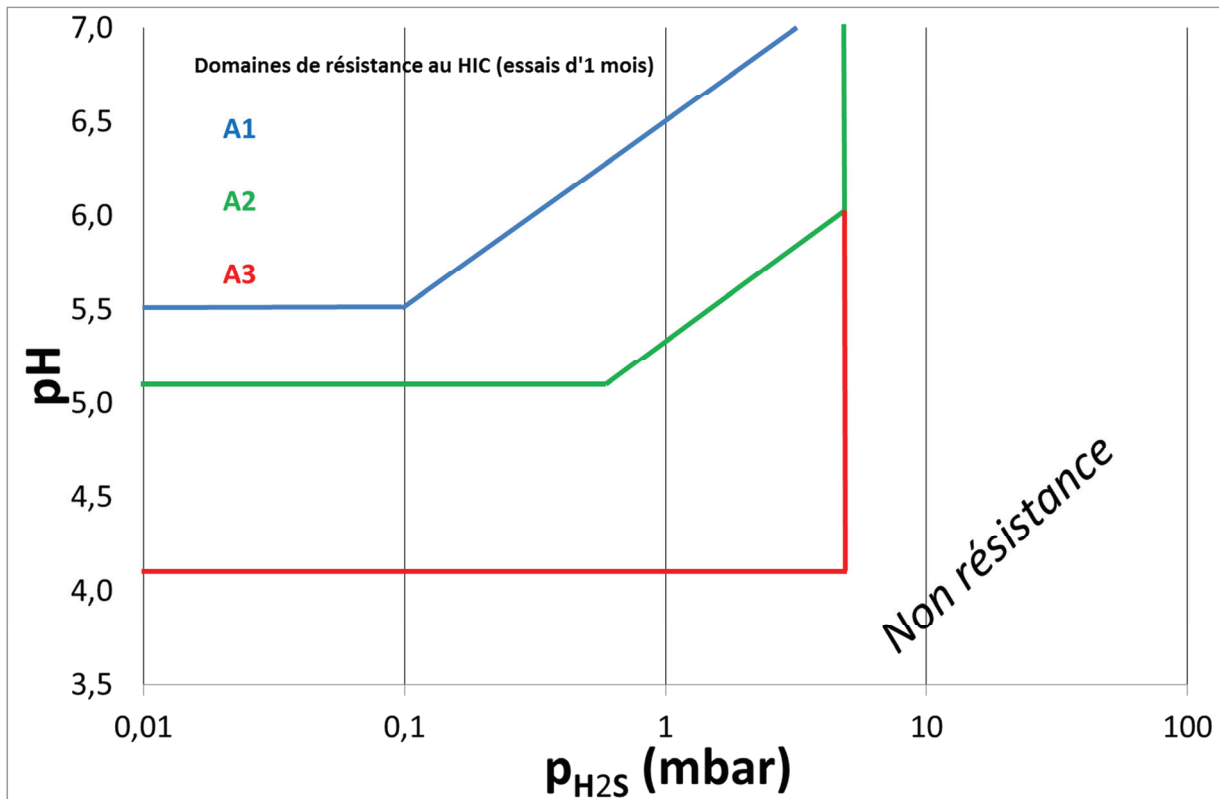


Figure 21 : Domaines de résistance des aciers A1 (bleu), A2 (vert) et A3 (rouge) sur la base d'essais HIC et SSC d'une durée d'un mois.

2 Caractérisation des nuances d'aciers

L'étude métallurgique réalisée pour cette thèse est menée sur trois aciers sélectionnés qui sont utilisés en tant que fils d'armure dans les conduites flexibles. Ces aciers ont été choisis car ils représentent bien la diversité de nuances disponibles en termes de domaine de résistance à la fissuration HIC, composition chimique, propriétés mécaniques, et propriétés métallurgiques. Nous présentons par la suite la caractérisation chimique, mécanique, microstructurale des trois nuances d'aciers choisies pour l'étude.

2.1 Composition chimique

Pour chaque nuance d'acier, tous les échantillons utilisés pour le travail expérimental sont pris dans la même bobine issue d'une même coulée, afin d'éviter les risques de dispersion associés à la fabrication. La composition chimique de chaque acier mesurée par spectroscopie d'émission optique est donnée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Composition moyenne des 3 nuances d'acier de l'étude (% massique)

Matériau	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%Al	%Cu	%Ca
A1	0,71	0,21	0,72	0,012	0,005	0,019	<0,005	<0,010	0,017	0,009	0,009
A2	0,69	0,21	0,72	0,011	0,004	0,017	<0,005	<0,010	0,018	0,009	0,0011
A3	0,35	0,22	0,76	0,011	0,005	0,023	<0,005	<0,011	0,030	0,019	0,0016

Ces nuances d'acier sont faiblement alliées (teneur de chaque élément d'alliage < 5 %). Leur teneur en carbone étant inférieure à 0,77 %, ce sont des aciers hypoeutectoïdes. La composition est très similaire entre l'acier A1 et l'acier A2 comme prévu. L'acier A3 contient moins de carbone. Les éléments d'alliages susceptibles de former des inclusions allongées tels que le manganèse et le soufre se trouvent en quantité identique dans les trois nuances. Le calcium est ajouté pour former des inclusions de sulfure de calcium plus globulaires que les sulfures de manganèse et donc moins favorables à l'amorçage de la fissuration HIC [87].

2.2 Caractérisations mécaniques

Un travail de caractérisation mécanique complet des matériaux a été réalisé à l'aide d'essais de traction et de microdureté. Ces derniers ont été effectués sur les trois grades d'acier par la méthode Vickers et avec une masse de 500 g (HV0,5, norme ISO 6507-1). Pour chaque grade, nous avons réalisé environ 25 mesures réparties selon l'épaisseur (T_C), la largeur (T_L) comme illustré Figure 22. Nous avons estimé l'erreur de mesure des valeurs de microdureté à 4 HV0,5 correspondant à la valeur de l'écart-type sur au moins 3 mesures similaires multiplié par deux.

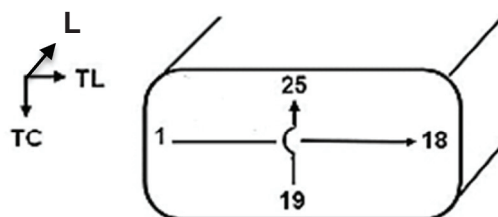


Figure 22 : Schéma des mesures de microdureté effectuées dans le plan T_L - T_C de chaque nuance d'acier (section 14×6 mm).

Ces mesures ont permis d'évaluer de façon macroscopique d'éventuelles hétérogénéités géométriques selon le positionnement sur la section du fil d'acier et de vérifier la qualité des aciers.

Comme illustré à la Figure 23, la dureté des fils d'armure est plus grande à mi-largeur. Ce résultat s'explique par de fortes contraintes imposées sur les fils d'armure lors des étapes de laminage et de tréfilage à froid. Lors d'un précédent travail de thèse [88], la modélisation des ces étapes a montré un état de contrainte spécifique faisant ressortir la croix de laminage (Figure 24).

Concernant les résultats selon les directions T_C , nous observons peu de variation de la microdureté et une microdureté élevée dans la gamme de mesure précédente selon T_L (Annexe 1). Encore une fois, ces résultats corroborent la modélisation des étapes de laminage et de tréfilage où nous remarquons une déformation plus importante et un gradient de déformation moindre selon l'épaisseur du fil (T_C) que selon sa largeur (T_L). L'hétérogénéité est toutefois bien plus marquée pour l'acier A1 que pour les deux autres nuances. Ce résultat est à mettre en relation avec le fait que l'acier A1 est la seule nuance non revenue en fin de procédé de fabrication.

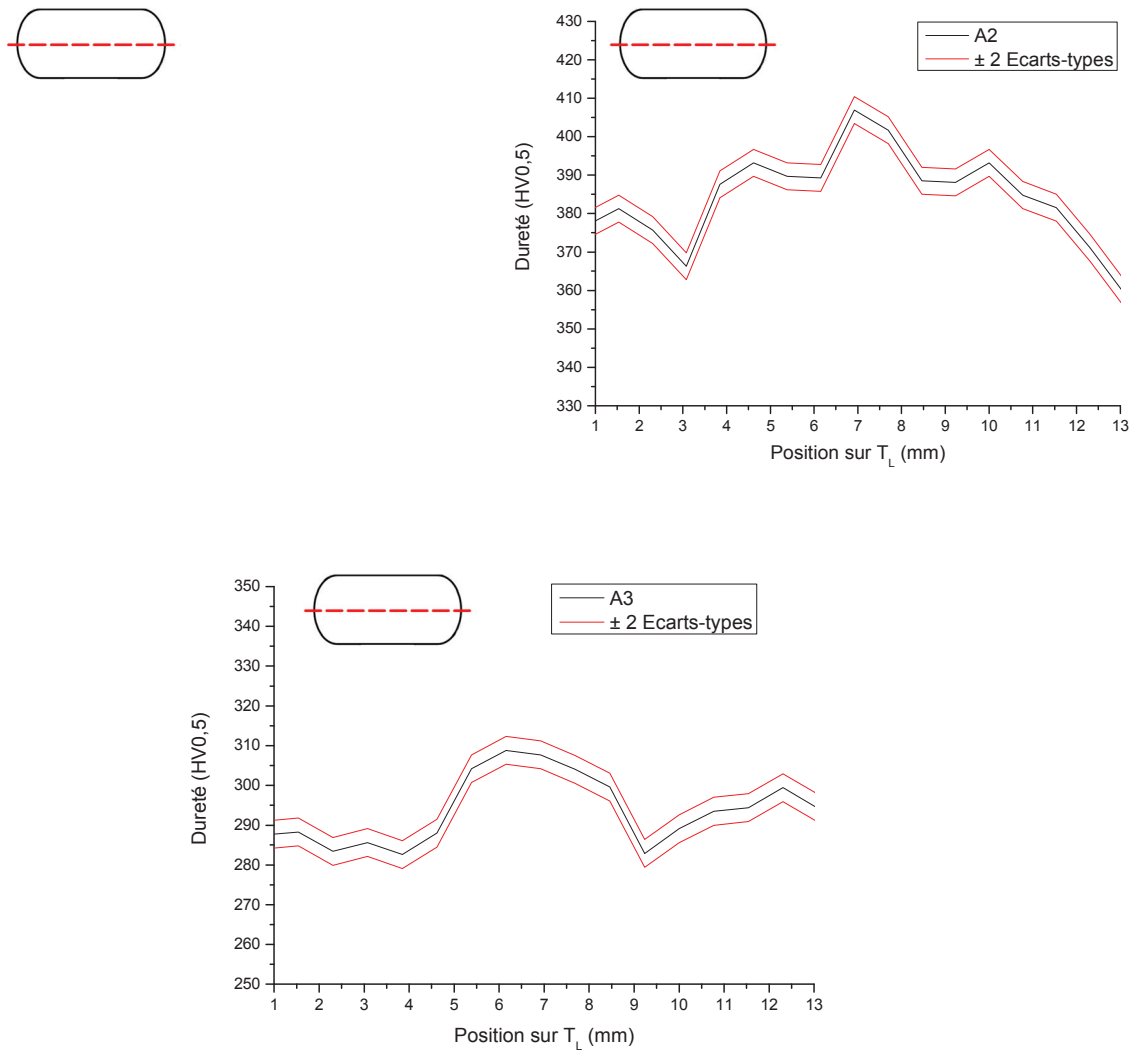


Figure 23 : Evolution de la microdureté de chaque nuance selon la direction T_L

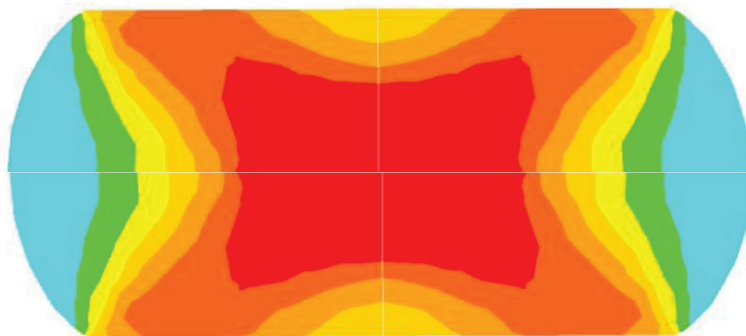


Figure 24 : Représentation schématique de l'état de déformation dans la section du fil après l'étape de laminage [88].

Le Tableau 4 présente les valeurs de microdureté moyennes et maximales. L'acier A1 présente un gradient de microdureté plus élevé que celui des deux autres nuances.

Tableau 4 : Valeurs de microdureté obtenues pour les trois nuances d'acier étudiées

HV0,5	Moyenne	Maximum	Minimum	Spécifications internes
A1	395±4	442±4	376±4	< 460
A2	384±4	407±4	360±4	< 410
A3	294±4	309±4	283±4	< 340

Pour compléter la caractérisation mécanique, des essais de traction ont été effectués sur les trois nuances d'acier étudiées sur des éprouvettes prélevées selon la direction de laminage. Les courbes de traction sont données en Annexe 2. Les principaux paramètres sont reportés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques mécaniques des trois nuances d'acier obtenues par essais de traction

Matériau	E (GPa)	R _{p0,2} (MPa)	R _{p1} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)
A1	194	1299	1521	1548	9,3
A2	189	1097	1152	1273	11,7
A3	213	861	845	910	17,0

Nous constatons bien que les propriétés mécaniques sont les plus élevées pour l'acier A1 et les moins élevées pour l'acier A3 en termes de contraintes à 0,2 % et 1 % de déformation (R_{p0,2} et R_{p1,0}) et de contrainte à rupture (R_m). Sur les courbes de traction, nous observons la présence d'un palier de Lüders en début de déformation plastique pour la nuance A3 (voir Annexe 2).

2.3 Observations optiques

La caractérisation métallographique décrite dans les prochains paragraphes balaye les différentes échelles d'observation, depuis l'observation visuelle macroscopique, l'observation en microscopie optique, jusqu'aux microscopies électroniques (MEB / MET).

La section T_L-T_C des fils d'acier a été observée visuellement après polissage et attaque chimique au Nital 1 % (acide nitrique + éthanol). Nous observons clairement pour l'acier A1 une hétérogénéité de surface formant une croix appelée croix de laminage (Figure 25). Cette hétérogénéité traduit l'état de contraintes résiduelles durant les étapes de laminage et de tréfilage, comme démontré par les travaux de T. Massé (Figure 24) [88]. Cette observation confirme les variations de microdureté selon T_L et T_C dans la section du fil. Nous n'avons cependant pas pu capturer de manière distincte de croix de laminage pour les nuances A2 et A3 même si elles sont visibles mais moins marquées en raison du traitement thermique final.



Figure 25 : Observation de la croix de laminage dans le plan T_L-T_C de l'acier A1 (section de l'acier 14×6 mm)

Les observations au microscope optique ont été réalisées après attaque avec une solution de Nital 1 % durant quelques secondes suivie d'une attaque Marshall diluée (Acide sulfurique + acide oxalique + Eau oxygénée) également pendant quelques secondes. L'attaque Marshall révèle les joints de grain tandis que l'attaque au Nital différencie la perlite de la ferrite.

Les observations au microscope optique ont été faites dans les trois plans du fil d'armure T_L-T_C , $L-T_C$ et $L-T_L$ au cœur du fil. Seuls les clichés observés selon le plan $L-T_C$ sont présentés ici (Figure 26). Les observations réalisées dans les autres plans, apportant des informations similaires, sont présentées en Annexe 3.

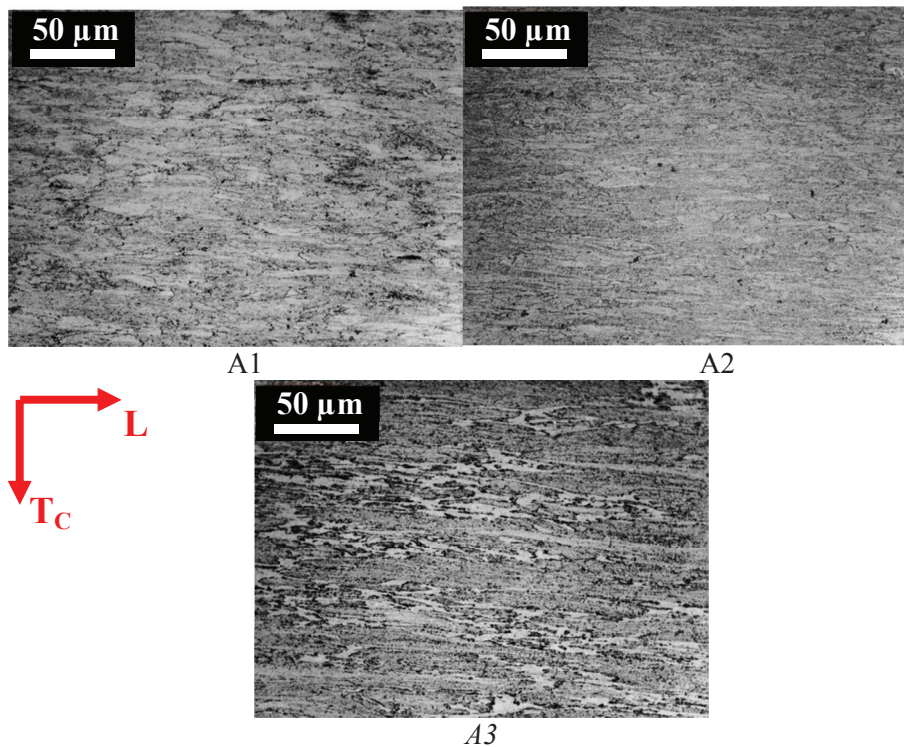


Figure 26 : Micrographies optiques des 3 nuances d'acier dans le plan $L-T_C$ après attaque Nital 1% et attaque Marshall dans le plan $L-T_C$.

L'acier A3 présente des plages de ferrite, qui apparaissent en blanc sur les clichés optiques, ainsi que des plages de perlite (en gris) orientées selon la direction de laminage. Les nuances A1 et A2 présentent uniquement des plages grises orientées selon la direction de laminage qui sont à priori des zones de perlite de quelques dizaines de microns. Nous n'observons pas de zones de ferrite. Leur microstructure est également orientée selon la direction de laminage. Les anciens grains d'austénites sont, pour des aciers hypoeutectoïdes (A3) des zones de croissance préférentielles de la ferrite lors du refroidissement lent après l'étape d'austénitisation. Pour les nuances A1 et A2 qui sont proches de la composition de l'eutectoïde, ces anciens joints de grains peuvent correspondre aux interfaces entre les paquets de perlite.

2.4 Caractérisation de la population inclusionnaire

L'analyse bibliographique ayant bien illustré le caractère potentiellement très néfaste des inclusions sur la tenue à la fissuration HIC, une caractérisation de la population inclusionnaire a été réalisée par microscopie optique selon une méthode normalisée [89] ainsi que des observations au MEB avec caractérisation chimique par analyse dispersive en énergie EDS.

Nous constatons visuellement sur les micrographies MEB des inclusions présentant des formes et des densités assez proches pour les trois nuances. La Figure 27 présente quelques exemples représentatifs de la diversité observée.

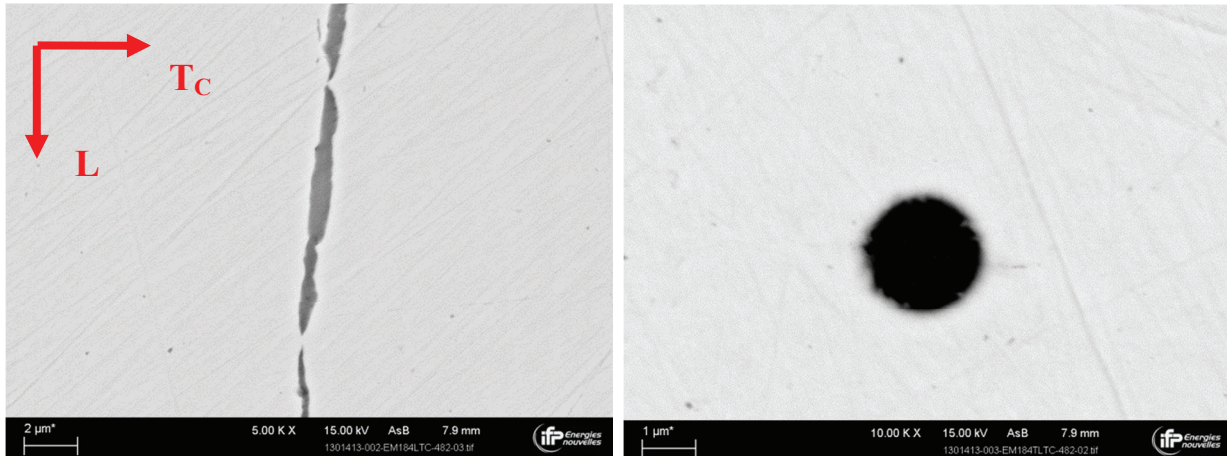


Figure 27 : Observations MEB d'une inclusion de sulfure de manganèse allongé (à gauche) et d'alumine globulaire (à droite) dans le plan $L-T_C$ de l'acier A1.

Nous observons deux types d'inclusions prépondérants identifiés par analyse EDS : les sulfures de manganèses et de calcium (en gris clair) et les oxydes d'aluminium (en gris foncé). Nous notons une teneur élevée en calcium dans les inclusions gris clair. Il semble que les inclusions de sulfure de calcium et de sulfure de manganèse apparaissent de la même couleur ; nous pouvons cependant les différencier par leur forme. Les sulfures de calcium sont très peu allongés alors que les sulfures de manganèse sont plutôt fins et très allongés dans le sens de laminage. Le calcium présente une très grande affinité avec le soufre. Il est justement utilisé lors de l'élaboration de l'acier pour limiter les précipités longs et nocifs de type sulfure de manganèse en formant des sulfures de calcium globulaires moins déformables lors de la mise en forme du fil qui sont moins pénalisants [87].

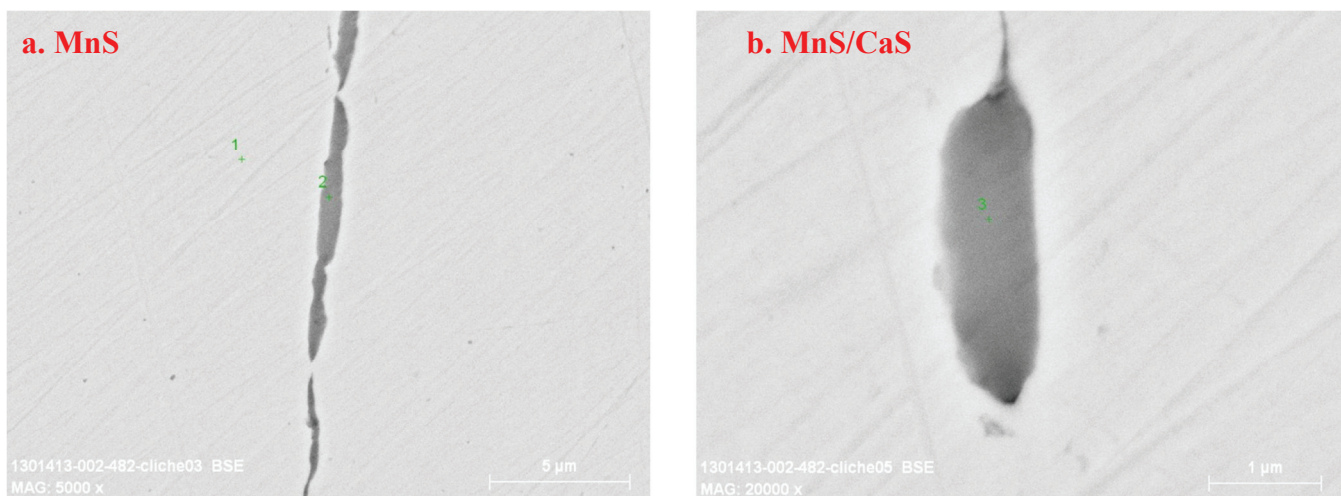


Figure 28 : Évolution de la forme de l'inclusion en fonction des teneurs en Calcium et en Manganèse dans l'acier A1 plan $L-T_C$.

Une cotation inclusionnaire a été réalisée selon la norme ISO4967 dans le plan L-T_L. Chaque analyse a été faite dans deux zones différentes : au cœur du fil et proche de la surface du fil pour évaluer l'éventuelle hétérogénéité dans la répartition des inclusions. Chaque zone est observée à un grossissement $\times 100$ pour environ 400 clichés soit une surface totale de 200 mm². Cette méthode distingue deux types d'inclusions : les sulfures (allongés) et les alumines globulaires. Par ailleurs, elle considère également des sous-catégories en fonction de la longueur et de l'épaisseur des inclusions en comparaison à des images types. Les résultats pour les sulfures de manganèse correspondent à des inclusions de longueur inférieure à 37 μm et d'épaisseur entre 2 et 4 μm . Les résultats pour les alumines correspondent à des inclusions de longueur inférieure à 17 μm . Nous remarquons Tableau 6 que pour les trois nuances, cette analyse qualitative révèle une densité inclusionnaire plus grande à cœur du fil d'armure par rapport à la surface. Ces sous-catégories étant trop larges pour les populations inclusionnaires de nos aciers, cette méthode ne permet pas d'évaluer la répartition en taille et en allongement de ces populations et de comparer les 3 nuances. C'est pourquoi, une analyse fine a été faite et est décrite ci-après.

Tableau 6 : Résultats de la cotation inclusionnaire suivant la norme ISO4967 dans le plan L-T_L des aciers.

Acier / Zone de prélèvement	Type sulfure ($L < 37 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m} < e < 4 \mu\text{m}$)	Type oxyde globulaire ($L < 17 \mu\text{m}$)
A1 bord	40	27
A1 cœur	60	21
A2 bord	32	21
A2 cœur	29	44
A3 bord	20	15
A3 cœur	29	55

Une analyse supplémentaire a été réalisée de manière à caractériser quantitativement les populations inclusionnaires. La caractérisation a été faite sur des clichés MEB à cœur dans le plan L-T_C de chacun des 3 fils d'acier, c'est-à-dire 3 mm sous la surface du fil d'armure selon son épaisseur. Pour chaque zone caractérisée, 80 clichés MEB à un grossissement $\times 1000$ ont été analysés soit une taille de chaque zone d'environ 0,8 mm². Les images ont ensuite été traitées de manière automatisée par le logiciel INDIGO développé au sein d'IFPEN. L'analyse d'images est réalisée selon plusieurs étapes : ajustement du contraste et réduction du bruit (Figure 29 1.), binarisation de l'image (Figure 29 2.), suppression des particules parasites (inférieur à un diamètre seuil), coalescence des inclusions lorsqu'elles sont proches et alignées (angle maximal défini) (Figure 29 3.), comptage des inclusions et détermination des dimensions caractéristiques (Figure 29 4.). L'analyse permet de déterminer pour chaque cliché le nombre d'inclusions, et pour chaque inclusion sa longueur, sa surface et son allongement ($A=l/h$). Nous considérons une inclusion comme étant de forme allongée pour A supérieur ou égal à 4 et inversement une inclusion de forme globulaire pour A inférieur à 4. Les analyses complémentaires effectuées aux bords des fils d'aciers A1 et A2 sont présentées en Annexe 4.

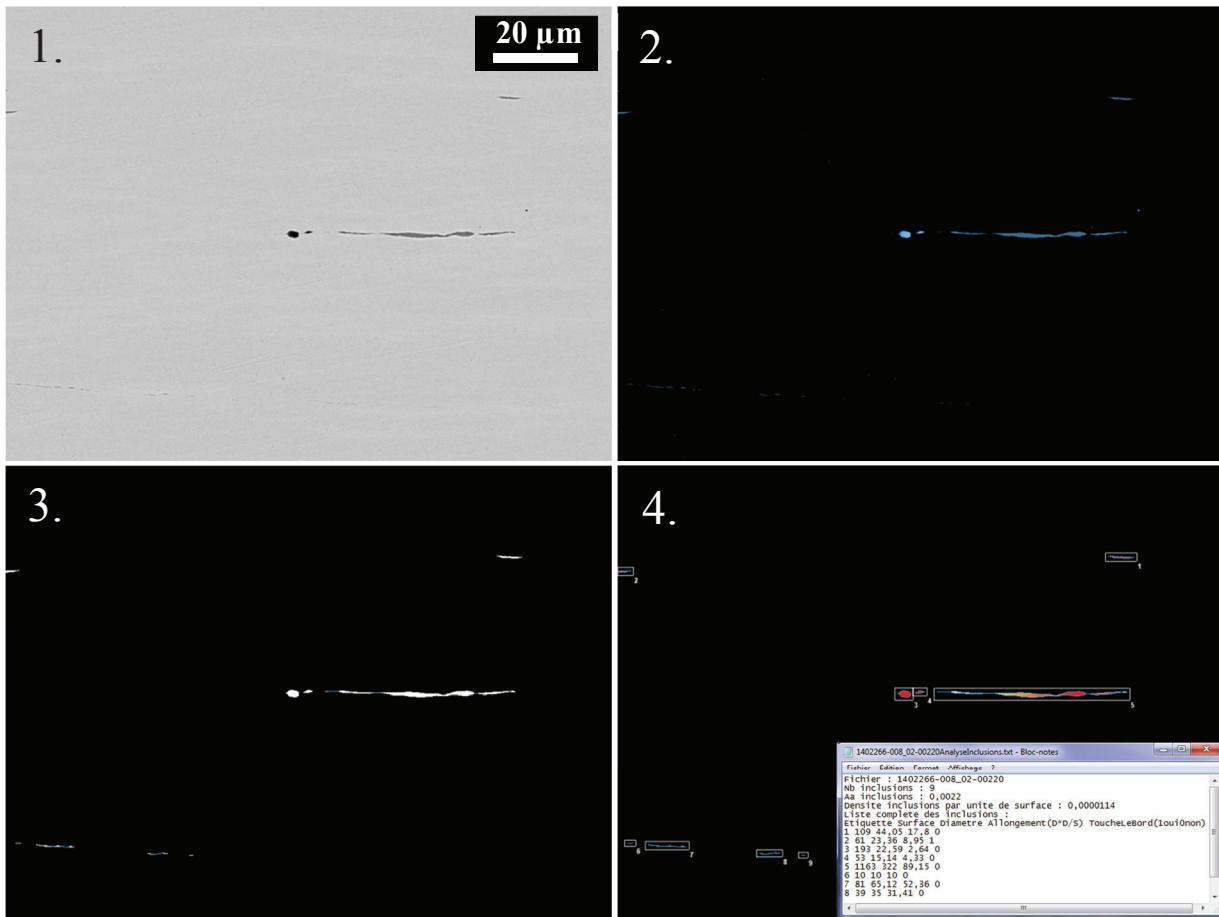


Figure 29 : Processus d'analyse d'images effectué sur INDIGO pour la caractérisation de la population inclusionnaire des aciers.

Nous avons tout d'abord effectué 3 observations sur la même zone de l'acier A3 à cœur (soit 3 x 80 clichés MEB observés). Les résultats ont permis d'évaluer l'incertitude de la mesure, ils sont présentés Tableau 7. L'incertitude de la densité surfacique d'inclusions est d'environ 20 inclusions/mm².

Tableau 7 : Evaluation de l'incertitude sur la densité d'inclusions surfacique.

A3 cœur	Densité d'inclusions observées (mm ⁻²)	Proportion d'inclusions allongées (l/h>4)
Zone 1	618	82%
Zone 2	594	82%
Zone 3	633	82%
Ecart-types	±20	0,3%

Cette analyse nous a ensuite permis de comparer le nombre d'inclusions pour chaque nuance d'acier à cœur et au bord du fil (Tableau 8). Nous remarquons que le nombre d'inclusions au cœur du fil est plus important qu'au bord du fil pour les aciers A1 et A2 ce qui corrobore les résultats de la précédente analyse. Nous constatons également que la majorité des inclusions (plus de 75%) dans ces aciers sont des sulfures de manganèse de forme allongée. La différence de densité d'inclusions entre l'acier A1 et A2 peut sembler en contradiction avec le fait que ces nuances ont la même composition, mais les matériaux qui ont été utilisés pour ce travail sont issus de coulées différentes. Même si nous avons vu que leur composition est similaire, la variabilité de certains paramètres lors de fabrication peuvent peut-être expliquer cette différence.

Tableau 8 : Nombre et proportions d'inclusions observés dans chacune des 3 nuances d'acier.

Matériau	Densité d'inclusions au cœur du fil (mm ⁻²)	Proportion d'inclusions allongées (A>4)	Longueurs mini / médiane / maxi (μm)	Densité d'inclusions au bord du fil (mm ⁻²)	Proportion d'inclusions allongées (A>4)	Longueurs mini / médiane / maxi (μm)
A1	706	88%	0,5/1,5/55,6	541	79%	0,5/1,8/24,0
A2	580	85%	0,5/1,5/33,4	457	76%	0,5/1,5/20,1
A3	618	82%	0,4/0,9/30,9	-	-	-

La comparaison de la répartition par taille des inclusions entre le cœur et le bord du fil (Annexe 4) montre un plus grand nombre d'inclusions à cœur du fil par rapport au bord du fil pour les aciers A1 et A2. La taille médiane des inclusions est de 1,5 μm pour le fil d'acier A2 (bord et cœur) ainsi que pour l'acier A1 à cœur et de 1,8 μm pour l'acier A1 bord. La taille médiane des inclusions à cœur de l'acier A3 est de 0,9 μm. Lorsque nous comparons la répartition inclusionnaire en taille dans les 3 aciers (Figure 30), nous notons que l'acier A3 présente des inclusions plus petites par rapport aux aciers A1 et A2. Lorsque nous observons la répartition en taille, nous pouvons ajouter que les inclusions dans l'acier A3 sont également moins allongées que pour les aciers A1 et A2. Néanmoins, la majorité des inclusions est allongée dans les 3 nuances avec une épaisseur médiane autour de 0,2 μm. Nous considérons une inclusion comme allongée lorsque son allongement A sur la Figure 30 est supérieur ou égal à 4. Lorsque que nous nous intéressons particulièrement aux inclusions les plus allongées (A>15) et que nous comparons les 3 aciers (Figure 31), nous remarquons une différence plus marquée entre les aciers A1/A2 et l'acier A3.

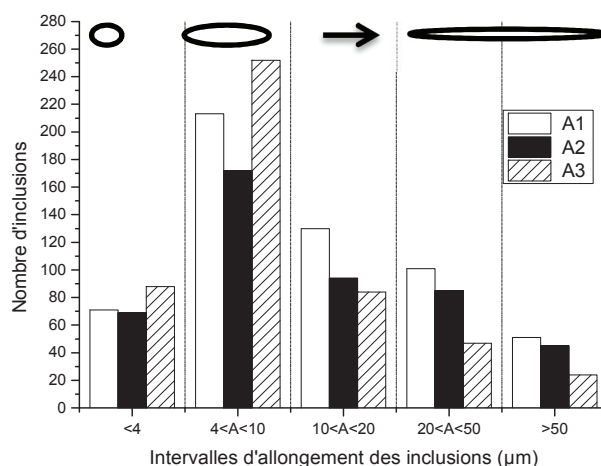


Figure 30 : Répartition en taille (à gauche) et en allongement (à droite) de la population inclusionnaire totale dans chacune des 3 nuances au cœur du fil d'armure.

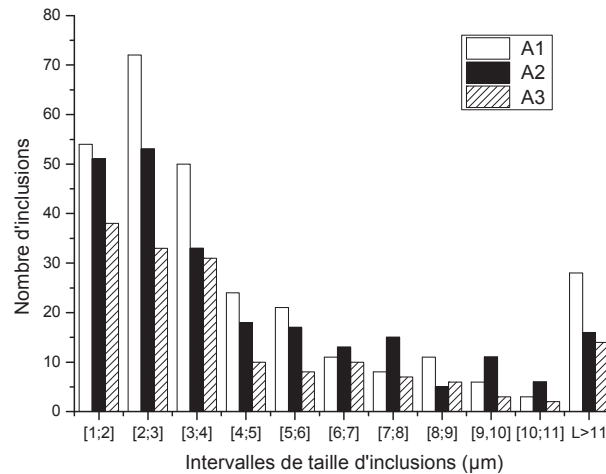


Figure 31 : Répartition en taille des inclusions les plus allongées dans les 3 aciers (A>15).

Pour synthétiser cette étude de la population inclusionnaire faite pour les 3 aciers étudiés, nous avons vu que l'acier A1 présente une densité surfacique d'inclusions environ 15% supérieure aux 2 autres nuances. Plus de 75% des inclusions observées sont de forme allongée. L'acier A3 présente des inclusions ayant une taille légèrement plus faible que les 2 autres aciers. Les inclusions lors de la coulée se retrouvent souvent plus à cœur et vont alors rester en plus grande proportion dans cette zone tout au long du procédé de fabrication.

2.5 Microstructures des aciers caractérisées en microscopie électronique

Les observations MEB ont été réalisées sur un appareil équipé d'un canon à effet de champ (FEG) avec des réglages adaptés pour la mise en évidence des hétérogénéités de microstructure à très fort grossissement : tension de 3 kV, courant de sonde de 54 pA, Mode InLens (observations faites à IFPEN Solaize).

Les observations MET ont été réalisées sur un appareil de type JEOL JEM 2010 au sein de la plateforme microscopie du LaSIE à l'Université de La Rochelle. Pour illustrer les différences de microstructure entre ces trois aciers, nous avons pris de nombreux clichés en champ clair. Par ailleurs, afin d'identifier localement certaines phases (précipités, bandes de cémentite...), nous avons également réalisé des clichés de diffraction (ainsi que les clichés en champ sombre correspondants).

Les clichés MET ont également été utilisés pour estimer les densités de dislocation, en appliquant la méthode des intersections, en sélectionnant des zones d'incidence appropriée (conditions de Bragg).

Cette méthode consiste à dénombrer visuellement sur un cliché le nombre d'intersections entre une grille de longueur totale connue avec les dislocations apparentes sur ce cliché. Les densités de dislocation sont estimées avec l'Équation 9 [90].

$$\rho_{dislo} = \frac{2N_C \cos\left(\theta_C \frac{\pi}{180}\right)}{e.L_C} \quad \text{Équation 9}$$

- Avec :
- N_C : Nb d'intersections entre les lignes et les dislocations
 - L_C : longueur totale des lignes (m)
 - θ_C : Angle de Tilt du MET (°)
 - e : épaisseur de la lame (m)

Ces caractérisations ont été menées dans les plans T_L-T_C et $L-T_C$ et dans deux zones distinctes de la section du fil (croix de laminage), comme illustré sur la Figure 32.

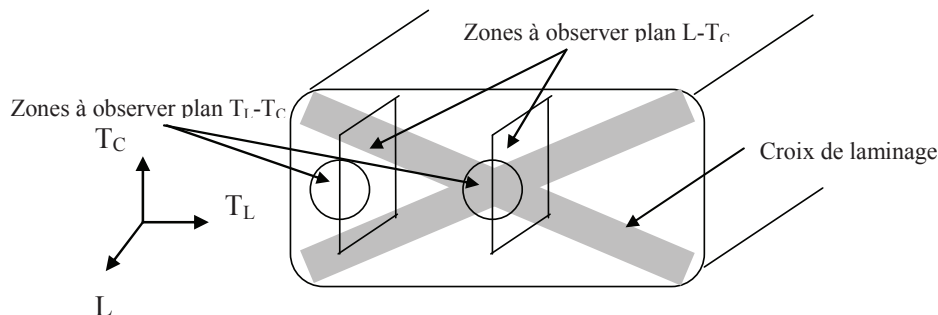


Figure 32 : Zones observées pour les caractérisations microstructurales fines MEB / MET

Les échantillons observés au MEB ont été préalablement enrobés et polis en utilisant des particules abrasives de silice colloïdale de $0,05 \mu\text{m}$ pour le polissage final.

Les lames minces pour les observations MET ont été réalisées selon la procédure décrite à la Figure 33.

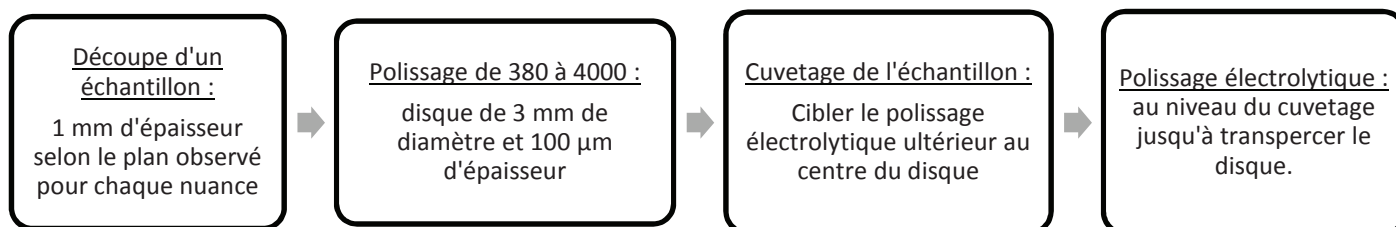


Figure 33 : Procédure de préparation de lames minces pour observations au MET.

2.5.1 Observations de l'acier A1

L'acier A1 est caractérisé par une microstructure exclusivement composée de paquets de lamelles fines de perlite dans tous les plans observés. La dimension des paquets de perlite a pu être estimée grâce aux clichés MEB. Une taille de paquet de quelques dizaines de microns a été mesurée (Figure 34) probablement en lien avec les joints de grains initiaux d'austénite.

La microstructure a pu être caractérisée plus finement par observations au MET, un panorama de la microstructure est présenté en Figure 35. Les clichés MET montrent à plus fort grossissement des zones de microstructure perlitique présentant des lamelles très fines (Figure 36). L'épaisseur moyenne des bandes perlitiques a pu être estimée sur un grand nombre de clichés, elle est de l'ordre de 100 nm , avec des variations entre 30 nm pour les plus fines et 200 nm pour les plus épaisses. Les clichés de diffraction ont été réalisés sur les bandes sombres, pour lesquels nous avons déterminé une valeur de distance inter-plan $d_{hkl} = 1,438 \text{ nm}$, correspondant bien au plan $\{321\}$ de la cémentite (valeur théorique $1,437 \text{ nm}$). Ces bandes de perlite sont également caractérisées par un caractère continu et par des longueurs très importantes des bandes de cémentite de l'ordre de la dizaine de microns. La ferrite a également été caractérisée par diffraction (plan $\{110\}$ $d_{hkl} = 2,027 \text{ nm}$).

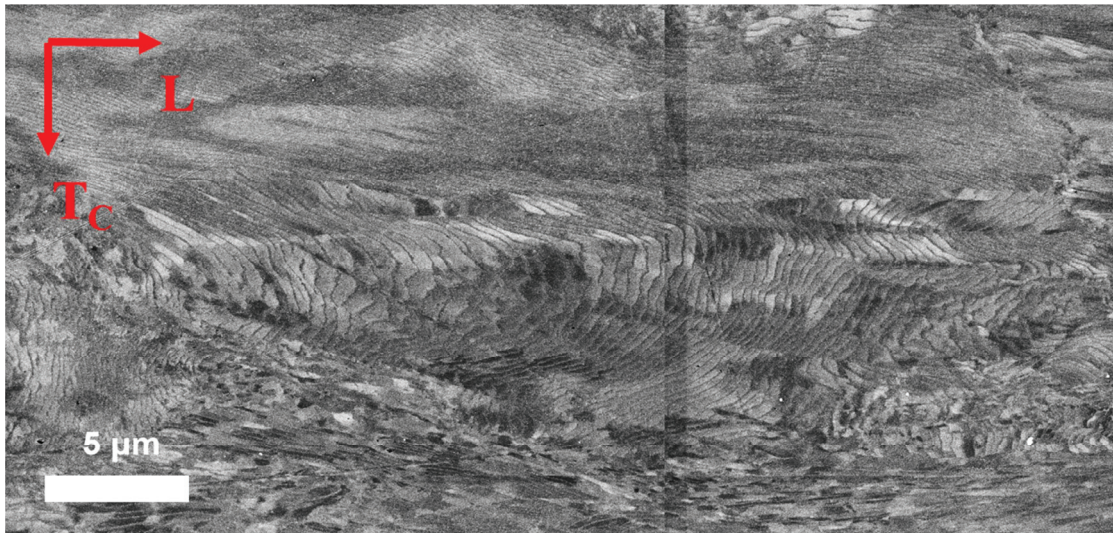


Figure 34 : Microstructure perlitique de l'acier A1 dans le plan L-T_c à cœur observée au MEB.



Figure 35 : Panorama de la microstructure perlitique fine de l'acier A1 (Plan T_l-T_c).

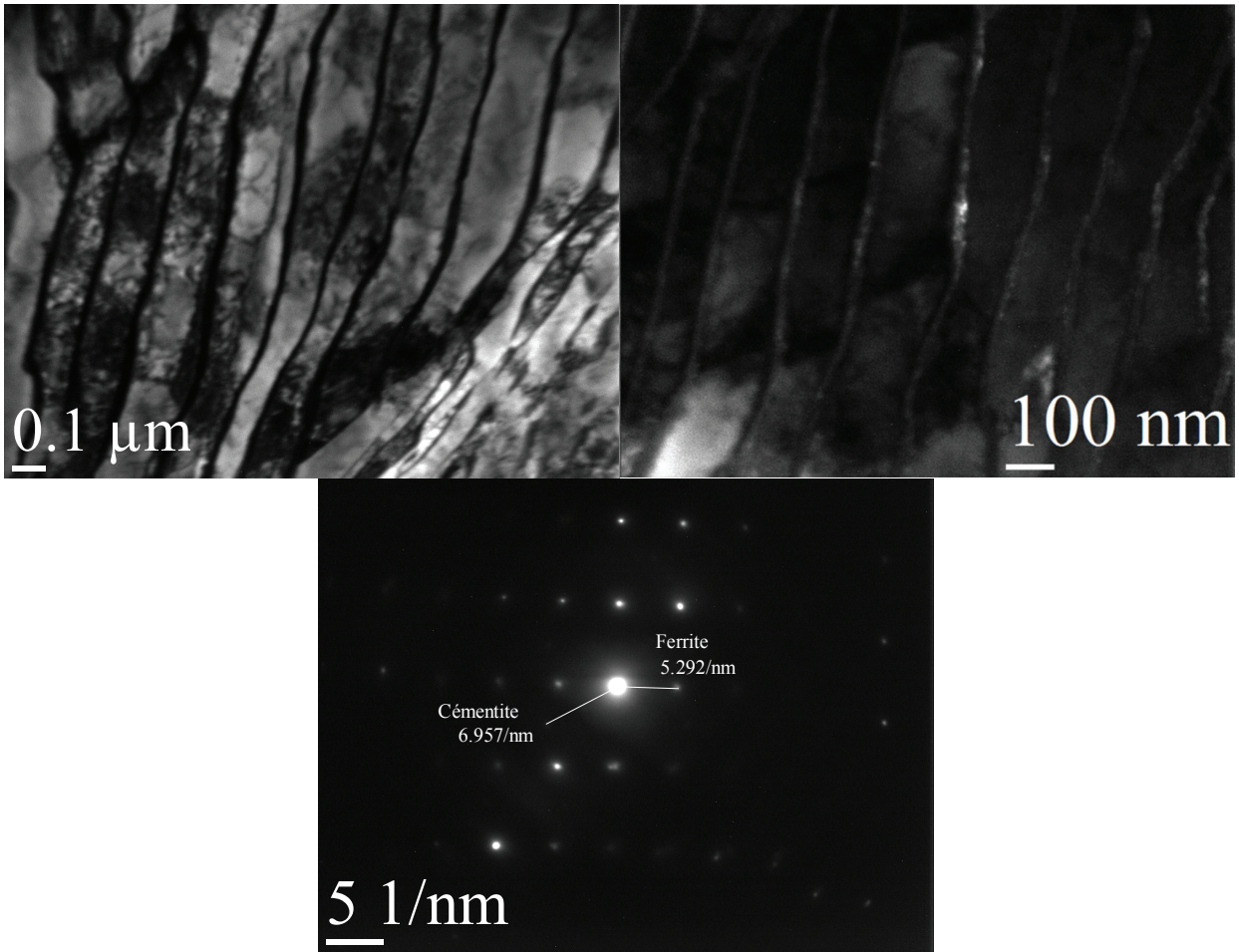


Figure 36 : Microstructure perlitique de l'acier A1 à plus fort grossissement. Caractérisation des bandes de ferrite et de cémentite dans la perlite par observation en champ sombre et par diffraction.

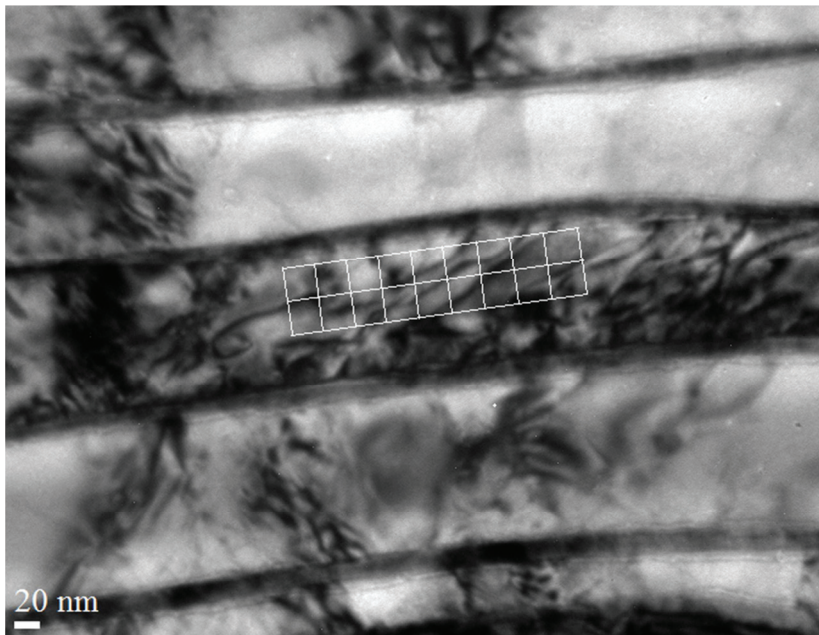


Figure 37 : Illustration de la méthode de détermination statistique de la densité de dislocations dans une lamelle de perlite de l'acier A1.

La densité de dislocations moyenne dans les lamelles de perlite de l'acier A1 a été estimée sur au moins dix clichés à $3,4(\pm 1,0) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ (Figure 37). Une densité de cet ordre est élevée, et résulte de la déformation importante lors de la mise en forme du matériau (tréfilage et laminage). Les mesures n'ont pas révélé de différences de densité de dislocations entre le cœur et le bord du fil ni pour cet acier ni pour les deux suivants.

2.5.2 Observations de l'acier A2

Grâce aux observations effectuées au MEB à faible grossissement, nous notons une orientation de la microstructure selon TL à cœur du fil, orientation non observée au bord du fil (Figure 38). Cette observation est en bon accord avec les déformations liées aux étapes de tréfilage et de laminage, qui induisent un écrasement plus marqué au centre qu'au bord, comme déjà observé à plus faible grossissement (croix de laminage, Figure 25). Ce résultat est également observé pour les aciers A1 et A3 qui ont suivi le même procédé de fabrication.

Pour cette nuance d'acier A2, nous avons observé une microstructure perlitique fine d'aspect proche de celle de l'acier A1 sous forme de paquets (Figure 39). Ce résultat était attendu, dans la mesure où ces deux nuances ne diffèrent que par un traitement final de revenu en fin de fabrication pour l'acier A2. Nous constatons toutefois que ce traitement de revenu a conduit à des modifications des bandes de cémentite, qui perdent leur caractère continu (Figure 40 et Figure 41). Nous notons par endroit la présence de paquets de perlite où la cémentite a conservé son caractère continu, similaire à celui observé sur l'acier A1. Nous observons en Figure 41 une cémentite sous forme globulaire (plan $\{032\}$: $d_{hkl} = 1,879 \text{ nm}$), la ferrite a également été caractérisée par diffraction (plan $\{110\}$: $d_{hkl} = 2,027 \text{ nm}$). Si nous comparons avec l'acier A1, des plans cristallins identiques ont été observés pour la ferrite mais pour la cémentite, nous voyons des plans très différents : plan $\{321\}$ pour la cémentite continue contre le plan $\{032\}$ pour la cémentite globulaire. Le traitement thermique modifie bien la structure cristalline de la cémentite.

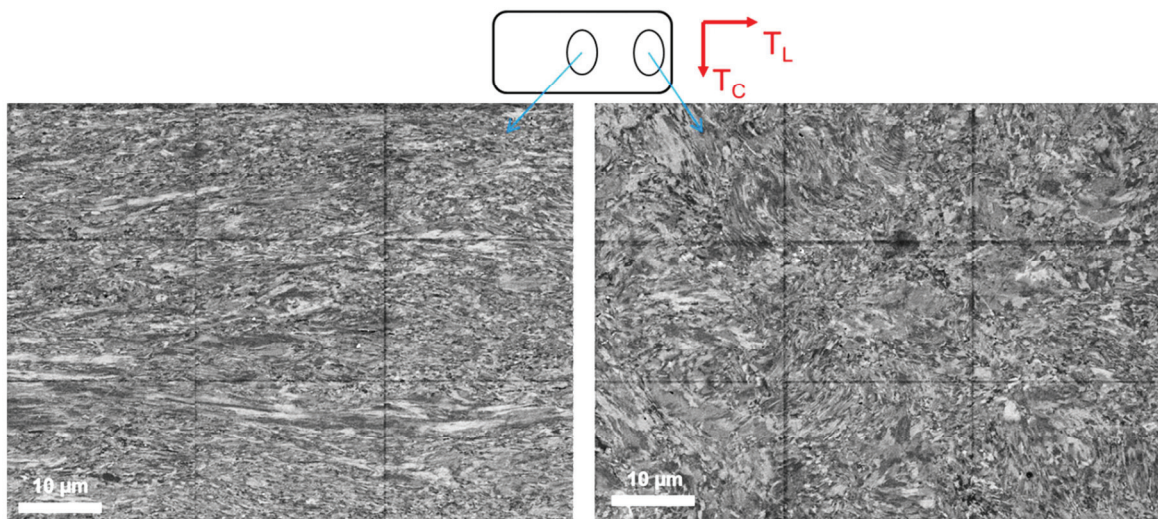


Figure 38 : Différence de microstructure entre le bord et le cœur dans le plan T_L - T_C de l'acier A2.

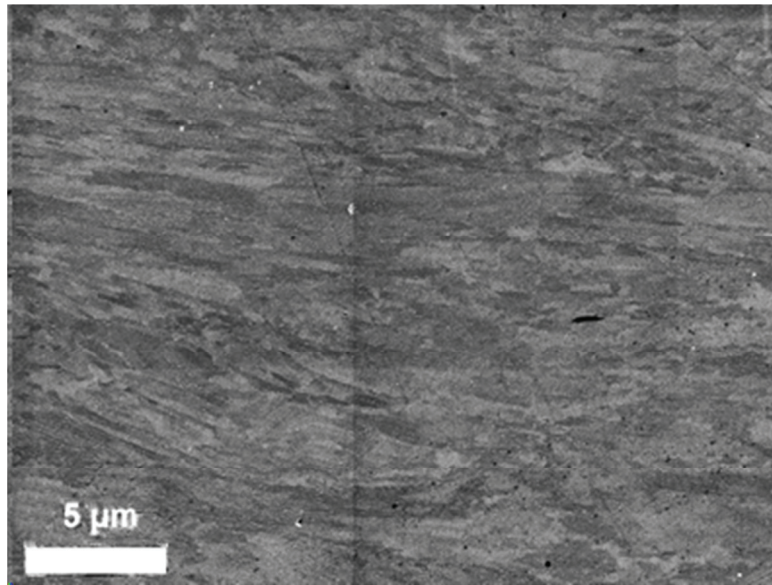


Figure 39 : Microstructure perlitique de l'acier A2 dans le plan L-TC à cœur observée au MEB.

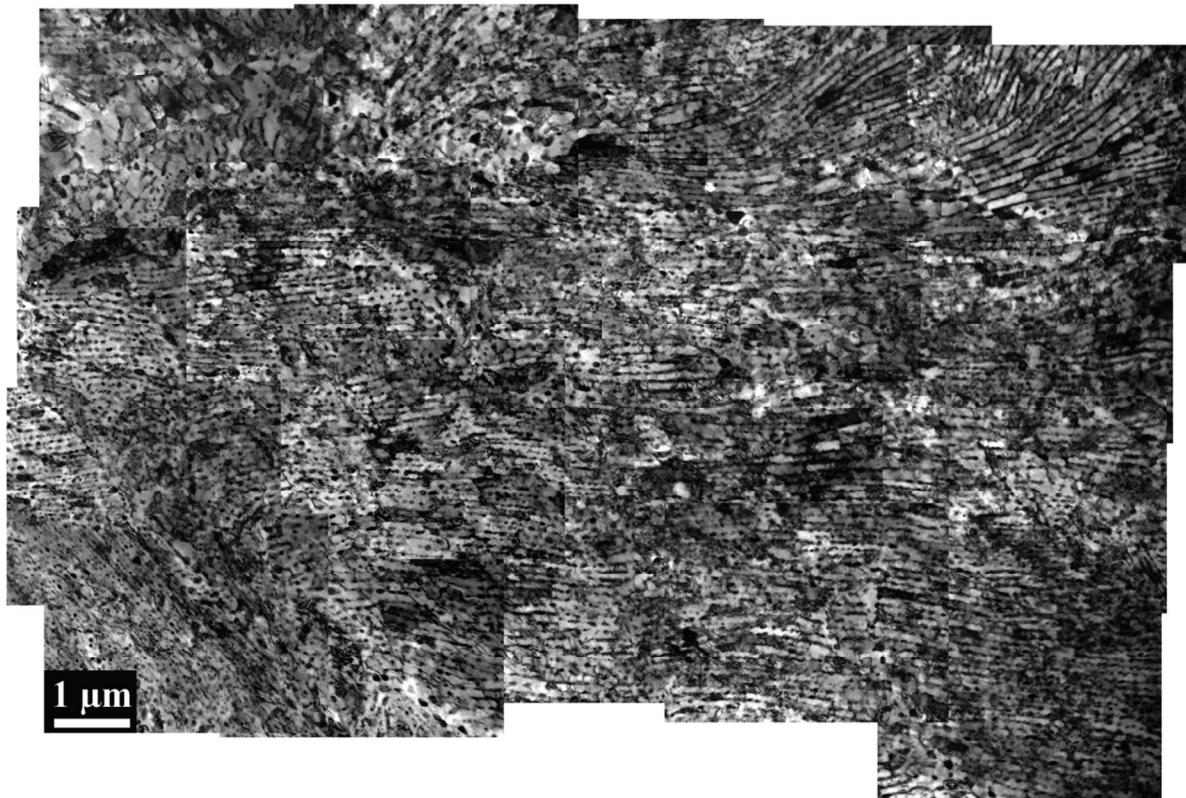


Figure 40 : Panorama de la microstructure perlitique fine de l'acier A2 avec des bandes de cémentite discontinues (Plan T_L-T_C).

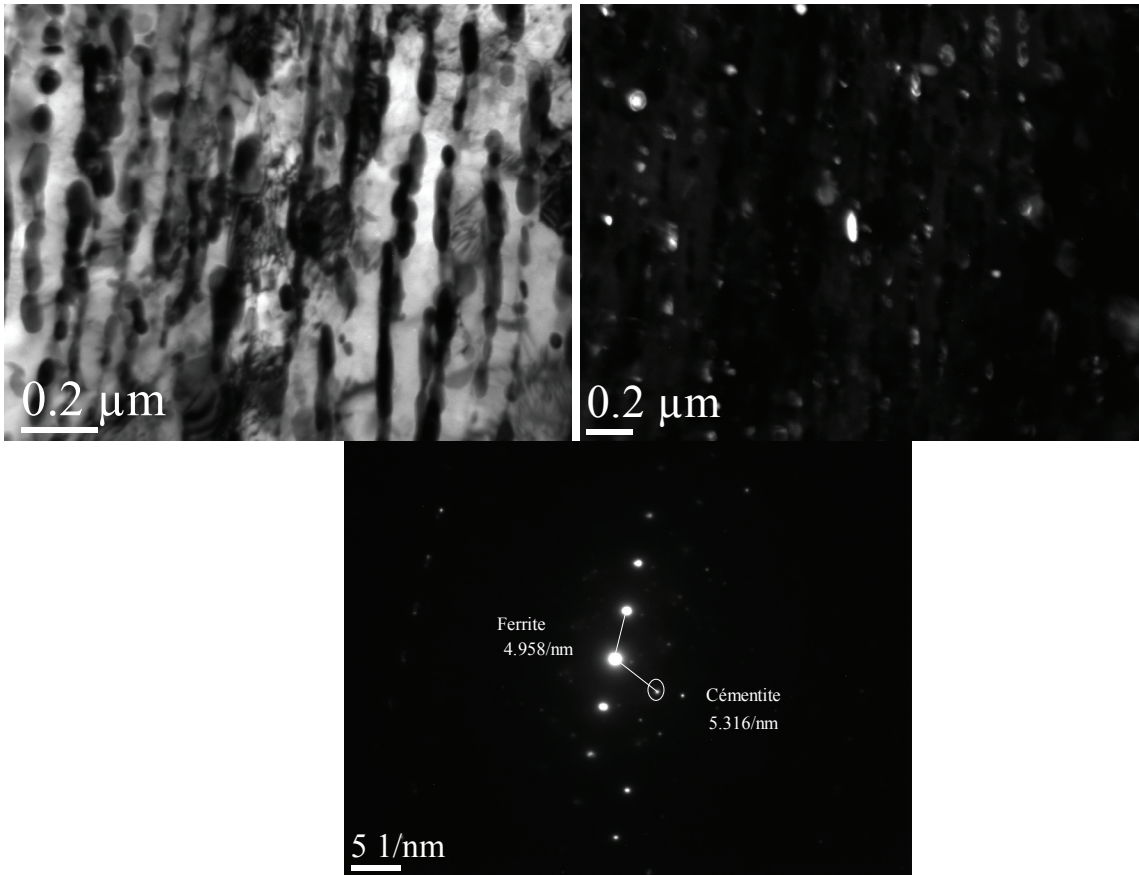


Figure 41 : Microstructure perlitique de l'acier A2 à plus fort grossissement. Caractérisation des bandes de ferrite et de cémentite dans la perlite par observation en champ sombre et par diffraction.

Les densités de dislocations moyennes ont été estimées dans ce matériau d'une part dans les lamelles de perlite et d'autre part dans les quelques nanograins (de diamètre $< 1 \mu\text{m}$) de ferrite qui ont également été observés (Figure 42).

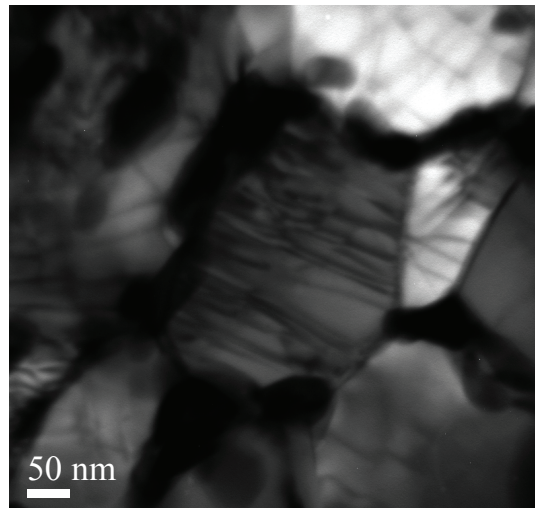


Figure 42 : Micrographie d'un nanograin de ferrite observé dans le plan T_L-T_C de l'acier A2.

La densité de dislocation moyenne dans les lamelles de perlite de l'acier A2 est de $3,3(\pm 1,0) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ et de $3,0(\pm 1,0) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ dans les nanograins de ferrite. Pour chaque valeur, une dizaine de clichés ont été analysés. Ces densités de dislocations sont comparables dans ces deux entités microstructurales et du même ordre que la densité de dislocations moyenne dans les lamelles de perlite de l'acier A1. Le

traitement thermique modifie peu les densités de dislocation à cœur du fil dans la microstructure fine, aucun gros grain restauré par le traitement thermique n'a été observé, probablement plus présents au bord du fil d'acier.

2.5.3 Observations de l'acier A3

Pour l'acier A3, la microstructure est caractérisée par des zones d'aspect hétérogène (Figure 43). Nous observons en effet des bandes constituées majoritairement de gros grains de ferrite de dimension micrométrique, des zones comportant majoritairement des nanograins de ferrite, de dimension typique inférieure à 300 nm et des zones constituées de lamelles de perlite.

Pour les zones d'aspect perlitique, une mesure par diffraction a été effectuée pour confirmer que les bandes apparaissant en noir autour des lamelles de ferrite sur les clichés étaient bien constituées de cémentite. Nous avons pu mesurer sur le cliché de diffraction une distance inter-réticulaire de 1,436 nm qui correspond bien au plan $\{321\}$ de la cémentite (théoriquement $d_{hkl} = 1,437$ nm) (Figure 44). Pour la perlite, après analyse de plusieurs images, nous avons pu déterminer une épaisseur moyenne des lamelles de 100 nm avec une plage de variation comprise entre 50 nm pour les plus fines et 180 nm pour les plus épaisses.

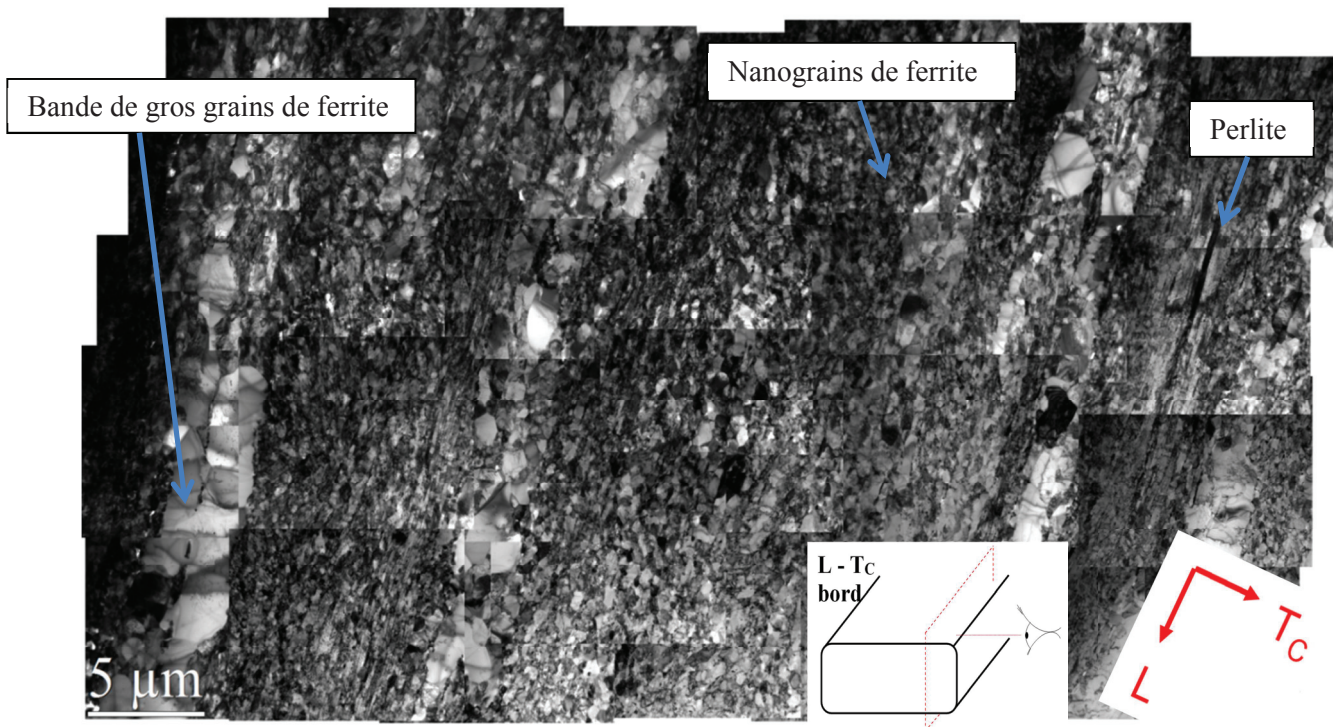


Figure 43 : Microstructure de l'acier A3 dans le plan $L-T_C$ bord observé au MET

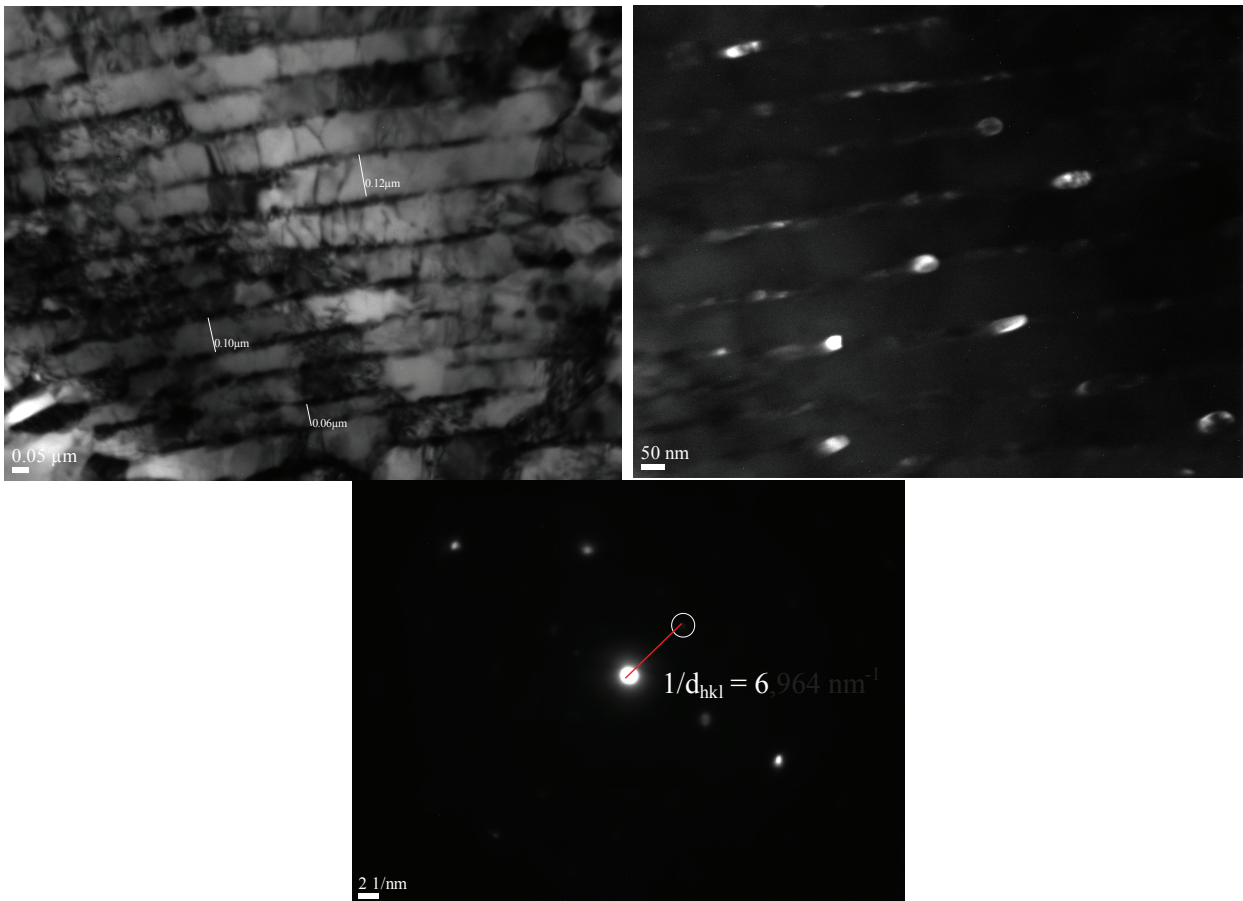


Figure 44 : Microstructure perlitique de l'acier A3 à plus fort grossissement. Caractérisation des bandes de cémentite dans la perlite par observation en champ sombre et par diffraction.

Nous avons également observé quelques précipités de dimension comprise entre 50 et 200 nm (Figure 45). L'analyse par diffraction indique qu'il peut s'agir de carbure de fer II et de carbure de fer III (cémentite globulaire).

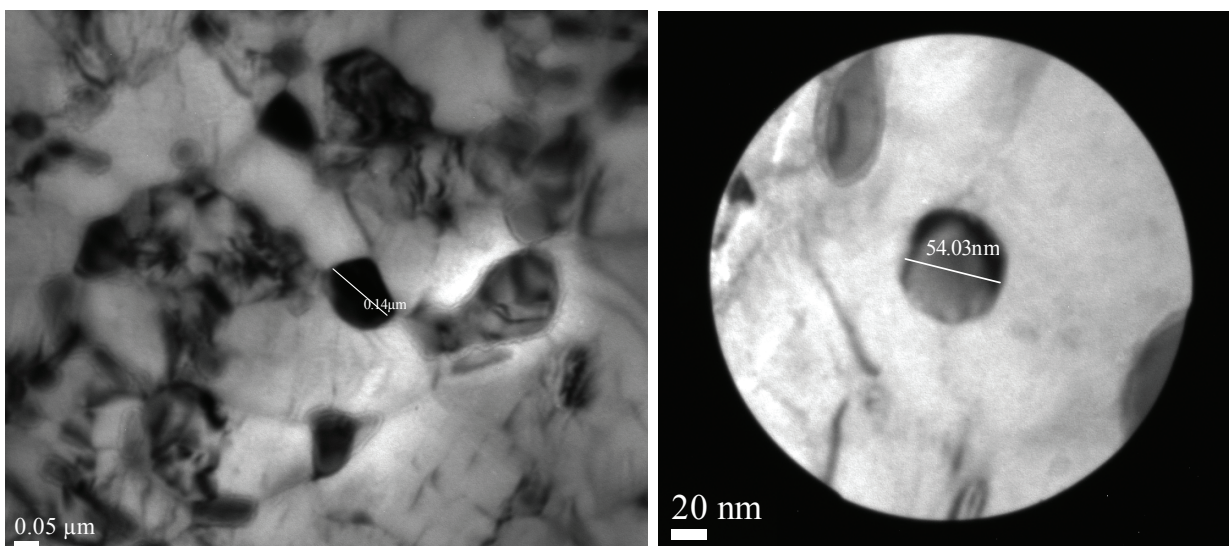


Figure 45 : Carbures de fer observés dans l'acier A3 (gauche : Diam. 140 nm, droite : Diam. 54 nm)

Les densités de dislocations ont été estimées pour cet acier dans les trois entités microstructurales différentes : les gros grains de ferrite, les nanograins de ferrite et les lamelles de perlite.

La densité de dislocations moyenne dans les lamelles de perlite est estimée à $1,9(\pm 0,7) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ soit légèrement inférieure aux densités de dislocations dans les lamelles de perlite des deux nuances précédentes. La densité de dislocations dans les nanograins de ferrite est de $1,1(\pm 0,5) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ également légèrement inférieure à celle observée dans les nanograins de l'acier A2. Enfin, les gros grains de ferrite (diamètre $> 1 \mu\text{m}$) ont une densité de dislocations moyenne de $5(\pm 4) \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$. La densité de dislocations dans ces grains est presque dix fois inférieure aux autres densités estimées. Ce sont des grains de ferrite restaurés par le revenu en fin de procédé de fabrication.

2.6 Caractérisations des aciers en DRX et DSC

Une caractérisation en diffraction des rayons X a été effectuée en complément des observations au MET. Elle montre que le réseau cristallin des 3 aciers étudiés est similaire. Les spectres DRX des 3 aciers sont similaires et se trouvent en Annexe 5. La cristallographie des aciers étant basée sur une maille de ferrite elle est cubique centré pour les 3 aciers.

Les contraintes internes résiduelles ainsi que les densités de dislocations estimées en évaluant l'étalement des pics selon la méthode d'analyse de Williamson–Hall sont indiquées dans le Tableau 9 [91]. Nous observons des densités de dislocations dans les aciers A1 et A2 qui sont proches et plus importantes que dans l'acier A3. Concernant les contraintes résiduelles, l'acier A1 montre une valeur plus élevée que les aciers A2 et A3. Ces résultats s'expliquent, d'une part, du fait que les aciers A1 et A2 ont des propriétés mécaniques plus élevées que l'acier A3 et par conséquent une déformation équivalente lors de la fabrication engendre plus de dislocations ; et d'autre part, par le fait que l'adoucissement en fin de procédé de fabrication n'est pas effectué pour l'acier A1. Nous notons que nous obtenons des valeurs de densité de dislocations équivalentes à celles déterminées par caractérisation MET.

Tableau 9 : Densités de dislocations et contraintes internes résiduelles dans les aciers déterminées par analyse DRX.

Matériau	$\rho_{\text{dislocations}} (\text{m}^{-2})$	$\sigma_{\text{interne}} (\text{MPa})$
A1	5,7E+14	582,5
A2	4,1E+14	460
A3	2,8E+14	395

Les courbes de Williamson-Hall ayant permis la détermination de la densité de dislocations des aciers sont présentées Annexe 6.

Des analyses en DSC (Differential Scanning Calorimetry) des nuances d'acier A1, A2 et A3 ont été réalisées afin d'évaluer les concentrations en lacunes de chaque matériau. Il s'avère que seul l'acier A1 montre un pic autour de 168°C correspondant à l'énergie libérée par les lacunes lors de la montée en température (courbes DSC en Annexe 7). La concentration en lacune correspondante est de 3×10^{-6} .

3 Caractérisation des aciers intermédiaires aux aciers A1 et A2

Pour rappel, les aciers A1 et A2 ont la même composition et ils ne diffèrent que par un adoucissement en fin de procédé de fabrication. L'acier A1 n'est pas adouci en fin de procédé tandis que l'acier A2 est le nom donné à l'acier A1 traité thermiquement pendant environ une minute à une température comprise entre 650 et 680°C . En raison de leurs différences importantes de résistance à la fissuration et de comportement vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène que nous présenterons dans les

chapitres suivants, nous avons effectué plusieurs traitements thermiques intermédiaires sur l'acier A1. Selon les données de Technip, un traitement thermique à 450°C pendant 240 minutes est équivalent au traitement industriel effectué pour obtenir l'acier A2. Un traitement thermique à 450°C est, dans les conditions de laboratoire, plus facile à réaliser. Nous avons alors effectué des traitements thermiques à 425°C pour des durées de 45 minutes (A1-TT45), 150 minutes (A1-TT150) et 240 minutes (A1-TT240) pour générer des microstructures intermédiaires aux aciers A1 et A2. Nous pouvons voir en Figure 46 que le refroidissement jusqu'à 530°C lors du patentage de l'acier A1 lui confère une microstructure perlitique fine. Nous observons également que le traitement thermique industriel et celui réalisé à 425°C restent dans le domaine de stabilité de la ferrite + cémentite. L'objectif de ces traitements thermiques est d'obtenir des comportements intermédiaires entre l'acier A1 et A2 pour mieux comprendre les liens entre microstructure et comportements en fissuration et en diffusion. La caractérisation microstructurale de ces 3 nuances intermédiaires est présentée dans cette partie.

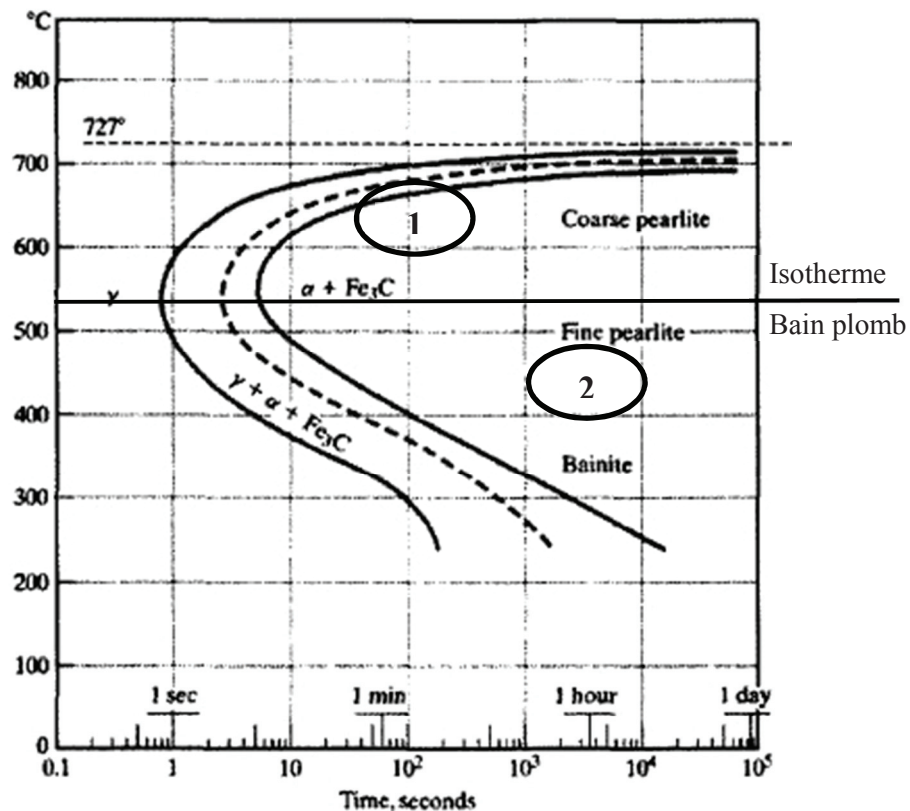


Figure 46 : Diagramme temps-température-transformation d'un acier à 0,77%C. Ligne : Isotherme avant revenu. Zone 1 : Traitement thermique industriel. Zone 2 : Traitement thermique effectué dans le cadre de ce travail.

La microstructure des aciers traités thermiquement a été observée au MET pour évaluer l'impact de ce traitement thermique isotherme sur la microstructure perlitique fine. Nous avons remarqué dans la partie précédente que l'adoucissement en fin de procédé de fabrication modifie les bandes de perlite : la cémentite initialement continue sur de longues distances pour l'acier A1 devient discontinue après quelques minutes de traitement à 650 °C pour l'acier A2.

Nos observations sur les échantillons A1 traités thermiquement à 425 °C montrent à l'échelle de plusieurs paquets de perlite (dizaines de micron) que la globulisation des bandes de cémentite a déjà commencée même pour le traitement le plus court de 45 minutes (Figure 47). Ces zones sont minoritaires et difficiles à quantifier par rapport aux zones moins impactées par le traitement, elles présentent une discontinuité de la cémentite comparable à celle observée pour l'acier A2 (Figure 48). Un large panorama de la microstructure de l'acier A1 traité thermiquement pendant 45 minutes (A1TT-45) est présenté Annexe 8.

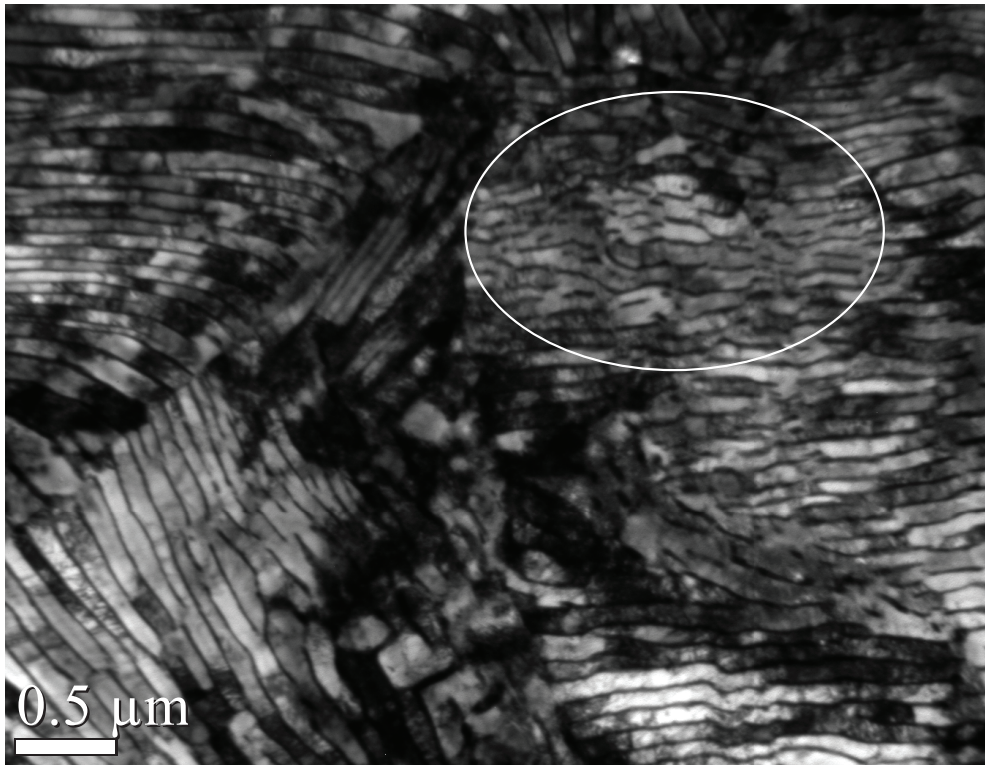


Figure 47 : Microstructure de l'acier A1-TT45 présentant quelques zones où la perlite est discontinue.

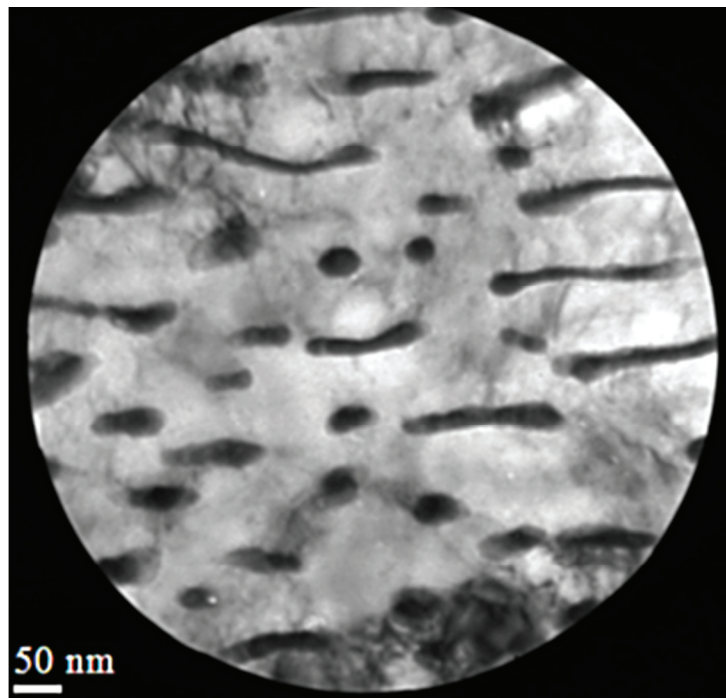


Figure 48 : Zone discontinue de l'acier A1-TT45 se rapprochant de la microstructure de l'acier A2.

Comme nous venons de le dire, la microstructure des aciers traités semble identique à celle observée pour l'acier A1 car peu de lamelles de cémentite sont nettement discontinues. Mais lorsque nous observons les aciers intermédiaires à plus fort grossissement, leur microstructure révèle une segmentation des lamelles de cémentite et seules quelques portions des lamelles présentent encore un caractère continu (Figure 49). Ces zones apparaissent continues à plus faible grossissement, sur les panoramas par exemple. Le chemin

de diffusion de l'hydrogène résultant est alors probablement différent de celui de l'acier A1 et plus proche de celle de l'acier A2. Un cliché en champ sombre ainsi qu'un cliché de diffraction montrent que les globules observés correspondent effectivement aux plans {112} et {031} de la cémentite (Figure 49).

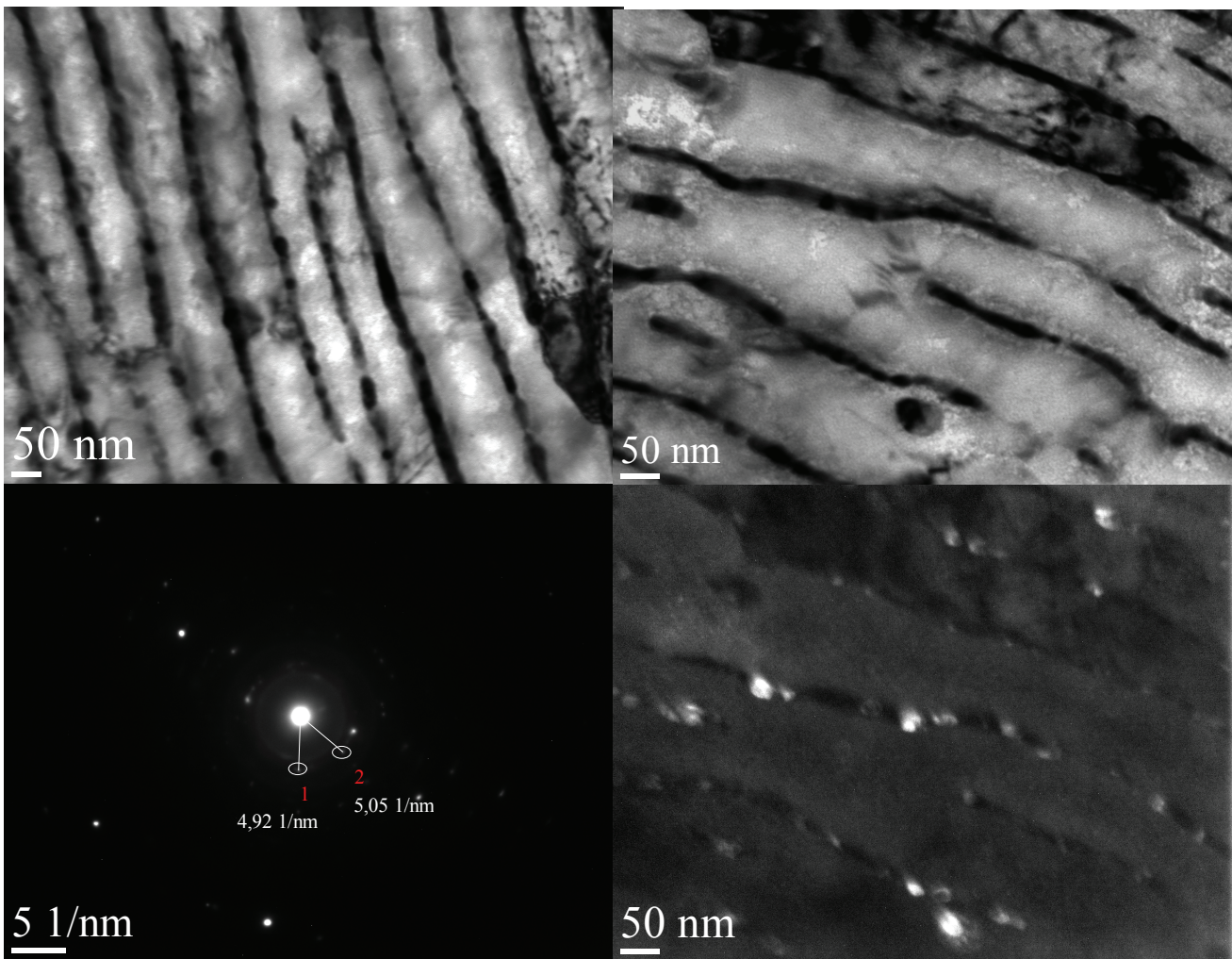


Figure 49 : Observation et caractérisation de la globulisation de la cémentite dans la microstructure perlitique de l'acier A1-TT240 (TT 425°C pendant 240 minutes).

De la même façon que pour les aciers A1, A2 et A3, la densité de dislocations a été calculée par la méthode des intersections pour les aciers traités thermiquement. Les densités de dislocations calculées sont présentées en Figure 50 en fonction de l'épaisseur des lamelles de perlite. Nous remarquons que l'épaisseur moyenne des lamelles de perlite est toujours comprise entre 100 et 150 nm. Le traitement thermique a peu d'effet sur les valeurs de densité de dislocations. Elles sont, pour les 3 aciers intermédiaires, équivalentes aux valeurs déterminées dans les lamelles de perlite des aciers A1 et A2 : $3,5 \pm 1,0 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Ce résultat confirme les premières conclusions faites suite aux caractérisations DRX, les densités de dislocations et les contraintes résiduelles ne sont pas impactées par le traitement thermique.

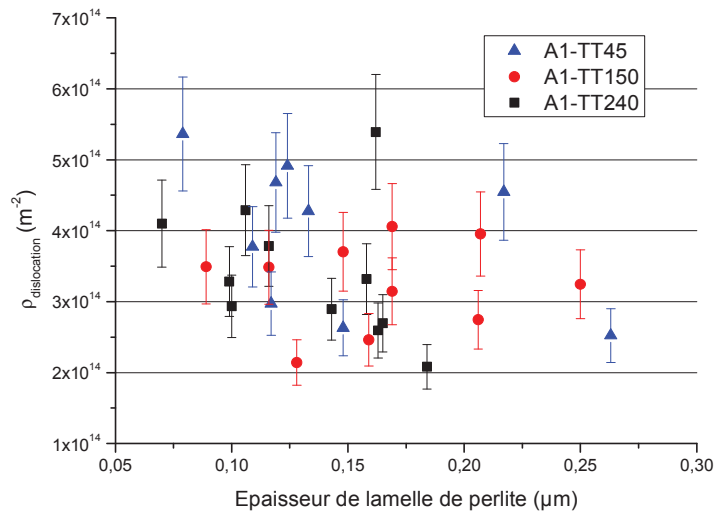


Figure 50 : Densités de dislocations en fonction de l'épaisseur des lamelles de perlite des aciers traités thermiquement.

Des spectres de diffraction des rayons X ont été réalisés suivant la même méthode que pour les aciers A1, A2 et A3. La Figure 51 reporte les densités de dislocations calculées ainsi que les contraintes résiduelles internes en fonction de la durée du traitement thermique effectué sur l'acier A1. Les résultats confirment les valeurs de densités calculées par analyse des images MET et ils montrent que le traitement thermique impacte peu la densité de dislocations et diminue légèrement les contraintes résiduelles qui se stabilisent vers 450 MPa.

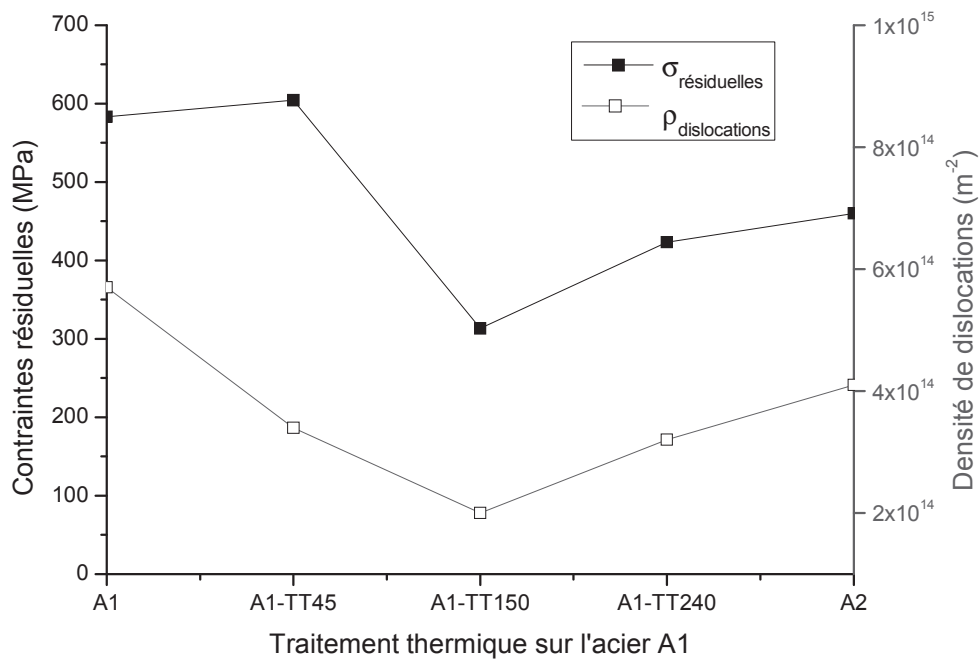


Figure 51 : Densités de dislocations et contraintes internes calculées par analyse des spectres DRX.

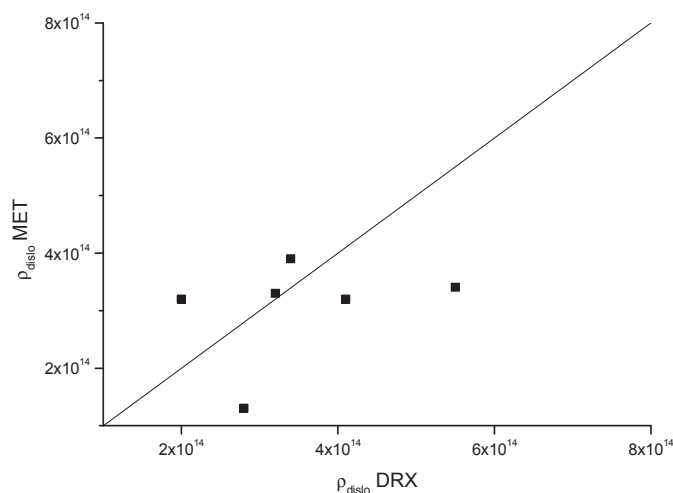


Figure 52 : Comparaison des densités de dislocations calculées par méthode des intersections sur clichés MET et par analyse de spectre DRX.

La microstructure des aciers intermédiaires montrent une structure intermédiaire à celles des aciers A1 et A2. La perlite observée est constituée de lamelles de cémentite continue ou globulisée, mais il est difficile de quantifier leur proportion respective. Concernant les défauts de la microstructure, la densité de dislocations n'est pas impactée par le traitement thermique. La concentration de lacunes a été réduite par le traitement thermique puisque le pic observé pour l'acier A1 n'est plus observé pour les aciers intermédiaires.

L'impact du traitement thermique sur les inclusions et les propriétés de la matrice à proximité ont été étudiés. Nous constatons par analyse microsonde que la chimie de la matrice à proximité d'une inclusion n'est pas modifiée par le traitement thermique. Les profils de concentration des éléments Mn et S de part et d'autre d'une inclusion sont identiques dans les nuances A1, A1-TT240 et A2.

4 Synthèse et Discussion sur la caractérisation des aciers

Nous avons choisi d'étudier ces trois grades d'acier à haute limite d'élasticité afin de couvrir un domaine de résistance à l'endommagement HIC ainsi qu'un panel de microstructures intéressantes (Figure 53). Nos observations nous ont permis de caractériser la métallurgie des aciers que nous allons par la suite étudier par le biais d'essais d'immersion et de perméation.

Il apparaît que pour les trois nuances, la microstructure est orientée selon la direction de laminage du fil. Concernant les tenues mécaniques de ces aciers, l'acier A1 présente les meilleures propriétés mécaniques avec une contrainte à rupture de 1500 MPa. L'acier A2 a une contrainte à rupture d'environ 1300 MPa et l'acier A3 de 900 MPa. La caractérisation en microdureté montre une hétérogénéité de l'état de contrainte des fils d'armure dans la section T_L-T_C . Cette hétérogénéité mécanique dans la section du fil s'explique par une hétérogénéité microstructurale qui a été observée en microscopie optique. L'analyse de la population inclusionnaire des aciers montre une densité surfacique d'inclusions hétérogène dans la section du fil d'armure. Elle est 15 % supérieure dans l'acier A1 vis-à-vis des aciers A2 et A3. La majorité des inclusions sont des sulfures de manganèse très allongés.

Les aciers A1 et A2 présentent une microstructure principalement constituée de paquets de perlite fine avec une épaisseur des lamelles de perlite de 100 nm en moyenne. Ces deux nuances ont la même

composition chimique avec un taux en carbone de 0,7 %. La densité de dislocations dans les lamelles de perlite est de l'ordre de $3,0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Dans leur mode d'élaboration, ces nuances diffèrent uniquement par un adoucissement en fin de procédé de fabrication (A2) qui confère à la nuance revenue une microstructure perlitique discontinue, qui se traduit par une cémentite globulisée.

La nuance A3 a subi le même procédé de fabrication, adoucissement final inclus. Cependant, sa composition chimique est différente : le taux de carbone de 0,35% est inférieur aux nuances précédentes, ce qui lui confère des propriétés mécaniques moindres. Cette nuance est ferrito-perlitique, elle a une microstructure composée d'environ 20 % de gros grains de ferrites ($> 1 \mu\text{m}$), de 50 % de nanograins de ferrite ($< 1 \mu\text{m}$) et de 30 % de perlite fine segmentée d'épaisseur de 100 nm.

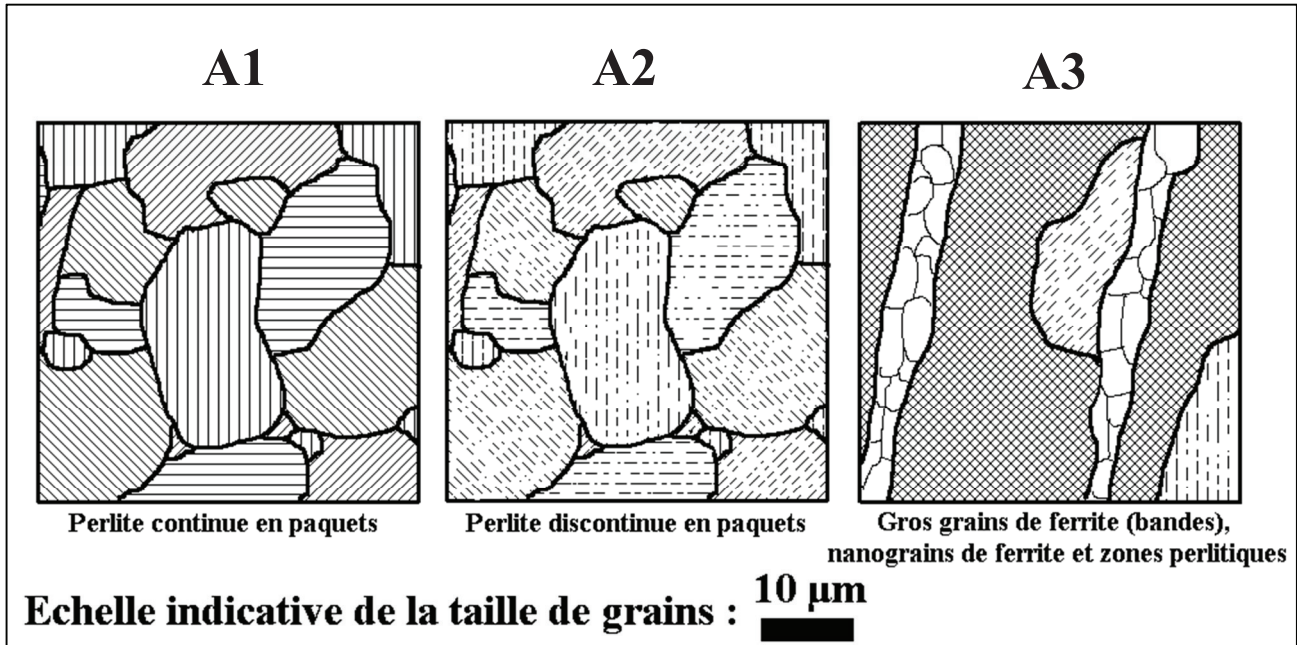


Figure 53 : Schéma représentant les microstructures des nuances étudiées dans le plan T_L-T_C .

(▨ Perlite continue, ▩ perlite discontinue, ◻ grains de ferrite micrométriques, ◼ nanograins de ferrite)

Pour comparer les différentes microstructures, nous avons mis en relation les valeurs de densité de dislocations avec la dimension de chaque entité de microstructure : épaisseur des lamelles de perlite (Figure 54) ou grains de ferrite (Figure 55). Nous observons peu d'écarts sur les densités de dislocations pour les lamelles de perlite puisque les densités de dislocations mesurées sont comprises entre 1.10^{14} et 5.10^{14} m^{-2} . Chaque point de la Figure 54 correspond à une mesure de densité de dislocation sur un cliché MET, l'incertitude a été déterminée par répétition de la mesure sur un même cliché et elle correspond à une erreur d'environ 15 %. Une différence notable est observée dans la microstructure de la nuance A3 avec une densité de dislocations de 5.10^{13} m^{-2} dans les zones de gros grains de ferrite par rapport aux zones de nanograins et de perlite où la densité de dislocations est de 2.10^{14} m^{-2} .

Les densités de dislocations moyennes déterminées dans chaque entité microstructurale des nuances d'aciers sont reportées dans le Tableau 10. La densité de dislocations dans un cristal parfait est de l'ordre de $10^{11} - 10^{12} \text{ m}^{-2}$ et les densités de dislocations maximales dans un acier très écroui est donnée dans la littérature autour de $10^{15} - 10^{16} \text{ m}^{-2}$. Nous remarquons ainsi que pour les trois nuances la densité de dislocations dans les lamelles de perlite ainsi que celle dans les nanograins de ferrite sont dans une gamme haute puisque que nos résultats se placent autour de 10^{14} m^{-2} . La densité de dislocations dans les lamelles de perlite de l'acier A3 est légèrement inférieure à celle des lamelles de perlite des deux autres nuances. Dans les grains de ferrite de diamètre supérieur à $1 \mu\text{m}$, observés uniquement dans l'acier A3, la densité de dislocations est en moyenne deux fois plus faible que celles dans les nanograins de ferrite ou dans les lamelles de perlite. Ils correspondent à des grains de ferrite restaurés lors du revenu en fin de

procédé de fabrication. L'analyse DRX, qui nous donne une densité de dislocations moyenne de la microstructure complète de chaque acier, confirme ces résultats.

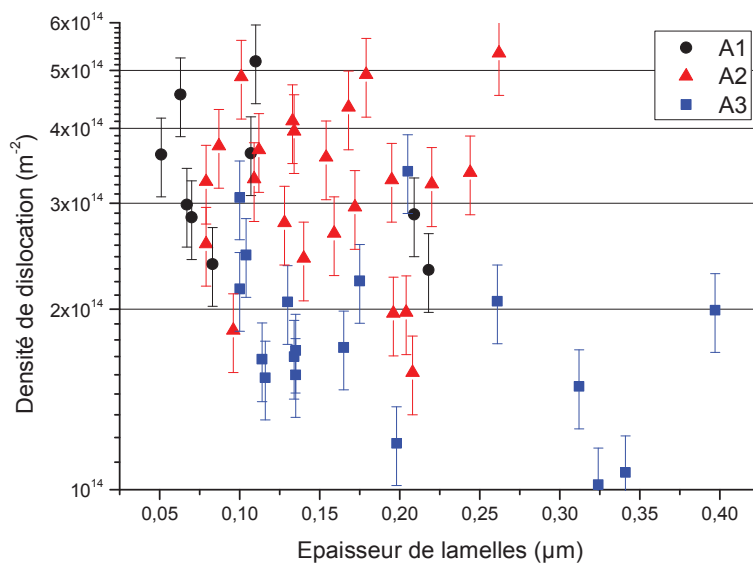


Figure 54 : Densités de dislocations dans les lamelles de perlite des trois nuances étudiées.

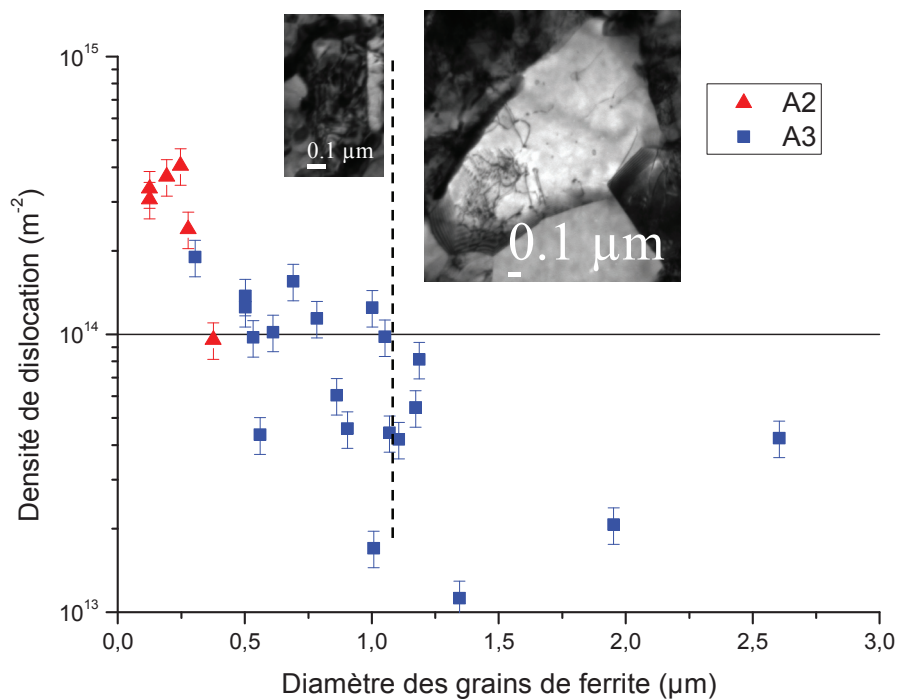


Figure 55 : Densités de dislocations dans les grains de ferrite observés dans les aciers A2 et A3.

Tableau 10 : Densités de dislocations moyennes dans les zones perlitiques et ferritiques de chacune des trois nuances étudiées.

Matériau	Lamelles de perlites	Grains de ferrite
A1	$3,4(\pm 1,0) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$	-
A2	$3,3(\pm 1,0) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$	(< 1 μm) $3,0(\pm 1,0) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$
A3	$1,9(\pm 0,7) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$	(< 1 μm) $1,1(\pm 0,5) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ (> 1 μm) $5(\pm 4) \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$

Les nuances intermédiaires aux aciers A1 et A2 obtenues par traitement thermique présente un début de globulisation de la cémentite. La microstructure obtenue est bien intermédiaire à celles des aciers A1 et A2. La densité de dislocations de ces nuances n'est pas impactée par le traitement thermique.

D'après ce que nous avons observé et d'après l'analyse bibliographique, nous pouvons penser que la résistance à l'endommagement par décohésion interne respective de ces aciers sera dépendante de leur microstructure. Deux aciers se distinguent par un traitement thermique en fin de procédé de fabrication. Pour l'acier A2, ce traitement thermique a pour conséquence la modification de l'aspect des lamelles de perlite en rendant la cémentite discontinue par rapport à l'acier A1 dont les bandes de perlite présentent une cémentite continue. Les traitements thermiques effectués sur l'acier A1 confirment que le revenu en fin de fabrication globulise la cémentite dans la structure perlitique. Cette globulisation aura probablement un impact fort sur les propriétés de diffusion de l'hydrogène, puisque la cémentite peut être considérée comme quasi imperméable à l'hydrogène, en comparaison avec la ferrite [41,42]. Par rapport à la diffusion de l'hydrogène, la densité et le caractère quasi-continu des bandes de cémentite constituent donc une "tortuosité" importante, augmentant la distance de diffusion. Par ailleurs, les très nombreuses interfaces entre les plans de ferrite et de cémentite peuvent représenter une capacité de piégeage très importante. La microstructure de l'acier A2 semble d'un point de vue de la diffusion de l'hydrogène plus favorable par rapport à l'acier A1. Les barrières de diffusion que représentent les bandes de cémentite y sont en effet discontinues, autorisant des chemins plus directs. Les interfaces ferrite – cémentite sont également moins marquées et discontinues, limitant les risques de propagation sur de grandes distances des décohésions ou amorces de fissurations internes locales [92].

Par rapport aux deux nuances précédentes, l'acier A3 présente des caractéristiques qui diminuent les risques de fragilisation par l'hydrogène. Nous attendons un comportement de cette nuance assez différent de celui des deux autres nuances. Nous notons que cette nuance possède moins d'interfaces très marquées et continues sur des longueurs importantes et donc moins de chemin préférentiel de propagation de fissures.

Les défauts de la microstructure sont des sites de piégeage préférentiels pour l'hydrogène. La densité de dislocations peut influencer la diffusion et la quantité d'hydrogène absorbé. Dans les aciers étudiés, nous n'observons pas de différence de densité de dislocations dans la microstructure perlitique fine et nanogranulaire. Pour la nuance A3, les grains de ferrite micrométriques restaurés montrent une densité de dislocations 5 fois moins élevées que dans les autres zones. Les bandes ferritiques ne représentent cependant qu'environ 5 % de la microstructure de cet acier, ces zones seront le lieu préférentiel de la diffusion de l'hydrogène notamment selon l'orientation de ces bandes dans la direction de laminage. La population inclusionnaire est similaire pour les 3 nuances d'aciers en termes de taille et d'allongement. L'acier A1 a légèrement plus d'inclusions. Les inclusions allongées sont souvent le point d'amorçage de la fissuration HIC [53].

Pour comprendre la résistance à la fissuration HIC, l'étape principale de l'étude sera de faire la relation entre la microstructure et la diffusion et le piégeage de l'hydrogène, en évaluant l'accumulation possible d'hydrogène aux interfaces et dans les défauts. La caractérisation microstructurale a montré des différences significatives entre les trois aciers et nous attendons des comportements différents des aciers vis-à-vis de la fissuration HIC. L'ensemble de ces caractéristiques microstructurales devra nous permettre de mieux comprendre les propriétés de résistance à la fissuration HIC et les propriétés de transport et de piégeage de l'hydrogène qui seront étudiées dans ce travail, selon les méthodes décrites dans les chapitres suivants.

Chapitre 3 : Etude de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans les aciers par mesures électrochimiques

1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les aciers. Nous caractérisons électrochimiquement les surfaces des aciers par essais de polarisation et par mesures d'impédance. Des essais de perméation sont réalisés pour étudier la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les aciers. En complément aux essais de perméation électrochimique, la spectroscopie de thermodésorption est utilisée afin de quantifier l'hydrogène absorbé dans les aciers. Cette étude vise de façon plus large à comprendre la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans ces aciers pour prédire le comportement des différents types d'hydrogène avec les défauts de la microstructure. L'objectif final est de faire le lien entre la diffusion et le piégeage de l'hydrogène avec la fissuration HIC.

Nous présentons dans un premier temps la méthodologie expérimentale adoptée. D'une part, nous décrirons les différentes techniques utilisées pour ce travail, la reproductibilité de nos essais ainsi qu'une approche critique concernant l'analyse des résultats. Nous discuterons dans un second temps des résultats expérimentaux de cette étude sur les aciers A1, A2 et A3. Nous distinguerons les résultats bruts issus de mesures des résultats calculés par un modèle de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Nous étudierons ensuite les interactions hydrogène-acier.

2 Méthodologie expérimentale :

2.1 Caractérisations électrochimiques de surface

2.1.1 Courbes de polarisation des aciers

Les essais électrochimiques de polarisations cathodiques et anodiques sont réalisés dans une cellule en verre, avec un apport continu de gaz (mélange de CO_2 et d' H_2S). La cellule de mesure électrochimique est hermétique, équipée d'un diffuseur pour l'entrée du gaz, d'un évent pour la sortie du gaz et d'une entrée liquide pour injecter la solution une fois la cellule désaérée (Figure 56). Elle comporte trois électrodes :

- Une contre-électrode en métal inerte (grille de platine).
- Une électrode de référence Ag/AgCl dans une solution KCl 3 M
- Une électrode de travail en acier de l'étude

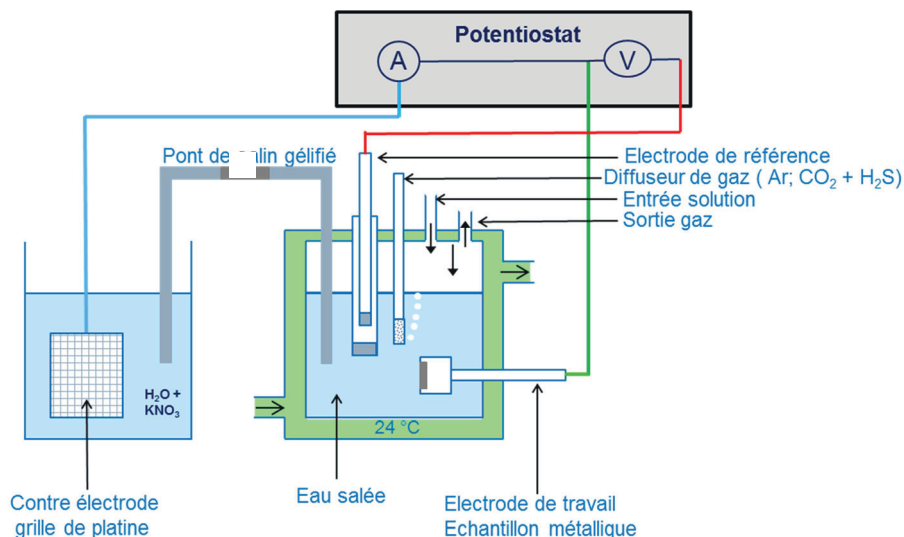


Figure 56 : Schéma du montage à 3 électrodes utilisé pour l'obtention des courbes de polarisation des aciers.

Les essais sont réalisés à température ambiante avec une solution d'eau salée à pH constant de 4,5, seule la teneur en H₂S varie. La solution est constituée d'eau de mer NaCl 35 g/L tamponnée par du bicarbonate de sodium (NaHCO₃). Avant son introduction dans la cellule de mesure, la solution est désaérée sous argon pendant une heure puis saturée en gaz d'essai (mélange de CO₂ et d'H₂S) pendant trois heures environ.

Pour avoir une bonne reproductibilité nous avons choisi d'effectuer deux essais distincts pour les deux domaines anodiques et cathodiques en partant du potentiel de corrosion. Une stabilisation du potentiel s'effectue pendant une heure, le temps nécessaire pour que le potentiel de corrosion de l'acier étudié se stabilise. Après l'étape de stabilisation du système, la polarisation est réalisée en faisant un balayage de potentiel cathodique ($E_i = 0 \text{ V}_{\text{EOC}}$ jusqu'à $E_f = -1 \text{ V}_{\text{REF}}$) ou anodique ($E_i = 0 \text{ V}_{\text{EOC}}$ jusqu'à $E_f = 0 \text{ V}_{\text{REF}}$) avec une vitesse de 10 mV/min.

Nous avons obtenu des courbes de polarisation anodiques et cathodiques des 3 aciers A1, A2 et A3 dans les conditions expérimentales décrites ci-après.

La Figure 57 compare le comportement électrochimique des 3 aciers dans les mêmes conditions : pH 4,5 et P_{H₂S} de 1 mbar d'H₂S dans du CO₂ (pression totale de 1 bar). Nous constatons que dans le domaine cathodique, les courbes de polarisation sont quasi-superposables pour les trois aciers. La réaction de réduction du proton est donc indépendante de l'acier en présence. Par contre pour le domaine anodique, nous constatons une différence de densité de courant de corrosion entre l'acier A3 et les aciers A1 et A2. Il apparaît que l'acier A3 présente une cinétique de réaction anodique plus rapide que les aciers A1 et A2 dans les mêmes conditions.

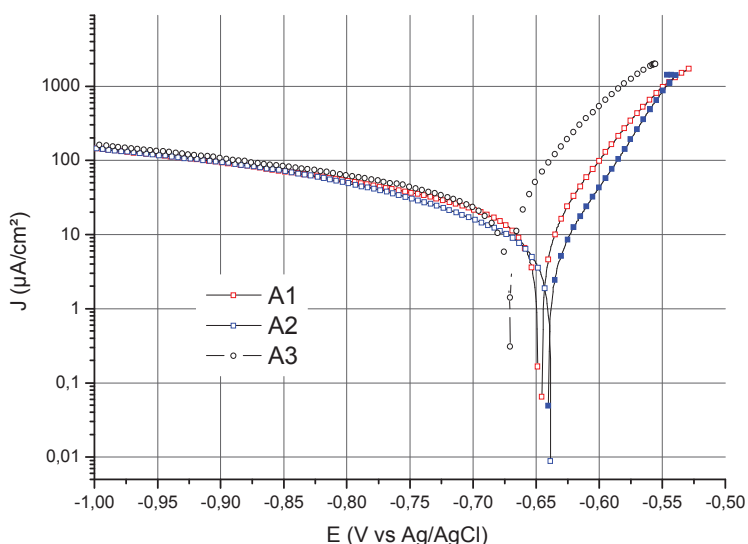


Figure 57 : Courbe de polarisation des aciers A1, A2 et A3 sous 1 mbar d'H₂S (1000 ppm) dans CO₂ (pression totale de 1 bar) à pH 4,5.

Nous avons également réalisé des essais sur l'acier A3 à différentes teneurs en H₂S (Figure 58) afin d'évaluer l'impact de la teneur en H₂S dans les conditions des tests de perméation présentés plus loin. Les courbes expérimentales obtenues montrent qu'au voisinage du potentiel de corrosion, les courbes de polarisation sont très peu affectées par la teneur en H₂S, dans la gamme explorée, et en maintenant dans tous les cas un pH identique et un gaz d'essai majoritairement composé de CO₂. Par contre pour les fortes surtensions cathodiques, la teneur en H₂S augmente légèrement la densité de courant de réduction.

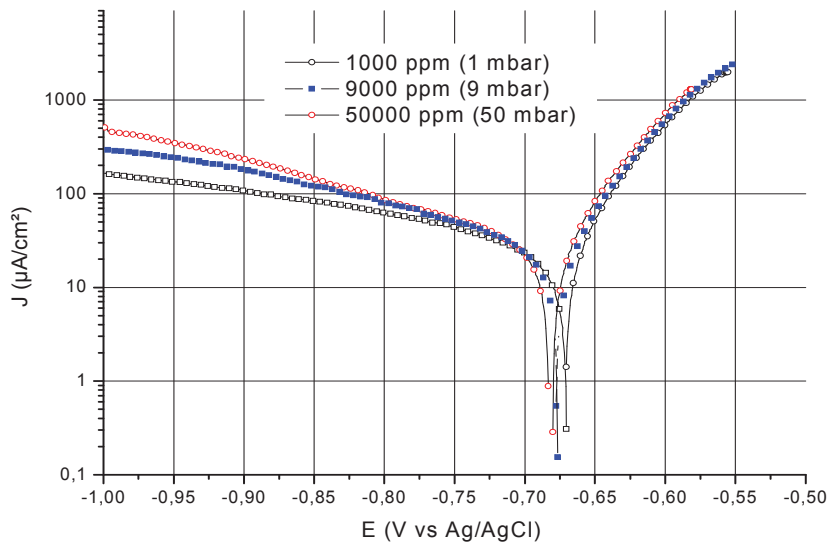


Figure 58 : Courbes de polarisation de l'acier A3 pour différentes concentrations en H_2S à pH 4,5.

Les résultats des essais réalisés montrent que pour des conditions expérimentales identiques les aciers ont un comportement électrochimique proches (même si légèrement différent en anodique pour l'acier A3). De la même façon, le milieu corrosif influence peu le comportement électrochimique des aciers dans la gamme de sévérité étudiée.

2.1.2 Mesures d'impédances

En parallèle à un essai de perméation, des mesures d'impédance ont été réalisées pour rendre compte de l'évolution de l'état de surface de l'acier lors du chargement en hydrogène. Les mesures ont été réalisées au potentiel de corrosion avec une perturbation de ± 10 mV à des fréquences allant de 200 kHz à 10 mHz. Une première mesure est lancée dès le début du chargement en hydrogène et les mesures suivantes sont effectuées dans un premier temps toutes les heures puis toutes les 3 heures. Ces mesures nous permettent de déterminer pour chaque fréquence imposée ω , les parties réelles et imaginaires de l'impédance respectivement $Im(Z)$ et $Re(Z)$ représentées sous forme de diagramme de Nyquist.

2.2 Essais de perméation

2.2.1 Montage et stratégie expérimental

La méthode expérimentale de mesure de perméation d'hydrogène vise à étudier les propriétés de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les aciers. L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes d'endommagement HIC. Nous avons choisi de prendre pour membrane environ la moitié d'un fil d'armure dans son épaisseur (direction T_C voir Figure 59) pour reproduire les conditions réelles : entrée de l'hydrogène aux bords du fil et endommagement au cœur du fil. En service, l'hydrogène entre par les faces latérales du fil et s'accumule à mi épaisseur de celui-ci et c'est précisément à cet endroit que nous étudierons la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les aciers. Nous ne prenons pas toute la moitié du fil d'armure pour des contraintes techniques notamment de temps d'essai de perméation. Cette membrane est soumise en face d'entrée (bord du fil) au milieu corrosif hydrogénant, conduisant à l'entrée

d'hydrogène dans le matériau, puis à sa diffusion. Après cette étape, l'hydrogène arrive donc jusqu'à la face opposée, sur laquelle est positionné un dispositif électrochimique d'extraction et de comptage. Il est ainsi possible d'obtenir une mesure de flux de perméation, sensible au milieu corrosif et à son pouvoir hydrogénant, et aux interactions entre l'hydrogène et l'acier.

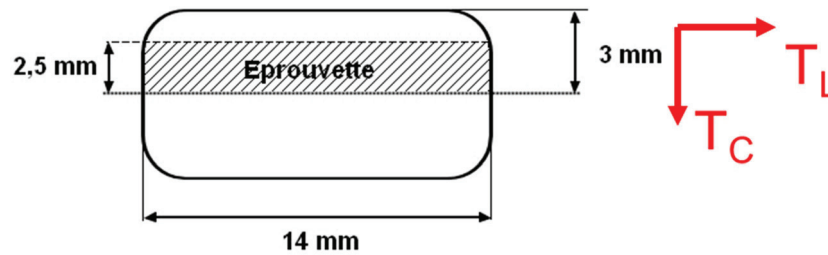


Figure 59 : Schéma du prélèvement des membranes de perméation de 2,5 mm d'épaisseur dans le fil d'armure (longueur de l'éprouvette de 10 mm selon L).

La méthode mise en œuvre dans ce travail fait appel à des mesures de type électrochimique, correspondant pour une grande part aux principes décrits dans le document de référence ASTM G148 [75], largement inspiré des travaux de Devanathan et Stachurski [18]. L'analyse des données que nous mettrons en œuvre s'appuie par ailleurs sur les protocoles développés au sein du LaSIE lors des thèses de S. Frappart et A. Oudriss [38,46]. Nous décrivons ici les principales étapes de l'essai : préparation des échantillons, démarrage de l'essai, changement des conditions entre chargement et déchargement, et arrêt de l'essai.

L'analyse des courbes est ensuite menée afin de tirer autant d'informations que possible sur l'hydrogène dans l'acier : répartition entre hydrogène piégé réversiblement ou irréversiblement et hydrogène interstitiel, coefficients de diffusion. Cette analyse s'appuie sur les travaux récents menés au LaSIE dans ce domaine [93], et notamment inspirés des publications de Zakroczymski [74]. Nous rappellerons d'abord les grands principes de l'analyse menée et ses hypothèses de départ. Nous décrivons ensuite comment cette analyse est menée à partir des fichiers expérimentaux obtenus.

Sous l'effet d'un gradient de concentration, l'hydrogène diffuse entre une face exposée au milieu corrosif hydrogénant (eau salée + $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$) et l'autre face sur laquelle l'hydrogène est extrait afin d'en mesurer un flux de perméation (J_{perm}). Dans le compartiment de sortie de l'hydrogène, nous utilisons une solution NaOH 0,1 M et la face de sortie de l'acier est polarisée anodiquement au potentiel de prédominance de l'oxydation de H en H^+ . L'hydrogène dans l'acier peut interagir au sein de la membrane d'acier par diffusion et piégeage. Nous utilisons pour ces essais un montage à double compartiments, comportant une membrane de métal entre deux cellules thermostatées (Figure 60). La double enveloppe nous permet un maintien de la température à $24 \pm 1^\circ\text{C}$.

Chaque essai de perméation comporte trois étapes distinctes :

- une première phase sans chargement en hydrogène (cellule d'essai côté chargement vide et sous gaz neutre), nécessaire pour atteindre une mesure de flux d'hydrogène (densité de courant de perméation) quasiment nulle (courant résiduel $< 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$),
- Une étape de chargement en hydrogène dans le milieu corrosif d'intérêt (dans notre cas général une solution de NaCl à 35 g/L tamponnée en pH par ajout de NaHCO_3 dans laquelle barbotte un mélange $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$),
- et enfin une étape de désorption d'hydrogène, lors de laquelle le chargement en hydrogène est stoppé par arrêt du bullage du gaz acide et neutralisation de la solution de chargement par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 10 M (pH dans la cellule supérieur à 11). L'alcalinisation de la solution par la soude bloque les réactions de corrosion et rend négligeable la cinétique de la réaction de réduction du proton.

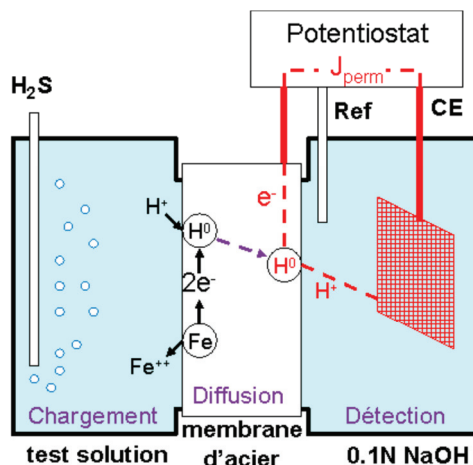


Figure 60: Schéma du montage de perméation composé d'une cellule de chargement en H_2S (à gauche) et d'une cellule de détection (à droite).

Afin de se placer dans des conditions représentatives de l'application industrielle totalement anaérobie, il est primordial de ne pas modifier les réactions de surface par une teneur trop élevée en oxygène dissous. Il est donc essentiel de s'assurer d'une parfaite désaération de l'ensemble du circuit d'essai côté chargement. Des vérifications préalables sous CO_2 pur à l'aide d'une sonde orbisphère à oxygène ont montré que nos conditions d'essai permettaient d'assurer un taux résiduel inférieur à 20 ppb atomiques. Pour être en conditions anaérobies, pour chaque essai les réacteurs sont désaérés à l'argon avant le remplissage par transfert sans remise à l'air de la solution préalablement désaérée.

Nous utilisons, pour ces essais, des membranes d'acier directement usinées dans les fils d'armure utilisés pour la fabrication des conduites flexibles. Nous réalisons généralement une membrane d'épaisseur proche de la moitié de l'épaisseur initiale du fil d'armure, soit 2,5 mm. Les deux faces de la membrane ainsi usinées sont ensuite polies jusqu'au papier abrasif grade 4000, puis rincées à l'eau et à l'acétone. La surface exposée au milieu corrosif est de 79 mm². La face la plus au cœur du fil est choisie comme face de détection, afin de respecter le sens réel de la diffusion d'hydrogène. Cette face est palladiée par électrodéposition pendant 90 s à 2 mA/cm² dans une solution de $PdCl_2$ à 4 g/L dans l'ammoniaque, selon la procédure décrite par Manolatos *et al.* [94]. Ce dépôt favorise l'extraction de l'hydrogène et permet de faire l'hypothèse d'une concentration en hydrogène linéaire dans la membrane de perméation.

Les principales étapes de réalisation d'un essai sont schématisées sur la Figure 61. Le dispositif de Devanathan-Stachurski est mis en place avec la membrane d'acier de l'étude entre les deux compartiments. Nous plaçons pour commencer côté détection, un montage à 3 électrodes en prenant soin de vérifier à chaque essai le potentiel de l'électrode de référence Hg/HgO 1 mol/L à l'aide d'une électrode neuve. Une fois le compartiment désaéré à l'argon, nous introduisons la solution de soude 0,1 mol/L également désaérée sous argon. Le potentiostat pouvant être relié au montage à 3 électrodes, le programme peut être lancé en imposant le potentiel d'oxydation de l'hydrogène. Ce potentiel est préalablement déterminé en effectuant un balayage anodique sur la face de sortie palladiée.

Lorsque le courant résiduel mesuré est inférieur à 0,1 $\mu A/cm^2$, le compartiment de chargement désaéré sous argon est rempli d'une solution de NaCl 35 g/L tamponnée à différentes valeurs de pH avec du bicarbonate de soude et saturée en gaz d'essai (Tableau 11). Cette solution est identique à celle utilisée pour les essais HIC. Nous ajoutons une électrode de pH et une électrode de référence pour suivre respectivement l'évolution du pH et du potentiel de corrosion. L'électrode de pH est, pour chaque essai, calibrées à l'aide de solutions tampon pH 4 et pH 7. L'électrode de référence est une électrode $Ag/AgCl$ saturée, elle est aussi vérifiée à l'aide d'une électrode neuve. La saturation en gaz d'essai est maintenue par un bullage en continu.

Tableau 11 : Concentration en solution tampon NaHCO_3 pour les valeurs de pH utilisées.

pH	3,8	4,5	5,2	5,7
$[\text{NaHCO}_3]$ (mg/L)	0	65	330	1200

Lorsque le transitoire de perméation atteint son régime stationnaire, une injection de soude concentrée (NaOH 10 mol/L) est réalisée afin de neutraliser la solution de chargement et le bullage en gaz d'essai est coupé. Cette injection permet l'obtention d'un transitoire de désorption qui donnera des informations sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. Nous notons le temps auquel est réalisée cette injection pour pouvoir séparer les transitoires de chargement et de désorption lors de l'analyse des données. Une fois une valeur de courant résiduel équivalente à celle obtenue avant chargement ($<0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), l'essai est terminé.

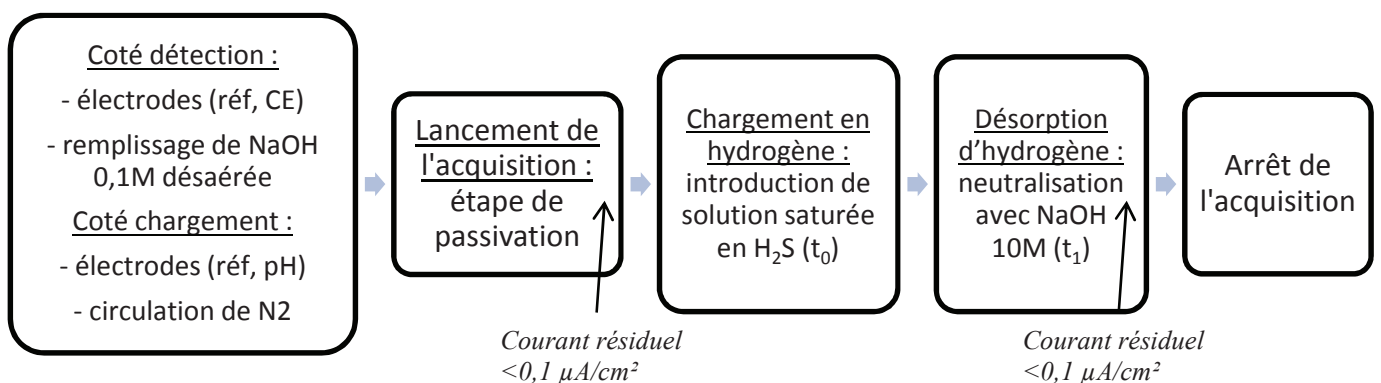


Figure 61 : Déroulement d'un essai de perméation complet

Pour étudier la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les aciers A1, A2 et A3, une matrice expérimentale a été définie en fonction des domaines de résistance au HIC des aciers (Figure 62). Un ensemble de 12 conditions pH/ $P_{\text{H}_2\text{S}}$ ont été choisies. Le domaine est compris entre pH 3,8 et pH 5,7 et entre $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 0,1 mbar (100 ppm) et de 9 mbar (9000 ppm). Cette matrice a été choisie pour déterminer les impacts du pH et de la teneur en H_2S mais également les effets de la surface, de la microstructure de l'acier ou du temps sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. Pour cette étude, environ 50 essais de perméation ont été réalisés.

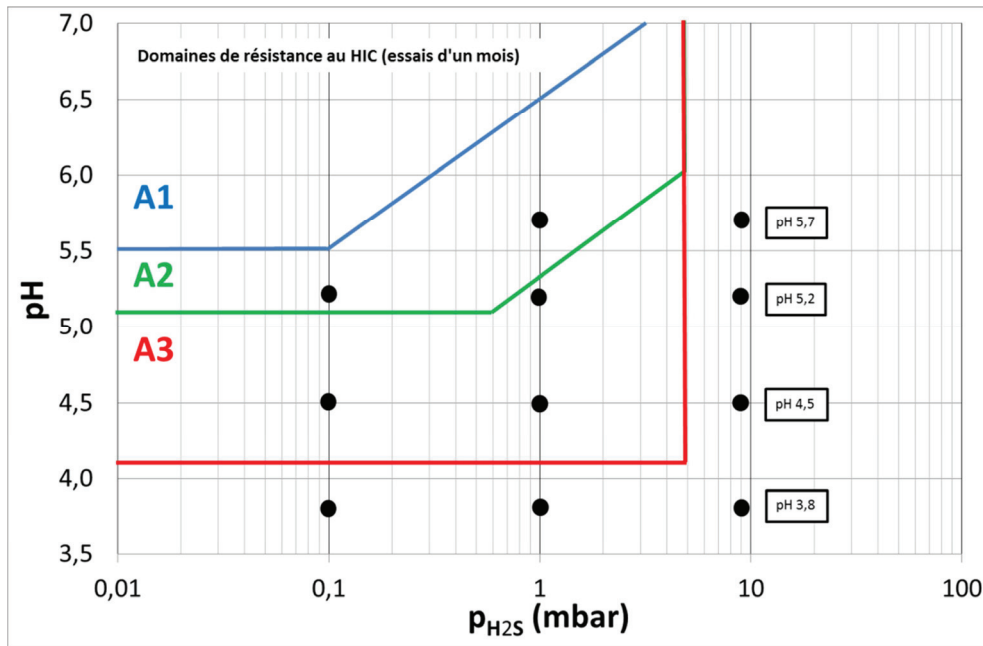


Figure 62 : Matrice expérimentale mise en place pour les essais de perméation électrochimique

2.2.2 Obtention de résultats bruts

Les transitoires de perméation en chargement et en désorption fournissent de premières informations sur la diffusion et du piégeage de l'hydrogène (Figure 63).

Le transitoire de chargement nous informe du temps de traversée de l'hydrogène dans l'acier grâce au temps de sortie noté $t_{10\%}$ que nous définirons dans le paragraphe suivant. Il permet aussi de comparer les valeurs de flux en régime stationnaire J_{SS} .

La quantité d'hydrogène désorbée par la face de sortie peut aisément être déterminée à partir de l'intégrale de la courbe de flux. Cette quantité correspond à l'hydrogène diffusible. Rappelons que la face sortie de la membrane est palladiée. Le palladiage implique que le gradient de concentration en hydrogène est linéaire dans la membrane. Nous considérons dans ces conditions une concentration en entrée égale à C_{0app} et une concentration en sortie égale à zéro (extraction de l'hydrogène en continu). Ce profil implique une concentration moyenne dans l'acier égale à $C_{0app}/2$.

De plus, comme le montrent les travaux de Zakroczymski [74], la quantité mesurée n'est pas égale à la quantité d'hydrogène diffusible réellement dans le matériau car une partie de la désorption se fait côté chargement. Comme nous le remarquons Figure 64 [38], il est possible de déterminer la proportion de l'hydrogène diffusible effectivement sortie côté détection en introduisant un facteur correcteur n . La quantité d'hydrogène mesurée est notée C_D^* , elle sera corrigée ultérieurement par comparaison avec des dosages TDS. Toutes les concentrations mesurées ou calculées reportées dans ce chapitre sont données en ppm massiques (noté wppm).

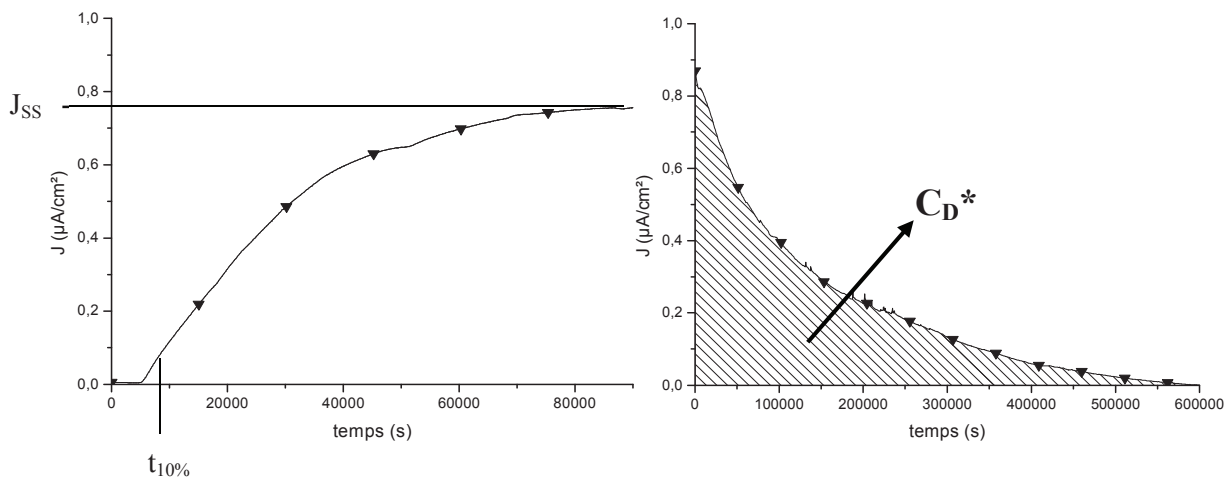


Figure 63 : Détermination de paramètres mesurés directement à partir d'un transitoire de perméation en chargement (à gauche) et en désorption (à droite).

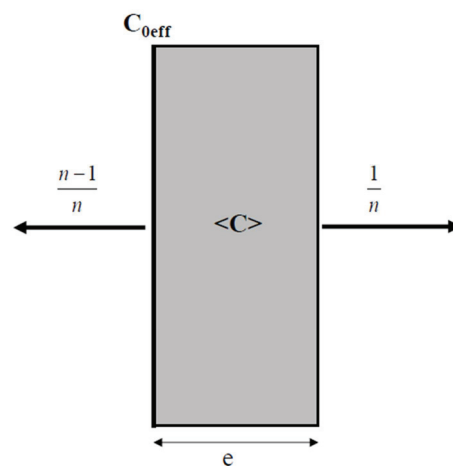


Figure 64 : Schéma d'une membrane d'une épaisseur e . La concentration moyenne d'hydrogène est $\langle C \rangle$ et n le facteur correcteur ($n \geq 1$)

2.2.3 Analyse par modèle de diffusion - piégeage des transitoires de perméation

La méthode d'analyse décrite ici est menée à partir des résultats de l'essai de perméation et de la courbe de densité de courant de perméation mesurée en fonction du temps. Cette analyse vise à obtenir des informations sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux. Elle permet également de comparer différents aciers entre eux, ou différents environnements corrosifs hydrogénants. Elle repose sur des modèles de diffusion et de piégeage. Selon les hypothèses sur les interactions entre l'hydrogène et les aciers, plusieurs modèles peuvent être envisagés, avec des niveaux de complexité variables. Pour plus de clarté, nous distinguerons un premier cas simple, ne considérant aucune interaction entre l'hydrogène et la matrice, et un second cas plus complexe, considérant des interactions et du piégeage. Les modèles de diffusion – piégeage correspondant à ces deux cas et les méthodes d'analyse des données expérimentales associées sont décrites ci-après.

2.2.3.1 Diffusion interstitielle pure

Lorsqu'une seule espèce diffuse dans un milieu sans interaction avec celui-ci, le flux J_{perm} peut être décrit relativement simplement par un modèle issu de la résolution des lois de Fick, qui s'expriment en situation uniaxiale par les équations suivantes (Équation 10, Équation 11 et Équation 12).

$$J_{perm} = -D_L \times \frac{\partial C_{0L}}{\partial x} \quad \text{Équation 10}$$

$$\frac{\partial C_{0L}}{\partial t} = -\frac{\partial J_{perm}}{\partial x} = D_L \times \frac{\partial^2 C_{0L}}{\partial x^2} \quad \text{Équation 11}$$

$$\frac{\partial C_{0L}}{\partial t} - D_L \times \frac{\partial^2 C_{0L}}{\partial x^2} = 0 \quad \text{Équation 12}$$

En considérant dans ce cas que la diffusion se produit exclusivement par saut entre sites interstitiels, C_{0L} et D_L représentent respectivement la concentration en hydrogène dans les sites interstitiels (Lattice) et le coefficient de diffusion correspondant.

Connaissant les conditions aux limites et l'état initial du système, la résolution de ces équations peut être effectuée relativement simplement. Dans le cas classique où la concentration en hydrogène en entrée est constante et égale à C_{0L} et où la concentration en sortie est nulle, le flux de chargement peut s'exprimer selon (Équation 13) [12,74].

$$J(t) = \frac{D_L C_{0L}}{e} \left(2 \frac{e}{\sqrt{\pi \cdot D_L \cdot t}} \sum_{n=0}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \cdot e^2}{4 \cdot D_L \cdot t}\right) \right) \quad \text{Équation 13}$$

De même, il a été établi pour le flux de désorption l'expression (Équation 14), en supposant un arrêt du chargement en entrée, un profil initial de concentration linéaire entre C_{0L} en entrée et 0 en sortie, et une désorption se produisant uniquement par la face de sortie.

$$J(t) = \frac{D_L C_{0L}}{e} \left(1 - 2 \frac{e}{\sqrt{\pi \cdot D_L \cdot t}} \sum_{n=0}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \cdot e^2}{4 \cdot D_L \cdot t}\right) \right) \quad \text{Équation 14}$$

Les allures des transitoires de perméation correspondant au chargement et à la désorption selon les hypothèses ci-dessus (Équation 13 et Équation 14) sont présentées en Figure 65 et Figure 66.

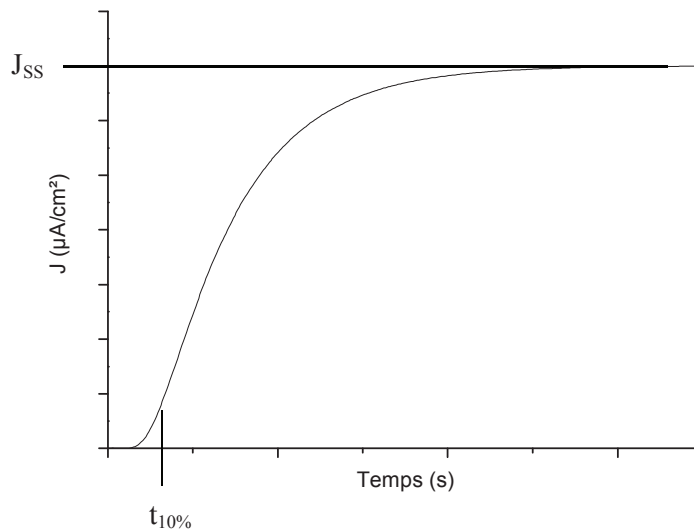


Figure 65 : Exemple de transitoire de chargement pour un système hydrogène – acier sans interaction.

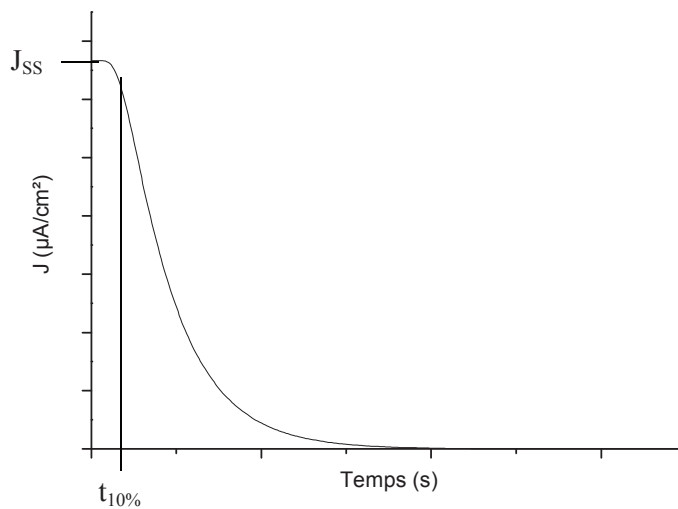


Figure 66 : Exemple de transitoire de désorption pour un système hydrogène – acier sans interaction.

L'analyse des courbes mesurées en chargement et en désorption vise alors à remonter aux valeurs de coefficient de diffusion (D_L) et de concentration sub-surfacique en hydrogène en face d'entrée (C_{0L}).

Les méthodes dites de 1 %, 10 % et 63 % (proche de la méthode du breakthrough-time) sont couramment utilisées à cet effet. Elles utilisent des solutions analytiques ponctuelles des équations de Fick qui peuvent s'exprimer par l'Équation 15.

$$D_L = \frac{e^2}{M \cdot t_L} \quad \text{Équation 15}$$

- Avec :
- D_L : Coefficient de diffusion (m^2/s)
 - e : Épaisseur du milieu de diffusion (m)
 - t_L : temps écoulé à L du maximum de chargement/déchargement ($L= 1\%, 10\%$ ou 63%) (s)
 - M : Constante qui dépend de $t_{L\%}$. (Ex. pour $t_{1\%}$: $M=25$, $t_{10\%}$: $M=15,3$, pour $t_{63\%}$: $M=6$)

La détermination de la concentration à l'équilibre C_{0L} peut être réalisée à partir des résultats en régime permanent, c'est-à-dire à partir de la valeur stationnaire du flux de perméation en chargement (J_{ss}) selon :

$$C_{0L} = \frac{J_{ss} \cdot e \cdot M_H}{D_L \cdot F \cdot \rho} \cdot 10^6 \quad \text{Équation 16}$$

Avec : - C_{0L} : Concentration en hydrogène superficielle du métal (ppm massique)
 - ρ : Masse volumique du métal (kg/m^3)
 - F : Constante de Faraday (C/mol)
 - M_H : Masse molaire de l'hydrogène (kg/mol)
 - J_{ss} : Densité de courant stationnaire (A/m^2)

Il est également possible de déterminer directement la quantité totale en hydrogène interstitiel sorti de la membrane coté détection, par intégration de la courbe de désorption. Dans le cas correspondant à nos hypothèses (gradient de concentration linéaire entre C_{0L} en entrée et zéro en sortie et absence de désorption par la face d'entrée), cette quantité d'hydrogène désorbée doit correspondre à $C_{0L}/2$.

En résumé, dans le cas d'un régime de diffusion simple sans interaction entre le solvant et le soluté et sans piégeage, il est relativement aisé de déduire des courbes expérimentales le coefficient de diffusion D_L et la concentration à l'équilibre C_{0L} .

2.2.3.2 Interactions soluté-solvant : piégeage de l'hydrogène

Ce second cas se veut plus proche de la réalité des interactions entre l'hydrogène et les métaux. Il tient compte en particulier de l'existence d'interactions de différentes natures, pouvant aller jusqu'à des liaisons stables à la température de travail, et pouvant alors être considérées comme du piégeage irréversible. Les modèles actuels utilisés pour décrire les interactions entre aciers au carbone à haute limite d'élasticité et hydrogène considèrent couramment trois types d'hydrogène : l'hydrogène interstitiel, l'hydrogène piégé réversiblement et l'hydrogène piégé irréversiblement. La somme de l'hydrogène libre et de l'hydrogène piégé réversiblement constitue l'hydrogène diffusible dans le matériau. Nous avons vu que dans la littérature, chaque défaut de la microstructure peut être classé par son énergie de piégeage [51,64,76,95]. Plus l'énergie de piégeage d'un site sera importante et plus il piègera de façon irréversible l'hydrogène à une température donnée.

Lors d'une expérience de perméation en chargement à travers une membrane d'acier, la courbe de perméation mesurée à l'aide d'un montage expérimental comme le nôtre contient des informations sur ces trois types d'hydrogène. Par exemple, même si l'hydrogène piégé irréversiblement ne sera jamais comptabilisé dans le courant de perméation en sortie de membrane, il aura un impact sur le transitoire de perméation en retardant la sortie d'hydrogène lors du chargement. Il en va de même de l'hydrogène piégé réversiblement, dont nous concevons aisément qu'il met plus de temps à diffuser que l'hydrogène interstitiel (dit libre) car il va dépendre de la fréquence de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène sur différents sites.

La conséquence directe est de ne plus pouvoir appliquer simplement les Équation 15 et Équation 16 du paragraphe précédent pour analyser les résultats expérimentaux. Il devient donc nécessaire d'établir un nouveau modèle plus complexe, intégrant les différents niveaux d'interactions hydrogène – acier. Le modèle décrit ici est similaire à celui utilisé dans les travaux récents de Frappart [46,93] et dérivé des travaux de McNabb (1963) et Oriani (1970) [64,76]. Il tient compte en particulier des possibilités de piégeage de l'hydrogène dans l'acier, et fait donc intervenir des concentrations en hydrogène interstitiel (C_L) et en hydrogène piégé total (C_T). Le modèle ne considère qu'un seul type de piégeage et la concentration C_T correspond à un piégeage global considéré comme irréversiblement (énergie de piégeage de - 0,3 eV).

A l'échelle d'un élément unitaire de volume, les équations de diffusion de l'hydrogène sont régies par les lois de Fick. Celles-ci proviennent de l'écriture de la conservation de la masse. Nous entendons par conservation de masse que la quantité contenue dans un volume dV sommée aux flux entrants et sortant à travers dS est nulle (Équation 17).

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_{\delta V} c dV + \iint_{\delta S} \vec{j} \cdot \vec{n} dS = 0 \quad \text{Équation 17}$$

En écrivant, le flux en fonction du potentiel chimique [64,76,96,97] et en supposant que le coefficient de diffusion D_L est constant, nous obtenons la seconde loi de Fick (Équation 12). Dans ce modèle, l'effet du piégeage se traduit principalement sur la seconde loi de Fick de la diffusion, afin d'intégrer les possibilités de sauts entre les sites interstitiels (C_L) et les pièges (C_T). Avec $\langle C \rangle = C_L + C_T$, l'équation s'exprime alors sous la forme suivante (Équation 18, 1 dimension).

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} - \frac{D_L}{1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}} \times \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = 0 \quad \text{Équation 18}$$

La forme usuelle de la seconde loi de Fick peut ainsi être retrouvée en introduisant un coefficient de diffusion apparent, qui s'exprime selon l'Équation 19.

$$D_{app} = \frac{D_L}{1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}} \quad \text{Équation 19}$$

L'utilisation pratique d'un tel modèle nécessite d'explicitier ou de simplifier le terme $\frac{\partial C_T}{\partial C_L}$. La simplification que nous utilisons en première approche repose sur les principales hypothèses suivantes [64,74, 76-78] :

- le taux d'occupation des sites interstitiels est très faible ($\theta_L \ll 1$) ;
- le nombre de sites de piégeage est très inférieur au nombre de sites interstitiels ($N_T \ll N_L$) ;
- l'état d'occupation des sites de piégeage est stationnaire ($\frac{\partial C_T}{\partial t} = 0$)

Dans ces conditions, il est possible de montrer que la diffusion et le piégeage de l'hydrogène peuvent être décrits par les quatre équations suivantes (Équation 20 à Équation 23) [98].

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} - D_{app} \Delta C_L = 0 \quad \text{Équation 20}$$

$$D_{app} = \frac{D_L}{1 + \frac{C_T(1 - C_T/N_T)}{C_L}} \quad \text{Équation 21}$$

$$C_T = \frac{N_T}{1 + \frac{N_L}{K_T C_L}} \quad \text{avec } K_T = \exp \left[\frac{\Delta E_T}{k_B T} \right] \quad \text{Équation 22}$$

$$\langle C \rangle = C_L + C_T \quad \text{Équation 23}$$

avec :
 N_L : Nombre de sites interstitiels
 N_T : Nombre de sites de piégeage
 k_B : constante de Boltzmann
 ΔE_T : Energie de piégeage-dépiégeage

L'étape ultime consiste ensuite en la détermination de l'ensemble des paramètres du modèle pour reproduire les résultats expérimentaux. Ce travail peut être effectué de manière totalement numérique, par méthodes de minimisation d'écart entre valeurs expérimentales et valeurs calculées. Néanmoins, l'usage le plus courant est d'utiliser des méthodes approchées, permettant à partir des résultats expérimentaux de déduire relativement simplement les paramètres apparents spécifiques.

L'analyse des transitoires que nous proposons de réaliser s'appuie sur le modèle de diffusion – piégeage décrit précédemment. Par ailleurs, comme proposé dans les travaux de Frappart [79], nous considérerons comme hypothèse supplémentaire que le rapport $\partial C_T / \partial C_L$ est constant. Ceci conduit donc à une valeur constante du coefficient de diffusion apparent D_{app} (Équation 19), et permet une analyse assez directe des transitoires de perméation par des méthodes déjà décrites plus haut.

Pour le transitoire de chargement, nous proposons d'appliquer cette méthode d'analyse à 10 % du chargement maximum (ou de la désorption), qui est le plus opportun pour obtenir un rapport $\partial C_T / \partial C_L$ constant [79]. Pour ce travail, nous proposons de reprendre la même hypothèse qui sera vérifiée après application du modèle. Concernant le profil de concentration de l'hydrogène dans la membrane, plusieurs possibilités sont décrites dans la littérature [74,93]. Dans les cas standards d'aciers, le profil de concentration rencontré est constant en présence d'un oxyde côté détection mais dans notre cas il est linéaire car la membrane est palladiée. Cette hypothèse sera également vérifiée expérimentalement.

Nous obtenons après exploitation des courbes un coefficient de diffusion apparent D_{app} de chargement répondant à l'Équation 19 et une valeur de concentration sous la face d'entrée C_{0app} égale à 2 fois la concentration totale moyenne en hydrogène.

L'analyse du transitoire de désorption vise à distinguer les trois formes d'hydrogène : libre (ou interstitiel), piégé réversiblement et piégé irréversiblement. Cette analyse est ainsi menée en plusieurs étapes successives.

Comme nous l'avons vu précédemment, la quantité totale d'hydrogène désorbée par la face de sortie peut aisément être déterminée à partir de l'intégrale de la courbe de flux. La quantité d'hydrogène ainsi calculée correspond à la somme des quantités d'hydrogène libre et d'hydrogène piégé réversiblement désorbées par la face de sortie, que nous pouvons désigner comme « hydrogène diffusible ».

Ensuite, nous évaluons la quantité d'hydrogène diffusible désorbée, en analysant le début du transitoire de désorption et en considérant qu'aux temps suffisamment courts, seul l'hydrogène interstitiel contribue au flux. Pratiquement, le coefficient de diffusion est déterminé par la méthode « 10 % » à partir du temps où le flux a perdu 10 % de sa valeur stationnaire initiale, et la concentration initiale en hydrogène interstitiel $C_{0app,des}$ est déduite de la valeur stationnaire au début de la désorption. La quantité d'hydrogène interstitiel désorbée par la face de sortie correspond alors à l'intégrale sous la courbe simulée par l'Équation 14, en utilisant les valeurs de $C_{0app,des}$ et $D_{app,des}$ ainsi déterminées.

Graphiquement, il est ainsi relativement aisé de déterminer la proportion d'hydrogène libre C_L et d'hydrogène piégé réversiblement (C_{Tr}) pour l'hydrogène désorbé par la face de sortie (Figure 38).

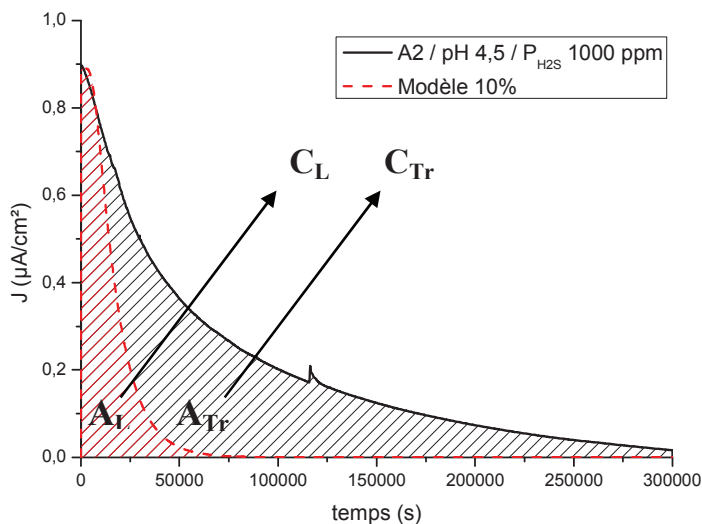


Figure 67 : Méthode de calcul des concentrations C_L et C_{Tr} à partir de l'intégrale des courbes de désorption.

Le calcul des quantités d'hydrogène correspondantes en nombre de moles par unité de volume se déduit simplement de la loi de Faraday :

$$n_{HL} = \frac{A_L}{F.e} ; n_{HTr} = \frac{A_{exp} - A_L}{F.e} = \frac{A_{Tr}}{F.e} \quad \text{Équation 24}$$

- Avec :
- n_{HL} : Nombre de mole d'hydrogène libre (mol/m^3)
 - n_{HTr} : Nombre de mole d'hydrogène piégé réversiblement (mol/m^3)
 - A_{exp} : Aire totale sous la courbe expérimentale, caractérisant la désorption de l'hydrogène diffusible (libre + piégé réversiblement)
 - A_L : Aire sous la courbe simulée à l'aide de l'Équation 14 et utilisant les valeurs de C_{0L} et D_L , caractérisant la désorption de l'hydrogène libre,
 - A_{Tr} : Différence entre A_{exp} et A_L . Aire correspondant à l'hydrogène piégé réversiblement.

Nous déduisons ensuite les concentrations en hydrogène associées :

$$C_L = \frac{n_{HL} \cdot M_H}{\rho} \cdot 10^6 \quad \text{Équation 25}$$

$$C_{Tr} = \frac{n_{HTr} \cdot M_H}{\rho} \cdot 10^6 \quad \text{Équation 26}$$

Avec : - C_L : Concentration massique en hydrogène libre (ppm massique)
 - C_{Tr} : Concentration massique en hydrogène piégé réversiblement (ppm massique)

Finalement, la concentration en hydrogène piégé irréversiblement est déterminée en faisant la différence entre la concentration totale en hydrogène, déduite de l'analyse du transitoire de chargement et celles en hydrogène libre et en hydrogène piégé réversiblement :

$$C_{Tir} = \langle C \rangle - C_L - C_{Tr} \quad \text{Équation 27}$$

Avec : - C_{Tir} : Concentration massique en hydrogène piégé irréversiblement (ppm massique)
 - $\langle C \rangle$: Concentration moyenne dans la membrane en régime stationnaire (ppm massique)

Ces étapes, qui permettent de calculer C_L et C_{Tr} supposent que la totalité de l'hydrogène désorbe par la face de sortie. Il est possible toutefois que la désorption se produise également par la face d'entrée. La vérification expérimentale de ce paramètre nécessite d'utiliser une méthode directe de dosage de l'hydrogène en comparaison des résultats calculés à partir des courbes de perméation. La connaissance a priori de la répartition de la désorption entre face d'entrée et face de sortie peut alors permettre de corriger sans difficulté particulière l'expression analytique utilisée pour le calcul de C_L et C_{Tr} , et retrouver la valeur correcte de C_{Tir} .

Cette analyse permet donc de déterminer les proportions de chaque type d'hydrogène dans le matériau exposé à un milieu hydrogénant. Elle constitue ainsi un outil assez fin pour comparer différents matériaux et différentes conditions environnementales. Nous pouvons ensuite essayer de corréliser ces conditions à la répartition de l'hydrogène, le coefficient de diffusion, le temps d'incubation et ainsi comprendre plus précisément le mécanisme de HIC dans les matériaux étudiés.

Pour résumer, à partir du point à 10 % du chargement nous déterminons D_{app} , ainsi que C_{0app} à l'aide de l'Équation 15 et de l'Équation 16. Le coefficient de diffusion apparent en chargement D_{app} donne une grandeur permettant de comparer les vitesses de diffusion apparentes entre différents aciers (tous types d'hydrogène compris). La concentration sub-surfacique en chargement C_{0app} nous permet d'évaluer la quantité d'hydrogène moyenne dans l'épaisseur de la membrane. En considérant un profil de concentration linéaire entre C_{0app} en entrée et zéro en sortie, la quantité d'hydrogène moyenne peut donc être approximée par $\langle C \rangle = C_{0app}/2$. L'analyse de la courbe de désorption permet par ailleurs de distinguer les concentrations relatives dans les trois types d'hydrogène : C_L , C_{Tr} , C_{Tir} [Frappart2010].

2.3 Spectroscopie de thermodésorption

La spectroscopie de thermodésorption (TDS) est une technique utilisée pour quantifier l'hydrogène présent dans un matériau. Elle est considérée comme une technique complémentaire à la technique de perméation électrochimique car dans certains cas, elle permet une mesure directe et donc une vérification de paramètres calculés par les modèles de diffusion – piégeage appliqués aux transitoires de perméation.

Nous sommes alors en mesure de valider ou de corriger l'approche théorique adoptée lors de l'analyse des résultats des essais de perméation.

L'analyseur TDS du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) de l'Université de la Rochelle est utilisé. Les analyses sont réalisées à l'aide de l'analyseur hydrogène Jobin Yvon Horiba EMGA-621W. Cet appareil est composé d'un système sous vide couplé à un détecteur de conductivité thermique. La mesure est réalisée par catharométrie avec une mesure de la variation de résistance électrique par pont de Wheatstone.

L'échantillon à doser est introduit dans la chambre à vide dans un creuset en graphite. Lorsque le vide atteint une pression inférieure à 10^{-8} mbar, l'échantillon est automatiquement inséré dans le four à impulsion. Il est ensuite chauffé selon différentes vitesses jusqu'à une température de 2000°C . Dans notre cas, nous ne réalisons que des fusions rapides dites « flash ». L'hydrogène désorbé est alors détecté et analysé par catharométrie gazeuse. Nous parlerons de concentrations en ppm massiques (noté wppm).

2.4 Reproductibilité et dispersion

Dans un premier temps, plusieurs essais de perméation dans les mêmes conditions ont été effectués sur l'acier A3 à pH 4,5 et $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 9 mbar pour évaluer la reproductibilité de la technique électrochimique ainsi que du modèle de diffusion – piégeage (Figure 68). Pour 4 essais de perméation identiques, la valeur du flux stationnaire varie d'une amplitude de $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ qui est une valeur acceptable compte tenu de l'ordre de grandeur du flux mesuré de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ environ. De plus les paramètres calculés par le modèle de diffusion – piégeage reportés Tableau 12 montrent des écarts-types faibles. Le coefficient de diffusion apparent pour cet essai est donc de $3,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et la concentration en hydrogène sub-surfacique de $0,9 \pm 0,1$ wppm. Compte tenu des comportements proches des aciers A2 et A3, nous considérons les mêmes écarts-types pour ces deux nuances.

Deux essais de perméation dans les mêmes conditions ont été effectués sur l'acier A1 à pH 4,5 et $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 1 mbar pour évaluer la reproductibilité de la technique électrochimique ainsi que du modèle tortuosité développé ultérieurement (Figure 69). La valeur du flux stationnaire varie d'une amplitude de $0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ qui est une valeur acceptable compte tenu de l'ordre de grandeur du flux mesuré de $0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ environ. De plus les paramètres calculés par le modèle de diffusion – piégeage reportés montrent des écarts-types faibles. Le coefficient de diffusion apparent pour cet essai est donc de $2,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ et la concentration en hydrogène sub-surfacique de $6,0 \pm 0,9$ wppm.

Concernant les dosages TDS, les membranes de perméation ont été découpées de manière à avoir au moins deux valeurs de dosages pour une même mesure.

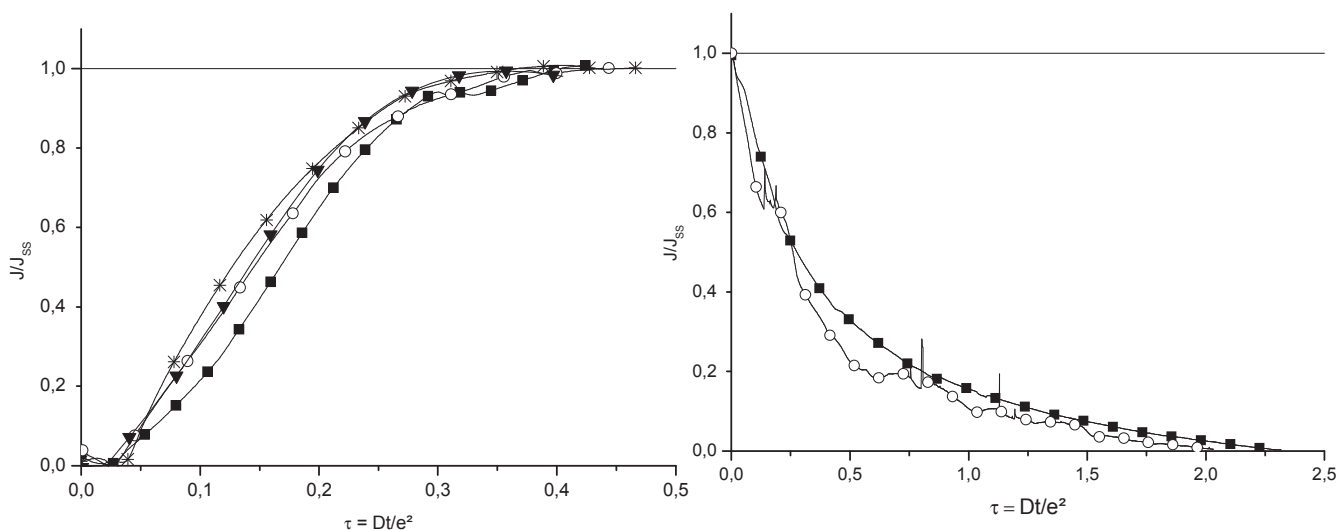


Figure 68 : Essais de reproductibilité effectués sur l'acier A3 à pH 4,5 et $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 9 mbar en chargement (gauche) et en désorption (droite).

Tableau 12 : Détermination des écarts-types sur les calculs de D_{app} et C_{0app} par le modèle de diffusion - piégeage

Acier A3 pH 4,5 / P_{H_2S} 9 mbar	$D_{app} \times 10^{11}$ (m ² /s)	C_{0app} (wppm)
1	3,3	0,93
2	3,7	0,90
3	3,5	1,10
4	3,6	0,85
Ecarts-types	0,2	0,10

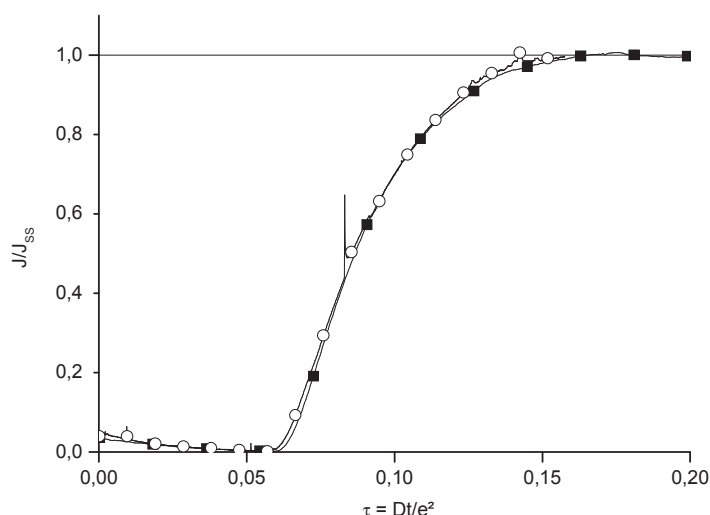


Figure 69 : Essais de reproductibilité effectués sur l'acier A1 à pH 4,5 et P_{H_2S} de 1 mbar en chargement.

Tableau 13 : Détermination des écarts-types sur les calculs de D_{app} et C_{0app} par le modèle diffusion – piégeage - tortuosité

A1 pH 4,5 / P_{H_2S} 1 mbar	$D_{app} \times 10^{11}$ (m ² /s)	C_{0app} (wppm)
1	0,24	5,3
2	0,23	6,6
Ecarts-types	0,01	0,9

2.5 Approche critique : protocole d'analyse des résultats

2.5.1 Complémentarité perméation électrochimique / TDS

2.5.1.1 Analyse du transitoire de chargement

Nous avons dans un premier temps vérifié la valeur de concentration en hydrogène moyenne déterminée sur un transitoire de chargement de perméation $\langle C \rangle_{ch}$ avec un dosage TDS en fin d'essai sur la membrane conservée dans l'azote liquide. Cette vérification a été réalisée à pH 4,5 et P_{H_2S} de 1 mbar (1000 ppm) pour chacune des nuances d'acier.

Nous présentons Figure 70 la comparaison entre la concentration moyenne en hydrogène calculée à partir de la détermination de la concentration subsurfacique avec celle déterminée par le dosage de la membrane en fin d'essai par TDS. Pour rappel, la concentration en hydrogène suivant un profil linéaire selon l'épaisseur de la membrane, la concentration moyenne en hydrogène est égale à $C_{0app}/2$.

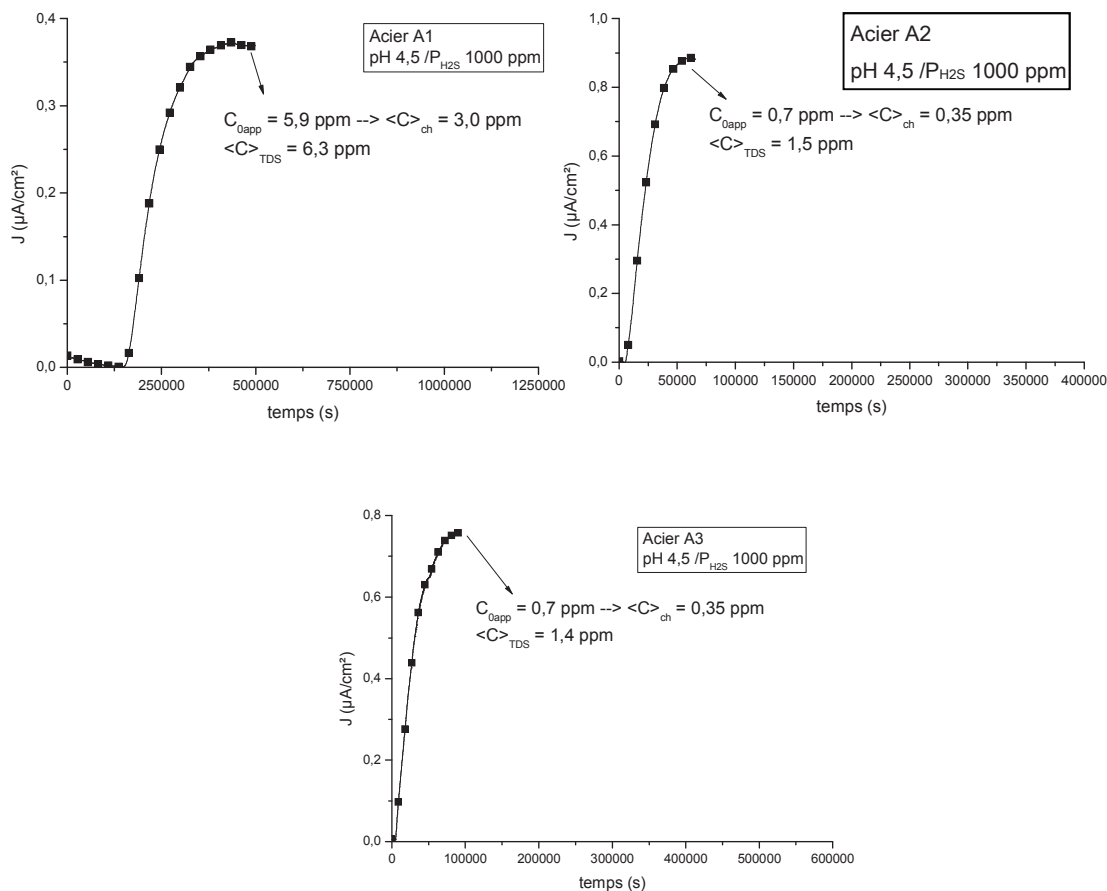


Figure 70 : Comparaison des concentrations moyennes en hydrogène déterminées par le transitoire de chargement et par TDS.

Nous notons un écart important entre la concentration moyenne calculée $\langle C \rangle_{\text{ch}}$ et celle mesurée par TDS $\langle C \rangle_{\text{TDS}}$. Pour l'acier A1, la concentration calculée est sous-estimée d'un facteur (noté α) 2 alors que pour les aciers A2 et A3 elle est sous-estimée d'un facteur α égal à 4. Ce résultat est probablement lié à la non stationnarité du processus de chargement pendant le transitoire de perméation qui conduit à cette sous-estimation de la concentration subsurfacique C_{0app} . Nous étudions l'évolution du chargement en hydrogène par des mesures d'impédance en face de chargement au paragraphe 2.5.2.

En l'état, nous ne pouvons pas facilement utiliser les valeurs de C_{0app} bruts issus des essais de perméation et le relier à l'hydrogène effectivement absorbé en subsurface. Seul le facteur correctif α égal à 2 pour l'acier A1 et à 4 pour les aciers A2 et A3 nous permet de tenir compte arbitrairement de l'écart avec la concentration réelle dans la membrane. Nous avons donc besoin de mesures complémentaires telles que les transitoires de désorption pour faire le lien avec la concentration moyenne dans le matériau.

2.5.1.2 Analyse du transitoire de désorption

Nous utilisons pour cette seconde méthode uniquement des grandeurs mesurées pour calculer une concentration moyenne en hydrogène dans la membrane notée $\langle C \rangle_{des}$. Nous utilisons soit des concentrations dosées par TDS : $\langle C \rangle_{TDS}$ et $\langle C \rangle_{Tir,TDS}$ soit mesurées directement avec la courbe de perméation : concentration en hydrogène diffusible déterminée avec l'aire sous la courbe du transitoire de désorption (C_D^*). Si nous nous intéressons seulement au transitoire de désorption et aux dosages TDS, nous pouvons déterminer la proportion d'hydrogène sortant côté détection et côté chargement pour chaque acier (Figure 71).

Nous avons pour cela doublé les essais de perméation effectués dans le paragraphe précédent (pH 4,5 et P_{H_2S} de 1 mbar) pour chaque acier. Pour chaque acier, le premier essai avait été arrêté après le chargement puis la membrane d'acier avait été conservée dans l'azote liquide avant dosage TDS. Pour le second essai, nous réalisons un transitoire de chargement et de désorption. La membrane est alors conservée à température ambiante avant dosage TDS de la concentration en hydrogène irréversiblement piégé.

La mesure effectuée après le chargement en hydrogène lors du premier essai de perméation permettait de déterminer la concentration en hydrogène moyenne dans l'échantillon $\langle C \rangle_{TDS}$ tandis que celle réalisée après désorption lors du second essai permet d'évaluer la concentration en hydrogène résiduelle moyenne piégé irréversiblement $C_{Tir,TDS}$. Cette méthode a déjà été utilisée dans de précédents travaux [38,79].

Nous avons déjà vu Équation 23 que l'hydrogène total peut être divisé en hydrogène libre et en hydrogène piégé. L'hydrogène piégé réversiblement étant différentiable de l'hydrogène piégé irréversiblement à une température donnée. Nous appelons hydrogène diffusible (C_D) la somme de l'hydrogène interstitiel et de l'hydrogène piégé réversiblement. L'Équation 23 peut être réécrite comme suit :

$$\langle C \rangle_{des} = C_D + C_{Tir} \quad \text{Équation 28}$$

Grâce aux mesures de TDS nous donnant $\langle C \rangle_{TDS}$ et $C_{Tir,TDS}$ nous pouvons calculer la concentration en hydrogène diffusible C_D qui est réellement sorti de part et d'autre de la membrane. L'aire sous la courbe du transitoire de désorption nous donne la quantité d'hydrogène diffusible réellement sorti côté détection C_D^* . En faisant le rapport entre la concentration en hydrogène diffusible effectivement sortie côté détection C_D^* et la concentration en hydrogène diffusible réellement présente dans l'acier C_D nous pouvons déterminer le facteur correcteur n (Équation 29).

$$n = \frac{C_D^*}{C_D} \quad \text{Équation 29}$$

L'Équation 28 peut alors être réécrite comme suit :

$$\langle C \rangle_{des} = n C_D^* + C_{Tir,TDS} \quad \text{Équation 30}$$

L'Équation 30 permet, à partir de grandeurs mesurées et du facteur correctif correspondant à la désorption en face d'entrée, de déterminer la concentration en hydrogène moyenne dans la membrane $\langle C \rangle_{des}$.

Le Tableau 14 ci-dessous présente les valeurs obtenues pour les dosages TDS ainsi que les valeurs de C_D^* calculées à partir de l'intégrale sous la courbe de désorption. La valeur $1/n$ obtenue correspond au pourcentage de l'hydrogène sorti côté détection. Le reste de l'hydrogène étant sorti côté chargement, il n'est pas détectable lors d'un essai de perméation. Nous constatons qu'une faible proportion de l'hydrogène sort réellement du côté détection. Pour l'acier A1 seulement 12 % de l'hydrogène sort côté détection, pour l'acier A2 : 30 % et pour l'acier A3 : 42 %. Les résultats des aciers A2 et A3 correspondent à ceux des travaux de Zakroczymski [74]. Ce dernier remarque dans un cas de profil de concentration linéaire avec une désorption fickienne théorique que un tiers de l'hydrogène sort côté

détection. Seul l'acier A1 montre une plus faible proportion sortant côté détection probablement en relation avec sa microstructure.

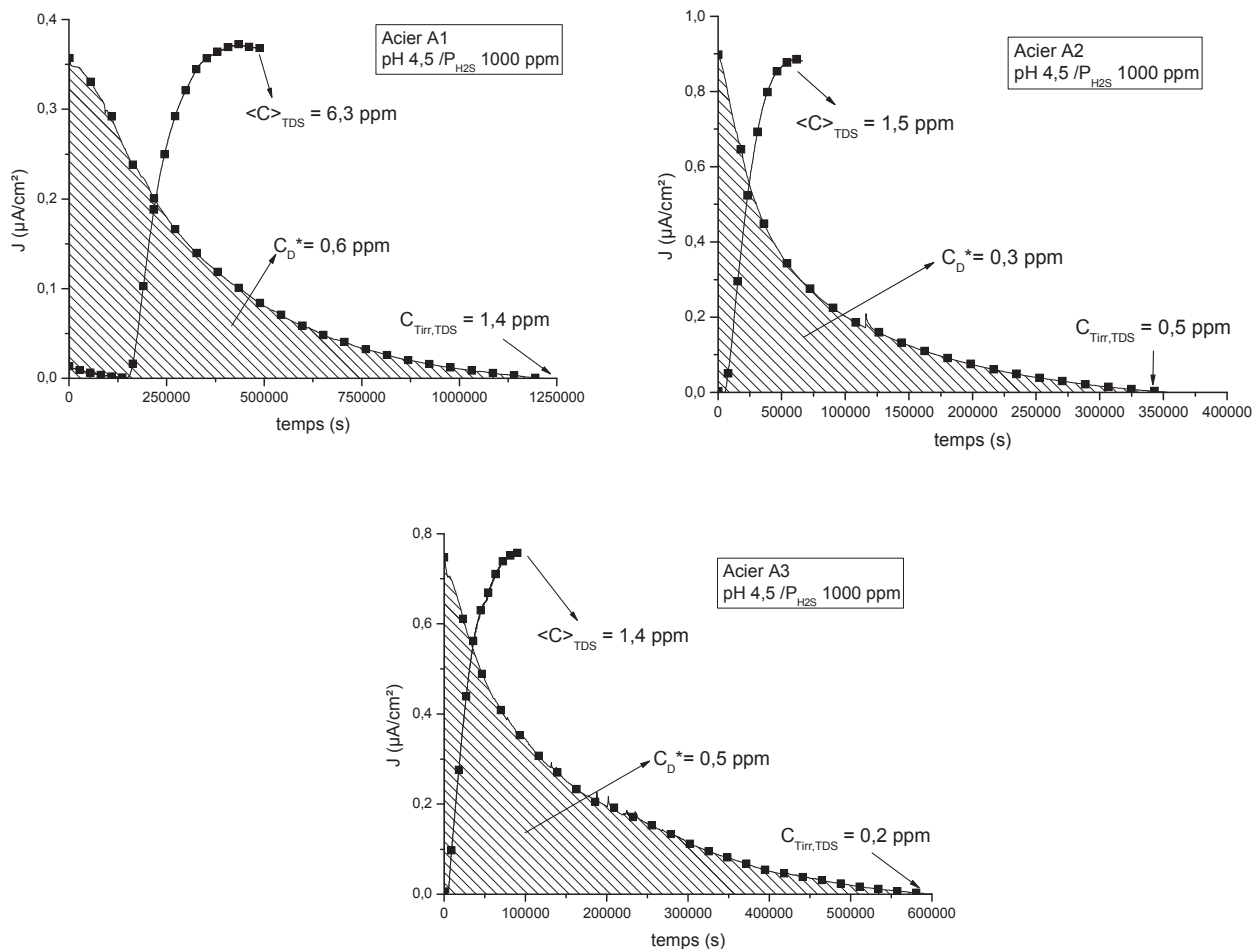


Figure 71 : Méthode de détermination du facteur correcteur n pour chaque acier par couplage des méthodes de perméation et de TDS.

Tableau 14 : Calcul des valeurs du facteur correcteur $1/n$ pour chaque acier.

Acier	$\langle C \rangle_{\text{TDS}}$ (wppm)	$C_{\text{Tir,TDS}}$ (wppm)	C_D (wppm)	C_D^* (wppm)	$1/n$
A1	6,3	1,4	4,9	0,6	12 %
A2	1,5	0,5	1,0	0,3	30 %
A3	1,4	0,2	1,2	0,5	41 %

2.5.1.3 Comparaison $\langle C \rangle_{\text{ch}}$ et $\langle C \rangle_{\text{des}}$

La comparaison entre la concentration moyenne mesurée en chargement corrigée par mesures TDS et celle mesurée en désorption et corrigée par la proportion d'hydrogène sortant côté chargement (respectivement $\langle C \rangle_{\text{ch}}$ et $\langle C \rangle_{\text{des}}$) nous permet de discuter des deux méthodes présentées précédemment.

La Figure 72 présente la comparaison de ces deux concentrations pour les aciers A1, A2 et A3. Nous remarquons une bonne corrélation entre ces deux concentrations pour les aciers A1 et A2. Nous constatons une dispersion plus importante pour l'acier A3 pour les 3 nuances entre les concentrations $\langle C \rangle_{ch}$ et $\langle C \rangle_{des}$. Ce résultat nous permet de déterminer les concentrations moyennes réellement présentes dans les membranes en fonction des conditions d'essai et de l'acier testé. Le Tableau 15 fait un récapitulatif des différentes concentrations déterminées par perméation puis corrigées par TDS et montre la correspondance avec les mesures directes faites par TDS.

Tableau 15 : Correspondance entre chaque paramètre corrigé déterminée par le transitoire de perméation et la mesure directe par TDS

Paramètre	Perméation	TDS
C_D	nC_D^*	$\langle C \rangle_{TDS} - C_{Tir,TDS}$
C_L	nC_L	-
C_{Tr}	nC_{Tr}	-
C_{Tir}	$C_{0app}/2 \times \alpha - nC_D^*$	$C_{Tir,TDS}$
$\langle C \rangle$	$\langle C \rangle_{ch} = C_{0app}/2 \times \alpha$	$\langle C \rangle_{TDS}$ ou $\langle C \rangle_{des} = nC_D^* + C_{Tir,TDS}$

Dans ce chapitre, nous discuterons, dans un premier temps, des paramètres bruts déterminés par la perméation corrigés des mesures TDS : J_{SS} , $t_{10\%}$ et C_D^* . Dans un deuxième temps, nous étudierons les paramètres directement déterminés par les modèles de diffusion et de piégeage : D_{app} , C_{0app} , C_D , C_L , C_{Tr} . Nous appliquons pour cela la correction correspondant au dégazage côté chargement (facteur n).

Par contre, nous conservons la concentration en hydrogène moyenne $\langle C \rangle_{des}$ et la concentration en hydrogène piégé irréversiblement $C_{Tir,TDS}$ pour éviter la correction par le facteur α déterminé arbitrairement à partir de la Figure 72. Cette figure présente la comparaison des valeurs de $\langle C \rangle_{ch}$ après correction par le facteur α avec $\langle C \rangle_{des}$. Nous remarquons ainsi que les valeurs de concentrations calculées sont proches. Nous discuterons de cet écart α dans le paragraphe suivant portant sur l'effet de surface sur le chargement en hydrogène. L'objectif ici est de comparer les transitoires de perméation de façon directe c'est pourquoi nous nous affranchissons de cette correction arbitraire. Par contre, dans le chapitre 5, lors de l'étude prédictive de la fissuration, nous appliquerons également la correction par le facteur α .

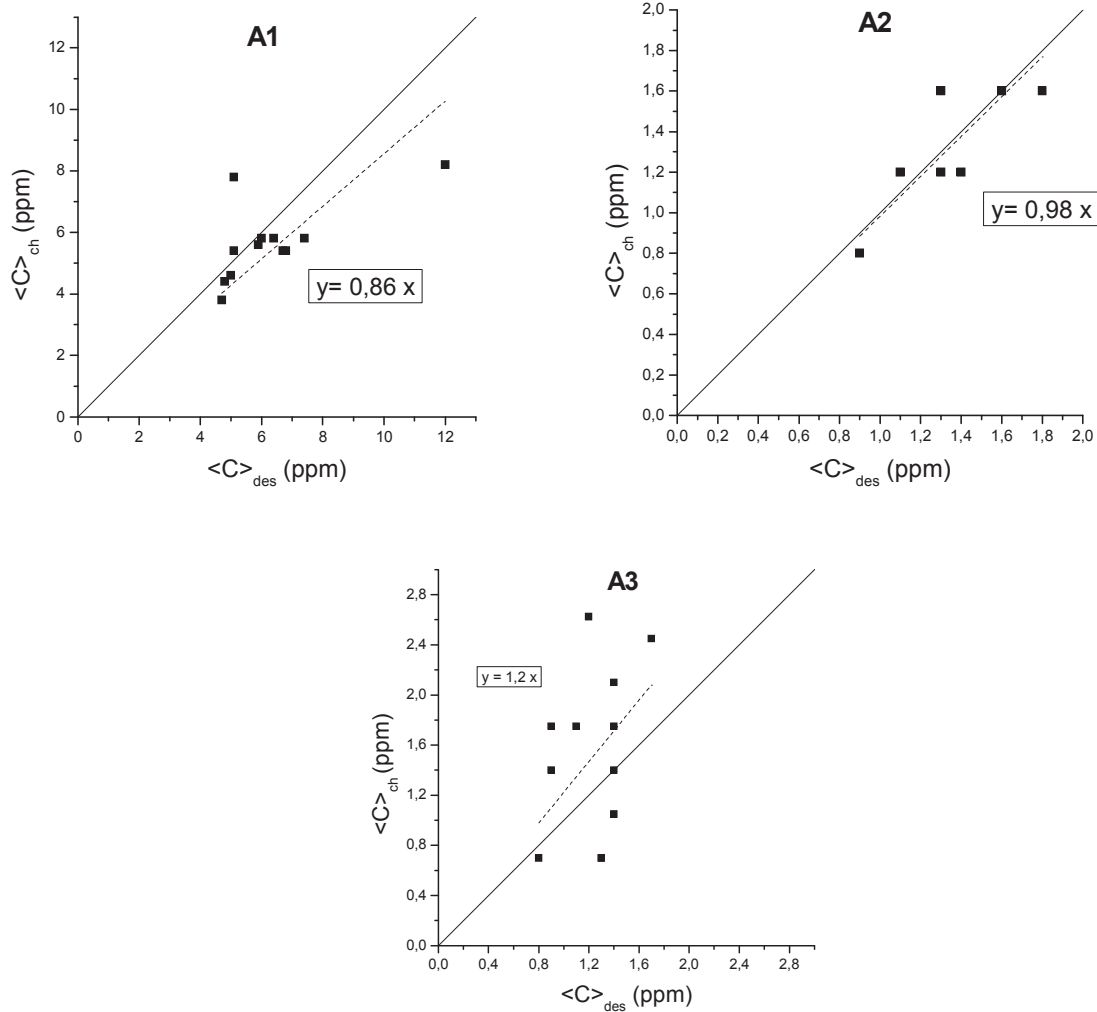


Figure 72 : Comparaison entre les concentrations en hydrogène moyennes calculées $\langle C \rangle_{ch}$ et $\langle C \rangle_{des}$.

2.5.2 Effet de surface

Dans les conditions expérimentales de nos essais de perméation, nous remarquons que le temps de contact entre le milieu corrosif et la membrane métallique influe sur le flux d'hydrogène. Nous observons, de façon plus marquée lorsque la teneur en H_2S augmente, que le transitoire de perméation n'atteint jamais un vrai palier de diffusion puisque celle-ci diminue fortement au cours du temps malgré un bullage de gaz en continu (Figure 73).

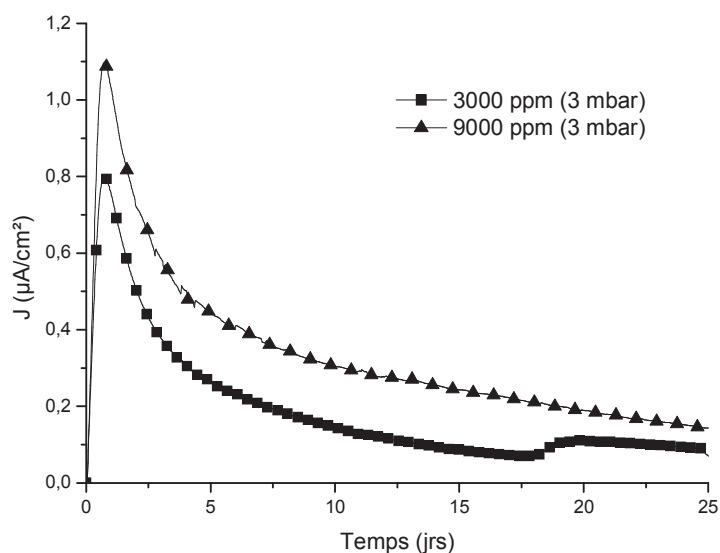


Figure 73 : Essais de perméation d'un mois sur l'acier A3 à pH 4,5.

Dans les conditions de la Figure 73, le flux d'hydrogène traversant la membrane est divisé par 6 entre la valeur maximale atteinte après quelques heures, et la valeur atteinte après une durée d'exposition de 25 jours, sans modification du milieu de chargement. Nous avons vu dans la littérature que cette diminution est fréquemment rencontrée et que l'hypothèse avancée est la formation de dépôt de corrosion en face d'entrée de la membrane de perméation. Pour expliquer cette baisse de flux, nous avons réalisés des mesures simultanées de résistance de polarisation (R_p) et d'impédance en surface d'entrée pendant un essai de perméation. Les mesures d'impédance ont été effectuées pendant un essai de perméation sur l'acier A3 à pH 4,5 et P_{H_2S} de 9 mbar. Les diagrammes de Nyquist correspondant sont présentés Figure 74.

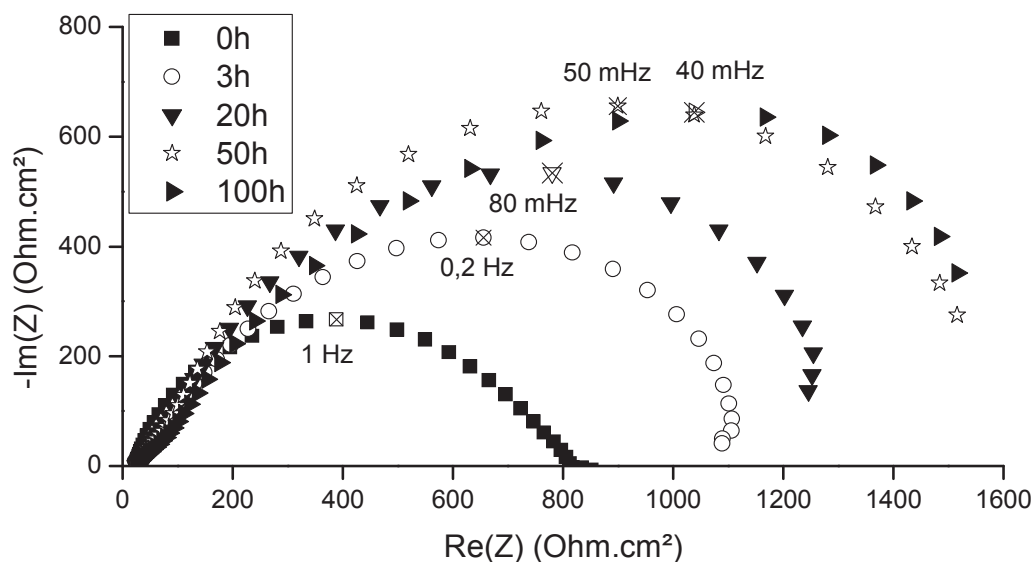


Figure 74 : Diagramme de Nyquist en fonction du temps de perméation de l'hydrogène dans l'acier A3 dans une solution NaCl (35 g.L^{-1}) saturé en gaz acides $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 9 mbar.

Plusieurs mesures d'impédances ont été réalisées successivement pour connaître l'évolution du système au cours du chargement en hydrogène lors d'essais de perméation. Les travaux de Meroufel [99] dans des milieux similaires (CO₂/H₂S) montrent une nette augmentation de la résistance de cette boucle haute fréquence (HF) en présence d'H₂S par rapport au cas CO₂ pur. L'auteur observe également deux autres boucles de très basses fréquences hors de notre gamme. Elles sont attribuées à des étapes de dissolution anodiques [100,101].

La boucle HF que nous observons sur la Figure 74 est attribuée à la relaxation de la double couche et la résistance de transfert de charge. L'augmentation de son diamètre montre une augmentation de la résistance au transfert de charge correspondant à un plus faible courant anodique.

L'évolution de la résistance de polarisation et de la capacité au cours de l'essai de perméation sont présentées Figure 75. Les mesures montrent que la résistance de polarisation varie légèrement pendant les premiers jours de l'essai puis reste stable. Or, nous observons la diminution du flux de perméation après avoir atteint le régime stationnaire jusqu'à l'arrêt de l'essai. En réalité, cette diminution commence dès le début du chargement mais elle est en compétition avec l'augmentation du flux de chargement qui est plus important. En tout état de cause, lorsque nous observons la diminution du flux de perméation, la résistance de polarisation est constante. Cette diminution ne s'explique donc pas par la formation d'un dépôt isolant et protecteur de la surface d'entrée de la membrane de perméation.

La capacité a été déterminée pour chaque mesure d'impédance à partir de la fréquence de coupure (f_c ou ω_c) de chaque boucle pour laquelle nous pouvons établir l'Équation 31.

$$\omega_c = 2\pi f_c = \frac{1}{R_p C} \quad \text{Équation 31}$$

Nous constatons par contre une augmentation linéaire de la capacité de notre système après une stabilisation de quelques heures en début d'essai. La décroissance de $1/C$ coïncide avec la chute du courant de perméation (Figure 75). Cette augmentation de capacité peut s'expliquer par la croissance d'un dépôt de corrosion non protecteur en surface de l'acier qui diminue peu la vitesse de corrosion de l'acier. Ce dépôt serait conducteur et non protecteur puisque que R_p reste constant malgré la chute du chargement en hydrogène.

L'augmentation de résistance de polarisation que nous observons Figure 75 est expliquée par la formation d'un dépôt de mackinawite limitant la réaction anodique en début d'essai de perméation mais pas par la suite ($t > 20$ h). La résistance de polarisation est multiplié par 2 ce qui indique une diminution du courant anodique du même facteur. Or la fréquence caractéristique diminue de plus d'une décade même après stabilisation de la valeur de R_p (Figure 76).

Nous pouvons alors discuter des valeurs et de l'évolution des capacités de cette bouche HF.

Dans la situation "standard" de dissolution anodique de l'acier en milieu acide, l'ordre de grandeur de la capacité de double couche est d'une dizaine de $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [102]. Les valeurs que nous obtenons ici beaucoup plus élevées avec 2 ordres de grandeur d'écart. De telles capacités peuvent être rencontrées dans le cas de surfaces conductrices élevées [103]. Ce résultat est le signe du caractère probablement conducteur des dépôts de mackinawite ou d'accumulation de charges en surface de l'acier.

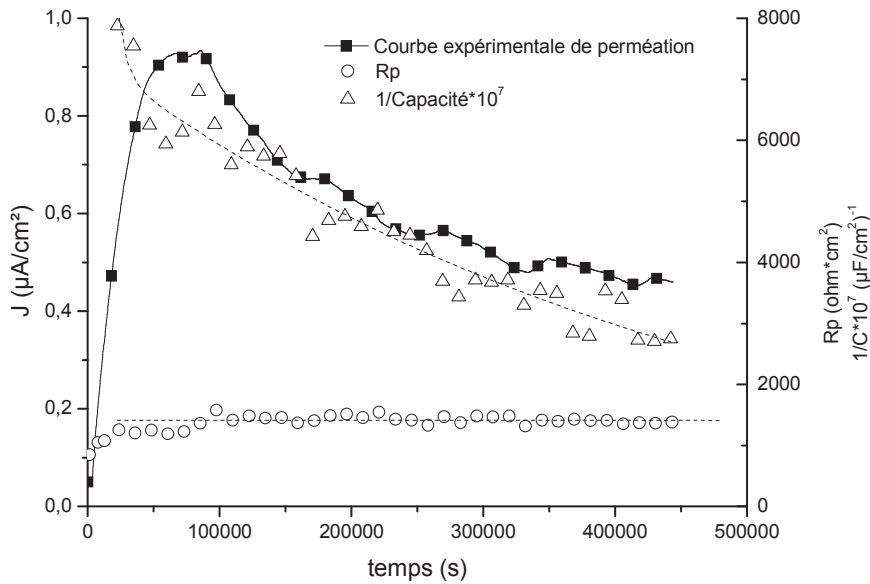


Figure 75 : Suivi de l'impédance (R_p et C) pendant un essai de perméation sur l'acier A3 à pH 4,5 et sous 9 mbar d' H_2S .

Nous pouvons finalement montrer l'existence de 2 domaines correspondant à deux phénomènes différents. Pour des temps longs (supérieurs à 24 heures), nous constatons une croissance linéaire de capacité sans modification de la résistance de polarisation. Pour des temps plus courts (inférieurs à 10^5 secondes), nous observons à la fois une augmentation encore plus forte de la capacité et une augmentation de la résistance de polarisation. La formation d'un dépôt en début d'essai engendre l'augmentation de R_p et de la capacité en compétition avec l'accumulation de charges en surface de l'acier qui perdure pour des temps plus importants.

En considérant un temps de perméation aux alentours de 10^5 secondes pour les aciers A2 et A3, nous notons que la résistance de polarisation a augmentée de 1000 à 1500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (soit d'un facteur 1,5) et que la capacité est passée de 500 à 1500 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (soit d'un facteur 3). L'état de surface de l'acier au cours du temps de perméation va directement engendrer la variation de la quantité d'hydrogène traversant l'acier. La variation de la résistance de polarisation indique une diminution du courant anodique et donc une quantité d'hydrogène traversant la membrane diminuant réellement au cours du temps. Tandis que la variation de capacité pour un courant anodique constant indique qu'une partie de l'hydrogène réduit ou absorbé est masqué lors d'essai de perméation par des effets de surface. Ce résultat donne une indication de l'origine de la sous-évaluation de la concentration moyenne en hydrogène $\langle C \rangle_{\text{ch}}$ déduite de $C_{0\text{app}}$ (ou J_{SS}) qui serait due à la non stationnarité du chargement. Le facteur α défini dans le paragraphe précédent permet alors de tenir compte de manière arbitraire de cette évolution du chargement en hydrogène.

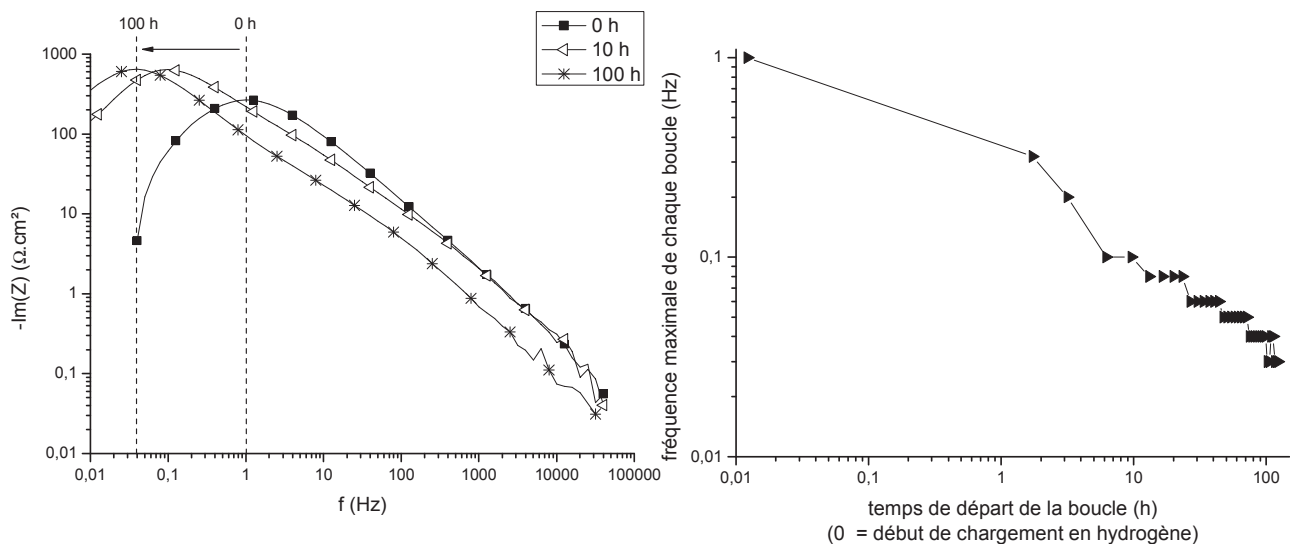


Figure 76 : Evolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence de l'acier A3 pour différents durées de chargement en hydrogène (gauche). Evolution de la fréquence maximale de chaque boucle (droite).

3 Résultats de l'étude de la diffusion et du piégeage

La Figure 77 présente des courbes de perméation mesurées à un même niveau de $P_{\text{H}_2\text{S}}$ pour les trois nuances d'acier. Nous constatons que le transitoire mesuré sur l'acier A1 se démarque de façon notable des deux autres, avec un temps nettement allongé avant de commencer à mesurer de l'hydrogène côté détection, et un flux stabilisé également nettement moins élevé.

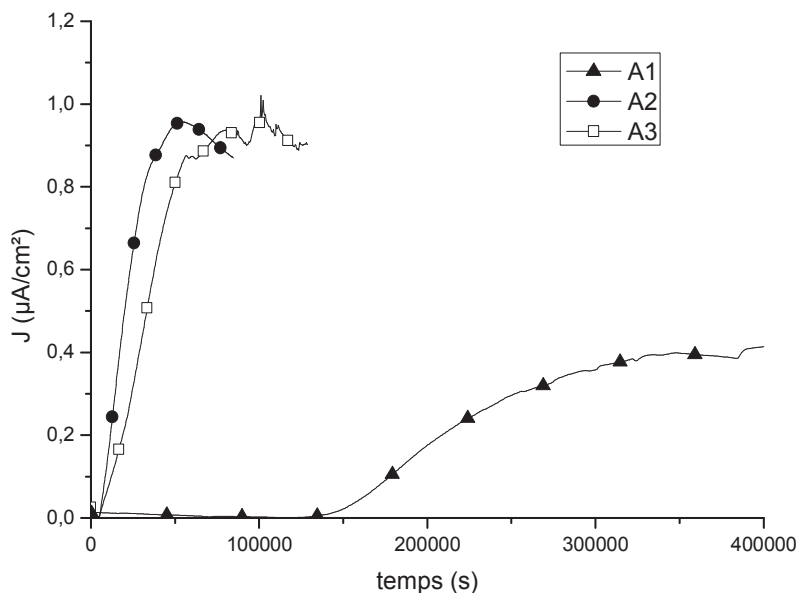


Figure 77 : Transitoires de chargement de perméation d'hydrogène des trois nuances étudiées ($P_{\text{H}_2\text{S}}$ 9 mbar, pH 4,5)

A ce stade, notre première analyse consiste à discuter dans un premier temps des résultats bruts obtenus expérimentalement puis nous vérifierons ensuite si les modèles décrits plus haut peuvent s'appliquer pour l'analyse de ces données expérimentales. L'analyse de ces transitoires de perméation a donc été menée avec le modèle de diffusion – piégeage précédemment décrit.

3.1 Application du modèle de diffusion – piégeage aux aciers de l'étude

Le modèle de diffusion et de piégeage de l'hydrogène décrit en partie 3 comporte un grand nombre d'hypothèses :

- $\partial C_T / \partial C_L$ est constant
- La concentration en hydrogène dans la membrane suit un profil linéaire et atteint une valeur nulle côté déchargement

Il est important de vérifier la validité de ces hypothèses dans les conditions de nos essais de perméation (aciers, système électrochimique) et de proposer si nécessaire des modifications avant application du modèle de manière systématique lors de notre étude.

3.1.1 Aciers A2 et A3

Dans un premier temps, pour vérifier que le modèle s'applique à notre étude, nous analysons les transitoires de chargement en déterminant D_{app} et C_{0app} (cf. Figure 65, Équation 15 et Équation 16) et en s'assurant de la superposition de la courbe du modèle avec les données expérimentales.

Pour chaque acier nous avons vérifié par mesure TDS sur la membrane de perméation récupérées après essai et conservée dans l'azote liquide la concentration en hydrogène moyenne $\langle C \rangle$ dans l'acier. Cette valeur comparée à C_{0app} nous permet de déterminer le profil de concentration en hydrogène entre l'entrée et la sortie de la membrane de perméation (profil plat ou linéaire).

Nous analysons alors le transitoire de déchargement qui nous permet de différencier les concentrations en hydrogène interstitiel, piégé réversiblement et piégé irréversiblement. Enfin, nous mesurons par TDS la concentration en hydrogène piégée irréversiblement dans la membrane pour évaluer les proportions d'hydrogène ressortant par la face de sortie ou par dégazage en face d'entrée.

Les mesures TDS des concentrations moyennes ont été réalisées pour les 3 aciers de l'étude dans une même condition tandis que celles des concentrations piégées irréversiblement ont été effectuées de manière systématique.

La méthode présentée précédemment s'est avérée bien appropriée à l'étude des nuances d'acier A2 et A3 (Figure 78 à Figure 81).

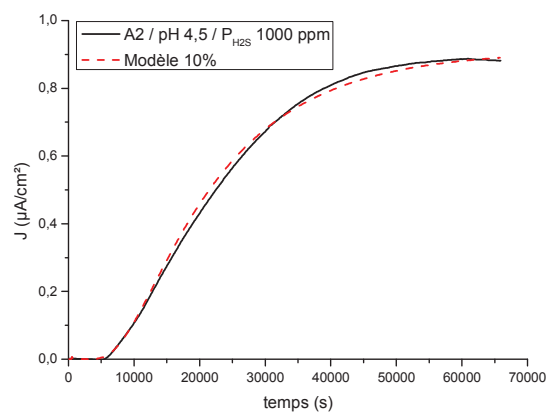


Figure 78 : Transitoire de perméation en chargement de la nuance d'acier A2.

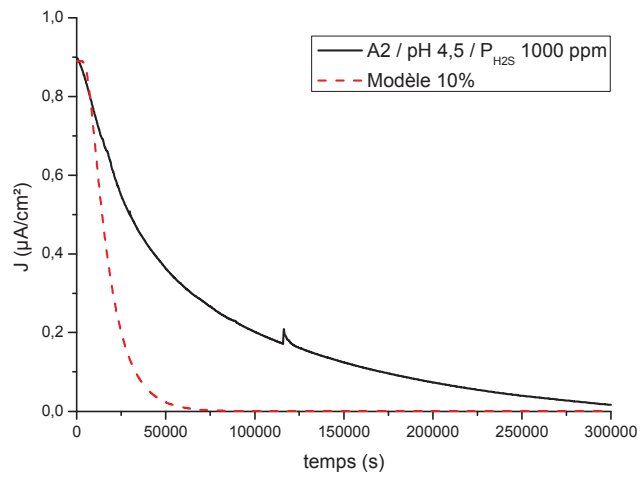


Figure 79 : Transitoire de perméation en déchargement de la nuance d'acier A2.

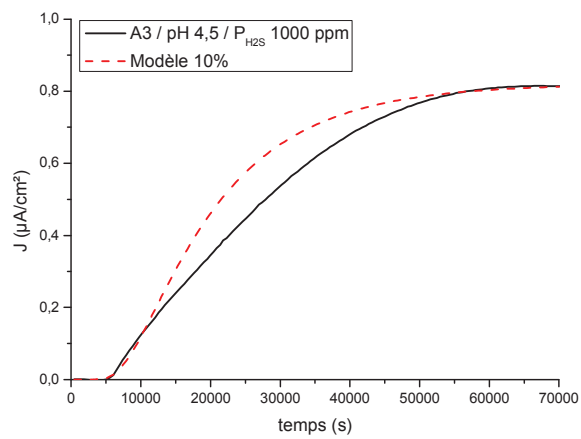


Figure 80 : Transitoire de perméation en chargement de la nuance d'acier A3.

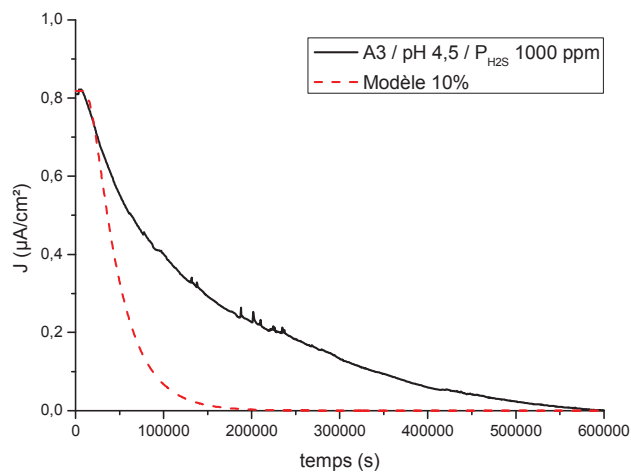


Figure 81 : Transitoire de perméation en déchargement de la nuance d'acier A3.

3.1.2 Acier A1

Pour ce grade, le modèle de diffusion – piégeage de la littérature n’a pas permis de représenter avec satisfaction les résultats de nos essais de perméation. En effet, nous avons constaté qualitativement un retard très important dans la sortie de l’hydrogène que le modèle n’était pas en mesure de reproduire de manière satisfaisante (Figure 82). Le modèle permet par contre de représenter convenablement la désorption de l’hydrogène après arrêt du chargement (Figure 83).

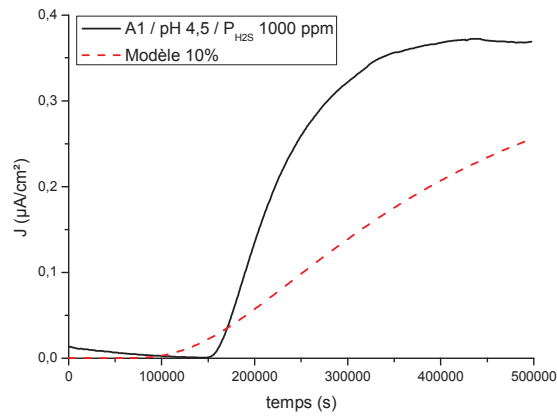


Figure 82 : Transitoires de perméation en chargement de la nuance d'acier A1.

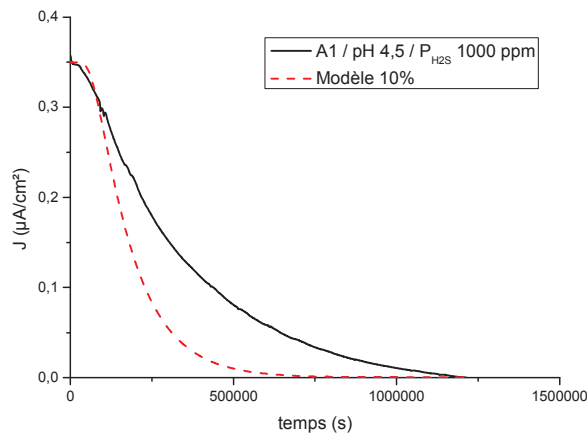


Figure 83 : Transitoires de perméation en déchargement de la nuance d'acier A1.

Il a donc été nécessaire de reprendre en détail le modèle de diffusion – piégeage et ses hypothèses, afin de trouver la ou les sources possibles de divergence, puis de proposer une correction du modèle afin de représenter de façon plus satisfaisante nos résultats expérimentaux. Ce travail est décrit dans le paragraphe 3.3 après avoir présenté les résultats bruts déterminés directement à partir des transitoires de perméation.

3.2 Résultats expérimentaux bruts

3.2.1 Chargement d'hydrogène

Dans un premier temps, les transitoires de chargement en hydrogène nous informent du temps nécessaire à l'hydrogène pour traverser la membrane ($t_{10\%}$) ainsi que de la quantité d'hydrogène diffusible en régime stationnaire (J_{ss}).

La Figure 84 montre l'évolution des transitoires de perméation en chargement avec le pH pour une teneur en H_2S de 9 mbar pour les trois aciers. Nous constatons que le pH a peu d'influence sur la pente du transitoire de perméation ainsi que sur sa valeur de chargement stationnaire. Pour l'acier A1, le temps de sortie de l'hydrogène augmente avec la diminution de l'acidité de la solution. Seul le transitoire de chargement à pH 5,2 pour l'acier A2, montre une quantité d'hydrogène diffusant particulièrement élevée. Comme récemment illustré par les travaux de Plennevaux [32], nos résultats confirment que le chargement en hydrogène sous CO_2 pur est non négligeable. Nous remarquons Figure 85 pour l'acier A3, que l'acier sous CO_2 pur et sous mélange CO_2 avec 1 mbar d' H_2S sont identiques. Pour une concentration en H_2S faible, le chargement observé est majoritairement induit par la présence de CO_2 . Dans ces conditions, la diffusion de l'hydrogène est plus lente, le temps de sortie de celui-ci est plus important et la quantité d'hydrogène traversant l'acier est également plus faible. Nous remarquons pour les 3 aciers qu'à partir d'une concentration en H_2S de 1 mbar dans le CO_2 l'effet promoteur de l' H_2S est notable. La quantité d'hydrogène diffusant au travers de la membrane augmente avec la teneur en H_2S . Cependant entre 1 mbar et 9 mbar d' H_2S , les différences de chargement en hydrogène sont peu significatifs notamment pour les aciers A1 et A2.

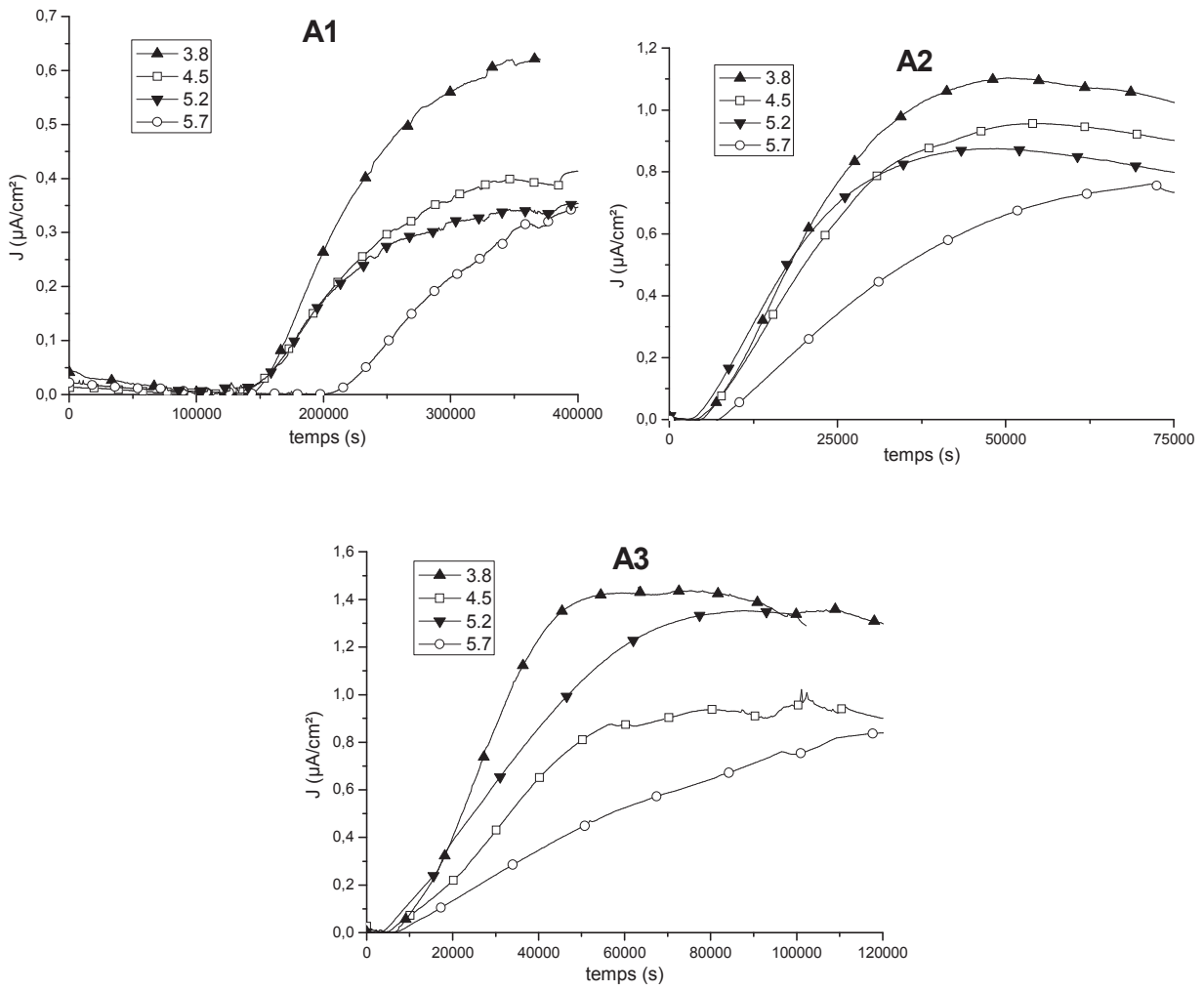


Figure 84 : Effet du pH sur le transitoire de perméation en hydrogène en chargement à $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 9 mbar sur les aciers A1, A2 et A3.

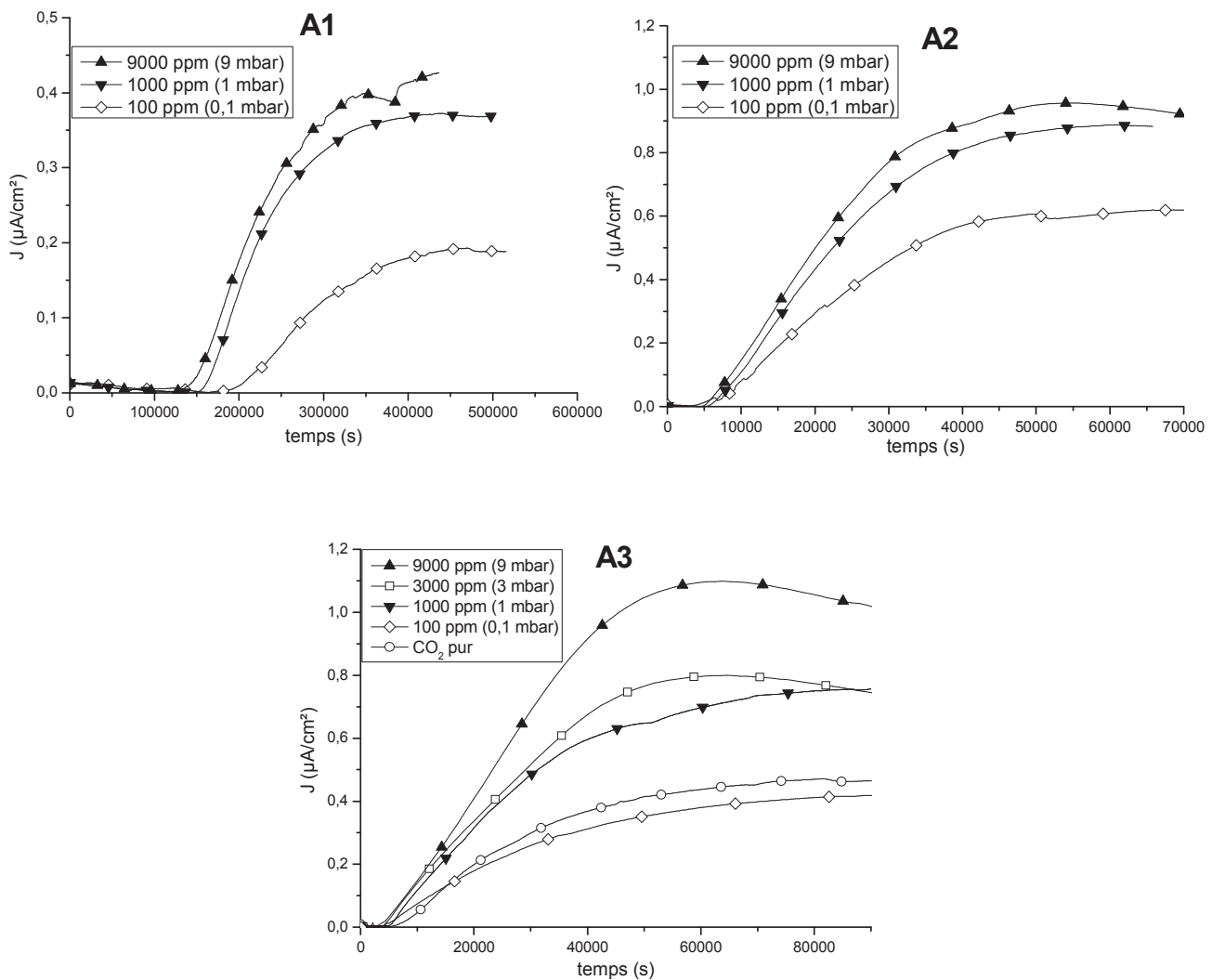


Figure 85 : Effet du CO_2 et de l' H_2S sur le transitoire de perméation en hydrogène en chargement à pH 4,5 sur les aciers A1, A2 et A3.

La Figure 86 présente l'évolution du flux de perméation stationnaire en fonction de la teneur en H_2S pour différents pH. Nous notons globalement pour les 3 aciers que le flux de perméation est plus important pour des teneurs en H_2S plus élevées. De la même façon, les valeurs les plus élevées ont été obtenus à des pH faibles et les valeurs les plus basses à des pH plus importants. Ces résultats confirment l'augmentation de la sévérité du milieu d'essai avec une augmentation de la teneur en H_2S ou bien de l'acidité. Ce paramètre rend compte de l'hydrogène total présent dans l'acier. L'augmentation de la sévérité du milieu montre donc logiquement une augmentation de l'hydrogène total. Une valeur particulièrement élevée est constatée pour l'acier A2 à pH 5,2 et $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 1 mbar. Nous remarquons que le flux de chargement en hydrogène est inférieur pour l'acier A1 à comparer des aciers A2 et A3.

Nous nous intéressons ensuite au temps caractéristique de la sortie de l'hydrogène lors du chargement (Figure 87). Pour rappel, nous retenons le temps au bout duquel 10 % de l'hydrogène en régime stationnaire est sorti. L'influence de la teneur en H_2S sur ce paramètre est moins marquée et la dispersion importante vis-à-vis de l'amplitude de variation. L'hydrogène semble tout de même mettre plus de temps à traverser la membrane lorsque nous nous trouvons dans le cas d'un milieu ayant un pH plus élevé. La dispersion de ces résultats peut s'expliquer par la variabilité de la microstructure de l'acier suivant le prélèvement de la membrane. Nous notons que le temps de diffusion de l'hydrogène à travers la

membrane est particulièrement élevé pour l'acier A1 par rapport aux aciers A2 et A3 (environ 20 fois plus élevé).

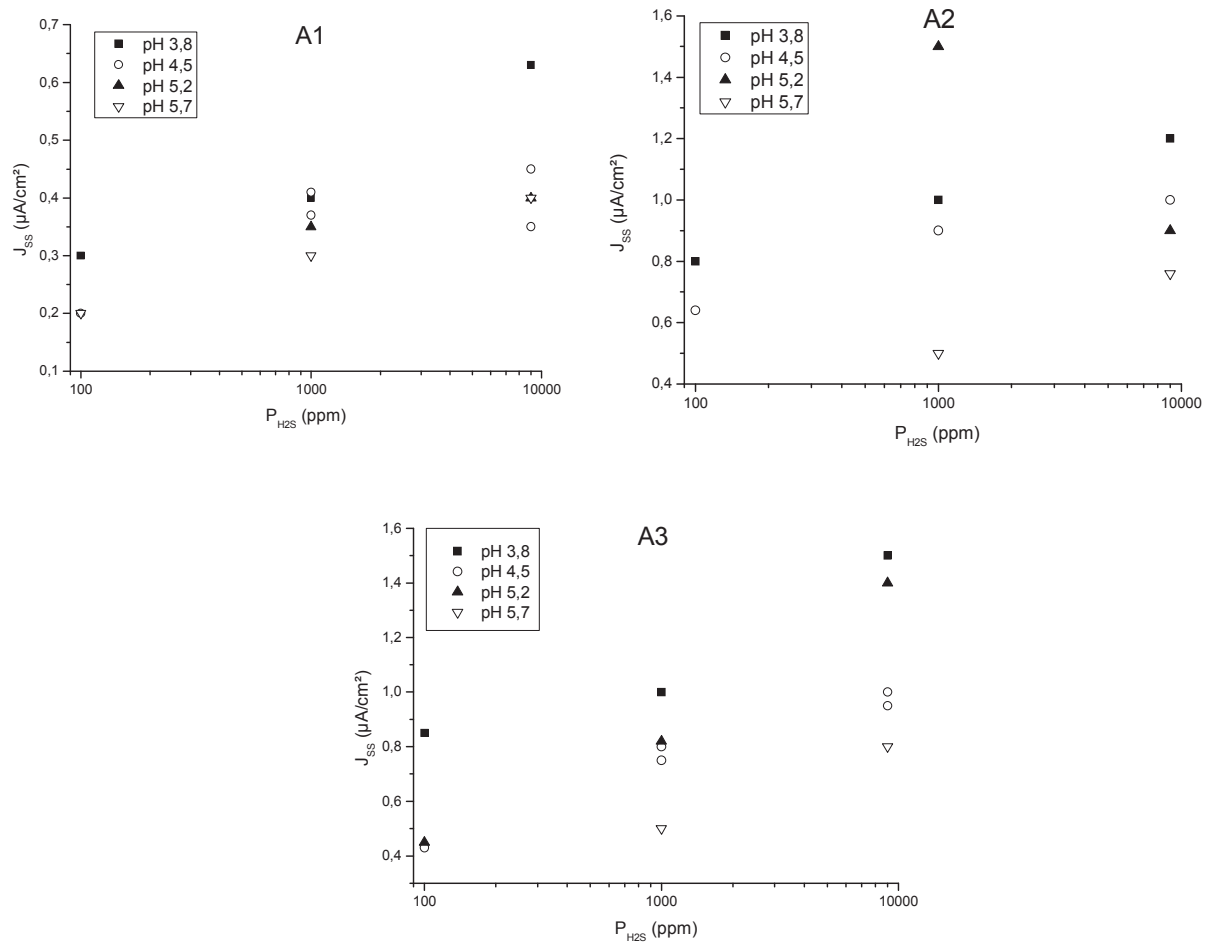


Figure 86 : Evolution du flux de perméation en régime stationnaire des aciers de l'étude en fonction de P_{H_2S} et du pH.

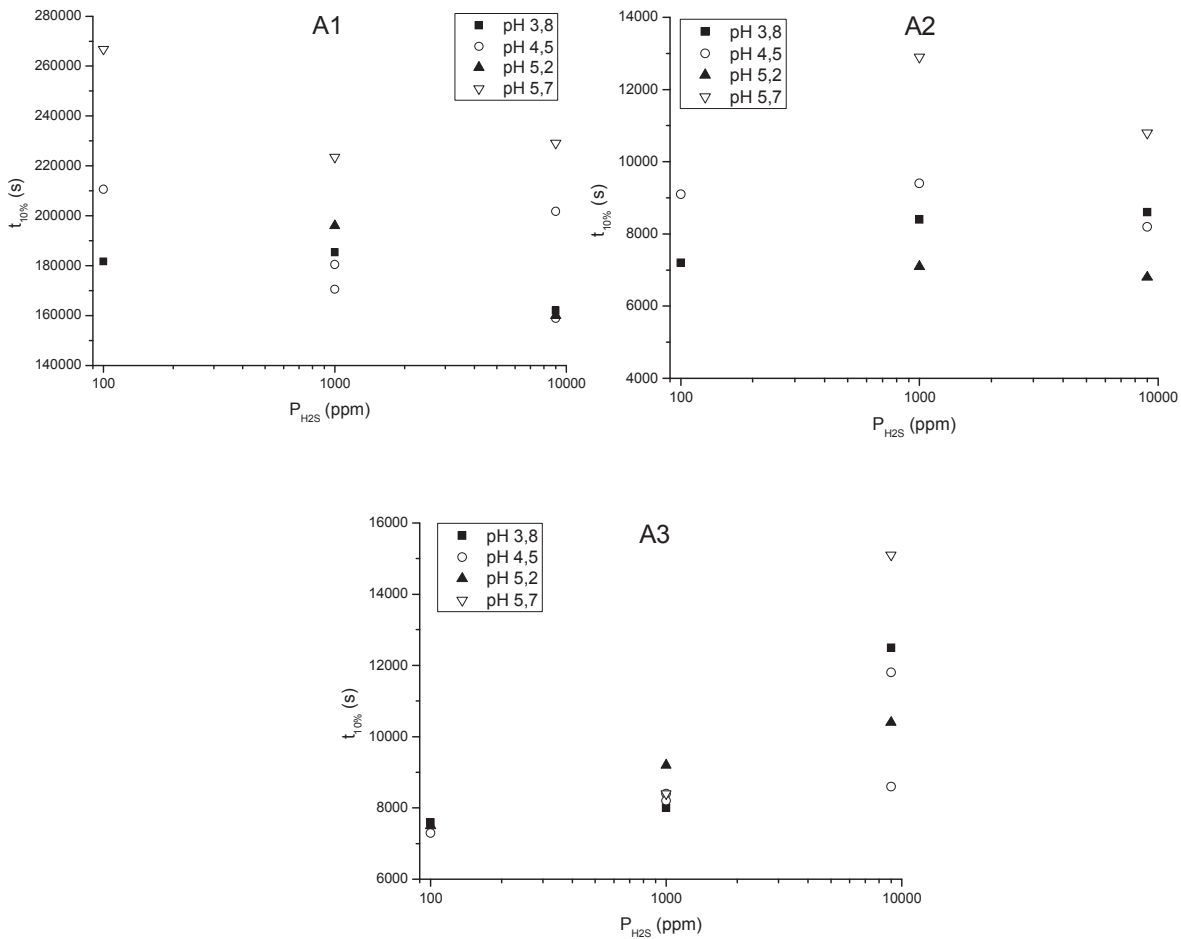


Figure 87 : Evolution du temps caractéristique de la diffusion de l'hydrogène dans les aciers de l'étude en fonction de P_{H_2S} et du pH.

3.2.2 Désorption d'hydrogène

Nous regardons ensuite l'évolution de la quantité d'hydrogène diffusible ayant traversée la membrane de perméation en fonction de P_{H_2S} et du pH (Figure 90). La Figure 88 présente l'évolution des transitoires de perméation en désorption avec le pH de la solution pour les 3 aciers. Nous constatons peu d'impact sur la quantité en hydrogène désorbé pour les aciers A2 et A3. Pour l'acier A1, une quantité légèrement plus importante d'hydrogène est désorbée pour les pH les plus acides.

Nous remarquons Figure 89 que l'aire sous le transitoire de déchargement est plus importante pour les teneurs en H_2S les plus hautes. Il semble que la vitesse de désorption (pente du transitoire) est plus importante pour des teneurs en H_2S plus grandes.

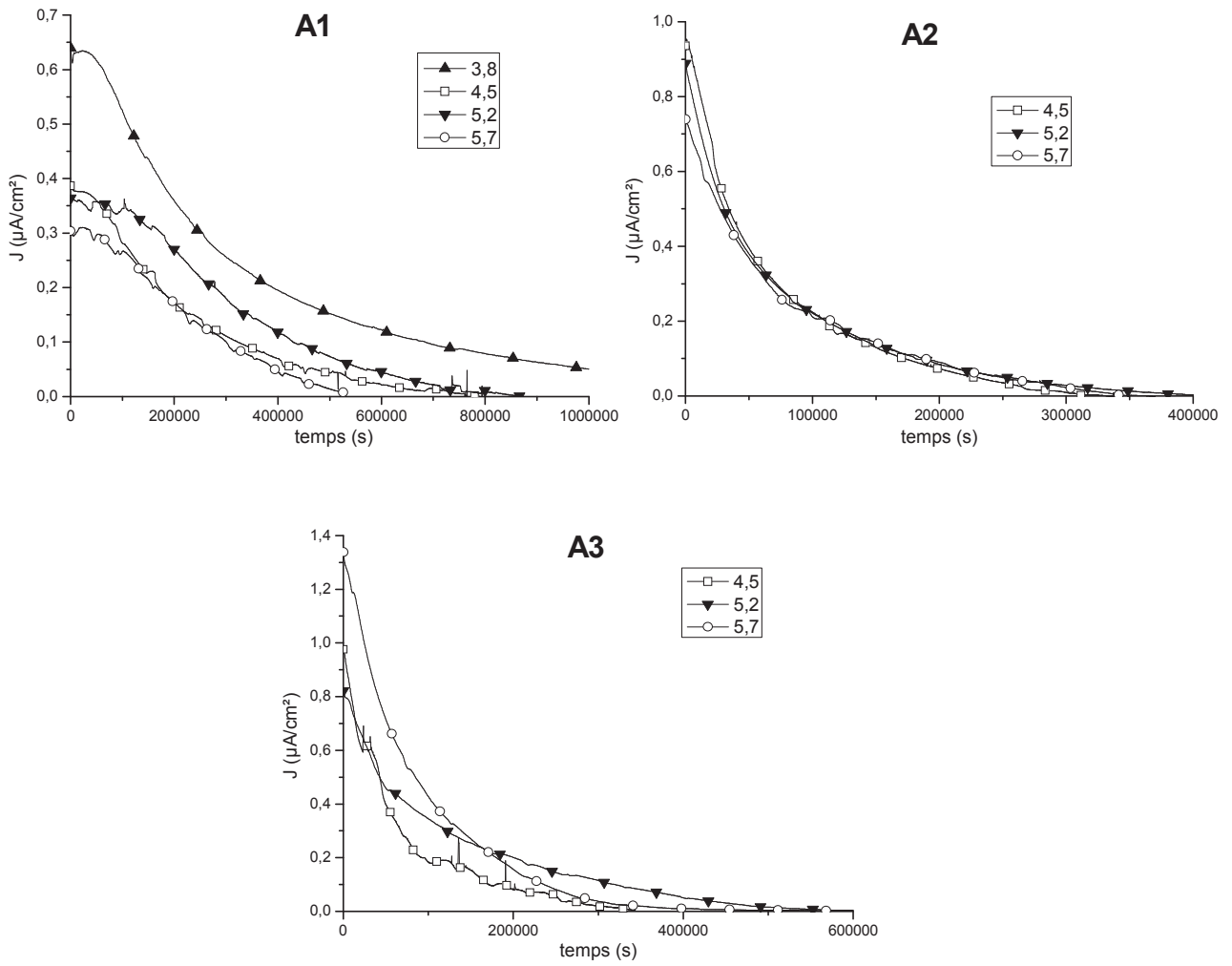


Figure 88 : Effet du pH sur le transitoire de perméation en hydrogène en désorption à $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 9 mbar sur les aciers A1, A2 et A3.

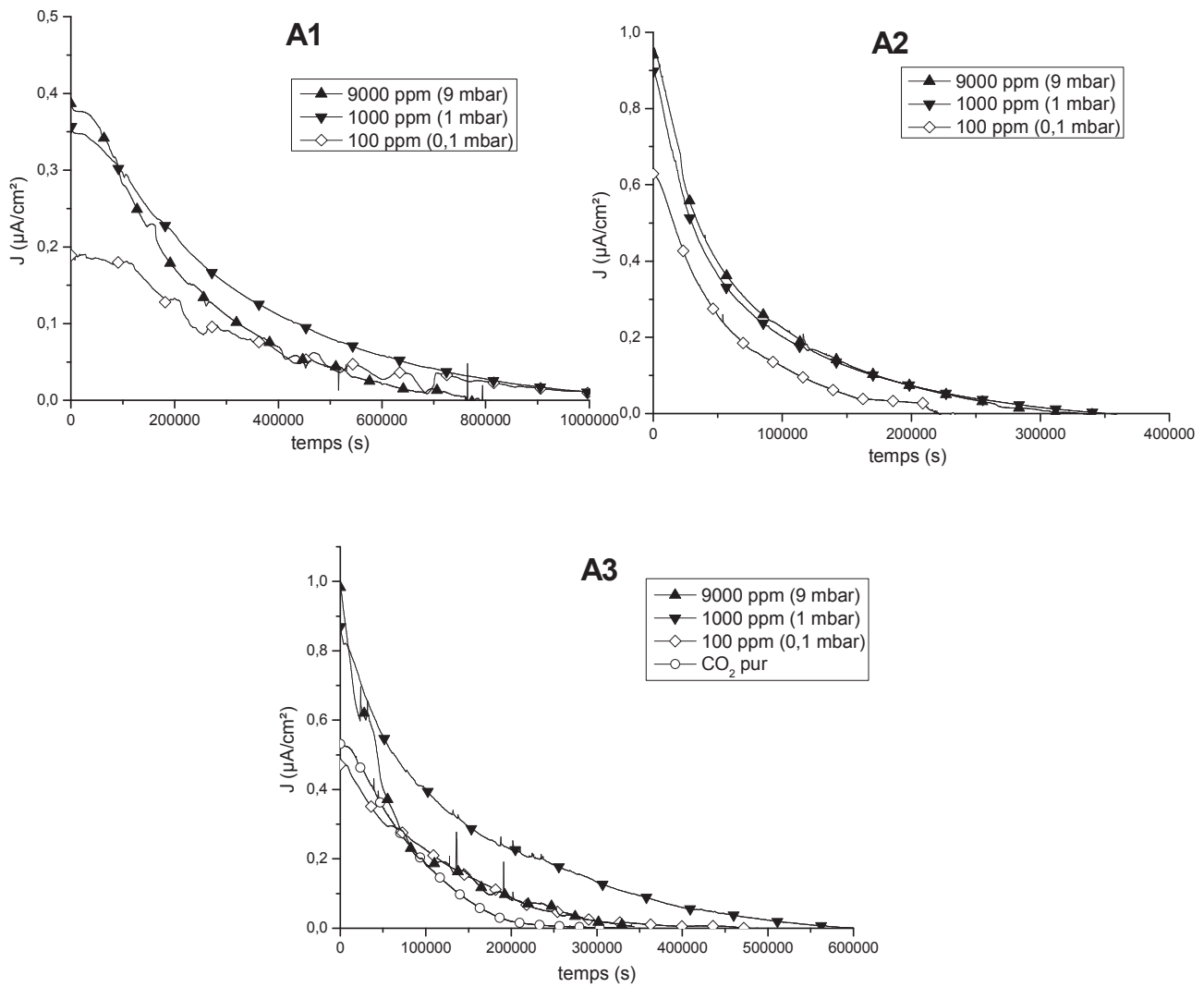


Figure 89 : Effet du CO_2 et de l' H_2S sur le transitoire de perméation en hydrogène en désorption à pH 4,5 sur les aciers A1, A2 et A3.

Pour les aciers A1 et A3, nous observons une augmentation de la quantité d'hydrogène diffusible avec la teneur en hydrogène. Pour les aciers A1 et A3, le pH de la solution montre peu d'impact à $P_{\text{H}_2\text{S}}$ faible (0,1 et 1 mbar) alors qu'à $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 9 mbar, le comportement en diffusion et piégeage devient sensible au pH. L'acier A2 montre une faible variation de sa concentration en hydrogène diffusible hormis pour une condition où nous observons une valeur élevée (pH 5,2 et teneur en H_2S de 1 mbar). Pour les aciers A1 et A3, ce résultat indique que l'augmentation de la quantité d'hydrogène avec la teneur en hydrogène constaté par l'étude de J_{SS} est principalement due à une augmentation de l'hydrogène diffusible dans les aciers. La quantité d'hydrogène diffusible dans l'acier A1 est plus importante que dans les aciers A2 et A3.

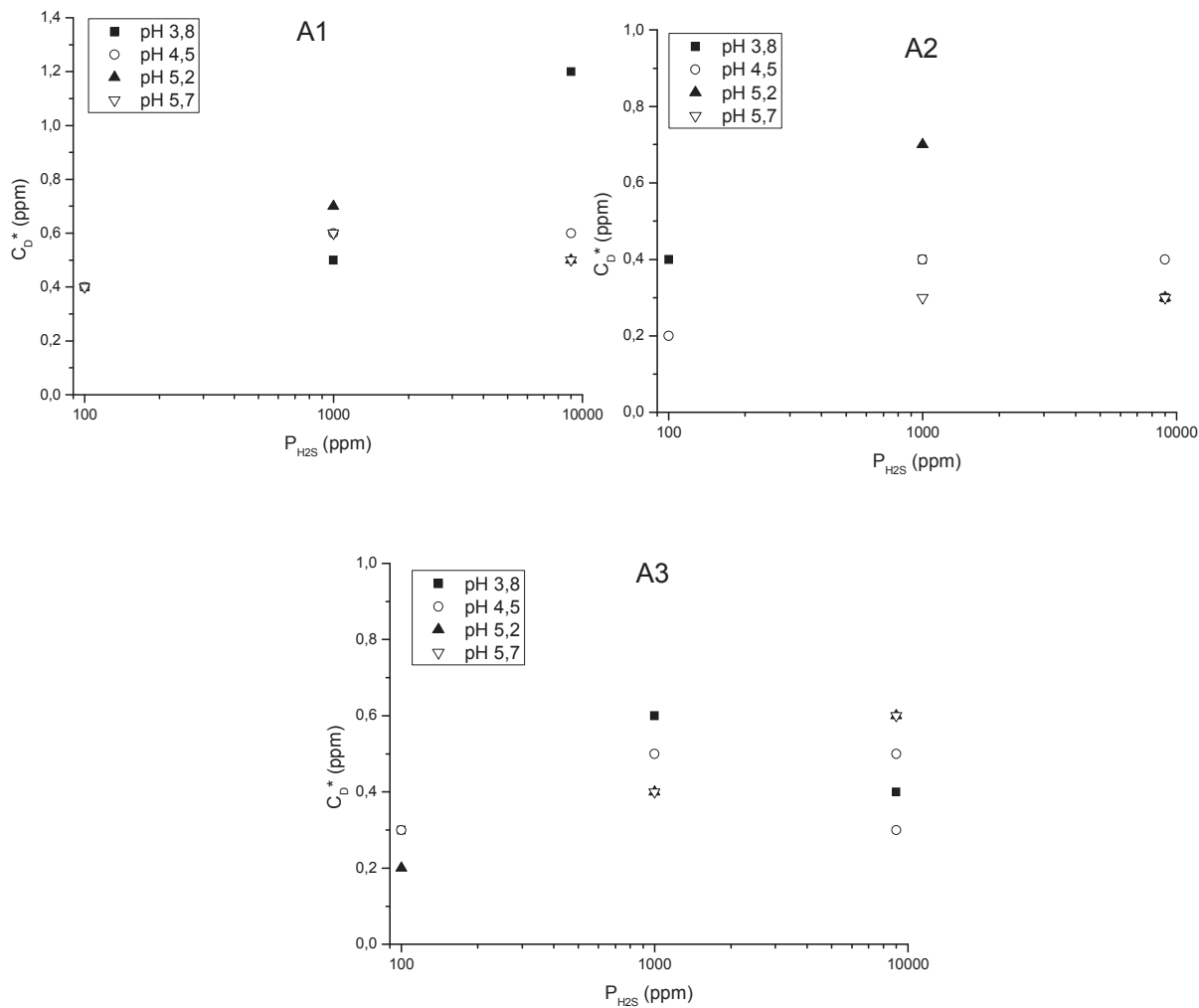


Figure 90 : Evolution de la quantité d'hydrogène diffusible détectée par perméation dans les aciers de l'étude en fonction de P_{H_2S} et du pH.

Nous avons vu que le comportement en diffusion - piégeage de l'acier A1 se démarque fortement des comportements des aciers A2 et A3. Ce comportement particulier de l'acier A1 n'a pas pu être représenté à l'aide d'un modèle de diffusion – piégeage issu de la littérature. Dans la partie suivante, nous présentons les solutions envisagées pour comprendre la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans cet acier.

3.3 Adaptation du modèle pour les aciers à microstructure perlitique continue

3.3.1 Développement du modèle de tortuosité

En étudiant les caractéristiques métallurgiques des nuances ferrito-perlitiques A1 et A2, nous avons constaté que ces aciers présentent comme principale différence un caractère continu (Acier A1) ou discontinu (Acier A2) des bandes de cémentite qui composent la perlite (Figure 91). Cette différence microstructurale prend une grande importance dans la diffusion de l'hydrogène, si nous considérons la cémentite comme une barrière quasi infranchissable à la diffusion, qui se produit exclusivement dans la phase ferritique ($D_\alpha = 1.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) [41].

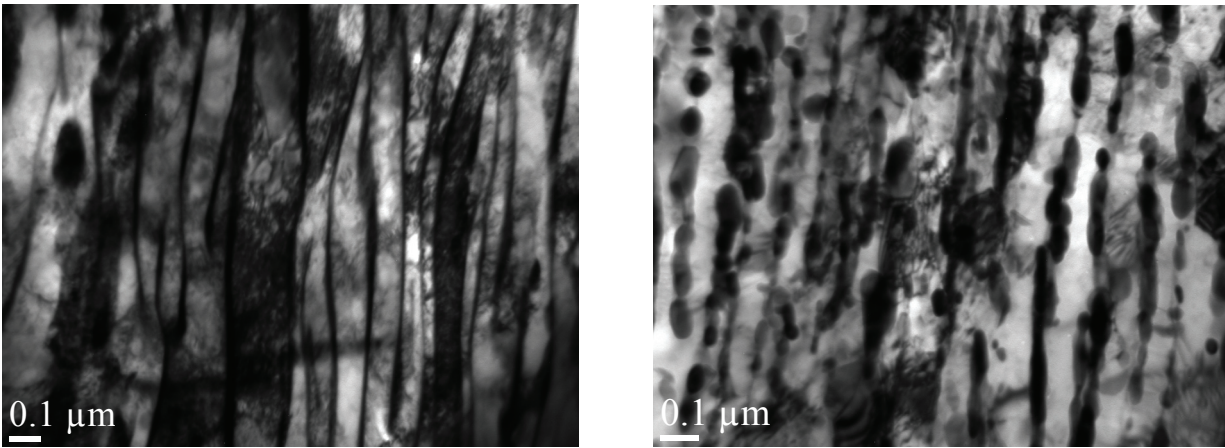


Figure 91 : Evolution de la microstructure perlitique de l'acier A1 (à gauche) vers l'acier A2 (à droite) lors du revenu en fin de procédé de fabrication

Pour appréhender simplement l'augmentation de la distance du chemin de diffusion de l'hydrogène, nous avons dans un premier temps augmenté de manière artificielle l'épaisseur de la membrane de diffusion dans le modèle de diffusion – piégeage classique. Il s'est avéré que cette solution ne permettait pas de représenter convenablement le comportement de l'acier A1 sans augmenter exagérément la densité de site de piégeage ou la concentration en hydrogène sub-surfacique.

Afin de tenir compte de cette différence, nous proposons d'introduire dans le modèle une notion de tortuosité, qui correspond au rapport entre le chemin de diffusion réellement parcouru et désigné par « L » et le chemin géométrique le plus court noté « e » (Équation 32 et Figure 92). La tortuosité dépend de l'altitude (axe y) prise comme point de départ. Nous estimons une tortuosité moyenne selon l'altitude y notée $\bar{\tau}$.

$$\bar{\tau} = \frac{L(y)}{e} \text{ avec } L(y) = \sum_i L_i(y) \quad \text{Équation 32}$$

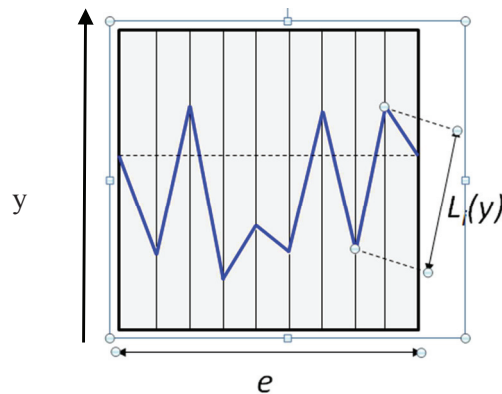


Figure 92 : Schéma explicatif du principe de calcul de la tortuosité

Dans une première étape, nous avons cherché à estimer des ordres de grandeur de tortuosité pour les grades A1 et A2. Nous nous sommes placés dans le cas le plus défavorable pour lequel les lamelles de perlite sont perpendiculaires à la direction de diffusion de l'hydrogène. Pour l'acier A2, présentant des bandes de cémentite discontinues, nous avons évalué la tortuosité à partir d'une image MET représentative, comme la longueur moyenne des barrières de cémentite ainsi que le nombre de « portes » moyen sur une longueur donnée (Figure 93). Pour l'acier A1, qui présente des paquets de perlite avec des bandes de cémentite continues, nous avons estimé qu'elles constituaient une barrière totalement infranchissable, et que la seule possibilité de sortie pour l'hydrogène était d'atteindre les frontières du

paquet correspondant. La tortuosité dépend alors grandement de la taille moyenne des paquets. En effet, puisque la tortuosité est calculée pour un chemin traversant le paquet perpendiculairement aux lamelles de perlite, plus le paquet sera grand plus le chemin sera long (Figure 93). L'analyse des clichés MET menée sur l'acier A2 nous a permis d'estimer une tortuosité comprise entre 3 et 5. Pour l'acier A1, elle est plus élevée et peut être estimée entre 10 et 30 suivant la taille du paquet de perlite.

Le modèle adapté aux aciers perlitiques tels que l'acier A1 est un modèle par éléments finis issu des travaux d'E. Legrand [77] qui a été adapté à une géométrie tortueuse. La variation de la tortuosité se traduit par une modification importante du transitoire de diffusion obtenu par essai de perméation. Cet effet est illustré Figure 94 pour différentes tortuosités, l'augmentation de la tortuosité augmente très fortement le temps de traversée de la membrane par l'hydrogène. Le courant de perméation stationnaire est largement diminué.

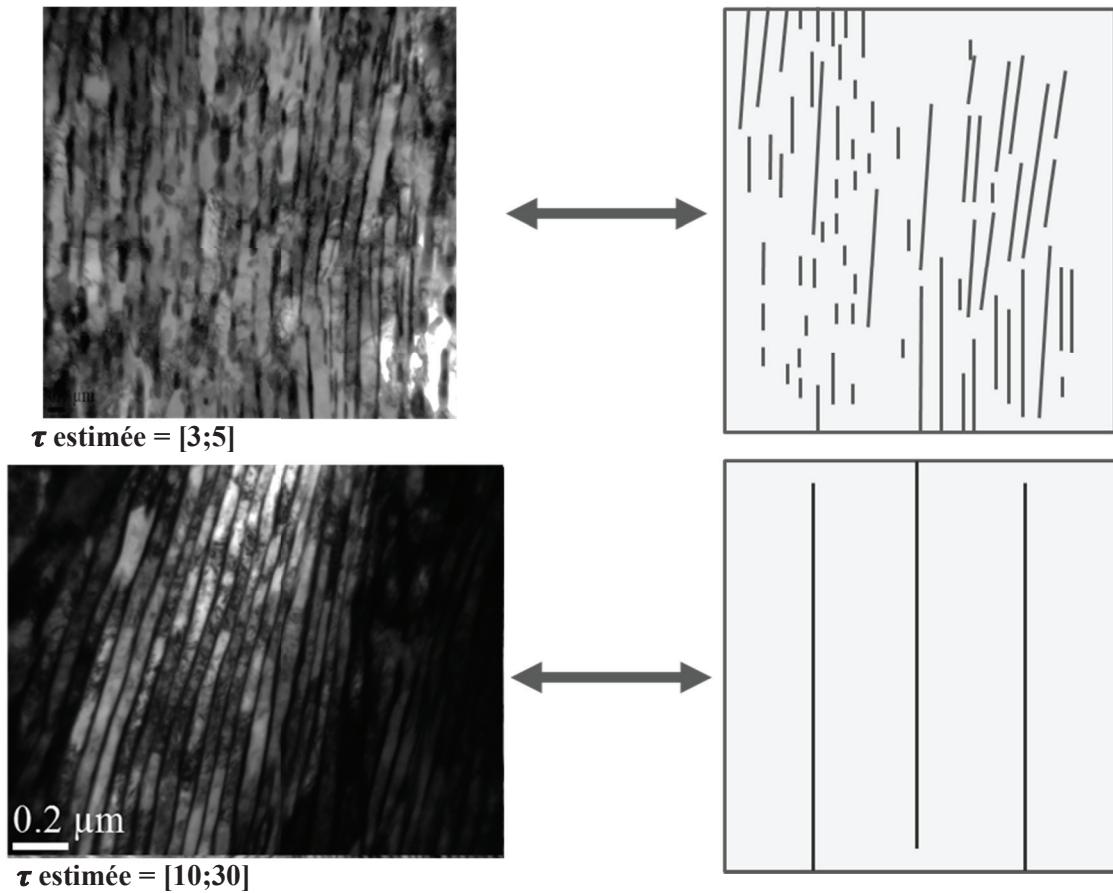


Figure 93 : Adaptation du modèle en fonction des microstructures de l'acier A2 (en haut) et A1 (en bas) vues sur les clichés MET.

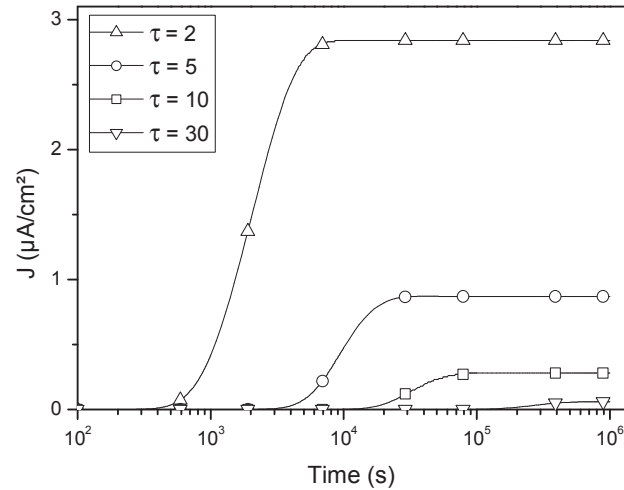


Figure 94 : Effet de la tortuosité de la microstructure sur le transitoire de diffusion de l'hydrogène ($e = 2,5 \text{ mm}$, $N_T = 7 \text{ mol/m}^3$ et $C_{0app} = 4 \text{ mol/m}^3$).

3.3.2 Application du modèle modifié

Pratiquement, ce nouveau modèle intègre la géométrie tortueuse caractérisée par le paramètre τ et le modèle de diffusion – piégeage décrit plus haut. Néanmoins, la complexité de ce modèle ne permet plus un traitement analytique simple, et nous avons donc utilisé un code d'Éléments Finis, inspiré des travaux de thèse d'E. Legrand [77]. Dans ce modèle par éléments finis, les Équation 18 et Équation 19 sont résolues numériquement sans les hypothèses de constance du rapport $\partial C_T / \partial C_L$ et de linéarité du gradient de concentration dans la membrane. Le maillage du système représente ainsi la membrane de perméation d'épaisseur e , constituée par des lamelles de cémentite considérées comme des barrières infranchissables vis-à-vis de la diffusion de l'hydrogène ($D_{\text{Fe}_3\text{C}} = 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$), et par les bandes de ferrite dans lesquelles l'hydrogène diffuse avec un coefficient $D_L = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Figure 95). Les conditions aux limites sont similaires à celles du cas précédent : concentration d'hydrogène en entrée égale à C_0 et concentration nulle en sortie de membrane. L'outil de calcul réalise ensuite pour chaque nœud du maillage l'évaluation des propriétés de diffusion et de piégeage par résolution de l'Équation 33.

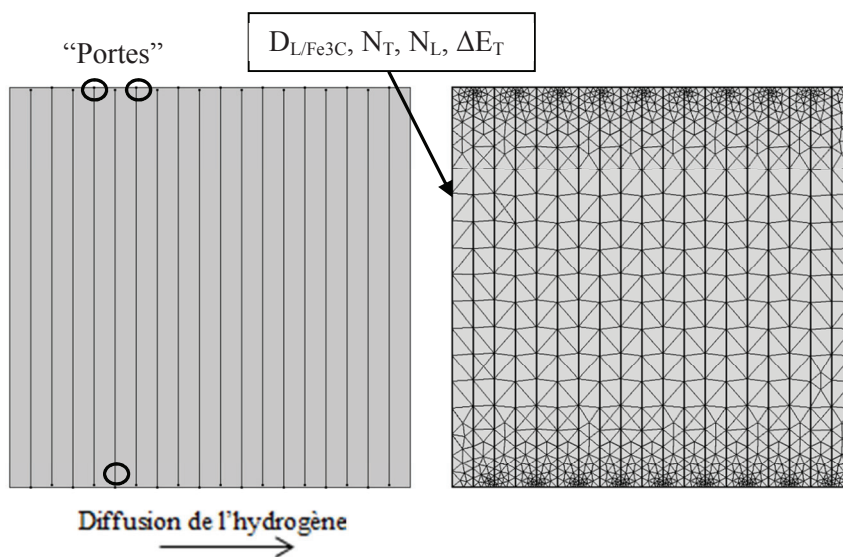


Figure 95 : Schéma de la modélisation par éléments finis de l'acier A1 et maillage associé de la membrane de perméation. (ΔE_T : Différence d'énergie entre un site interstitiel et un piège (eV))

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{app} \frac{\partial C_L}{\partial x} \right]$$

Équation 33

Nous obtenons un coefficient de diffusion apparent (D_{app}) pour chaque point du maillage qui dépend des propriétés de la phase concernée. Comme le montrent les Équation 21 et Équation 22 vues précédemment, D_{app} dépend des concentrations en hydrogène libre et piégé (C_L et C_T), du nombre de sites interstitiels et de piégeage (N_L et N_T) et du coefficient de diffusion de l'hydrogène libre dans la ferrite (D_L). Ainsi, les propriétés de diffusion en un point du maillage dépendent à la fois des conditions aux limites fixées et des propriétés du matériau.

En première approche, nous avons pris pour le nombre de site de piégeage N_T et le nombre de site interstitiels N_L des valeurs du même ordre de grandeur que celles utilisées par Frappart pour des aciers peu alliés martensitiques à haute limite d'élasticité [77,93]. Le modèle a tout d'abord été comparé à un transitoire de perméation de l'acier A2 en considérant une valeur de tortuosité égale à 3 et un nombre de sites interstitiels N_L dans un réseau cubique centré égal à 2.10^5 mol/m^3 . La simulation numérique a alors été ajustée à la courbe expérimentale en faisant varier la concentration totale en hydrogène absorbé ($C_{0app, ch}$) et la densité de sites de piégeage (N_T). Le résultat est illustré à la Figure 96.

Paramètre	Valeur
e	2,5 mm
D_L	$1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
T	300K
ΔE_T	-0,3 eV
N_L	$2,108 \times 10^5 \text{ mol/m}^3$
τ	3
N_T	$6,7 \text{ mol/m}^3$
D_{app}	$2,0.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
C_{0app}	$4,2 \text{ mol/m}^3$

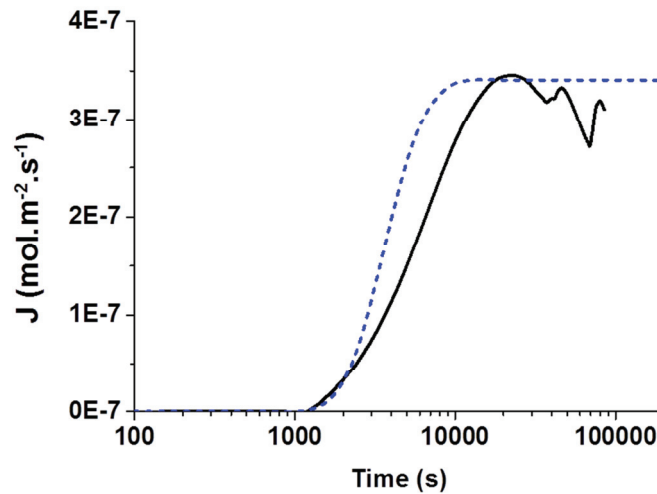


Figure 96 : Application du modèle à la nuance A2 (paramètres d'entrée à gauche, courbe expérimentale en noir, modèle en bleu).

Nous déterminons avec le modèle tortuosité un $D_{app, ch}$ ainsi qu'un $C_{0app, ch}$ identiques à ceux estimés à partir du modèle de diffusion – piégeage classique ($D_{app} = 1,5.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $C_{0app} = 4,5 \text{ mol/m}^3$). A ce niveau relativement modéré de tortuosité, les deux modèles sont donc assez proches.

Dans une seconde étape, nous transposons la modélisation par Eléments Finis aux résultats expérimentaux obtenus sur l'acier A1 en conservant les valeurs de N_L , N_T et $C_{0app, ch}$ issues de l'analyse de l'acier A2 et en jouant uniquement sur la tortuosité. Cette hypothèse semble assez raisonnable au vue des microstructures très proches entre ces deux nuances.

Nous présentons en Figure 97 la courbe expérimentale et la courbe simulée optimisée pour représenter correctement le temps de diffusion à 10 % du flux stationnaire.

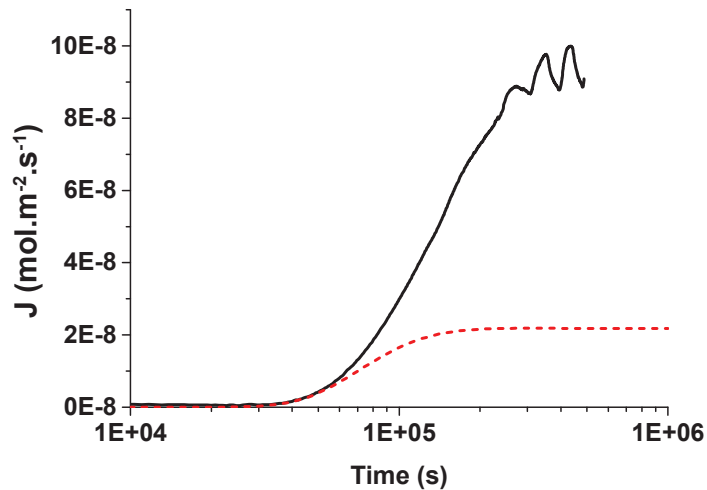


Figure 97 : Application du modèle à la nuance A1 en faisant varier uniquement la tortuosité à une valeur de 33 (courbe expérimentale en noir, modèle en rouge)

Dans ces conditions, le modèle prédit un courant de perméation stationnaire sensiblement inférieur au courant réel mesuré. Le seul paramètre géométrique ne suffit donc pas à expliquer cette différence de comportement entre les deux nuances. Même si le modèle peut montrer des différences de temps de sortie d'hydrogène comme celles réellement observées, il ne parvient pas dans ce cas à reproduire l'état stationnaire de perméation sans modifier aussi les valeurs des concentrations en sites de piégeage et en hydrogène absorbé.

Nous avons donc vérifié si des concentrations plus élevées en sites de piégeage (N_T) et en hydrogène absorbé ($C_{0app, ch}$) pouvaient diminuer l'écart entre simulation et expérience. Cette hypothèse peut se justifier par l'historique de fabrication des deux nuances : l'acier A1 n'étant pas revenu, nous pouvons penser de manière raisonnable que le nombre de sites de piégeage et donc la concentration totale en entrée, sont plus grands que ceux de l'acier A2. Cette recherche a été réalisée de manière non optimisée en faisant varier le nombre de sites de pièges ainsi que la concentration totale d'hydrogène en entrée. Sans modifier la tortuosité de 17, nous avons augmenté les valeurs pour ces deux paramètres et nous constatons une meilleure représentation de la courbe expérimentale notamment pour l'équilibre stationnaire de courant (Figure 98).

Paramètre	Valeur
e	2,5 mm
D_L	$9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
T	300K
ΔE_T	-0,3 eV
N_L	$2,108 \times 10^5 \text{ mol}/\text{m}^3$
τ	33
N_T	6,73 / 25 mol/m^3
C_{0app}	3,92 / 15,78 mol/m^3

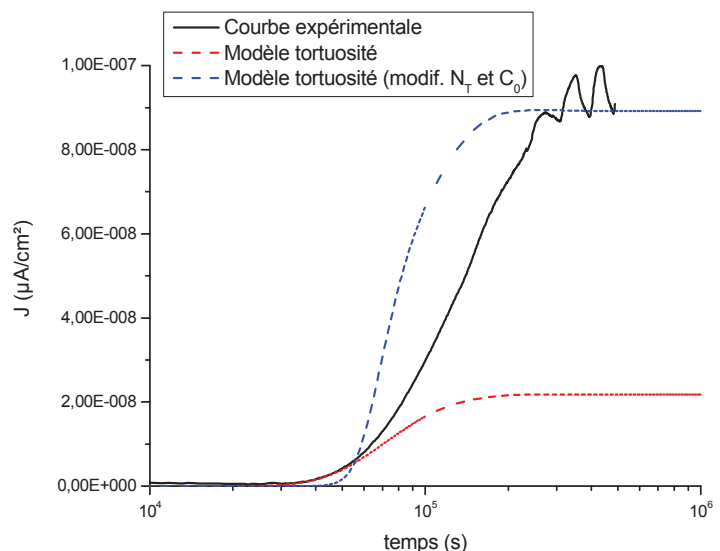


Figure 98 : Application du modèle à la nuance A1 avec une tortuosité de 33 : effet des variations de N_T et $C_{0app, ch}$

Même si ces paramètres ne semblent pas encore totalement optimisés, l'introduction de cette notion de tortuosité semble à même d'expliquer les très forts décalages en temps de sortie de l'hydrogène relevés pour l'acier A1. Afin d'améliorer le choix des paramètres d'ajustement, et pour mieux comprendre les effets de la tortuosité, nous avons procédé à une analyse de l'effet de la tortuosité sur le temps mis par l'hydrogène pour commencer à sortir du matériau (représenté par le temps mis pour atteindre 10 % du flux stationnaire) et sur la valeur stabilisée du flux. Il ressort de cette analyse que le temps de sortie est proportionnel à la tortuosité au carré, et que le flux stationnaire est inversement proportionnel à la tortuosité au carré (Figure 99).

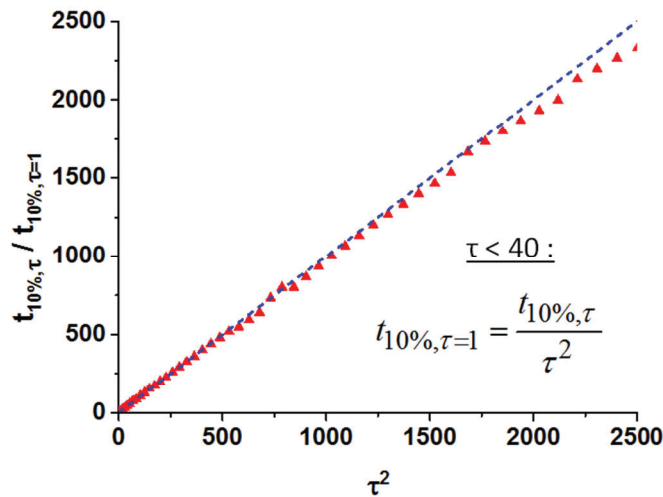


Figure 99 : Impact de la tortuosité sur le temps de sortie de l'hydrogène.

Cette analyse présente l'intérêt de montrer des analogies entre un matériau non tortueux et le même matériau tortueux, se traduisant par une augmentation du temps de sortie et une diminution du flux stationnaire. Il devrait donc être possible de trouver des méthodes approchées d'évaluation des paramètres représentatifs des interactions hydrogène acier, et en particulier des concentrations en les différentes formes d'hydrogène, sans passer systématiquement par l'outil de simulation numérique. Ce travail sera mené dans la seconde partie de la thèse.

3.3.3 Vérification pour des aciers traités thermiquement en laboratoire

Nous avons vu dans le chapitre précédent l'effet du traitement thermique à 425°C effectué sur l'acier A1 sur la microstructure de celui-ci. Nous avons remarqué que la cémentite de la structure perlitique fine de l'acier A1 devenait progressivement discontinue et globulaire avec le temps de traitement. Nous allons voir maintenant l'impact du traitement thermique sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène et mettre ces résultats en corrélation avec l'évolution de la microstructure.

Pour évaluer l'impact du traitement thermique sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène, des essais de perméation ont été effectués sur chacun des aciers A1, A1 traités thermiquement et A2 dans les mêmes conditions : pH 4,5 et P_{H_2S} de 9 mbar. Nous constatons Figure 100 que comme attendu, le comportement des aciers traités thermiquement est intermédiaire à ceux des aciers A1 et A2. Pour les 3 traitements thermiques de 45, 90 et 240 minutes, nous remarquons néanmoins que les transitoires de diffusion sont nettement plus proches de celui de l'acier A2 que de l'acier de référence A1. Dès un traitement thermique court, le temps de traversée de la membrane par l'hydrogène est considérablement diminué passant de plus d'une journée à seulement 3 heures. Dans le même temps, en prenant pour référence l'acier A1 non traité, le courant de perméation stationnaire augmente pour rejoindre la valeur de courant stationnaire de l'acier A2. Si nous comparons les 3 aciers traités entre eux, le temps de sortie de l'hydrogène diminue progressivement avec le temps du traitement thermique. Le Tableau 16 présente les coefficients de diffusion apparents ainsi que les concentrations sub-surfaciques apparentes déterminés à par le modèle classique (excepté pour l'acier A1) partir de chacun des transitoires de diffusion. La vitesse de diffusion

est multipliée par 10 lorsque le traitement thermique est effectué sur l'acier A1 et la concentration en hydrogène calculée est divisée par 4. Plus le traitement est long et plus le coefficient de diffusion de l'hydrogène est élevé. Le Tableau 17 présente les résultats obtenus par l'analyse des mêmes transitoires avec le modèle adapté tenant compte de la tortuosité. Nous constatons que les valeurs de D_{app} et de C_{0app} obtenues par les deux modèles sont proches et valident le nouveau modèle. Ce tableau montre que plus le traitement thermique subi par l'acier A1 est important et plus la tortuosité apparente de l'acier est faible et la densité de sites de piégeage diminue.

Ces résultats confirment les observations de microstructures en microscopie électronique. Le traitement thermique segmente la cémentite dans la perlite et la rend globulaire alors que pour l'acier A1 elle est continue sur de longues distances (dizaine de microns). Or, la cémentite est une barrière à la diffusion de l'hydrogène. Le traitement thermique fractionne les barrières de diffusion ce qui explique une vitesse de diffusion plus importante. Quant à la concentration apparente calculée, elle dépend du chemin de diffusion de l'hydrogène et de la facilité du matériau à le piéger. Pour l'acier A1, la fraction d'interfaces (2 dimensions) ferrite-cémentite est importante tandis que pour les aciers traités, cette interface est réduite et fractionnée sous forme sphérique. Cette interface peut être le site de piégeage expliquant les différences de concentrations calculées.

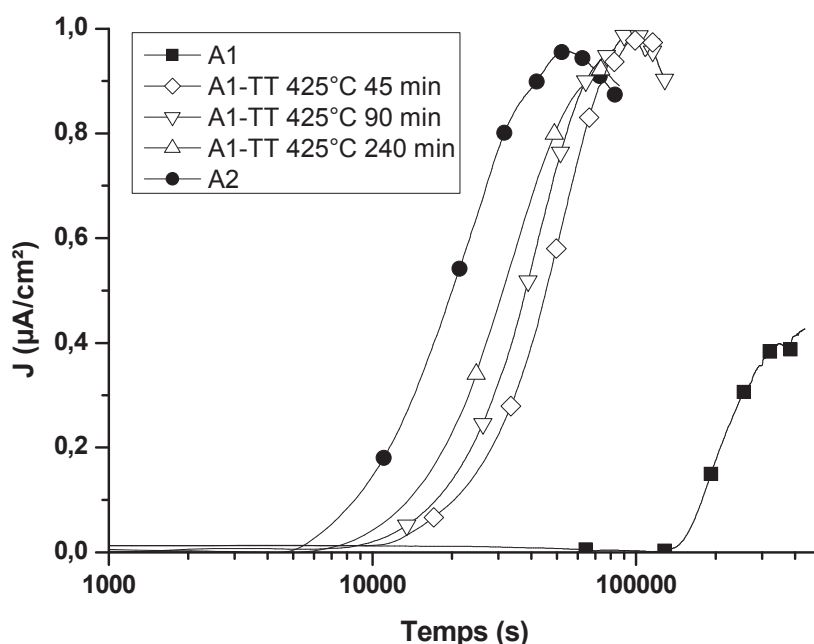


Figure 100 : Evolution du transitoire de perméation en fonction du traitement thermique sur l'acier A1 et comparaison avec l'acier A2 (pH 4,5 et P_{H_2S} 9 mbar).

Tableau 16 : Paramètres de diffusion obtenus par le modèle standard sur les aciers traités thermiquement à comparer aux aciers A1 et A2. A2 (pH 4,5 et P_{H_2S} 9 mbar).

	A1	A1-TT45	A1-TT90	A1-TT240	A2
$D_{app} * 10^{11}$ (m ² /s)	0,26	2,0	2,3	2,9	4,3
C_{0app} (wppm)	5,7	1,4	1,4	1,0	0,8

Tableau 17 : Paramètres de diffusion obtenus par le modèle tortuosité sur les aciers traités thermiquement à comparer aux aciers A1 et A2.

	A1	A1-TT45	A1-TT90	A1-TT240	A2
τ	33	12	8	7	6
N_T (mol.m ³)	23	15	16	14	10
$D_{app} * 10^{11}$ (m ² /s)	0,26	1,5	2,6	3,2	4,9
C_{0app} (wppm)	5,7	1,9	1,3	1,0	0,7

Ces résultats confirment l'hypothèse de départ où nous définissions une diffusion et un piégeage de l'hydrogène dans la ferrite et la cémentite comme bloquant la diffusion de l'hydrogène. Nous remarquons bien que le temps de traitement thermique permet une diminution de la tortuosité apparente du chemin de diffusion de l'hydrogène qui correspond à une segmentation de la cémentite dans la microstructure perlitique (Figure 101).

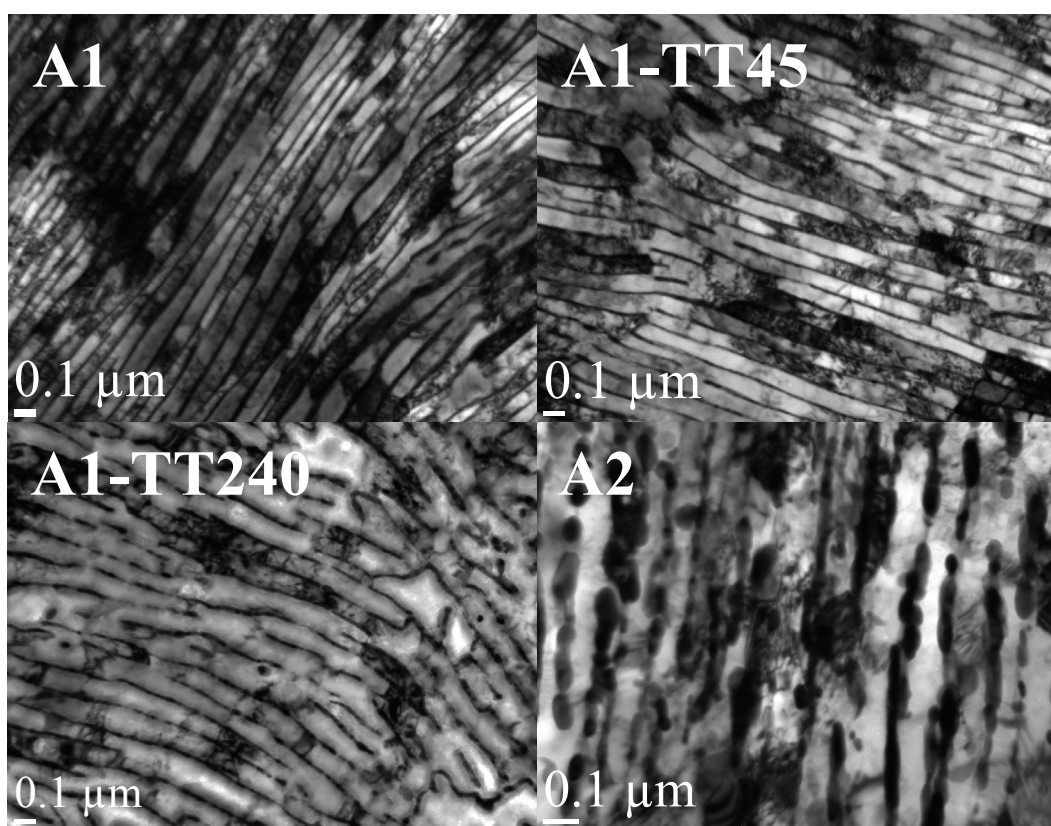


Figure 101 : Evolution de la cémentite dans la microstructure perlitique de l'acier A1 avec la durée de traitement thermique (à 425°C pendant 45 minutes, 240 minutes et à 625°C pendant environ 1 minute).

3.4 Etude des interactions hydrogène – acier

3.4.1 Etude paramétrique des effets du pH et de l'H₂S

Les résultats issus d'environ 40 essais de perméation pour les coefficients de diffusion apparents (D_{app}), les concentrations subsurfaciques apparentes (C_{0app}) et les concentrations en hydrogène diffusible (C_D) sont reportés en Annexe 9 pour chaque nuance d'acier.

Comme reporté dans la littérature [7,9,11], l'augmentation de la concentration en ion hydronium en solution (autrement dit de l'acidité du milieu) augmente l'activité de surface et donc les réactions de nature électrochimique qui vont déterminer C_{0app} . Nous allons discuter de l'effet du pH sur la diffusion de l'hydrogène dans les membranes d'acier A1, A2 et A3.

L'analyse des transitoires de perméation en chargement (Tableau 18) montre que le pH influe peu sur la valeur de C_{0app} de A2 et A3. Pour l'acier A1, C_{0app} semble plus élevé à pH faible mais l'augmentation est de l'ordre de la dispersion précédemment mesurée. La valeur du coefficient de diffusion D_{app} augmente de façon légèrement plus significative avec l'acidification de la solution d'essai. De manière globale, il est difficile de tirer des conclusions avec les faibles tendances observées.

Tableau 18 : Evolution du coefficient de diffusion apparent et de la concentration sub-surfacique apparente en fonction du pH à P_{H_2S} de 9 mbar pour les 3 aciers étudiés.

pH	$D_{app} * 10^{11} (m^2/s)$			$C_{0app} (wppm)$		
	A1 ($\pm 0,01$)	A2 ($\pm 0,2$)	A3 ($\pm 0,2$)	A1 ($\pm 0,9$)	A2 ($\pm 0,1$)	A3 ($\pm 0,1$)
5,7	0,19	4,0	2,3	7,7	0,6	1,1
5,2	0,26	5,2	3,2	5,3	0,6	1,4
4,5	0,24	3,9	3,7	5,7	0,9	0,9
3,8	0,26	4,5	3,2	8,1	0,9	1,5

Nous allons discuter à présent des effets de l'H₂S sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les aciers A1, A2 et A3 (Tableau 19).

Le transitoire de référence sous CO₂ pur réalisé pour l'acier A3 permet de déterminer un coefficient de diffusion D_{app} de $3,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-11} m^2/s$ et une concentration sub-surfacique C_{0app} de 0,4 wppm. La présence d'H₂S influe sur le courant de perméation stationnaire en augmentant la quantité d'hydrogène diffusant dans l'acier par rapport à un chargement en CO₂ seul. Pour des teneurs de 1, 3 et 9 mbar, nous obtenons respectivement des concentrations sub-surfaciques de 0,7, 0,75 et 1,1 wppm. De la même façon pour l'acier A2, le coefficient de diffusion apparent est de $4,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-11} m^2/s$, et les C_{0app} calculées à 0,1, 1 et 9 mbar sont respectivement de 0,5, 0,7 et 0,9 wppm. Pour l'acier A1, le coefficient de diffusion est d'environ $2,4 \cdot 10^{-12} m^2/s$ et les C_{0app} calculées à 0,1, 1 et 9 mbar sont respectivement de 3,9, 6,0 et 5,7 wppm. La présence d'H₂S augmente le flux de chargement en hydrogène par sa capacité à catalyser son entrée. Cette augmentation est plus significative que celle induite par l'acidité de la solution d'essai. Comme nous l'avons vu en comparant les transitoires de perméation, le CO₂ permet d'effectuer également un chargement en hydrogène mais dans une proportion plus limitée. Ces résultats confirment les différents aspects mis en avant dans la littérature concernant l'effet promoteur de l'entrée de l'hydrogène de l'H₂S [1,11,31,104]. Ces résultats montrent également que le coefficient de diffusion apparent est un paramètre intrinsèque du matériau.

Tableau 19 : Evolution du coefficient de diffusion apparent et de la concentration sub-surfacique apparente en fonction de P_{H_2S} à pH 4,5 pour les 3 aciers étudiés.

P_{H_2S} (ppm)	$D_{app} * 10^{11} (m^2/s)$			C_{0app} (wppm)		
	A1 (±0,01)	A2 (±0,2)	A3 (±0,2)	A1 (±0,9)	A2 (±0,1)	A3 (±0,1)
0 (CO ₂ pur)	-	-	3,6	-	-	0,4
100	0,19	4,5	3,5	3,9	0,5	0,4
1000	0,24	4,1	3,7	6,0	0,7	0,7
9000	0,24	3,9	3,7	5,7	0,9	0,9

Nous analysons l'évolution de D_{app} , C_{0app} dans les aciers en fonction du couple pH / P_{H_2S} . Le coefficient de diffusion apparent représente la vitesse apparente de diffusion de l'hydrogène en tenant compte également des populations d'hydrogène piégé réversiblement et irréversiblement. La concentration sub-surfacique s'établit par l'équilibre à l'interface milieu / membrane entre l'hydrogène adsorbé et l'hydrogène absorbé dans le matériau. Cette concentration reflète donc la sévérité du milieu considéré.

Nous observons Figure 102 que le coefficient de diffusion apparent varie peu avec la sévérité du milieu d'essai (pH / P_{H_2S}) pour les aciers A2 et A3. Il semble que celui-ci est plus important à pH acide. Pour l'acier A1, le coefficient de diffusion est environ 10 fois inférieur à ceux mesurés dans les aciers A2 et A3. Il est plus important lorsque P_{H_2S} augmente. Le temps de sortie de l'hydrogène étant beaucoup plus important pour l'acier A1, il est plus facile de discerner l'effet de la sévérité du milieu sur le coefficient de diffusion. Pour les aciers A2 et A3, cet effet peut être masqué par les évolutions de l'état de surface en début d'essai que nous avons remarqué précédemment, c'est pourquoi la valeur du D_{app} varie peu.

La Figure 103 présente l'évolution de C_{0app} en fonction du pH et de P_{H_2S} . La concentration en hydrogène apparente correspond à la concentration sub-surfacique dans l'acier côté chargement. Le résultat obtenu est en total cohérence avec la littérature dans laquelle nous avons vu que les milieux sont plus favorables à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène avec une augmentation de P_{H_2S} ou une diminution du pH. En effet, C_{0app} augmente principalement avec la teneur en H_2S et à partir d'une certaine teneur en H_2S la concentration augmente avec le pH. Pour l'acier A2, une valeur à pH 5,2 et P_{H_2S} de 1 mbar est élevée mais la tendance générale montre une dépendance forte de C_{0app} avec P_{H_2S} . La Figure 104 montre que la variation de la concentration sub-surfacique C_{0app} est principalement due à la variation de la quantité d'hydrogène diffusible C_D . Les deux concentrations varient de la même façon en fonction du pH et de P_{H_2S} .

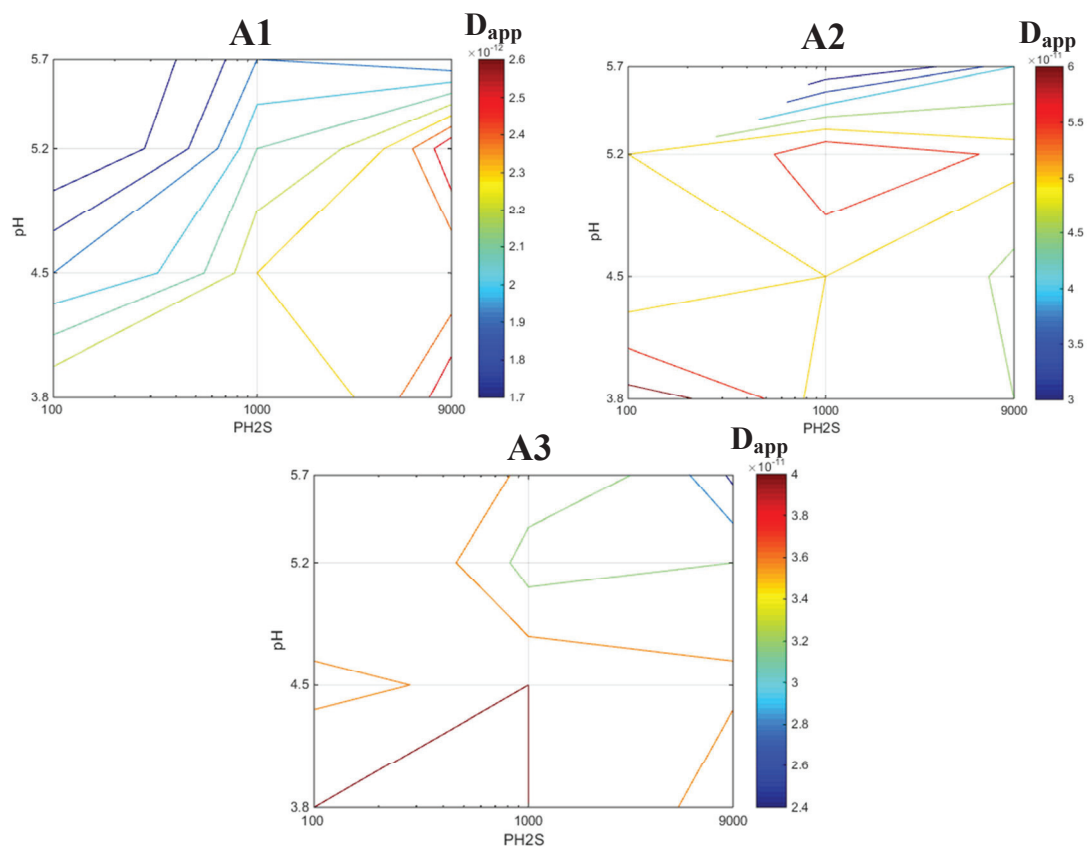


Figure 102 : Variation de D_{app} des 3 aciers de l'étude en fonction du couple pH / P_{H_2S} .

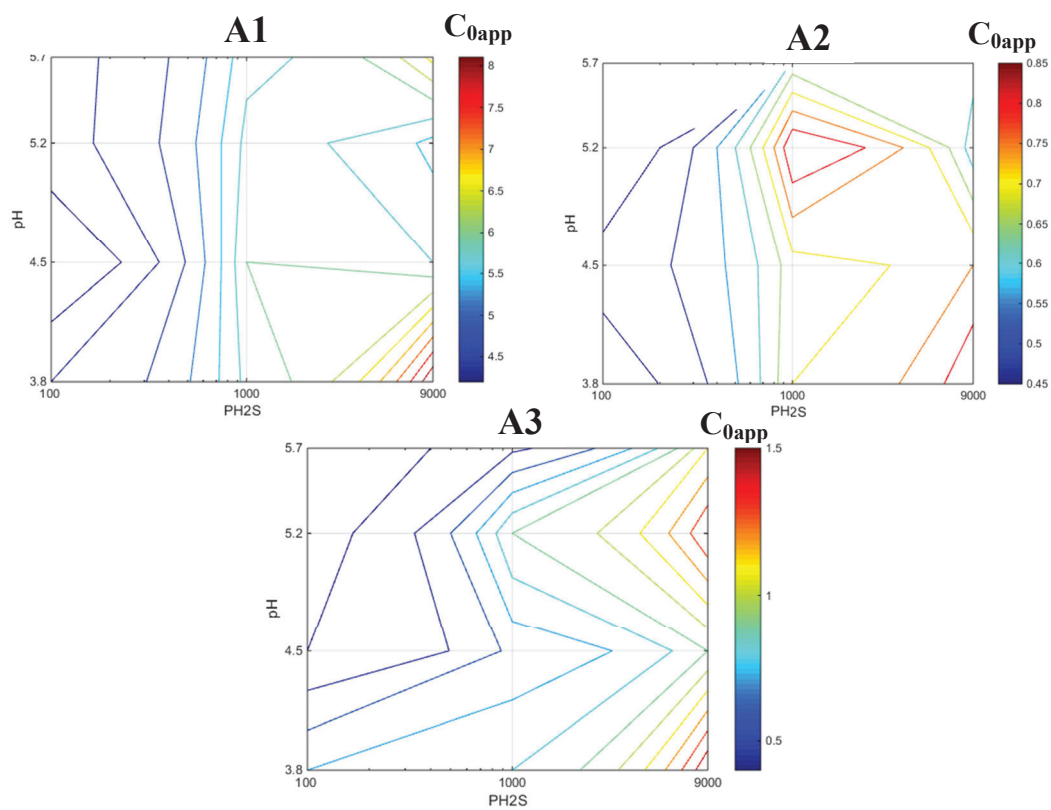


Figure 103 : Variation de C_{0app} des 3 aciers de l'étude en fonction du couple pH / P_{H_2S} (wppm).

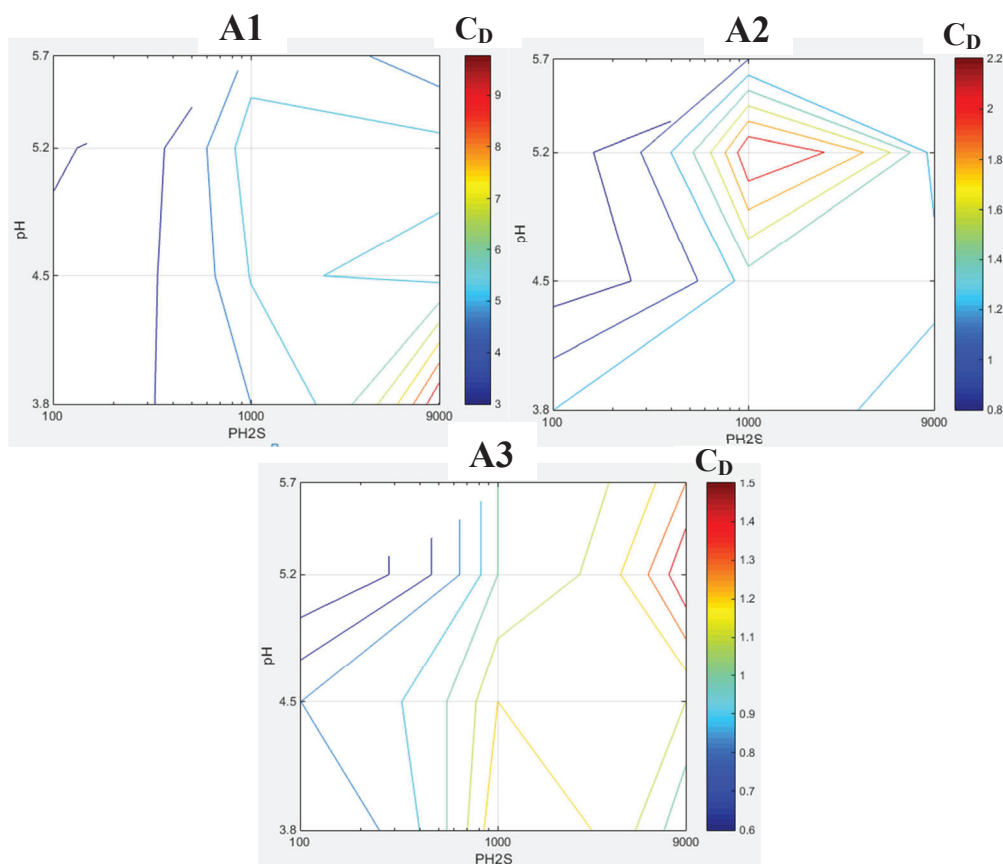


Figure 104 : Variation de C_D des 3 aciers de l'étude en fonction du couple pH / P_{H_2S} .

3.4.2 Proportion des populations d'hydrogène et détermination de la densité de sites de piégeage.

La revue bibliographique indique que nous trouvons en général deux régimes différents (Figure 105). Le premier domaine correspond à une compétition entre l'hydrogène diffusible et l'hydrogène piégé tandis que le second domaine correspond à l'atteinte de l'équilibre entre ces deux populations. Dans le premier domaine, le D_{app} est fonction de la sévérité du milieu puisque la compétition entre populations va dépendre de C_{0app} . Ce n'est plus le cas pour le second domaine. L'accumulation d'hydrogène piégé irréversiblement augmente quel que soit le domaine.

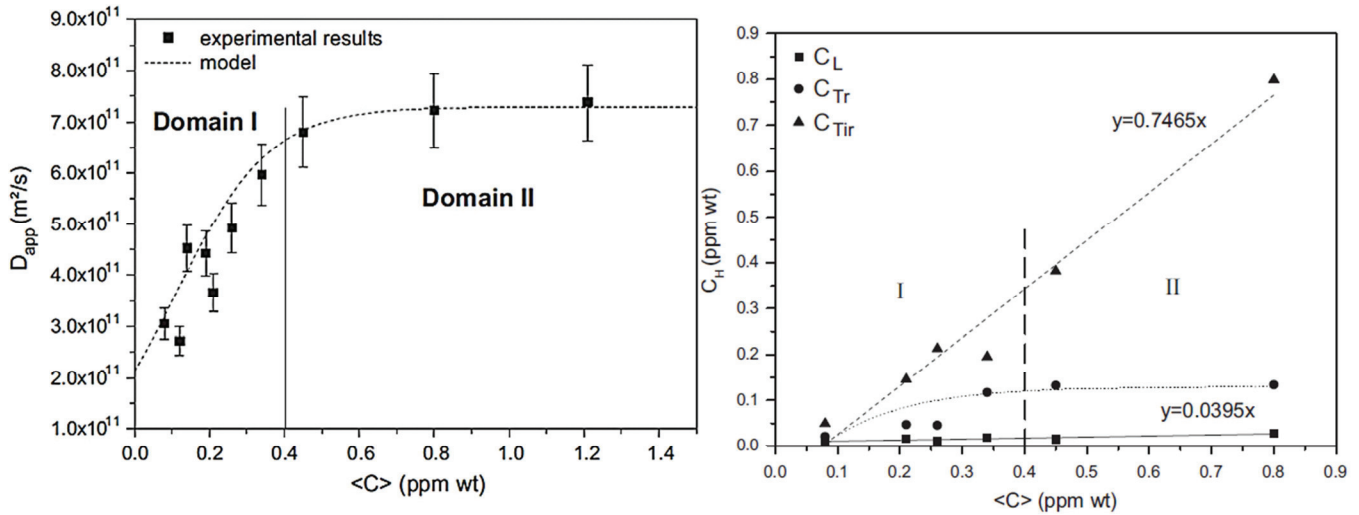


Figure 105 : Evolution du coefficient de diffusion apparent en chargement et des concentrations en hydrogène interstitiel, piégé réversiblement et piégé irréversiblement en fonction de la concentration sub-surfacique pour un acier martensitique [93].

Dans notre cas, le coefficient de diffusion apparent en fonction de la concentration sub-surfacique apparente de nos aciers n'évolue pas, nous constatons un nuage de points sans aucune tendance principale. Nous pouvons conclure que nous nous situons sur une portion réduite de ce que nous trouvons sur la Figure 105 issue de la littérature, ce qui signifierait que dans nos conditions, la vitesse de diffusion dépend peu de la sévérité du milieu et de la quantité d'hydrogène absorbée par l'acier. Nous remarquons toutefois que la vitesse de diffusion est fortement dépendante du matériau et donc de la microstructure de celui-ci. Le coefficient de diffusion moyen pour l'acier A3 est de $3,5 \cdot 10^{-11} m^2/s$, pour l'acier A2 de $4,5 \cdot 10^{-11} m^2/s$ et pour l'acier A1 de $2,2 \cdot 10^{-12} m^2/s$.

La Figure 106 réunit tous les résultats expérimentaux analysés et représente la répartition des concentrations corrigées du facteur n entre les différents types d'hydrogène considérés en fonction de la concentration en hydrogène moyenne mesurée $\langle C \rangle_{des}$. Pour l'acier A1, la concentration moyenne varie entre 4,7 wppm et 11,3 wppm, cette concentration est très élevée par rapport aux deux nuances suivantes pour les mêmes conditions pH / P_{H_2S} . Les concentrations en hydrogène interstitiel et en hydrogène piégé réversiblement varient fortement avec $\langle C \rangle_{des}$. Par contre, la concentration en hydrogène piégé irréversiblement est constante selon la concentration sub-surfacique à une valeur d'environ 1,5 wppm. Pour l'acier A2, la concentration moyenne mesurée varie entre 0,9 wppm et 2,3 wppm. La concentration en hydrogène piégé irréversiblement évolue peu avec $\langle C \rangle_{des}$ et est égal à environ 0,2 ppm. La concentration en hydrogène piégé réversiblement augmente avec $\langle C \rangle_{des}$ et atteint un palier autour de 1 wppm pour les valeurs élevées de $\langle C \rangle_{des}$. Par conséquent, la concentration en hydrogène interstitiel varie peu pour de faible valeur de $\langle C \rangle_{des}$ (0,3 wppm) mais augmente fortement pour une valeur de $\langle C \rangle_{des}$ supérieure à 2,0 wppm. Enfin, l'acier A3 présente une concentration sub-surfacique apparente comprise entre 0,7 et 1,7 wppm. Les concentrations en hydrogène interstitiel et piégé irréversiblement varient peu avec $\langle C \rangle_{des}$ est sont égales respectivement à 0,35 et 0,2 wppm. La concentration en hydrogène piégé réversiblement augmente linéairement avec la concentration moyenne $\langle C \rangle_{des}$. Elle est comprise entre 0,3 et 1,1 wppm.

Ces résultats montrent que la variation de la quantité d'hydrogène avec la sévérité du milieu lors d'essais de perméation est principalement engendrée par la variation de l'hydrogène diffusible (C_L et C_{Tr}). Nous remarquons que l'acier A1 absorbe une quantité d'hydrogène beaucoup plus importante que les aciers A2 et A3.

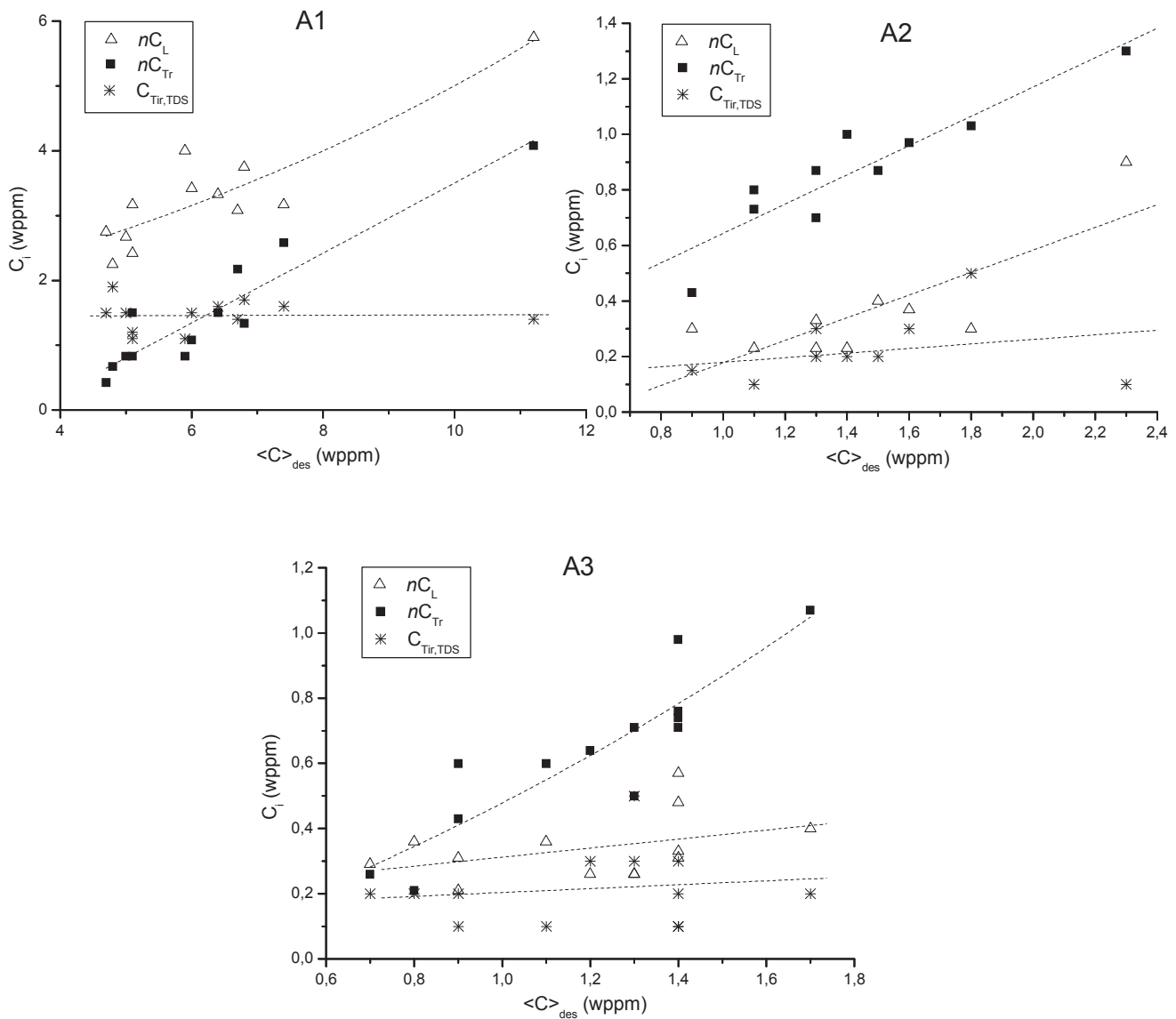


Figure 106 : Evolutions des concentrations en hydrogène interstitiel (C_{0L}), en hydrogène piégé réversiblement (C_{0Tr}) et piégé irréversiblement (C_{0Tir}) en fonction de la concentration moyenne $\langle C \rangle$.

Nous pouvons aussi calculer à partir des transitoires de perméation les densités de sites de piégeage propres à chaque matériau. Le temps de sortie de l'hydrogène dans les aciers nous permet selon la méthode de Frappart et coll. [Frappart2010] de déterminer ces densités de pièges. L'Équation 34 permet la détermination de N_T grâce aux temps de sortie de l'hydrogène réels (t_T) et théorique sans piégeage (t_L déterminé avec D_L (Équation 15) et avec la concentration moyenne d'hydrogène dans l'acier déterminée préalablement [98,105].

$$\frac{t_T}{t_L} - 1 = 3N_T \frac{1}{\langle C \rangle_{des}} \quad \text{Équation 34}$$

La Figure 107 présente le tracé de $\frac{t_T}{t_L} - 1$ en fonction de $\frac{1}{\langle C \rangle}$ pour chacun des aciers. La pente de cette courbe nous donne une estimation de la densité de sites de piégeage. Les aciers A2 et A3 ont une densité de sites de piégeage respectivement de 9 ± 5 wppm et 8 ± 5 wppm. La densité de sites de piégeage de l'acier A1 peut être estimée à environ 90 ± 5 wppm soit 10 fois plus que les deux autres nuances. Cette densité de

sites de pièges calculée englobe les effets de la tortuosité et du piégeage de la microstructure. Les densités de dislocations dans les aciers A2 et A3 montrent un nombre de pièges similaire. Le revenu en fin de procédé de l'acier A2 diminue fortement le nombre de sites de piège, il accumulera donc moins d'hydrogène lors de la fissuration HIC que l'acier A1. Les quantités d'hydrogène absorbées par les aciers A2 et A3 seront probablement équivalentes aux vues des valeurs de N_T et de $\langle C \rangle_{des}$ reportées précédemment. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les densités de dislocations dans les 3 nuances d'acier étaient équivalentes. La densité de piégeage élevée de l'acier A1 est donc principalement liée au nombre élevé d'interfaces ferrite-cémentite dans la microstructure perlitique de l'acier. Ces interfaces sont des zones préférentielles de piégeage de l'hydrogène qui peuvent entraîner une fissuration HIC [41,42,92]. L'acier A1 sera alors probablement plus sensible à la fissuration HIC que les aciers A2 et A3.

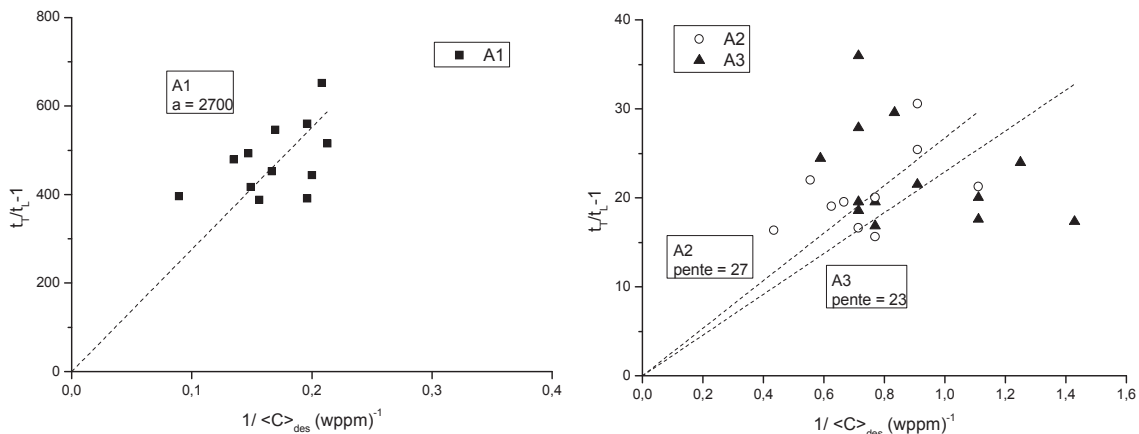


Figure 107 : Détermination des N_T grâce aux données acquises en perméation.

Nous pouvons comparer la densité de sites de piégeage totale ainsi déterminée avec la densité de sites de piégeage constituée par le réseau de dislocations. Nous déterminons cette densité de piège avec un modèle de dislocation qui nous permet d'établir l'Équation 35 [46,106,107].

$$N_T(\rho_{dislo}) = \pi b^2 \rho_{dislo} N_L \quad \text{Équation 35}$$

- Avec :
- b : norme du vecteur de Burgers (0,25 nm)
 - ρ_{dislo} : densité de dislocations moyenne (déterminée par DRX et au MET)
 - N_L : densité de sites interstitiels dans la ferrite ($2,108 \cdot 10^5 \text{ mol/m}^3$ [97]).

La différence entre la densité de sites de piégeage totale et la densité de piégeage du réseau de dislocations nous permet d'évaluer la densité de piégeage résiduelle correspondant au piégeage des interfaces de la microstructure, ΔN_T . Le Tableau 20 présente les résultats des densités de piégeage total, des dislocations et des interfaces de la microstructure pour chaque acier A1, A2 et A3. Nous remarquons que pour les aciers A2 et A3, la densité de piégeage des dislocations est proche de la densité de piégeage totale de l'acier. Les interfaces de la microstructure piègent l'hydrogène au même titre que les dislocations. Pour l'acier A1, nous notons un écart important entre la densité de piégeage totale et la densité de piégeage des dislocations. Ce résultat indique que la majorité de la densité de piégeage du matériau (soit 87,5 wppm) est due aux interfaces de la microstructure et en partie aux lacunes. Ce résultat est cohérent avec les caractérisations MET de la microstructure où nous avons observé une microstructure perlitique fine et continue sur de longue distance pour l'acier A1 indiquant une forte proportion d'interfaces ferrite-cémentite. La microstructure de l'acier A1 impose un chemin tortueux pour

la diffusion de l'hydrogène et la grande proportion d'interfaces de la microstructure implique une densité de piégeage plus importante.

Tableau 20 : Détermination de la densité de piégeage des interfaces de la microstructure (wppm).

	N_T	$N_T(\rho_{dislo})$	ΔN_T
A1	90	2,5	87,5
A2	9	2,0	~7
A3	8	1,5	~6,5

4 Synthèse

L'étude de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans les aciers A1, A2 et A3 a été présentée. Celle-ci est issue de la réalisation d'essais de perméation et de l'analyse des transitoires de perméation par un modèle de diffusion - piégeage provenant de la littérature. Le modèle s'est avéré compatible avec les comportements en diffusion - piégeage des aciers A2 et A3 mais non adapté à celui de l'acier A1. Un modèle plus complexe tenant compte d'une tortuosité associée à la microstructure perlitique fine et continue de l'acier a été développé en conséquence de manière à exploiter les résultats obtenus pour l'acier A1. Le paramètre géométrique de tortuosité a été implémenté au modèle classique pour tenir compte de la microstructure de l'acier observée lors de sa caractérisation. Il permet de représenter convenablement les transitoires de perméation de l'acier contrairement au modèle « standard ».

La reproductibilité des mesures ainsi que des analyses par les modèles ont été estimées et montrent une dispersion faible des résultats. Ces derniers ont montré que, dans les conditions d'un profil de concentration linéaire, la concentration moyenne calculée par perméation est sous-estimée par rapport à la concentration moyenne mesurée par TDS. Cet écart est expliqué par une évolution de l'état de surface des aciers pendant la diffusion et le piégeage de l'hydrogène ce qui induit un chargement variable au cours d'un essai de perméation. Les valeurs obtenues peuvent être corrigées à l'aide de mesures réalisées par TDS.

Des mesures de perméation ont alors été menées sur les différents aciers dans les domaines de pH et de P_{H_2S} pour lesquels ces aciers présentent ou non une résistance à la fissuration HIC. Ces mesures ont été analysées à l'aide des modèles de perméation et montrent que le pH et P_{H_2S} ont parfois un impact sur les transitoires de diffusion de l'hydrogène et plus particulièrement sur les paramètres D_{app} et C_{0app} . Nous constatons que le C_{0app} déterminé par perméation semble corrélé à la sévérité du milieu considéré. Nous remarquons aussi que la proportion en hydrogène diffusible augmente avec $\langle C \rangle$.

Le comportement de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans l'acier A1 se démarque fortement de ceux dans les aciers A2 et A3. Le temps de sortie de l'hydrogène et la quantité d'hydrogène traversant l'acier sont beaucoup plus importants. Ce résultat s'explique par une microstructure tortueuse et présentant une densité de pièges plus grande. L'acier A1 est composé d'une microstructure perlitique fine avec de nombreuses barrières à la diffusion de l'hydrogène et une proportion d'interfaces ferrite-cémentite importante pouvant piéger l'hydrogène. Le traitement thermique explique la différence de comportement entre les aciers A1 et A2 en termes de diffusion - piégeage et également du point de vue de la microstructure par la segmentation de la cémentite. Le modèle montre une tortuosité apparente décroissante avec le temps de traitement thermique conformément aux microstructures progressivement segmentées observées.

Nous avons vu que cette technique est sensible à la sévérité du milieu d'essai : au pH et à la pression partielle en H_2S . Or, la fissuration HIC est également dépendante de ces paramètres. Nous allons discuter de la fissuration assistée par l'environnement pour ces nuances d'aciers dans le chapitre suivant. Cette étude de diffusion et piégeage de l'hydrogène sera alors corrélée à l'étude de fissuration assistée par l'environnement dans le chapitre 5.

Chapitre 4 : Etude de la fissuration assistée par l'environnement

1 Introduction

L'étude de la fissuration assistée par l'environnement a été effectuée comme pour l'étude de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans un domaine de faible pression partielle d' H_2S et de pH modérément acide choisi sur la base des domaines de résistance connus des aciers de l'étude.

Pour rappel, ces domaines ont été définis grâce aux résultats de centaines d'essais effectués par Technip sur un même grade d'acier. Chaque acier est défini comme ayant une composition, un procédé de fabrication et des propriétés mécaniques donnés. Le domaine de résistance d'un acier prend alors en compte des aciers issus de différents fournisseurs et présentant différentes géométries de section de fil plus ou moins résistantes à la fissuration HIC. Le choix des conditions d'essai HIC a été ajusté au fur et à mesure de l'avancement du travail en fonction des résultats obtenus pour obtenir différents niveaux de fissuration pour chaque nuance d'acier.

Chaque acier a été testé selon une matrice expérimentale qui lui est propre, et qui a été choisie afin d'une part d'obtenir des résultats avec et sans fissuration, et d'autre part d'essayer d'évaluer les effets du pH et de la pression partielle d' H_2S . Ces conditions de test sont présentées dans la Figure 108.

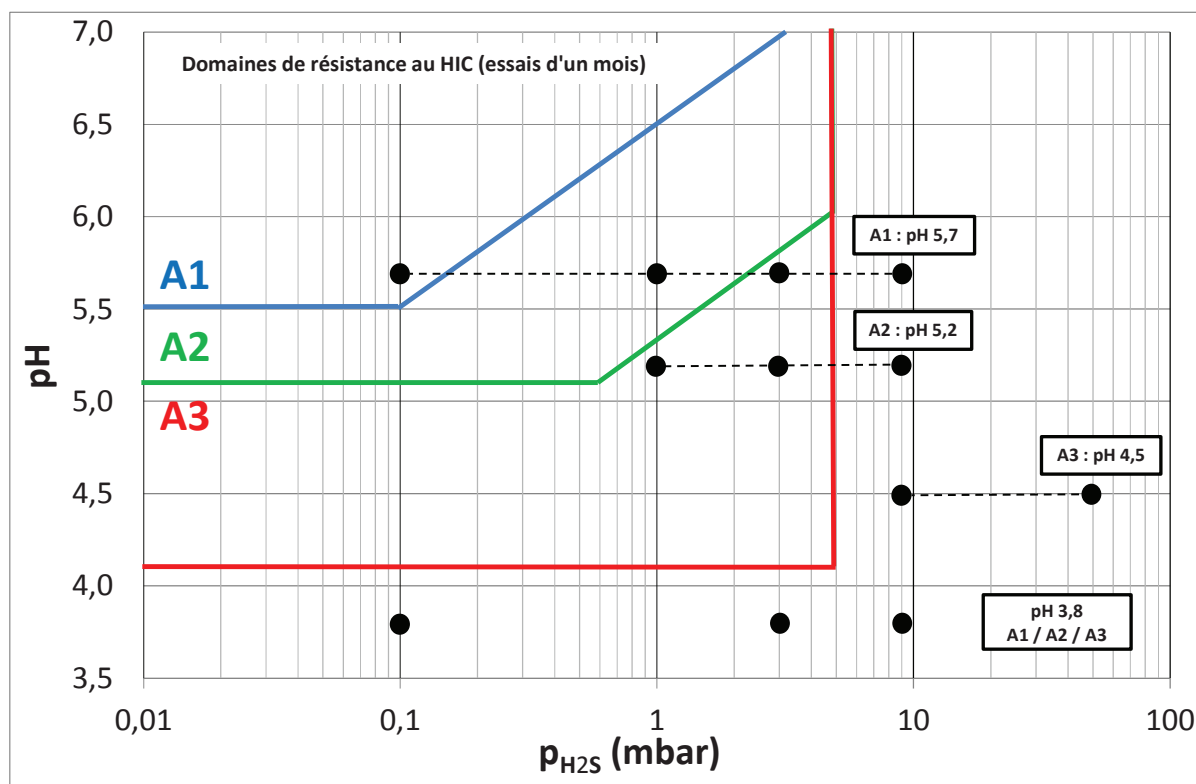


Figure 108 : Matrice expérimentale des essais de fissuration assistée par l'environnement sur les aciers A1, A2 et A3.

2 Méthodes d'analyses

2.1 Essais HIC

2.1.1 Montage expérimental

De façon à étudier l'endommagement HIC de trois nuances d'acier, nous mettons en œuvre des essais d'immersion dans des conditions proches de celles vues par l'acier en service : solution saline de NaCl à 35g/L et de bicarbonate de soude, utilisé afin de tamponner le pH à la valeur visée [9] ensuite saturée en gaz d'essai CO₂/H₂S à température ambiante. Nous utilisons trois réacteurs de 15 litres dans lesquels nous exposons 5 échantillons de 12 cm et entre 15 et 20 échantillons de 5 mm (Figure 109). Le rapport entre le volume de solution et la surface d'acier exposée (V/S) pour ces essais est d'environ 35 mL/cm². Quelques essais, réalisés au début du travail à pH 3,8, ont été menés dans de plus petits réacteurs, et présentaient un rapport V/S entre 8 et 16 mL/cm² suivant le nombre d'échantillons testés. Néanmoins, il a été jugé que ces conditions conduisaient à une modification trop rapide de la composition de la solution (alcalinisation et dissolution de fer) durant l'essai, et des réacteurs de plus grand volume ont donc ensuite été utilisés.

Les échantillons de grande longueur sont utilisés afin d'évaluer l'étendue de la fissuration HIC. Cette analyse est menée en fin d'essai par contrôle non destructif par ultrasons et par coupes métallographiques. Ces échantillons sont également utilisés pour évaluer la vitesse de corrosion, déterminée par pesées avant et après l'essai HIC, puis après une attaque à l'acide chlorhydrique inhibé pendant 5 minutes pour évaluer la perte de masse des aciers.

Les échantillons de petite taille sont utilisés pour des mesures d'hydrogène absorbé par méthode de spectroscopie de thermodésorption. Deux type d'hydrogène ont ainsi été caractérisés : l'hydrogène total qui a été mesuré sur des échantillons conservés dans l'azote liquide immédiatement après la fin de l'essai pour éviter tout dégazage, et l'hydrogène piégé irréversiblement, qui a été mesuré sur des échantillons pour lesquels un dégazage naturel de au moins un mois à température ambiante a été réalisé, entre la fin de l'essai et le dosage d'hydrogène. Pour chaque type d'hydrogène dosé, entre 5 et 10 échantillons ont été utilisés, afin d'évaluer la dispersion des mesures expérimentales. Pour certains essais, des échantillons de petite taille dans les deux autres nuances d'acier ont été ajoutés, afin d'augmenter la quantité de résultats de dosage d'hydrogène pour chaque nuance d'acier. Pour être toujours dans des conditions proches des conditions réelles d'exposition, pour lesquelles l'hydrogène entre dans le fil seulement par sa surface latérale, le plan de coupe des échantillons de petite taille est isolé de la solution corrosive. Ceci est réalisé en insérant ces échantillons entre deux plaques d'acier inoxydable rigides revêtues d'un joint fin polymérique de Viton™ (Figure 110). Ces dispositifs ainsi que les échantillons de 12 cm sont disposés sur un support permettant de les maintenir en position verticale.

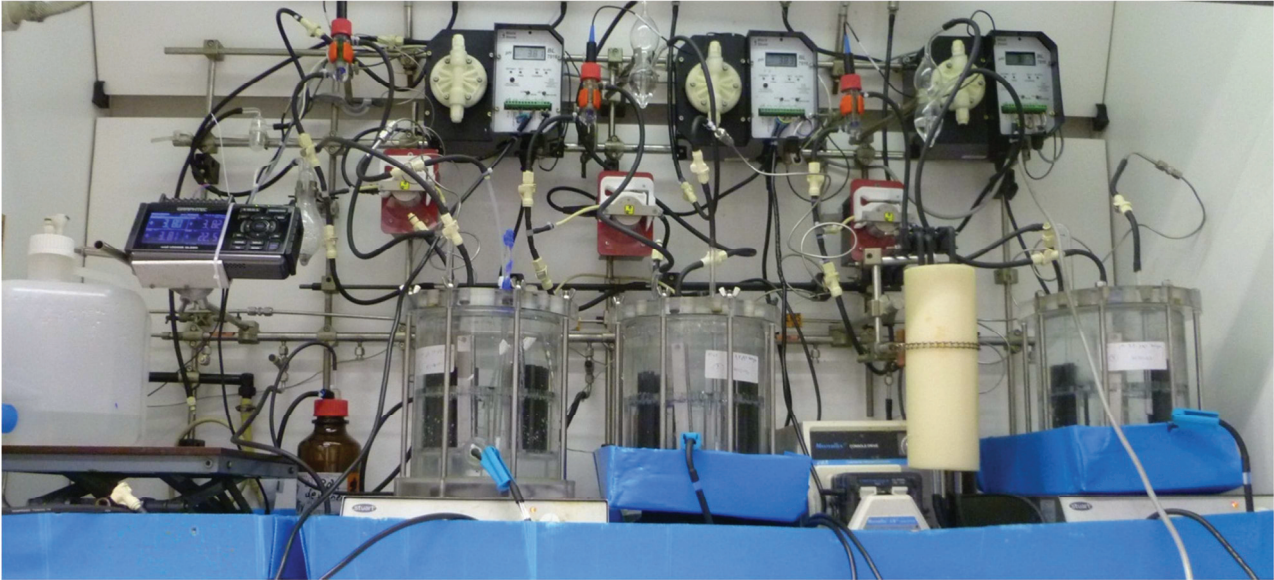


Figure 109 : Photo du montage sous sorbonne des trois réacteurs utilisés pour les essais d'immersion.

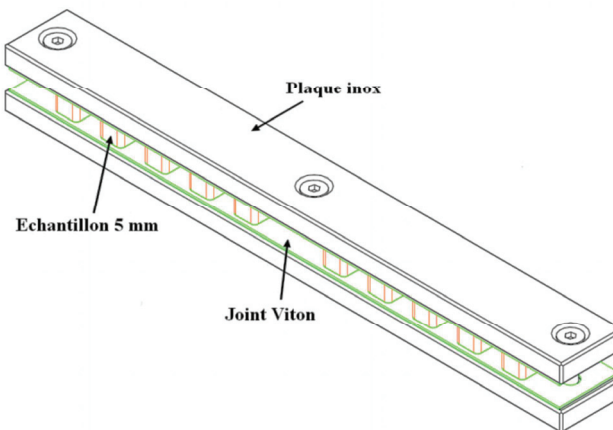


Figure 110 : Schéma du dispositif bloquant l'entrée de l'hydrogène par les faces de coupe des échantillons de 5 mm.

Chaque réacteur est dédié à une nuance d'acier. Il est agité en continu et le pH est régulé de manière automatique par ajout d'acide chlorhydrique, piloté par une mesure en continu dans une boucle de circulation reliée au réacteur d'essai. Au final, connecté à chaque réacteur, nous avons :

- un tube fritté plongeant pour assurer le bullage gazeux ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$)
- une sortie de gaz, canalisée vers un récipient de soude pour neutraliser l' H_2S
- une circulation fermée de la solution d'essai vers une cellule de mesure de pH étanche à l'air
- un tube de remplissage pour introduire la solution en début d'essai sans pollution par l'air

L'ensemble des dispositifs de circulation de gaz vers et en dehors des réacteurs, et de circulation de fluide pour régulation de pH ($\pm 0,1$ unité) a été optimisé de manière à limiter l'entrée du dioxygène. Les transferts de solution se font également par un système de poussée par surpression avec le gaz d'essai pour limiter la pollution par l' O_2 . Pour évaluer l'étanchéité du montage, des mesures de pression résiduelle en dioxygène dissous ont été réalisées avec une sonde à luminescence de sensibilité inférieure à 1 ppb (orbisphère). Dans les conditions de nos essais, la concentration massique en dioxygène diminue très rapidement lors de la désaération initiale pour se stabiliser à une valeur de 7 ppb après 150 minutes de

circulation de CO₂. Cette valeur est maintenue après diminution du débit de gaz à la valeur prévue en marche courante, autour de 50 mL/min (Figure 111).

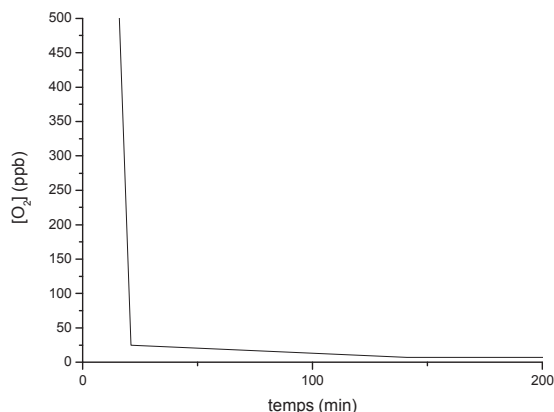


Figure 111 : Evolution de la concentration massique de dioxygène dans un réacteur HIC lors de la désaération par circulation de CO₂

D'autre part, pour la plupart des essais, des analyses de solution ont également été réalisées, afin de déterminer les teneurs en fer dissous [Fe²⁺] et en H₂S dissous. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-visible HACH Lange DR 3900. Les ions fer(II) ont été dosés à l'aide de la méthode Hach Lange LCK 321. Elle utilise un réactif à base de 1.10-phénantroline qui forme un complexe rouge-orange avec les ions ferreux. L'H₂S dissous a été mesuré à l'aide de la méthode Hach Lange LCW 053, utilisant la diméthyl-p-phénylènediamine, qui réagit avec l'H₂S pour former du bleu de méthylène.

La Figure 112 récapitule, pour un essai typique, le nombre et le type d'échantillons utilisés, ainsi que l'ensemble des analyses effectuées.

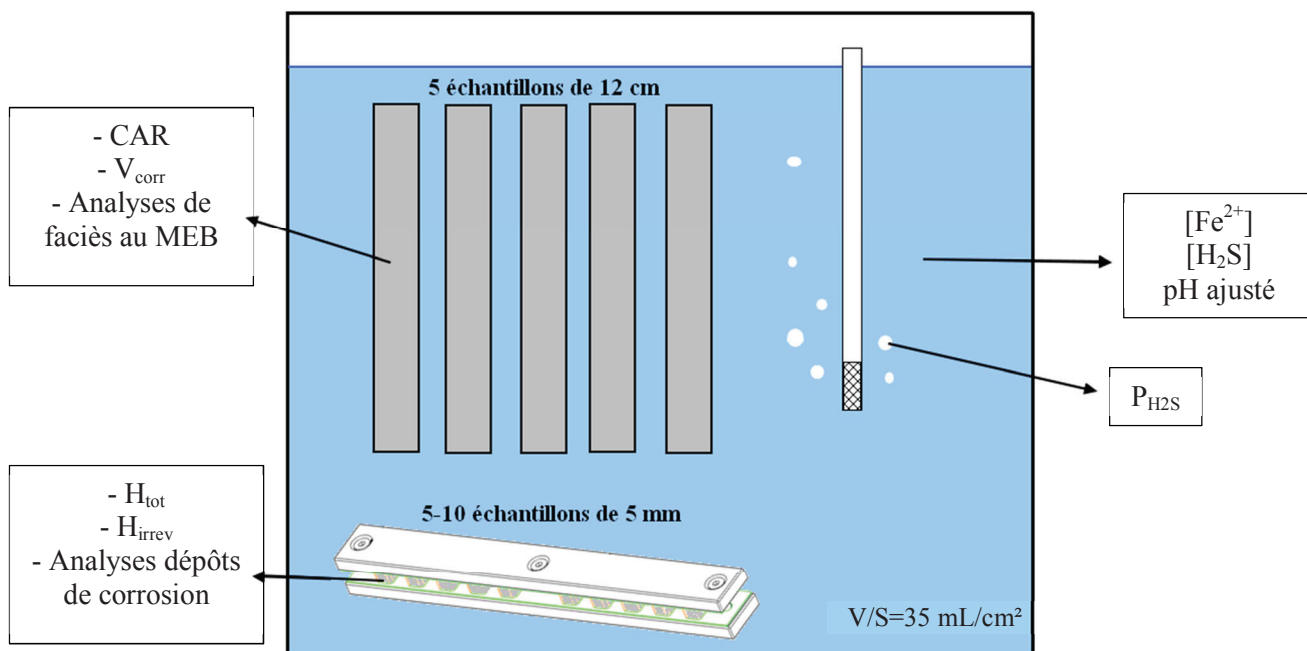


Figure 112 : Schéma d'un réacteur d'essai HIC avec les différents échantillons et les analyses réalisées.

2.1.2 Quantification de la fissuration par ultrasons

Pour évaluer l'étendue de l'endommagement HIC, une caractérisation non destructive par ultrasons est réalisée afin de détecter les fissures internes à l'aide d'un appareil Eurosonic UltraPAC muni d'un capteur 15 MHz. Le contrôle ultrasonore peut être effectué sur toute la surface de l'échantillon, et permet d'établir une cartographie des défauts à l'intérieur du fil. Ces observations permettent le calcul du pourcentage de surface endommagée (CAR : *Crack Area Ratio*). Pour les fils d'armure étudiés, la sensibilité du contrôle ultrasonore est de l'ordre de 1 mm² pour les défauts les plus petits.

Cette méthode présente les avantages d'être rapide, non destructive, et de couvrir la totalité des échantillons. Elle permet d'évaluer aisément l'influence des paramètres tels que le pH, la P_{H_2S} ou encore la durée d'immersion sur la fissuration HIC. Le dispositif est périodiquement étalonné à l'aide d'échantillons modèles.

En complément de ces contrôles par ultrasons, des observations des surfaces de rupture des fissures internes ont été menées sur certains échantillons. Pour cela, l'ouverture de l'échantillon est réalisée par rupture fragile après immersion dans l'azote liquide et sollicitation par choc à l'aide d'une masse. L'ouverture se produit alors naturellement dans le plan qui présente les plus faibles propriétés mécaniques, qui correspond au plan L-T_L dans lequel se propagent les blisters.

La Figure 113 présente ainsi une comparaison entre le scan ultrasons d'un échantillon et les plans de fissuration interne après ouverture. Nous remarquons que les blisters observés par CND aux ultrasons correspondent précisément aux zones réellement fissurées sur la photographie.

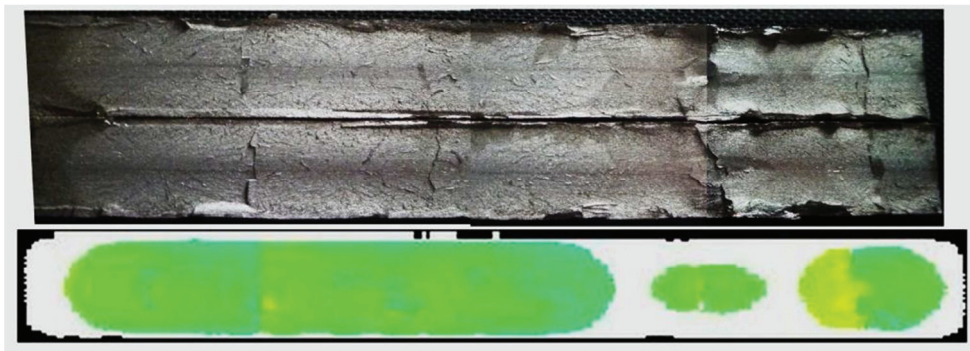


Figure 113 : Photographie d'un faciès de rupture de l'acier A1 dans le plan L-T_L et du scan ultrasons correspondant (pH 3,8 P_{H_2S} 3 mbar).

Un examen des faciès de rupture sur quelques spécimens a été effectué au microscope électronique à balayage afin de mieux comprendre l'origine de l'endommagement. Nous avons observé les faciès de rupture qui correspondent à l'intérieur du blister dans le plan L-T_L des fils d'acier A1 et A2 après essai HIC. La zone d'observation a été sélectionnée grâce aux scans ultrasons pour qu'elle ne contienne qu'un seul blister ne débouchant pas afin de ne pas avoir de pollution par la solution d'essai de ce dernier. L'échantillon a été ouvert juste avant l'observation par rupture fragile après immersion dans l'azote liquide. La zone endommagée par fissuration HIC se différencie facilement de la zone fraîchement rompue pour l'observation.

Ces quantifications de l'endommagement peuvent ensuite être mises en relation avec les conditions environnementales de l'essai et des quantités d'hydrogène dosées.

2.2 Dosage de l'hydrogène par spectroscopie de thermodésorption (TDS)

Deux laboratoires différents participent à la réalisation de ces dosages d'hydrogène. Le LaSIE (Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement) de l'université de La Rochelle et le laboratoire d'analyse d'Aubert & Duval du site de Firminy.

Le premier analyseur d'hydrogène utilisé dans le laboratoire d'Aubert & Duval est le Leco RH-402. Il permet à l'aide d'un four à induction d'extraire l'hydrogène contenu dans le matériau pour des concentrations supérieures à 0,5 ppm massiques (limite de détection annoncée par le laboratoire). La sensibilité théorique de l'appareil est de 0,001 ppm massique. Des creusets en graphite servent de récipient au coupon métallique qui est porté à température directement à 900°C. Les mesures effectuées sur cet appareil donnent ainsi la quantité totale d'hydrogène présent dans l'acier, sans informations sur sa nature (diffusible, piégé...). Le second appareil, utilisé à l'Université de La Rochelle, est le Jobin Yvon Horiba EMGA-621W. Les caractéristiques de cet appareil sont similaires à celui utilisé par le laboratoire d'Aubert & Duval. Il utilise des creusets en graphite et possède un système d'analyse identique avec un pont de Wheatstone. La gamme de concentration de l'hydrogène est comprise entre 0 et 200 ppm massiques. La sensibilité théorique de l'appareil de 0,001 ppm massique. Lors de la mesure, l'échantillon est chauffé jusqu'à sa fusion. En analysant la variation de la conductibilité thermique du gaz vecteur contenant l'hydrogène dégagé (catharométrie), la quantité d'hydrogène présente dans l'échantillon est déterminée. Deux méthodes sont possibles, une première méthode pour laquelle l'appareil chauffe directement à une température supérieure à la température de fusion de l'acier. Nous récupérons ainsi directement tout l'hydrogène présent dans l'acier. La deuxième méthode possible consiste à faire subir à l'échantillon une rampe de température définie entre la température ambiante et la température de fusion de l'acier de manière à différencier les différents types de piège. Nous avons utilisé seulement la première méthode pour ce travail.

Avant de réaliser ces dosages d'hydrogène, il est primordial de procéder à une préparation des échantillons, afin d'éliminer les polluants de surface qui peuvent contenir des quantités notables d'hydrogène. Par ailleurs, un dégazage naturel se produit dès la fin de l'exposition des coupons au milieu hydrogénéant. Il est donc important de procéder de manière similaire pour tous les essais, en minimisant le temps entre l'arrêt de l'essai et le conditionnement des échantillons avant analyse.

Un autre biais potentiel pour ces dosages d'hydrogène pourrait être rencontré en cas de formation de blisters fermés remplis d'hydrogène gazeux sous pression. Dans ce cas, les mesures seraient entachées d'une erreur positive dans la détermination de l'hydrogène total. Néanmoins, nous pensons que ce phénomène ne s'est pas produit lors de nos essais. En effet, les dimensions des coupons utilisés pour les dosages d'hydrogène sont faibles, du même ordre ou plus petites que les tailles typiques des blisters, et il est donc très probable que ceux-ci soient systématiquement débouchants. D'autre part, comme nous le verrons plus loin dans la présentation des résultats, ce type de biais devrait conduire à des dispersions importantes dans les mesures d'hydrogène total, ce qui n'a pas été observé.

Nous récupérons les échantillons à la fin de chaque essai HIC après un barbotage sous gaz neutre d'environ 30 minutes du réacteur afin d'éliminer l'H₂S de la solution avant ouverture. Une fois sortis de la solution, les échantillons de 5 mm sont retirés du dispositif bloquant les faces latérales et ils sont ensuite polis sous eau au papier abrasif SiC grade 600 puis 1200 sur leurs 6 faces. Ils sont ensuite rincés à l'acétone. La durée de cette préparation (polissage + rinçage) est d'environ 15 minutes. La durée totale de préparation après l'arrêt de chaque essai est de 45 minutes et cette durée est constante pour tous les essais. Les échantillons sont ensuite soit conservés dans une bonbonne d'azote liquide soit à température ambiante sous dessiccateur pendant 1 mois au maximum. Nous dosons alors l'hydrogène irréversible restant dans les échantillons laissés à température ambiante et l'hydrogène total dans les échantillons conservés dans l'azote liquide.

Une analyse comparative a été réalisée pour les concentrations mesurées par Aubert & Duval et par le LaSIE sur des échantillons similaires. Suite à cette analyse, nous avons remarqué un biais de 1 ppm entre les deux laboratoires. Toutes les valeurs de dosages effectuées jusqu'alors dans le laboratoire d'Aubert & Duval ont été corrigées car les échantillons n'étaient pas polis juste avant la mesure TDS et l'hygrométrie en surface des échantillons ajoutait une partie d'hydrogène non négligeable dans la mesure.

Pour éviter de corriger les données pour les dosages suivants effectués par le laboratoire Aubert & Duval, une modification de leur procédure par la mise en place d'un polissage avant dosage a été réalisée. Tous les dosages effectués après cette modification ne sont alors plus corrigés.

Les valeurs reportées Figure 114 correspondent à des lots d'échantillons supposément identiques, ayant été testés dans le même réacteur d'essai. Chaque valeur correspond à une moyenne d'au moins 3 échantillons. Après correction de l'hygrométrie de surface pour les premiers échantillons non polis, l'ensemble des points se situent effectivement sur la droite de pente unitaire passant par zéro avec une dispersion d'environ 10 %.

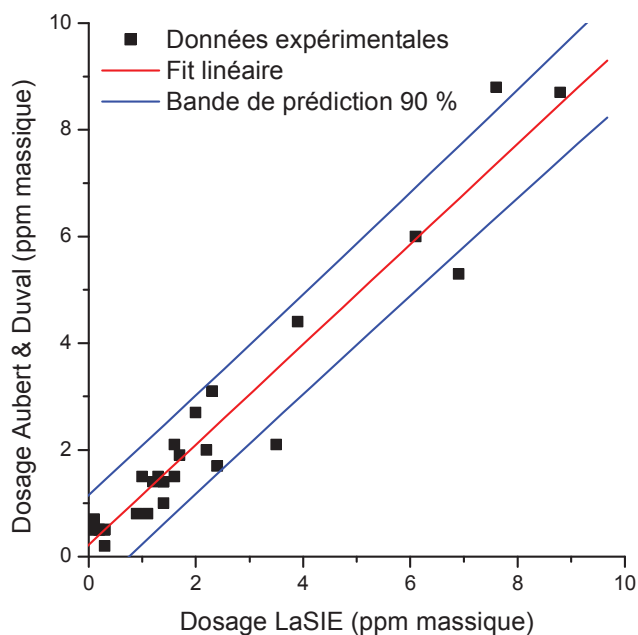


Figure 114 : Comparaison des dosages d'hydrogène entre les 2 laboratoires sollicités après corrections de 1 ppm sur les échantillons non polis avant le dosage.

3 Résultats et discussion

Dans cette partie, nous allons présenter puis analyser les résultats obtenus. Dans une première section, nous présentons de manière détaillée l'ensemble des résultats pour l'acier A1, pour chaque type d'analyse et de mesures effectuées. Dans une seconde partie, nous comparons de manière plus synthétique l'ensemble des données expérimentales pour les trois aciers, puis nous analysons et discutons ces résultats.

3.1 Acier A1

L'acier A1 a été testé à pH 3,8 et 5,7, et avec des teneurs en H₂S variant entre 0,1 mbar et 9 mbar. Les résultats des diverses analyses conduites lors de ces essais sont présentées dans les paragraphes suivants.

3.1.1 Vitesse de corrosion et concentrations en espèces dissoutes

L'ensemble des valeurs de vitesse de corrosion mesurées pour les différents essais est présenté dans le Tableau 21. Les incertitudes mentionnées correspondent à l'écart-type entre les mesures pour 5 échantillons.

Tableau 21 : Evolution de la vitesse de corrosion (V_{corr}) dans l'acier A1 en fonction du pH et de P_{H_2S} ($\mu\text{m}/\text{an}$).

A1	0,1 mbar H_2S	1 mbar H_2S	3 mbar H_2S	9 mbar H_2S
pH 5,7	48±2 $\mu\text{m}/\text{an}$	76±3 $\mu\text{m}/\text{an}$	44±1 $\mu\text{m}/\text{an}$	86±3 $\mu\text{m}/\text{an}$
pH 3,8	490±27 $\mu\text{m}/\text{an}$	/	176±5	360±16 $\mu\text{m}/\text{an}$

Les vitesses de corrosion mesurées pour l'acier A1 varient entre 44 et 86 $\mu\text{m}/\text{an}$ à pH 5,7 et entre 176 et 490 $\mu\text{m}/\text{an}$ à pH 3,8. Comme attendu, la vitesse de corrosion augmente considérablement lorsque le pH est plus acide, avec un facteur compris entre 4 et 10 entre les essais à pH 5,7 et les essais à pH 3,8 selon la teneur en H_2S . L'effet de la teneur en H_2S apparaît comme plus complexe. A pH 5,7 la vitesse de corrosion évolue assez peu avec la teneur en H_2S , avec un facteur 2 entre la plus basse (44 $\mu\text{m}/\text{an}$) et la plus haute valeur (86 $\mu\text{m}/\text{an}$), et évolue de façon non monotone. A pH 3,8, l'amplitude d'évolution est un peu plus importante (facteur proche de 3), et le caractère non monotone est également observé.

Ces résultats de vitesse de corrosion traduisent la complexité des conditions expérimentales mises en œuvre et l'importance des cinétiques de surface. En effet, selon les teneurs en H_2S , la formation de dépôts de carbonate et/ou de sulfure de fer en cours d'essai peuvent conduire à des évolutions sensibles de vitesse de corrosion durant tout l'essai. Par ailleurs, le contrôle continu du pH et l'ajustement à la valeur cible par injection d'acide chlorhydrique sont également des éléments importants pour ces essais, avec un volume d'acide injecté très variable d'un essai à l'autre. Ces deux paramètres, précipitation de produits de corrosion et volumes d'acide injectés, sont directement liés à la vitesse de corrosion et à l'alcalinisation produite par la réaction cathodique, ainsi qu'aux limites de solubilité en fer en lien avec la précipitation du carbonate ou du sulfure, qui dépendent des teneurs relatives en CO_2 et H_2S .

Afin d'illustrer cette évolution du milieu d'essai, nous avons mesuré, pour quelques essais spécifiques, l'évolution au cours du temps des teneurs en fer dissous et en H_2S dissous. La Figure 115 présente ces évolutions pour les essais à pH 5,7.

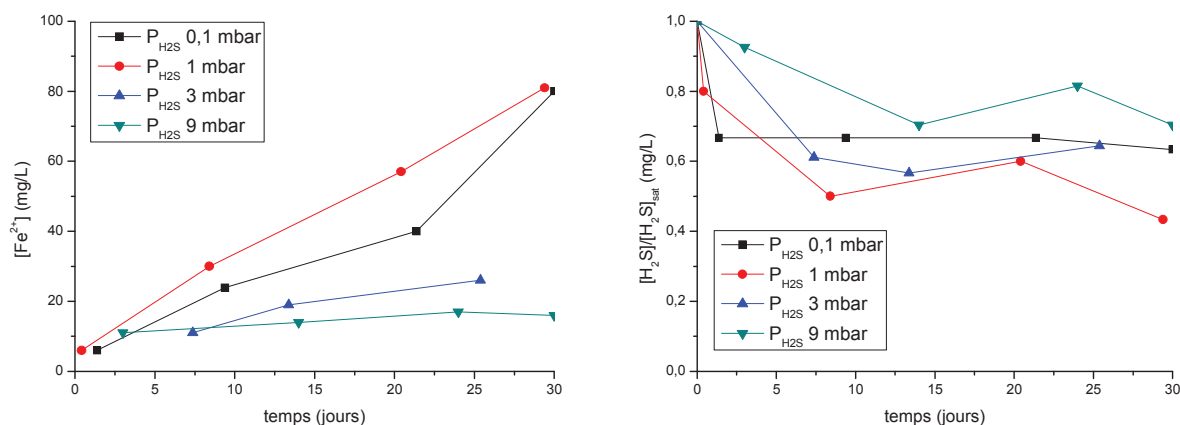


Figure 115 : Evolutions avec le temps de la teneur en fer dissous et en H_2S dissous pour les essais à pH 5,7 à différentes pressions partielles d' H_2S sur l'acier A1.

Nous constatons tout d'abord que la teneur en fer dissous augmente d'autant plus vite que la teneur en H₂S est faible au-delà de 1 mbar. Cette tendance est en contraste avec les valeurs de vitesse de corrosion, assez proches les unes des autres et avec des maximums pour 1 mbar et 9 mbar d'H₂S. Ce résultat indique donc que la précipitation du fer est d'autant plus rapide que la teneur en H₂S est élevée. Il est donc très probable que la précipitation de sulfure de fer est un élément fort de contrôle de l'évolution de la solution. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par les mesures d'H₂S dissous. Nous constatons en effet que la teneur en H₂S dissous est toujours au niveau d'équilibre avec la pression de gaz au démarrage des essais, mais qu'elle décroît ensuite de manière assez continue, malgré un bullage permanent en gaz d'essai dans le réacteur (jusqu'à un ou deux tiers de la concentration d'équilibre théorique). Notons que cette baisse continue de la teneur en H₂S, ainsi que la hausse de la concentration en fer dissous, ont également été observées pour des essais de durée totale de trois mois, dont les résultats sont présentés en annexe 10 de ce rapport.

Pour les essais d'immersion de 1 mois, nous récapitulons dans le Tableau 22 les valeurs des concentrations en ions ferreux et en H₂S dissous mesurées à la fin de chaque essai à pH 5,7, de même que les concentrations théoriques en fer dissous à saturation correspondant à la précipitation de carbonate de fer (pour une teneur en CO₂ dissous égale à 1 bar de CO₂ gazeux), ou à la précipitation de sulfure de fer (en utilisant cette fois la concentration d'H₂S dissous effectivement mesurée en solution), calculées à l'aide du logiciel Cormed2TM.

Tableau 22 : Résultats des mesures d'H₂S et de fer dissous en fin d'essais à pH 5,7 pour différentes pressions partielles d'H₂S pour l'acier A1. Comparaison avec les valeurs de fer dissous à saturation correspondant à la précipitation de carbonate ou de sulfure de fer.

	100 ppm 0,1 mbar [FeS]_{sat} = 109	1000 ppm 1 mbar [FeS]_{sat} = 16	3000 ppm 3 mbar [FeS]_{sat} = 6	9000 ppm 9 mbar [FeS]_{sat} = 2
[H₂S] (mg/L)	0,1 mg/L (0,03 mbar)	1,3 mg/L (0,4 mbar)	5,8 mg/L (2 mbar)	19 mg/L (6 mbar)
[Fe²⁺]	125 mg/L	81 mg/L	26 mg/L	16 mg/L
Fe²⁺_{sat} (1 bar CO₂)	7 mg/L	7 mg/L	7 mg/L	7 mg/L
Fe²⁺_{sat} ([H₂S] mesuré)	235 mg/L	37 mg/L	8 mg/L	3 mg/L

Ce tableau met ainsi en évidence que la teneur en fer dissous atteint assez rapidement un niveau de sursaturation, à la fois par rapport à la précipitation du carbonate de fer que par rapport à celle du sulfure de fer. Le niveau de sursaturation dépend fortement des cinétiques de précipitation de chaque sel, et il est généralement bien admis que le sulfure précipite bien plus rapidement que le carbonate.

A pH 3,8, ces mesures d'H₂S et de fer dissous n'ont malheureusement pas été réalisées. Néanmoins, la vitesse de corrosion étant sensiblement plus importante qu'à pH 5,7 il est probable que les réactions de précipitation de sulfure de fer se soient produites au moins aussi rapidement qu'à pH plus élevé, entraînant une décroissance au moins aussi importante de la teneur en H₂S dissous.

Une conséquence importante de ce résultat est le fait que les essais de fissuration, usuellement caractérisés par un couple pH / P_{H₂S}, ne sont en réalité pas menés à la valeur théorique initiale de P_{H₂S}, mais à une valeur diminuant progressivement tout au long de l'essai, avec une vitesse et une amplitude variable. En pratique, cette évolution de la composition de la solution équivaut à une diminution présumée de la sévérité de l'essai. Afin de tenir compte de ce résultat dans les analyses des essais de fissuration et des mesures d'hydrogène absorbé, nous indiquerons dans la suite de ce rapport les valeurs d'H₂S dissous effectivement mesurées au début et à la fin de chaque essai afin de décrire de manière plus exacte chaque condition d'essai.

3.1.2 Fissuration HIC et mesures d'hydrogène absorbé

En écho aux mesures d' H_2S dissous discutées au paragraphe précédent, il est important de rappeler ici que les conditions des tests de fissuration ne doivent donc pas être caractérisées par une valeur fixe de pression partielle d' H_2S , mais plutôt par un intervalle compris entre la pression partielle d' H_2S dans le gaz utilisé et une valeur plus faible correspondant à la valeur effectivement mesurée en fin d'essai. Ainsi, la matrice expérimentale pour l'acier A1 peut être complétée afin de faire apparaître ces amplitudes de variation de la teneur en H_2S dissous (Figure 116).

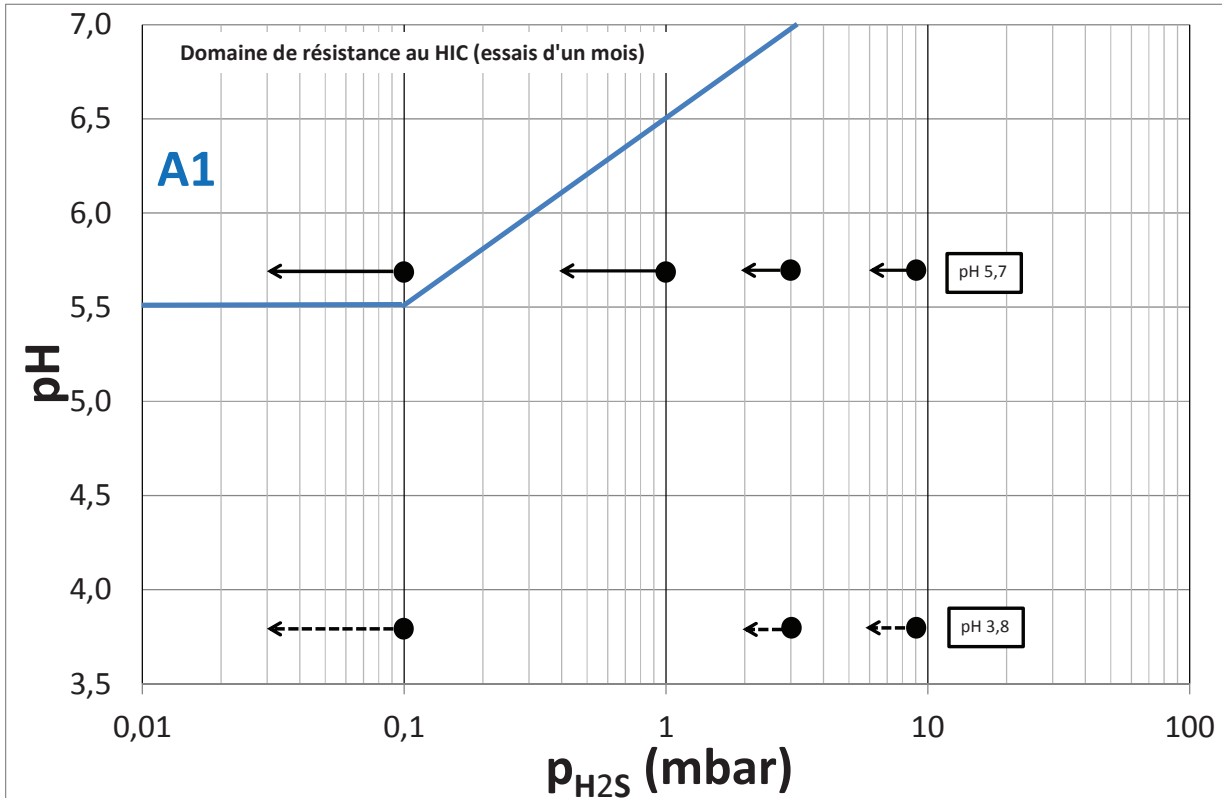


Figure 116 : Matrice expérimentale des essais HIC pour l'acier A1, tenant compte de l'évolution de la teneur en H_2S dissous en cours d'essai.

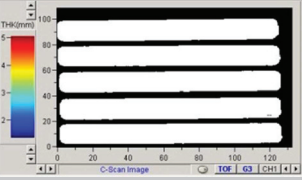
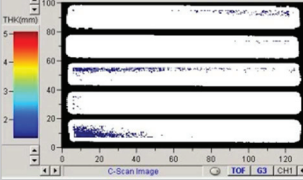
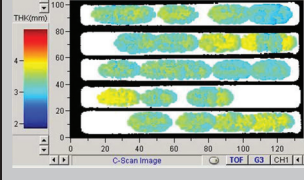
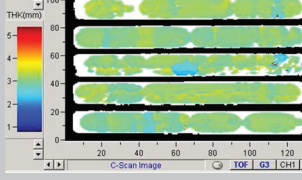
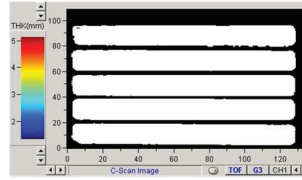
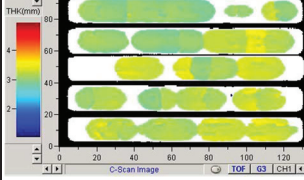
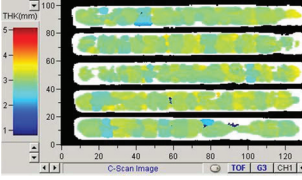
3.1.2.1 Fissuration HIC

Le Tableau 23 présente les résultats de fissuration HIC de l'acier A1 pour l'ensemble de ces essais.

A pH 5,7, nous avons obtenu des conditions non fissurantes sous 0,1 mbar et 1 mbar d' H_2S dans le gaz d'essai. A ce niveau de pH, une fissuration massive est observée pour les pressions partielles d' H_2S supérieures (3 et 9 mbar dans le gaz d'essai). Même si la quantification par cartographie ultrasonore est peu précise pour les niveaux de fissuration constatés, il semble que l'étendue de fissuration soit plus importante lorsque la teneur en H_2S est plus grande. Une tendance très similaire est observée pour la série d'essais à pH 3,8 avec une fissuration massive lors des essais sous 3 et 9 mbar d' H_2S . A ce niveau de pH, l'absence de fissuration pour la teneur la plus faible en H_2S (0,1 mbar en début d'essai, et probablement beaucoup moins en fin d'essai) peut sembler inattendu étant donnée la très grande sensibilité à la fissuration de cet acier. Néanmoins, il est probable que la teneur en H_2S effectivement présente en solution ait été quasi-nulle lors de l'essai, en raison de la grande vitesse de corrosion et la consommation d' H_2S déjà discutée plus haut. Par ailleurs, même en absence de fissuration, aucun acier au carbone ne pourrait être utilisé dans de telles conditions de service en raison justement des vitesses de corrosion élevées.

Nous notons que les blisters se forment toujours à mi-épaisseur du fil d'armure qui est la zone la plus déformée pendant la fabrication lors de l'étape de laminage.

Tableau 23 : Evolution de la fissuration HIC (CAR : Crack Area Ratio) dans l'acier A1 en fonction du pH et de P_{H_2S} .

A1	0,03 à 0,1 mbar	0,4 à 1 mbar	2 à 3 mbar	6 à 9 mbar
pH 5,7	 <p>CAR = 0 %</p>	 <p>CAR = 0 %</p>	 <p>CAR = 70 %</p>	 <p>CAR = 86 %</p>
pH 3,8	 <p>CAR = 0 %</p>	/	 <p>CAR = 67 %</p>	 <p>CAR = 78 %</p>

Pour quelques échantillons fortement fissurés, une analyse des faciès de rupture a été réalisée afin d'identifier les sites d'amorçage préférentiels ainsi que les chemins de propagation de la fissuration. Le faciès de rupture observé sur un acier A1 montre une zone d'amorçage au milieu de T_L et une propagation à partir de cet endroit. C'est donc dans cette zone que nous avons recherché de potentiels sites d'amorçage. Nous remarquons Figure 117 que la surface est faite d'un grand nombre de « feuillets » en relief pouvant correspondre aux paquets de perlite de la microstructure car la taille de ces aspérités est de l'ordre de la dizaine de microns. Nous avons pu également trouver au cœur du blister de l'acier A1, un précipité de sulfure de manganèse (noté MnS) très allongé d'une épaisseur d'environ 3 μm . L'inclusion a été photographiée en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés (Figure 118). L'analyse EDS de cette inclusion a bien confirmé qu'il s'agissait d'un sulfure de manganèse. Nous avons remarqué que l'inclusion était entourée d'une zone profonde de quelques dizaines de microns pouvant correspondre à une cavité primaire de H_2 .

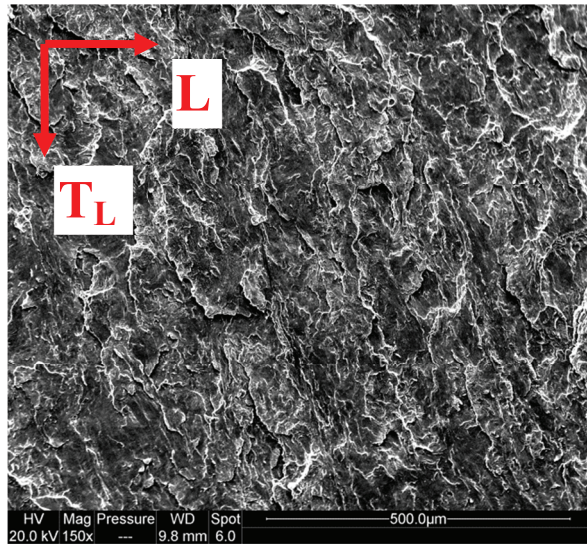


Figure 117 : Clichés MEB de la surface d'un blister de l'acier Al plan L-T_L.

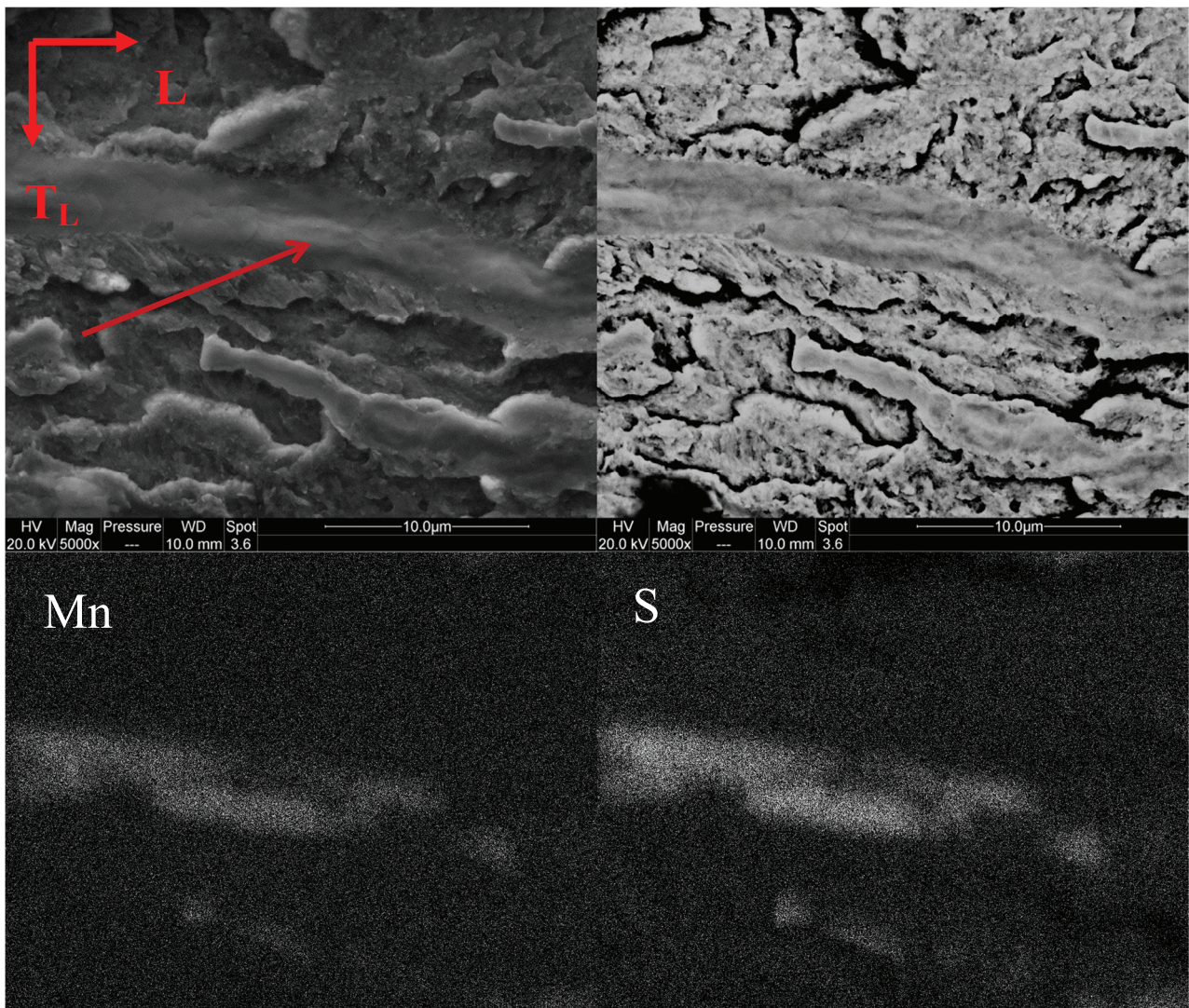


Figure 118 : Observation et caractérisation au MEB + EDS d'inclusions de MnS au cœur d'un blister de l'acier Al (plan L-T_L).

Ces résultats illustrent principalement le peu d'effet du pH sur la fissuration HIC. Par contre la fissuration HIC est plus importante quand la teneur en H₂S est plus élevée, avec un effet de seuil assez marqué. Afin de vérifier ces effets de seuils, et pour essayer de déterminer s'ils peuvent correspondre à une teneur critique en hydrogène absorbé dans l'acier, nous présentons maintenant les résultats des mesures d'hydrogène absorbé pour chacun de ces essais.

3.1.2.2 Hydrogène total

L'ensemble des mesures d'hydrogène total, mesuré pour 5 à 10 répliques par essai, est présenté dans le Tableau 24.

L'hydrogène total moyen mesuré après essais dans l'acier A1 varie entre 4,1 et 8,8 ppm massique en fonction des conditions d'essai. Pour la série d'essais à pH 5,7, nous remarquons que la quantité d'hydrogène total augmente avec la teneur en H₂S du milieu d'essai. Ce résultat est en bon accord avec une augmentation du chargement en hydrogène dans l'acier lorsque la teneur en H₂S augmente, et à une sévérité accrue vis-à-vis de la fragilisation. Par contre, la série de résultats à pH plus faible ne suit pas cette tendance, ni pour l'effet de P_{H₂S}, ni pour l'effet du pH. En effet, pour deux conditions d'essai sur trois, la teneur en hydrogène total est plus faible à pH 3,8 qu'à pH 5,7. De plus, à pH 3,8, il est constaté une diminution de la teneur en hydrogène total lorsque P_{H₂S} passe de 3 à 9 mbar. Ce résultat surprenant sera discuté plus loin, après présentation des autres mesures d'hydrogène pour ces mêmes essais.

Tableau 24 : Evolution de la concentration en hydrogène total (ppm massique) dans l'acier A1 en fonction du pH et de P_{H₂S}.

P _{H₂S}	0,03 à 0,1 mbar		0,4 à 1 mbar		2 à 3 mbar		6 à 9 mbar	
pH 5,7	3,5	Moyenne 4,1±0,4	6,2	Moyenne 6,0±0,6	7,1	Moyenne 8,2±1,4	10,0	Moyenne 8,8±1,2
	4,1		6,4		6,9		10,1	
	4,1		5,7		8,8		8,0	
	4,4		6,6		5,5		9,9	
	4,5		6,5		8,8		7,1	
	4,2		5,0		9,1		8,5	
							9,2	
pH 3,8	6,2	Moyenne 5,0±1,1	/	7,3	Moyenne 6,6±0,5	5,4	Moyenne 5,3±0,2	
	6,2			6,7		5,7		
	5,5			6,4		5,2		
	5,1			5,9		5,6		
	6,7			7,1		5,4		
	3,5			6,6		5,7		
	4,3			6,6		5,5		
	4,1			7,1		3,8		
	3,8			5,9		3,6		
				6,0				

3.1.2.3 Hydrogène piégé irréversiblement

L'ensemble des mesures d'hydrogène piégé irréversiblement, mesuré pour 4 à 10 répliques par essai, est présenté dans le Tableau 25.

Les concentrations moyennes en hydrogène piégé irréversiblement dans l'acier A1 varient entre 0,9 et 4,3 ppm massique en fonction des conditions d'essai. Pour la série d'essais à pH 5,7, nous remarquons que la

quantité d'hydrogène piégé irréversiblement varie assez peu avec la teneur en H₂S, avec des valeurs comprises entre 1,7 et 1,2 ppm massique. Par contre, à pH 3,8, l'hydrogène piégé irréversiblement montre une grande sensibilité à la pression partielle d'H₂S, avec une diminution lorsque P_{H₂S} augmente. Comme pour les résultats des mesures d'hydrogène total, ce résultat est inattendu, et sera discuté plus loin.

Tableau 25 : Evolution de la concentration en hydrogène piégé irréversiblement dans l'acier A1 en fonction du pH et de P_{H₂S} (ppm massique).

P _{H₂S}	0,03 à 0,1 mbar		0,4 à 1 mbar		2 à 3 mbar		6 à 9 mbar	
pH 5,7	1,7	Moyenne 1,7±0,1	1,6	Moyenne 1,2±0,2	1,4	Moyenne 1,4±0,1	1,3	Moyenne 1,4±0,1
	2,0		1,3		1,4		1,3	
	1,8		1,3		1,3		1,4	
	1,8		1,0		1,5		1,5	
			0,9		1,4		1,3	
			1,1		1,4		1,4	
pH 3,8	4,9	Moyenne 4,3±1,3	/	/	1,8	Moyenne 2,1±0,4	1,2	Moyenne 0,8±0,3
	2,2				1,8		1,1	
	3,4				2,2		0,7	
	3,5				1,9		1,0	
	5,2				1,6		0,6	
	5,6				2,9		0,7	
	4,8				1,9		0,5	
	3,1				2,4		0,9	
	6,1				2,2		1,2	
					2,4			

3.1.2.4 Hydrogène diffusible

Les teneurs en hydrogène diffusible ont été calculées comme la différence entre l'hydrogène total (Tableau 24) et l'hydrogène piégé irréversiblement (Tableau 25). Les incertitudes associées à ces calculs d'hydrogène diffusible ont été estimées comme l'incertitude maximale entre les deux valeurs. Les résultats sont présentés dans le Tableau 26.

L'hydrogène diffusible moyen dans l'acier A1 varie entre 0,7 et 7,4 ppm massique en fonction des conditions d'essai. Nous remarquons que la quantité d'hydrogène diffusible absorbé par l'acier A1 augmente avec la teneur en H₂S du milieu d'essai, et cette fois aussi bien à pH 5,7 qu'à pH 3,8. Néanmoins, les valeurs plus faibles obtenues à pH 3,8 par rapport à celles obtenues à pH 5,7 restent surprenantes et inattendues.

Tableau 26 : Evolution de la concentration en hydrogène diffusible moyenne dans l'acier A1 en fonction du pH et de P_{H₂S} (ppm massique)

A1	100 ppm 0,1 mbar	1000 ppm 1 mbar	3000 ppm 3 mbar	9000 ppm 9 mbar
pH 5,7	2,4±0,4	4,8±0,6	6,8±1,4	7,4±1,2
pH 3,8	0,7±1,3	/	4,5±0,5	4,5±0,3

3.1.3 Discussion et détermination des seuils critiques d'hydrogène

Nous pouvons en préalable remarquer que pour la plupart des mesures d'hydrogène effectuées, les résultats des essais à pH 3,8 présentent un caractère inattendu et contraire à la tendance observée à pH plus élevé. S'il semble à ce stade difficile d'expliquer les causes de ces résultats, nous pouvons toutefois faire plusieurs commentaires à propos de cette série d'essais à pH 3,8. D'une part, ces essais ont été réalisés au début de travail expérimental, dans des réacteurs de petite taille, et avec un rapport entre le volume de solution et la surface d'acier exposée plus faible que pour les essais aux pH plus élevés. Une conséquence directe est que la concentration en fer dissous a dû augmenter encore plus vite, conduisant sans doute à une diminution bien plus conséquente de la teneur effective en H₂S dissous. Par ailleurs, les vitesses de corrosion élevées constatées lors de ces essais à pH 3,8 ont conduit à un état de surface profondément marqué en fin d'essai rendant plus délicates les analyses d'hydrogène. Il a en effet été nécessaire de procéder à un polissage de surface bien plus important et bien plus long pour éliminer les dépôts de ces échantillons avant de procéder aux dosages par TDS. Cette étape a pu représenter une source de dispersion ou un biais important dans cette série de mesures. Pour ces différentes raisons, il nous semble difficile d'utiliser ces résultats pour discuter des effets du pH et de la pression partielle d'H₂S sur les teneurs en hydrogène absorbé. Néanmoins, ces résultats sont tout de même conservés en vue de la détermination de seuils critiques d'hydrogène nécessaires à déclencher la fissuration, dans la mesure où les conditions environnementales n'entrent plus en ligne de compte dans cette analyse.

En faisant abstraction de ces résultats à pH 3,8 nous pouvons donc retenir pour ces essais sur l'acier A1 les tendances majeures suivantes :

- une vitesse de corrosion peu sensible à la teneur en H₂S entre 0,1 mbar et 9 mbar, pour un niveau de pH assez élevé (pH 5,7),
- des teneurs en fer dissous en augmentation constante tout au long de l'essai sur une période d'au moins 1 mois, à des niveau assez rapidement sursaturés par rapport à la précipitation de carbonate et de sulfure de fer,
- une vitesse d'augmentation de la concentration en fer dissous assez peu corrélée à la vitesse de corrosion. Par contre, cette vitesse s'avère d'autant plus élevée que la teneur en H₂S est faible, ce qui indique un impact assez fort de la réaction de précipitation de sulfure de fer sur l'évolution du système,
- en conséquence directe de la sursaturation en fer dissous et de la précipitation de sulfure de fer, une teneur décroissante en H₂S dissous, malgré un bullage permanent en gaz dans le réacteur,
- la présence d'un seuil de teneur en H₂S conduisant à la fissuration, compris entre 1 mbar et 3 mbar à pH 5,7,
- une faible sensibilité de la teneur en hydrogène irréversible à la teneur en H₂S de l'essai, avec des valeurs comprises entre 1,7 et 1,2 ppm massique,
- une augmentation des teneurs en hydrogène total et donc aussi en hydrogène diffusible avec l'augmentation de la teneur en H₂S.

Ces trois derniers points montrent une même tendance entre l'évolution avec la teneur en H₂S de la fissuration et des teneurs en hydrogène total ou diffusible. Il doit donc être possible de trouver des corrélations entre ces teneurs en hydrogène et le risque de fissuration. Afin de déterminer ces seuils critiques en hydrogène, nous présentons en Figure 119 l'évolution de l'étendue de la fissuration (CAR) en fonction de la teneur en hydrogène diffusible pour l'ensemble des essais menés sur cet acier.

L'analyse de cette figure montre que des teneurs critiques en hydrogène diffusible supérieures à 3 ou 4 ppm massique sont nécessaires afin d'amorcer la fissuration de cet acier. En dessous de ces concentrations, aucune fissuration n'a été constatée. La valeur maximale de ce domaine été choisi égale à la valeur minimale (incertitude comprise) de quantité d'hydrogène ayant conduit à la fissuration. La borne inférieure du domaine est environ 20% plus faible que la valeur maximale. La détermination d'un seuil

plus précis nécessiterait la réalisation d'un plus grand nombre d'essais, et notamment pour des conditions de fissuration intermédiaires qui n'ont pas été obtenues au cours de ce travail.

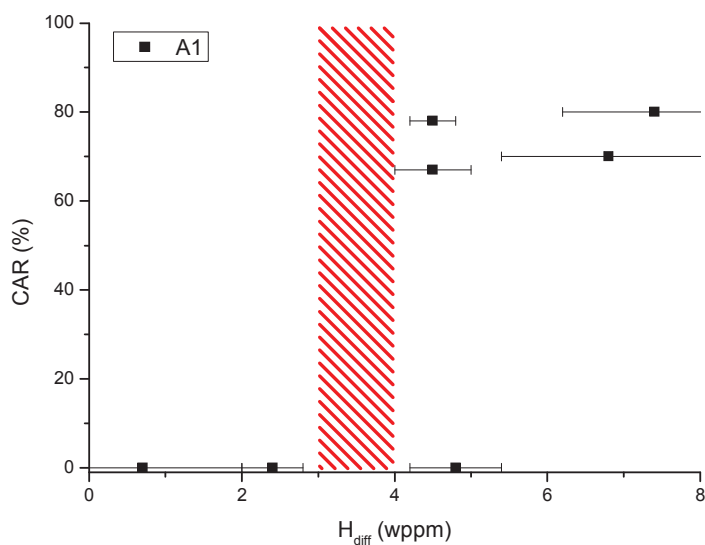



Figure 119 : Evolution de CAR (%) en fonction de la concentration en hydrogène diffusible dans l'acier A1.  Domaine de concentration en hydrogène critique.

3.2 Comparaisons entre les trois aciers

En utilisant un plan similaire, nous allons maintenant reprendre ces résultats de manière plus synthétique, pour les comparer à ceux obtenus pour les aciers A2 et A3.

3.2.1 Vitesses de corrosion et concentrations en espèces dissoutes

Les résultats de vitesse de corrosion sont présentés sur les Figure 120 et Figure 121 pour les trois aciers.

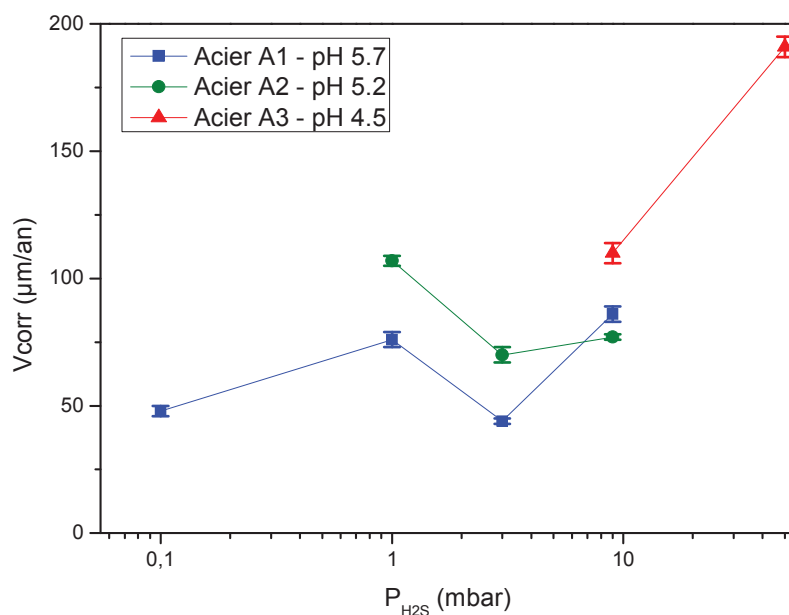


Figure 120 : Evolution des vitesses de corrosion avec la teneur en H_2S pour les trois grades d'acier aux niveaux de pH les plus élevés.

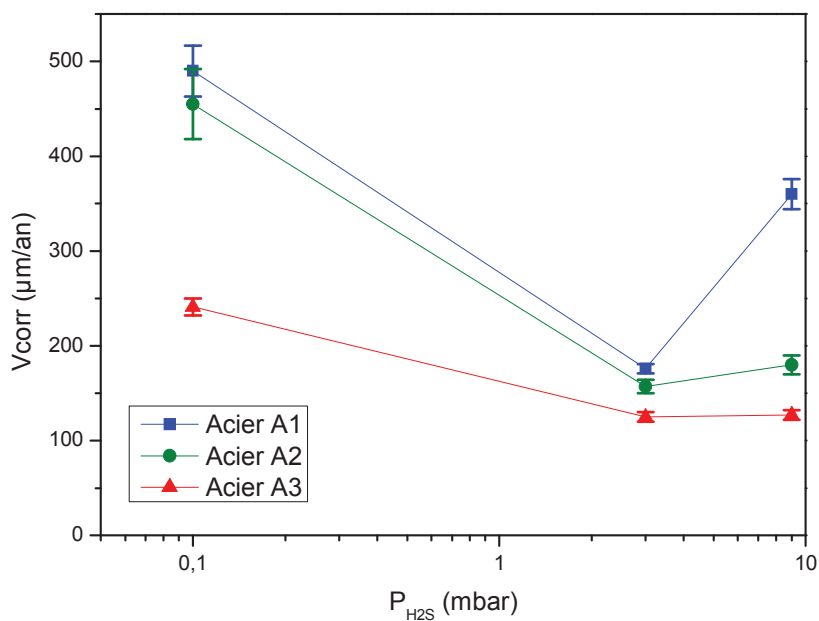


Figure 121 : Evolution des vitesses de corrosion avec la teneur en H_2S pour les trois grades d'acier testés à pH 3,8.

Pour les pH les plus élevés, nous retrouvons pour l'acier A2 la même tendance d'un effet assez modéré de la teneur en H_2S sur la vitesse de corrosion, comme déjà mentionné pour l'acier A1. Par ailleurs, nous remarquons aussi qu'entre l'acier A1 et A2, la diminution de pH de 5,7 à 5,2 se traduit par une tendance à la hausse de la vitesse de corrosion. Pour l'acier A3, testé à pH encore plus bas (pH 4,5), nous observons que pour l'essai mené à 9 mbar d' H_2S , la vitesse de corrosion est supérieure à celle des deux autres aciers.

Par contre, avec l'augmentation de teneur en H₂S de 9 à 50 mbar, une augmentation plus sensible de la vitesse de corrosion de cet acier est constatée.

Pour les essais à pH 3,8 et à différentes teneurs en H₂S, nous disposons de conditions plus facilement comparables entre les trois aciers. La tendance générale d'une augmentation de vitesse de corrosion avec les très faibles teneurs en H₂S semble être commune aux trois aciers. Par ailleurs, pour les essais à 0,1 et 3 mbar d'H₂S, les aciers A1 et A2 présentent des résultats très proches, en accord avec leurs compositions chimiques identiques et leurs microstructures également très similaires. L'acier A3, plus riche en carbone et de microstructure assez différente, présente une vitesse de corrosion plus faible que celle des deux autres aciers. Ce résultat est également en bon accord avec l'expérience interne de Technip et d'IFPEN sur ces grades d'acier.

Pour les valeurs d'H₂S plus élevées, il semble que la vitesse de corrosion se stabilise, même si cette tendance n'est observée que sur les aciers A2 et A3. Etant donné le faible nombre de points expérimentaux, il est toutefois assez délicat de discuter de manière plus approfondie ces tendances sur les vitesses de corrosion.

Afin de compléter ces résultats de vitesse de corrosion, les évolutions des teneurs en fer et en H₂S dissous mesurées lors des essais à pH élevé sont comparées dans la Figure 122. Les valeurs de concentrations en fer et en H₂S dissous mesurées en fin d'essai HIC sont reportées pour chacun des aciers en annexe 11.

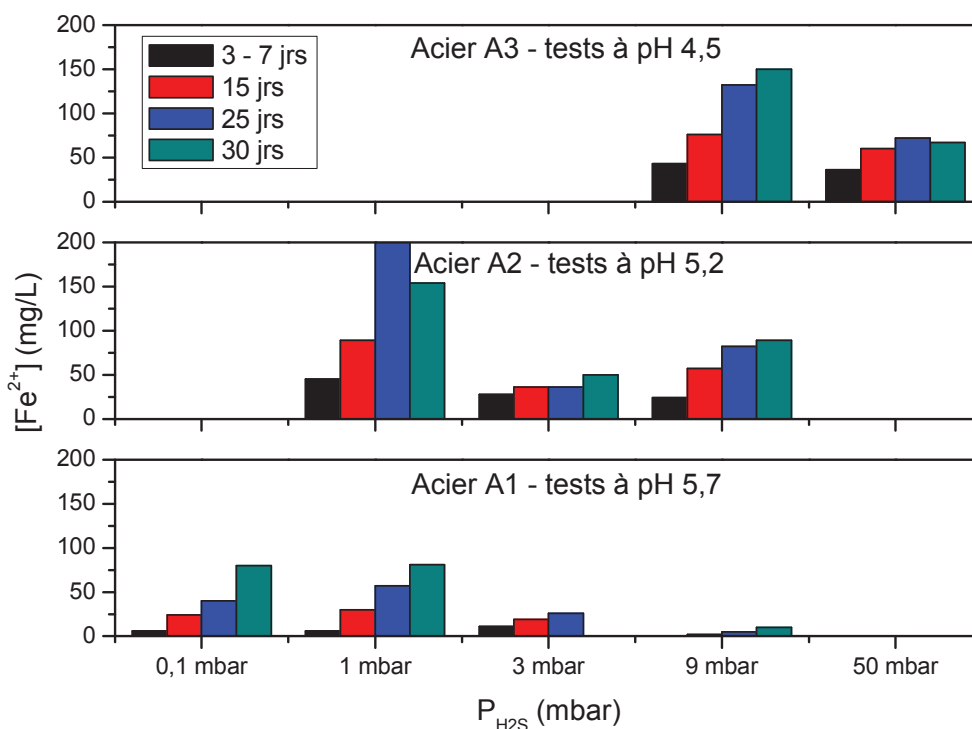


Figure 122 : Comparaison pour les trois grades d'acier des évolutions en cours d'essai des teneurs en fer dissous pour l'ensemble des tests à pH élevé et à différentes teneurs en H₂S.

La tendance générale d'une diminution de la teneur en fer dissous lorsque P_{H_2S} augmente, constatée pour l'acier A1, semble confirmée par les résultats sur les deux autres nuances, même si un résultat contraire est observé pour l'acier A2. L'effet du pH est également assez net, avec une augmentation des teneurs en fer dissous lorsque le pH devient plus acide, à même pression partielle d'H₂S. Ce résultat est assez conforme aux attentes, dans la mesure où les niveaux de saturation en fer dissous augmentent lorsque le pH diminue.

Afin de compléter cette analyse de l'évolution de la composition chimique des solutions d'essai, nous présentons à la Figure 123 l'évolution des teneurs en H₂S dissous pour les mêmes essais que ceux traités à la Figure 122. Afin de pouvoir comparer plus précisément les évolutions à partir de teneurs en H₂S qui s'étendent sur près de deux ordres de grandeur, nous présentons sur cette figure le rapport entre la concentration en H₂S effectivement mesurée et la teneur en H₂S correspondant à la saturation à l'équilibre thermodynamique théorique avec le gaz d'essai.

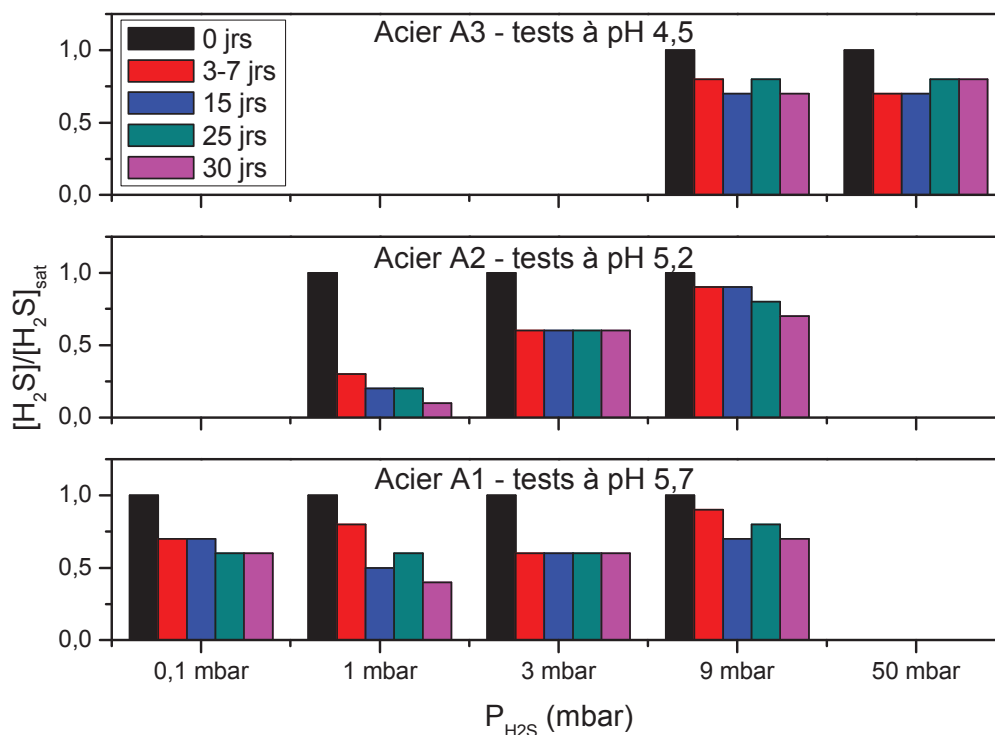


Figure 123 : Comparaison pour les trois grades d'acier des évolution en cours d'essai des teneurs en H₂S dissous pour l'ensemble des tests à pH élevé et à différentes teneurs en H₂S.

Ces comparaisons mettent en évidence le fait que la consommation d'H₂S est d'autant plus élevée que son niveau initial d'équilibre est faible. Ainsi pour l'acier A1, la teneur en H₂S dissous en fin d'essai n'est que de 40 % de sa valeur initiale pour l'essai à 0,1 mbar d'H₂S, alors qu'elle ne chute qu'à 70 % pour l'essai à 9 mbar d'H₂S. La même tendance est observée pour les trois nuances d'acier, et pour des essais à des niveaux de pH différents. Cette figure met également en évidence un autre résultat assez remarquable : l'amplitude de la baisse de teneur en H₂S dissous semble en effet quasiment indépendante du niveau de pH, mais liée uniquement à la teneur initiale en H₂S. Ainsi, pour les essais sous 9 mbar d'H₂S, la concentration finale est de 70 % de la valeur initiale pour le test sur l'acier A1 à pH 5,7, de 70 % également pour l'acier A2 testé à pH 5,2, et de 74 % pour l'acier A3 testé à pH 4,5. Remarquons enfin que dans tous ces essais, les teneurs finales en fer dissous atteignent des niveaux de sursaturation par rapport à la précipitation du carbonate de fer et du sulfure de fer.

3.2.2 Fissuration HIC et mesures d'hydrogène absorbé

3.2.2.1 Fissuration HIC

Les résultats des essais de fissuration pour les trois grades d'acier sont présentés à la Figure 124, dans le plan pH / P_{H_2S} . Pour les aciers A2 et A3, l'intégralité des images ultrasonores correspondantes est présentée en annexe 12. Sur cette figure, les essais ayant conduit à la fissuration sont représentés en symboles plein, et la valeur de surface fissurée déterminée par ultrasons est indiquée en label. Par ailleurs, pour mettre en évidence l'évolution de la teneur en H_2S en cours d'essai, les symboles sont allongés afin de couvrir toute le domaine de P_{H_2S} rencontré durant l'essai. Dans la mesure où ces analyses d' H_2S dissous n'ont pas été effectuées pour les tests à pH 3,8, nous considérons que l'amplitude de variation d' H_2S est similaire à celles des autres essais à même teneur initiale en H_2S . Cette hypothèse semble très raisonnable au regard des résultats de la Figure 123.

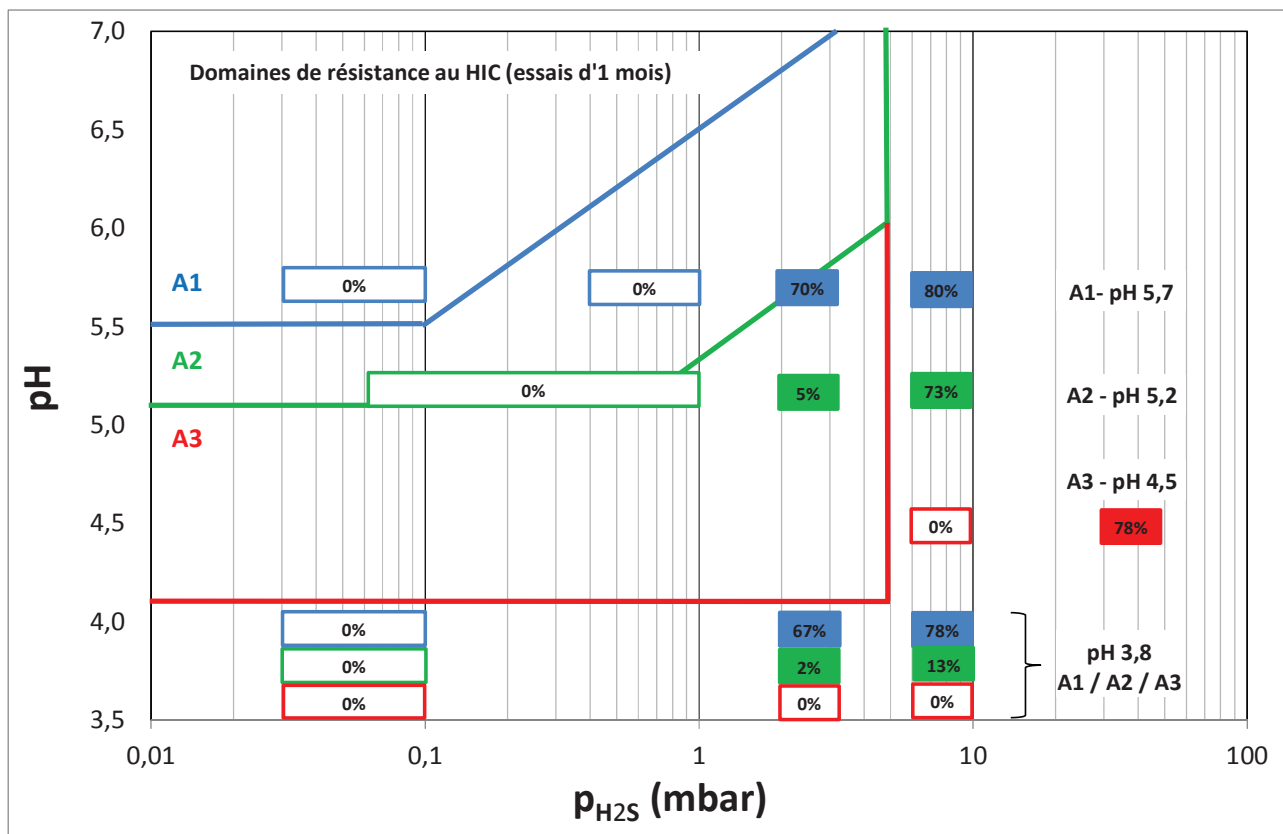


Figure 124 : Synthèse des résultats d'essais de fissuration pour les trois aciers.

Nous pouvons tout d'abord comparer les résultats des essais de fissuration entre l'acier A1 et l'acier A2, qui présentent la même composition chimique et une microstructure également très proche. Pour les conditions expérimentales testées, l'acier A2 commence à présenter de la fissuration pour la même pression partielle d' H_2S (3 mbar) que l'acier A1. Néanmoins, les niveaux de fissuration y sont nettement moindres pour l'acier A2, avec des surfaces fissurées inférieures à 5 % pour les deux niveaux de pH testés (5,2 et 3,8), contre une étendue de fissuration supérieure à 65 % pour l'acier A1. Comme attendu, l'acier A2 présente donc une meilleure résistance à la fissuration, même si l'écart est modéré. Pour ces deux aciers, l'effet du pH sur le seuil de fissuration semble faible ou inexistant, pour les deux valeurs testées. Au contraire au-delà de l'effet de seuil lié à la teneur en H_2S , nous constatons aussi pour l'acier A2 une nette augmentation de la fissuration lorsque P_{H_2S} passe de 3 mbar à 9 mbar, et ce pour les deux niveaux de pH testés. L'observation d'un blister de l'acier A2 présenté en annexe 13 a montré un faciès de rupture

équivalent à celui observé pour l'acier A1 avec la présence d'inclusions de MnS au centre du blister et avec des « feuillets » en direction radiale.

Pour l'acier A3, une seule condition d'essai a conduit à de la fissuration, pour le test à pH 4,5 et 50 mbar d'H₂S. Au même pH et à plus faible teneur en H₂S (9 mbar), aucune fissuration n'est constatée, confirmant ainsi l'impact fort de l'H₂S sur le déclenchement de la fissuration. L'effet du pH sur la fissuration n'a par contre pas pu être évalué pour cet acier, dans la mesure où tous les autres essais réalisés ont montré une absence totale de fissuration.

Nous avons aussi effectué un essai HIC sur les aciers intermédiaires aux aciers A1 et A2. Pour rappel, ces traitements ont été effectués sur A1 à 425°C pendant 45, 190 et 240 minutes suivi d'un refroidissement à l'air ambiant. Nous avons placé dans le même réacteur des échantillons des aciers A1, A2, A1-TT45 et A1-TT240 dans une solution à pH 5,2 et P_{H₂S} de 3 mbar.

Les résultats en annexe 14 révèlent que le traitement thermique n'a pas d'influence sur la fissuration HIC puisque les échantillons d'acier A1 traités thermiquement pendant 45 et 240 minutes montrent une proportion de fissuration surfacique équivalente à l'acier A1 (CAR = 70 %) alors que dans les mêmes conditions l'acier A2 fissure très peu (CAR = 5 %). La vitesse de corrosion est également peu influencée par le traitement thermique.

3.2.2.2 Mesures d'hydrogène absorbé

Afin de faire le lien entre la fissuration HIC et la quantité d'hydrogène absorbé par les aciers, nous présentons respectivement Figure 125, Figure 126 et Figure 127 l'évolution des concentrations en hydrogène total, piégé irréversiblement et diffusible dans les aciers A1, A2 et A3. Pour les aciers A2 et A3, l'intégralité des données de dosage TDS est présentée en annexe 15. Certains dosages ont été réalisés à pH de 5,7 pour les aciers A2 et A3 sur des coupons de 5 mm immergés lors d'un essai de fissuration HIC de l'acier A1. Par conséquent, nous connaissons les différentes valeurs d'hydrogène absorbé sans avoir d'informations sur la fissuration HIC (CAR). En raison d'un problème lors du transport, nous n'avons pas de valeurs d'hydrogène absorbé pour les aciers A2 et A3 à pH 3,8 et P_{H₂S} de 0,1 mbar.

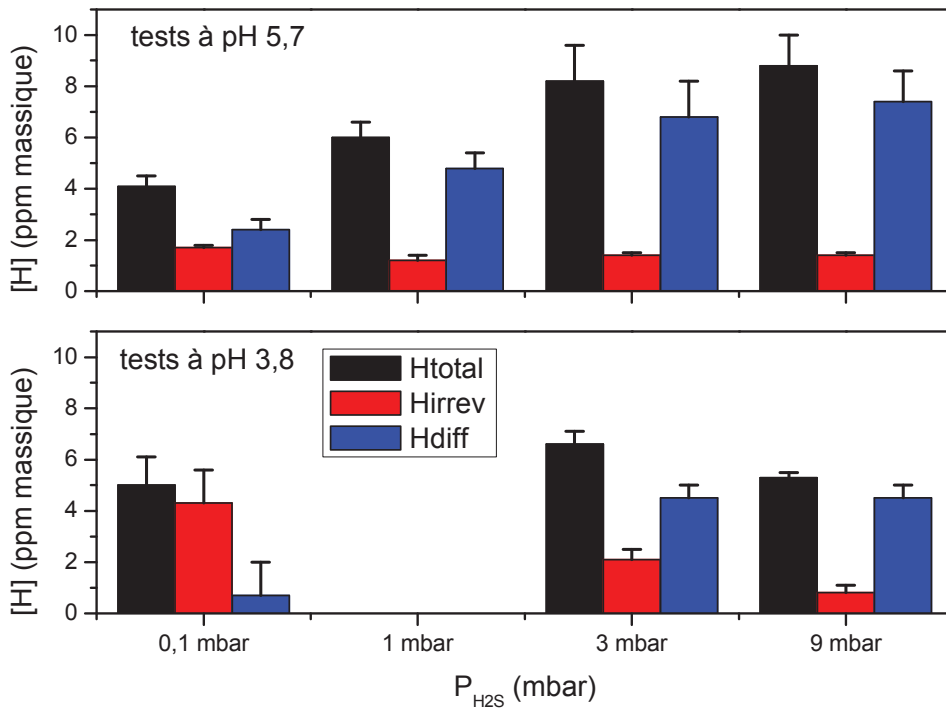


Figure 125 : Evolution des différentes teneurs en hydrogène absorbé dans l'acier A1 en fonction du pH et de la pression partielle d'H₂S.

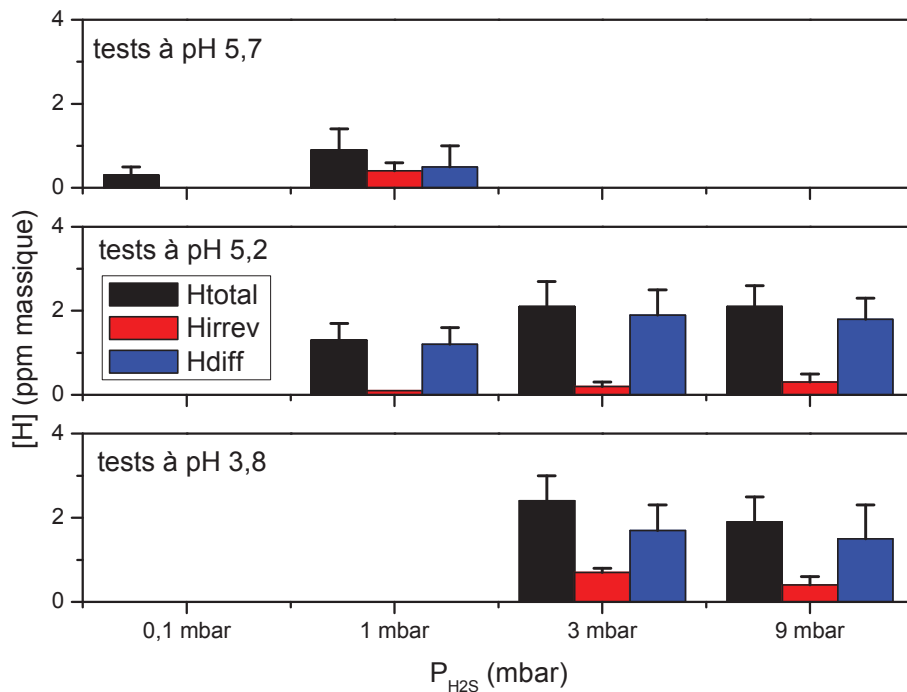


Figure 126 : Evolution des différentes teneurs en hydrogène absorbé dans l'acier A2 en fonction du pH et de la pression partielle d'H₂S.

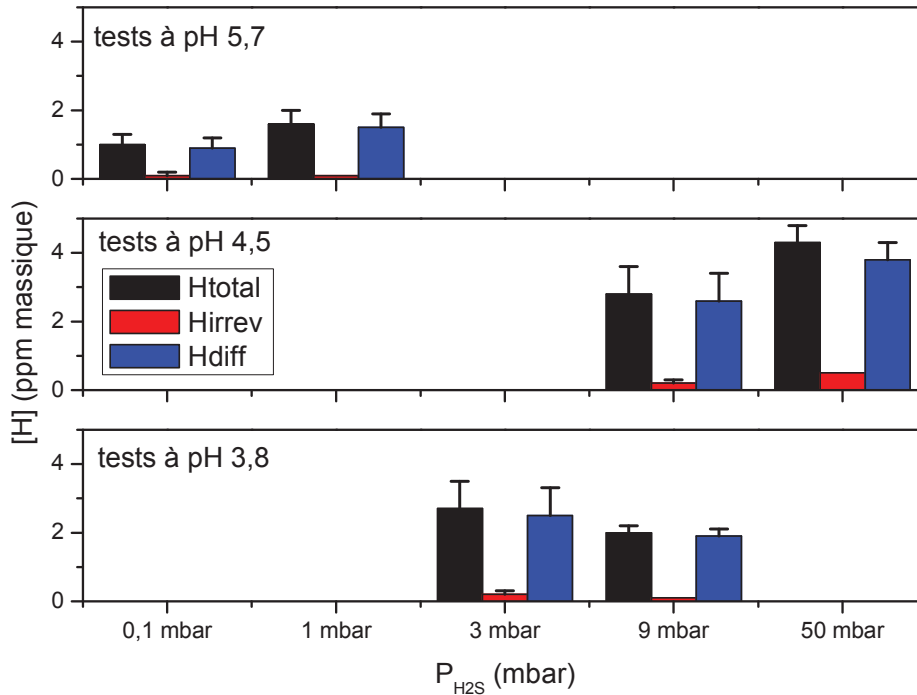


Figure 127 : Evolution des différentes teneurs en hydrogène absorbé dans l'acier A3 en fonction du pH et de la pression partielle d'H₂S.

Comme pour l'acier A1, nous remarquons pour les nuances A2 et A3 que le pH a peu d'influence sur la quantité d'hydrogène total absorbé à P_{H_2S} fixé. Nous notons aussi que les teneurs en hydrogène total et en hydrogène diffusible augmentent avec P_{H_2S} pour les trois nuances d'acier aux pH de 5,7, 5,2, et 4,5. Seul les dosages à pH 3,8 montrent une tendance inverse mais comme nous l'avons vu, ces essais effectués au début de ce travail sont légèrement différents des autres essais notamment avec un V/S inférieur. Nous remarquons aussi que les quantités d'hydrogène irréversiblement piégé sont stables avec les conditions d'essai pour les 3 aciers.

La quantité d'hydrogène piégé irréversiblement par les aciers A2 et A3 (En moyenne entre 0,1 à 0,7 ppm massique) est nettement plus faible que pour l'acier A1 (En moyenne entre 0,8 et 1,7 ppm massique). De la même façon, les quantités d'hydrogène total et d'hydrogène diffusible mesurées après un mois d'immersion sont bien plus faibles dans l'acier A2 que dans l'acier A1 au même niveau de P_{H_2S} et à un pH égal ou même plus acide (environ 4 fois moins).

3.2.3 Discussion et détermination des seuils critiques d'hydrogène

Comme pour la discussion faite pour l'acier A1, nous excluons les résultats plutôt surprenants obtenus à pH 3,8. La comparaison des résultats de cette étude de la fissuration HIC pour les trois nuances d'acier met en avant les points suivants :

- La vitesse de corrosion reste peu sensible à la teneur en H₂S entre 0,1 mbar et 9 mbar, pour un niveau de pH entre 4,5 et 5,7, mais plus élevée pour une valeur de P_{H_2S} très élevée (50 mbar).
- Les teneurs en fer dissous sont en augmentation constante tout au long de l'essai à des niveaux de sursaturation par rapport à la précipitation de carbonate et de sulfure de fer.

- La vitesse d'augmentation de la concentration en fer dissous semble peu reliée à la vitesse de corrosion. Par contre, cette augmentation est d'autant plus élevée que la teneur en H_2S est faible, ce qui indique un effet important de la réaction de précipitation de sulfure de fer sur l'évolution du système à ces teneurs en H_2S . La dissolution et la précipitation du fer s'accompagne d'une diminution de la concentration en H_2S dissous malgré un bullage permanent en gaz tout au long de l'essai.
- Nous notons la présence d'un seuil de teneur en H_2S conduisant à la fissuration compris entre 1 mbar et 3 mbar à pH 5,2 pour l'acier A2 et entre 9 mbar et 50 mbar à pH 4,5 pour l'acier A3.
- La teneur en hydrogène irréversible semble constante selon les conditions de pH et de P_{H_2S} testées avec des valeurs faibles pour les aciers A2 et A3 par rapport à l'acier A1.
- L'augmentation de la teneur en H_2S engendre une quantité en hydrogène total absorbé et donc en hydrogène diffusible absorbé plus importante.

La comparaison des résultats des trois aciers confirme la tendance similaire entre l'évolution avec la teneur en H_2S de la fissuration et des teneurs en hydrogène total ou diffusible. Afin de déterminer les seuils critiques en hydrogène des aciers A2 et A3, nous présentons respectivement en Figure 128 et Figure 129 l'évolution de l'étendue de la fissuration (CAR) en fonction de la teneur en hydrogène diffusible pour l'ensemble des essais menés sur cet acier.

La Figure 128 montre que le seuil critique en hydrogène diffusible est égal à environ 1,0 ou 1,4 ppm massiques, cette concentration est nécessaire afin d'amorcer la fissuration dans l'acier A2. La Figure 129 montre que le seuil critique d'hydrogène dans l'acier A3 se situe entre 2,7 et 3,3 ppm massiques. En dessous de ces concentrations, aucune fissuration n'a été constatée. La détermination d'un seuil plus précis nécessiterait la réalisation d'un plus grand nombre d'essais sur ces deux nuances.

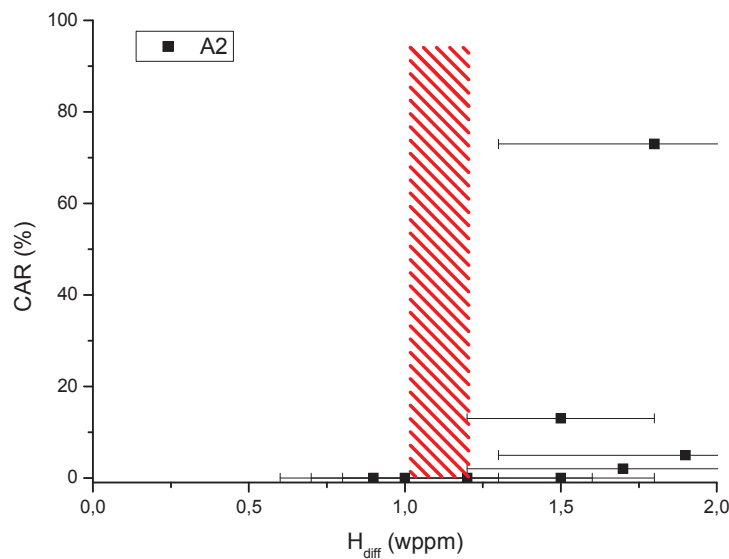



Figure 128 : Evolution de CAR (%) en fonction de la concentration en hydrogène diffusible dans l'acier A2.  Domaine de concentration en hydrogène critique.

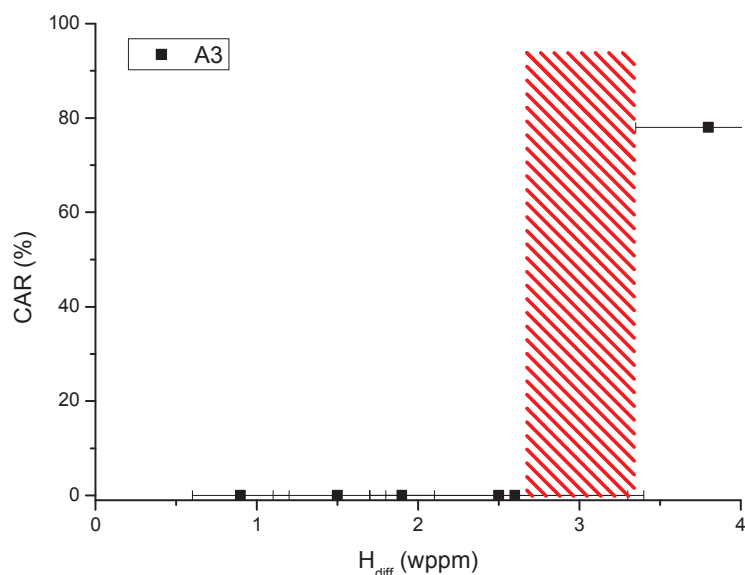



Figure 129 : Evolution de CAR (%) en fonction de la concentration en hydrogène diffusible dans l'acier A3.  Domaine de concentration en hydrogène critique.

4 Conclusion

Nous avons comparé l'endommagement par fissuration HIC des aciers de l'étude. Nous avons obtenu des résultats présentant de la fissuration HIC et d'autres sans fissuration pour les aciers A1, A2 et A3. Au vu de résultats, les nuances d'acier A1, A2 et A3 admettent une concentration en hydrogène piégé irréversiblement peu influencée par les conditions d'essai (environ 1,3 ppm massique pour l'acier A1 et 0,2 ppm massiques pour les aciers A2 et A3). Contrairement à la concentration en hydrogène piégé irréversiblement, la concentration en hydrogène total varie de manière significative. La variation d'hydrogène total est principalement due à l'évolution de la quantité d'hydrogène diffusible. Nous avons vu également que la teneur en hydrogène diffusible dans l'acier semblait présenter une certaine corrélation avec l'amorçage de la fissuration HIC.

Nous avons aussi remarqué que l'évolution rapide des conditions d'essai, en particulier pour le fer et l' H_2S dissous, compliquent sensiblement l'évaluation des effets du pH et de P_{H_2S} . Cette évolution peut être différente suivant les conditions et engendrer des différences de sursaturation en fer et de sous-saturation en H_2S . Pour ces nuances d'aciers, nous retenons principalement que la vitesse de corrosion semble plus importante pour les très faibles P_{H_2S} (0,1 mbar), puis semble ensuite relativement stable, à un niveau de pH donné. Par contre, des effets sensibles de la pression partielle d' H_2S sur les teneurs en fer dissous et sur la consommation d' H_2S ont été observés. En proportion de la teneur en H_2S dissous à l'équilibre avec le gaz d'essai, sa consommation est d'autant plus importante que la teneur initiale est faible. Ce résultat est à mettre en relation directe avec la teneur en fer dissous, qui augmente d'autant plus vite que la teneur en H_2S est faible. Les réactions de précipitation de sulfure de fer semblent donc jouer un rôle central dans l'évolution du milieu d'essai.

Le caractère non stationnaire des essais HIC n'empêche pas de trouver des corrélations entre la fissuration HIC et la quantité d'hydrogène absorbé dans les aciers. A partir des résultats et des valeurs mesurées en TDS concernant l'hydrogène total et piégé irréversiblement, nous avons pu estimer des seuils de concentrations critiques en hydrogène total ou diffusible pour chacun des aciers de l'étude rappelés au Tableau 27.

Tableau 27 : Seuils critiques d'hydrogène diffusible et total déterminés pour les 3 aciers de l'étude (wppm).

Aciers	Seuils d'hydrogène diffusible	Seuils d'hydrogène total
A1	3,0 – 4,0	4,3 – 5,3
A2	1,0 – 1,4	1,2 – 1,6
A3	2,7 – 3,3	2,9 – 3,5

Ces seuils d'hydrogène critique constituent de premiers éléments à l'obtention de lois de comportement prédictives. Dans le chapitre suivant, nous allons utiliser les résultats de fissuration HIC, de dosage d'hydrogène, de diffusion et piégeage ainsi que de caractérisation des aciers pour sélectionner les paramètres permettant de mieux prédire la fissuration HIC des aciers de l'étude.

Chapitre 5 : Vers une méthode de prédiction de la fissuration HIC des aciers en milieu faiblement H₂S

1 Introduction

Ce travail s'inscrit dans un projet global de compréhension et de prédiction de la fissuration dans des fils en acier au carbone utilisés pour les armures de conduites flexibles. L'objectif final est d'établir, à partir des informations sur la fissuration HIC et sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les aciers, un modèle intégrant une loi de comportement prédictive. Ce modèle permettra de prédire les risques de fissuration HIC et d'estimer les temps d'incubation avant apparition de la fissuration pour un matériau donné et en fonction des conditions du milieu. La Figure 130 présente le schéma global du processus de prédiction constituant l'objectif final de ce projet.

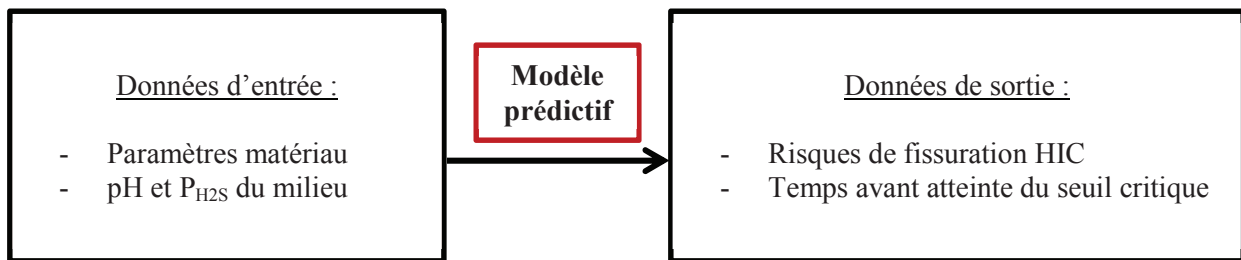


Figure 130 : Schéma du modèle prédictif constituant l'objectif final dans lequel s'inscrit de ce travail.

Pour établir ce modèle prédictif, des informations relevant de trois principaux domaines doivent être utilisées :

- Les propriétés mécaniques et la microstructure du matériau doivent être caractérisées. La connaissance des densités de défauts qui le compose est importante : dislocations, inclusions, précipités, lacunes et interfaces de la microstructure. En plus de connaître la nature des pièges en présence, il faut aussi déterminer les défauts sensibles qui sont mis en jeu lors de la fragilisation par l'hydrogène et, dans notre cas, par la fissuration HIC ;
- La compréhension des interactions matériau – hydrogène est le second point important. L'étude de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène permet de définir les populations critiques d'hydrogène, les types de pièges favorables à la fissuration ainsi que les énergies de piégeage mises en jeu. L'impact de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques du matériau doit être évalué. La prédiction des risques de fissuration peut être appréhendée par détermination de seuils d'hydrogène critique dans le matériau dans les zones d'amorçage et de propagation de la fissure ;
- Enfin, l'étude des interactions entre l'environnement et le chargement en hydrogène permet de corréliser la composition du milieu et les conditions extérieures avec la vitesse d'entrée de l'hydrogène dans l'acier et la vitesse de corrosion de l'acier. Le flux d'entrée de l'hydrogène est fonction du milieu d'essai et notamment du pH et de P_{H_2S} . Il peut aussi évoluer avec le temps par la modification des réactions de surface par exemple par la formation de dépôts de corrosion et une compétition avec la vitesse de dissolution.

Dans ce chapitre, nous commencerons par analyser les données disponibles, décrites dans les chapitres 2, 3 et 4 de cette thèse, en vue de l'établissement d'un modèle tel que décrit à la Figure 130. Puis, nous proposerons différentes approches de modélisation établies à partir de ces résultats. Pour terminer, nous discuterons des limites de l'état actuel d'avancement du travail, et nous proposerons des perspectives pour améliorer la démarche pour aller vers une compréhension des mécanismes et un modèle prédictif plus global.

2 Analyse des données disponibles

A partir des résultats de ce travail, nous présentons des éléments pouvant être utilisés pour établir des pistes à la prédiction de la fissuration HIC. Nous allons dans ce chapitre, dans un premier temps, rappeler les conclusions tirées de la caractérisation microstructurale effectuée. Nous discuterons ensuite des interactions hydrogène-acier puis des effets de l'environnement et du temps sur le chargement en hydrogène. Enfin, nous ferons le lien entre la diffusion et le piégeage de l'hydrogène et la fissuration HIC au travers d'une méthodologie prédictive.

2.1 Caractérisations microstructurales

Nous avons réalisé une caractérisation fine des nuances d'acier A1, A2 et A3. La population d'inclusions, la densité de dislocations et les interfaces de la microstructure ont été également caractérisées. La densité d'inclusions dans les aciers varie entre 600 et 700 inclusions par mm^2 et la densité de dislocations entre $2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ et $4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Ces informations n'ont pas montré d'écarts nets nous permettant de différencier les nuances de l'étude. Il apparaît lors de l'examen des faciès de rupture que l'amorçage de la fissuration dans ces aciers se fait à proximité d'inclusions allongées de sulfure de manganèse à mi-épaisseur du fil d'armure. Avec ces informations, nous ne pouvons donc pas présager de la sensibilité relative des aciers vis-à-vis de la fissuration HIC. Nous avons aussi déterminé la microstructure fine des aciers. Les aciers A1 et A2 montre une microstructure perlitique fine. Les interfaces ferrite-cémentite sont continues pour l'acier A1 mais segmentées pour l'acier A2 suite au traitement de revenu. Les caractérisations post-mortem montrent que la propagation de la fissuration a lieu selon les interfaces entre les paquets de perlite de la microstructure pour les aciers A1 et A2. Pour l'acier A3, nous n'avons pas pu caractériser directement les sites d'amorçage et de propagation de la fissuration. L'acier A3 contenant peu d'interfaces dans sa microstructure la propagation peut se faire à l'interface des phases ferritiques et perlitiques ou bien au travers des zones de ferrite.

Ces éléments sont nécessaires à la compréhension des mécanismes de fissuration mais ils ne peuvent pas être inclus en l'état dans un modèle prédictif. Il manque pour cela des informations à la fois sur la répartition de l'hydrogène dans les différents types de pièges, et sur l'impact de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques locales. Ces éléments supplémentaires seraient nécessaires pour introduire dans le modèle une prédiction de l'amorçage de la fissuration basée sur les propriétés microstructurales. De la même façon, nous n'avons pas quantifié la propagation de la fissuration selon les interfaces de la microstructure, à quelle vitesse la fissure avance ou quelles sont les interfaces préférentielles suivant l'orientation des paquets de perlite. Pour établir un modèle prédictif complet il sera nécessaire de se concentrer dans une prochaine étape sur ces différents aspects. Avec l'avancement actuel, la caractérisation microstructurale ne peut pas être directement prise en compte dans l'élaboration du modèle mis en œuvre pour ce travail. Elle permet par contre d'établir un modèle de diffusion et de piégeage de l'hydrogène tenant compte de la tortuosité du chemin de diffusion de l'hydrogène en lien avec la microstructure. Ce modèle est utilisé pour étudier les interactions hydrogène-acier.

2.2 Interactions hydrogène – acier

L'étude de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans les aciers A1, A2 et A3 a permis de comprendre le comportement de chacun des matériaux et de le représenter mathématiquement et numériquement par un modèle de diffusion, tenant compte d'une population d'hydrogène diffusible (notée C_D regroupant implicitement l'hydrogène « interstitiel » C_L diffusant très rapidement, et l'hydrogène piégé réversiblement C_{Tr} dans des pièges de faible énergie) et d'une population d'hydrogène piégé irréversiblement C_{Tir} . Pour l'acier A1, ce modèle a dû être adapté à la microstructure particulière présentant des obstacles à la diffusion engendrant une tortuosité (τ) du chemin de diffusion de l'hydrogène. Ce modèle s'est avéré bien adapté pour reproduire numériquement les transitoires de perméation en chargement mesurés sur les trois grades d'acier dans des environnements de pH et de P_{H_2S}

variables. L'application de ce modèle aux transitoires de perméation obtenus expérimentalement permet d'extraire un coefficient de diffusion apparent D_{app} et une concentration en hydrogène apparente subsurfacique C_{0app} . La comparaison de l'hydrogène total mesuré en TDS $\langle C \rangle_{TDS}$ montrait un écart avec la concentration moyenne calculée $\langle C \rangle_{ch}$. Il s'est avéré, en comparant les mesures TDS faites avec la mesure directe de l'hydrogène diffusible lors de la désorption, que 30% de l'hydrogène sortait côté détection pour les aciers A2 et A3. Cette valeur est en bon accord avec la théorie pour un profil de concentration linéaire et une sortie « identique » pour chacune des faces. Seulement 10 % de l'hydrogène sort côté détection pour l'acier A1. Cette correction n tenant compte du dégazage permet d'estimer la concentration moyenne $\langle C \rangle_{des}$. Nous avons alors utilisé un coefficient multiplicatif α pour corriger l'écart entre les deux concentrations moyennes calculées $\langle C \rangle_{ch}$ et $\langle C \rangle_{des}$. Cette différence correspond à une dynamique de surface en lien avec l'adsorption des espèces soufrées et leur impact sur le chargement que nous avons remarqué suite à des mesures d'impédance. Nous pouvons alors déterminer deux concentrations en hydrogène apparentes corrigées $C_{0app,ch}^*$ et $C_{0app,des}^*$ correspondant respectivement à deux fois $\langle C \rangle_{ch}$ et deux fois $\langle C \rangle_{des}$.

Dans le chapitre 4, nous avons déterminé des valeurs de seuil critique d'hydrogène diffusible nécessaire au déclenchement de la fissuration. Pour rappel, les seuils critiques d'hydrogène total dans les aciers A1 et A2 sont compris respectivement entre 4,3 et 5,3 wppm et entre 1,2 et 1,6 wppm. Concernant l'acier A3, le seuil critique d'hydrogène total dans l'acier A3 est compris entre 2,9 et 3,5 wppm. A ce stade, nous ne sommes pas en mesure de pouvoir relier ces seuils aux propriétés microstructurales ou mécaniques des aciers. Nous pouvons seulement dire que le seuil critique est plus grand lorsque la tortuosité de la microstructure est plus élevée et donc que le chemin de diffusion de l'hydrogène est plus complexe.

Ce seuil est donc un paramètre qu'il est nécessaire de déterminer individuellement pour chaque nuance et il n'est pas possible de proposer des extrapolations pour d'autres types d'aciers.

Afin de vérifier s'il est possible d'utiliser des paramètres issus d'essais de perméation afin de prédire les quantités d'hydrogène absorbé et in fine le risque de fissuration, nous comparons en Figure 131 la concentration moyenne en hydrogène calculée à partir des mesures de perméation en chargement ($\langle C \rangle_{ch}$) ou en désorption ($\langle C \rangle_{des}$) avec la quantité d'hydrogène moyenne dosée par TDS après essai HIC pour l'ensemble des tests réalisés dans l'étude.

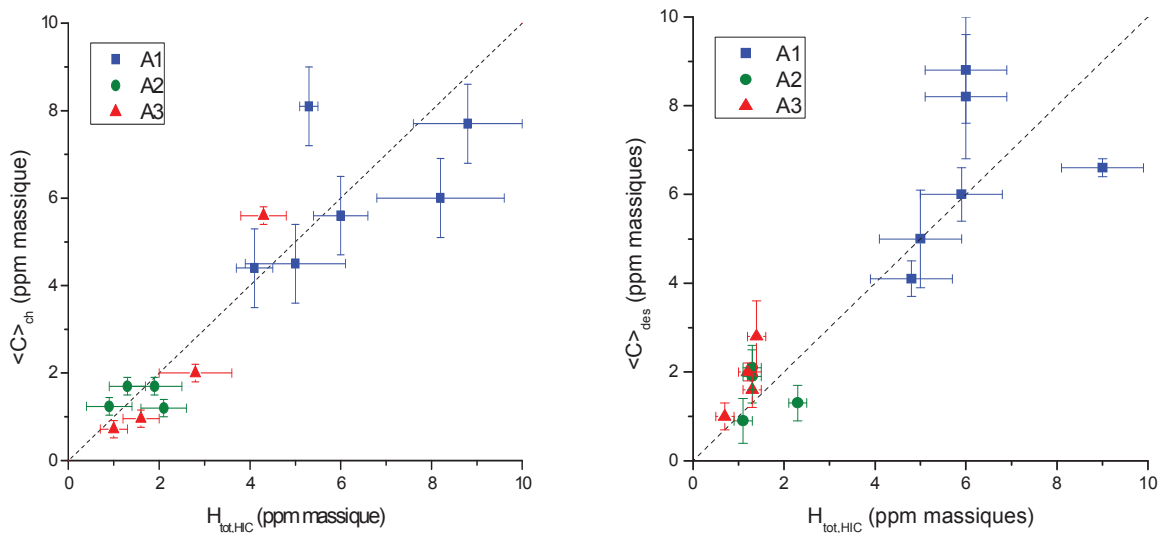


Figure 131 : Concentrations moyennes en hydrogène issues d'essais de perméation selon deux méthodes ($\langle C \rangle_{ch}$ à gauche et $\langle C \rangle_{des}$ à droite) en fonction de la concentration en hydrogène total dosée par TDS après essai HIC pour l'ensemble des conditions d'essai.

Cette figure illustre assez clairement qu'il est possible de prédire les concentrations en hydrogène absorbé dans les différents aciers après un mois d'immersion à partir d'une analyse des courbes de perméation. Dans la mesure où des seuils critiques avant fissuration ont pu être déterminés sur la base de ces concentrations en hydrogène, un modèle prédictif basé sur ces critères et utilisant les propriétés de diffusion issues des essais de perméation semble réalisable.

2.3 Effets de l'environnement et du temps sur le chargement

Nous avons remarqué que les conditions environnementales évoluent de manière importante sur la durée d'un essai HIC de 1 mois : augmentation quasi continue de la teneur en fer dissous et diminution progressive de la teneur en H_2S dissous avec une amplitude et une vitesse variable selon le pH et la valeur de P_{H_2S} . La concentration en fer dissous augmente plus rapidement et l' H_2S dissous est consommé en plus forte proportion à faible P_{H_2S} . Les conditions de faible sévérité subissent donc une plus grande évolution (vers des sévérités encore plus faibles) que les conditions de plus fort H_2S . Les conditions initiales de pH et de P_{H_2S} ne sont donc sans doute pas suffisantes pour caractériser le comportement sur une durée d'1 mois mais il faudrait tenir compte de l'évolution dans le temps de la composition du milieu.

Les interactions entre l'environnement corrosif et le chargement en hydrogène ont été caractérisées pour chaque acier et pour différentes conditions de pH et de P_{H_2S} . Nous remarquons que la teneur en H_2S favorise la fissuration HIC avec des valeurs d'étendue de la fissuration ou de concentration en hydrogène diffusible semblant corrélées. Ce résultat est cohérent et il était attendu puisqu'il traduit l'effet promoteur de l' H_2S très largement reporté dans la littérature [27,28,108,109]. Par contre, nos résultats à pH faible (pH 3,8) montrent généralement des concentrations d'hydrogène absorbé inférieures aux niveaux de pH moins acides, ce qui est à l'opposé du comportement attendu. Nous n'avons pas réussi à identifier les causes certaines de ce résultat, mais elles pourraient être liées à une consommation plus rapide de l' H_2S à bas pH, en lien d'une part à une vitesse de corrosion plus élevée et à l'utilisation de cellules d'essai plus petites. Dans ces conditions, nous n'avons pas constaté d'effet notable du pH sur la fissuration, pour les trois nuances d'acier testées. Néanmoins, étant donné le peu de tests menés à pH variable, et avec les réserves expérimentales qui viennent d'être formulées, une étude complémentaire serait nécessaire pour mieux appréhender l'effet du pH sur le chargement en hydrogène et sur la fissuration HIC pour atteindre un niveau suffisant pour établir un modèle prédictif complet.

De façon parallèle, nous avons vu également que les résultats des essais de perméation montraient un flux en diminution lente mais continue après le transitoire initial. Ce résultat indique l'absence de conditions stationnaires (flux d'entrée ou C_{0app}) sur la durée typique d'un test HIC. Or, même si nous n'avons pas effectué de mesures de fer et d' H_2S dissous au cours des essais de perméation, le très large rapport V/S pour ces essais (près de 500 mL/cm², soit au moins dix fois plus que pour les essais HIC) rend peu probable une évolution de composition dans les mêmes proportions que pour les essais HIC. Cette évolution de flux de perméation est donc plus certainement liée à une évolution de surface qui conduit à une diminution du chargement. En pratique, cette diminution peut être assimilée à une diminution de concentration d'hydrogène en surface, qui pourrait alors être prise en compte dans la modélisation prédictive. Cette évolution pourrait être encore accentuée sous l'effet de la baisse de la teneur en H_2S dissous dans le milieu.

2.4 Synthèse

Le Tableau 28 présente une synthèse de tous les paramètres déterminés lors de la caractérisation microstructurale, de l'étude des interactions hydrogène – acier et du travail sur l'effet de l'environnement et du temps du le chargement en hydrogène.

Tableau 28 : Synthèse des paramètres déterminés dans les résultats présentés aux chapitres précédents.

Caractérisation microstructurale	Interactions hydrogène – acier	Effet de l'environnement et du temps
MEB, MET	Perméation, TDS, essais HIC	Perméation, TDS, essais HIC, Impédance
Taille des lamelles de perlite, taille de grains, proportion ferrite / perlite, tortuosité (τ)	<p>Modèles de diffusion - piégeage en lien avec la microstructure</p> <p>↓</p> <p>$J_{SS}, C_D^*, D_{app}, C_{0app}$</p> <p>$C_L, C_{Tr}, C_{Tir}$</p>	<p>$V_{corr}, [Fe^{2+}], [H_2S]$</p> <p>$R_p$, Capacité</p>
$N_T(\rho), \Delta N_T, \rho_{dislo}, \rho_{incl}$	<p>H_{tot}, H_{diff} et H_{irr} (TDS)</p> <p>CAR</p> <p>↓</p> <p>H_{crit}</p>	<p>Diffusion</p> <p>Piégeage</p> <p>Fissuration</p> <p>H dosé</p> <p>→ $f(pH, P_{H_2S})$</p>

Pour ce travail, nous nous sommes attachés à faire un premier lien entre la microstructure et la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. Nous avons pu mettre en place et utiliser un modèle de diffusion et de piégeage en lien avec la microstructure des aciers qui représente correctement leur comportement lors d'essais de perméation. Le lien entre la microstructure et la fissuration HIC basé sur les notions de mécanique de la rupture n'a pas été abordé. Le modèle de diffusion - piégeage permet de tirer des informations sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène et, par comparaison avec la technique de TDS, de corriger les valeurs obtenues par perméation. Les dosages TDS permettent aussi de déterminer des seuils critiques d'hydrogène pour chacun des aciers. De façon parallèle, les conditions de fissuration HIC et de diffusion et de piégeage de l'hydrogène évoluent avec le temps. Cette évolution est expliquée par une dissolution du fer en solution engendrant une consommation de l' H_2S dissous dans le cas des essais HIC ou par une dynamique de surface dans le cadre d'essais de perméation. A ce stade, une première méthodologie a été mise en place afin d'établir un modèle prédictif.

3 Application pratique : développement de modèles prédictifs

La modélisation étant possible, nous pouvons déterminer le temps nécessaire avant d'atteindre la concentration stationnaire de l'hydrogène dans l'acier et le temps avant atteinte de la concentration en hydrogène critique à l'aide d'une méthodologie prédictive simple. Nous présentons dans un premier temps cette méthodologie puis nous l'appliquerons ensuite avec et sans la prise en compte de l'évolution des conditions environnementales avec le temps.

3.1 Méthodologie

Pour les modèles présentés ci-après, nous utilisons un modèle de diffusion dans une membrane exposée sur deux faces définies par les travaux de Crank [110]. Nous considérons que nous pouvons représenter le

comportement macroscopique des aciers par leur valeur de D_{app} et C_{0app} . Nous déterminons l'évolution de la concentration moyenne en fonction du temps et de la position dans l'épaisseur à l'aide d'une solution analytique des lois de Fick dans la configuration géométrique utilisée (Équation 36 et Figure 132).

Nous nous intéressons à l'évolution du profil de concentration en hydrogène dans la direction T_C du fil d'armure car en service l'entrée de l'hydrogène dans le fil d'armure se fait perpendiculairement à cette direction. La zone d'intérêt pour la fissuration HIC se situe à mi-épaisseur du fil soit au milieu de T_C car nous avons vu que les blisters se formaient toujours à cet endroit ($x=e/2$). Nous analysons donc uniquement l'évolution avec le temps de la concentration moyenne en hydrogène à mi-épaisseur. Nous comparons les valeurs de concentrations obtenues à mi-épaisseur avec les seuils d'hydrogène critiques déterminées dans le chapitre précédent.

Nous utilisons pour le calcul les valeurs de coefficients de diffusion apparents D_{app} et de concentrations subsurfaciques apparentes à partir des concentrations moyennes corrigées des facteurs α et n : $C_{0app, ch}^* = 2 \langle C \rangle_{ch}$ et $C_{0app, des}^* = 2 \langle C \rangle_{des}$.

Nous estimerons dans un premier temps, que les conditions de chargement n'évoluent pas avec le temps. Nous implémenterons ensuite une diminution du chargement en hydrogène se traduisant par une décroissance logarithmique des C_{0app}^* .

$$\langle C \rangle(x, t) = C_{0app} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{10} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(- (2n+1)^2 \frac{\pi^2 D_{app}}{4e^2} t\right) \cos\left((2n+1)\pi \frac{x}{2e}\right) \right] \quad \text{Équation 36}$$

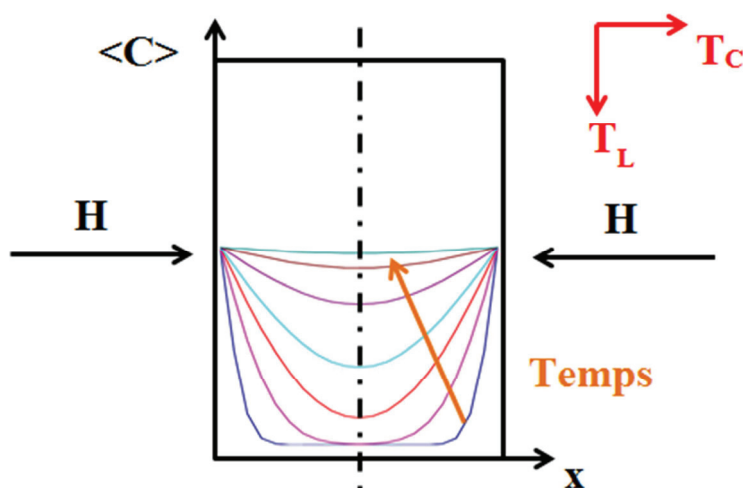


Figure 132 : Schéma représentant l'évolution du profil de concentration en hydrogène moyen selon un modèle de diffusion dans une membrane plane avec entrée de l'hydrogène par les deux faces du fil d'armure (épaisseur = 6 mm).

3.1.1 Cas n°1 : Concentration constante en entrée

Avec ces résultats, nous proposons de modéliser l'évolution des concentrations en hydrogène absorbé dans les aciers en utilisant le coefficient de diffusion apparent (D_{app}) et la concentration en hydrogène apparente (C_{0app}^*) déterminés à partir des essais de perméation réalisés. Pour nos calculs, nous considérons, dans un premier temps que ces coefficients sont constants.

Nos calculs ont été menés pour deux conditions de pH et de P_{H_2S} pour chaque acier : une condition ayant conduit à fissuration et l'autre non fissurante. Pour les aciers A1 et A2, la condition non fissurante est à pH 4,5 et P_{H_2S} de 0,1 mbar et la condition fissurante est à pH 4,5 et 9 mbar d' H_2S . Pour l'acier A3, nous n'avons pas pu effectuer d'essai de perméation dans une condition pH / P_{H_2S} fissurante, nous ne

présenterons donc la méthode que sur les aciers A1 et A2. Concernant l'acier A3, la condition pH 3,8 et P_{H_2S} de 9 mbar est théoriquement la plus sévère testée lors d'essai de perméation. Malgré tout cette condition n'a pas engendré de fissuration après essai HIC d'un mois. Le Tableau 29 présente les coefficients de diffusion apparents et les concentrations moyennes déterminées par essai de perméation selon les deux méthodes pour chaque condition. Pour rappel, les concentrations en hydrogène critiques médianes dans les aciers A1, A2 et A3 ont été évaluées respectivement entre 4,3 et 5,3 ppm massique, 1,2 et 1,6 ppm massique et entre 2,9 et 3,5 ppm massique.

Tableau 29 : Paramètres de diffusion utilisé dans les modèles prédictifs pour les aciers A1, A2 et A3.

	Condition non fissurante			Condition fissurante		
	pH 4,5 P_{H_2S} 0,1 mbar			pH 4,5 P_{H_2S} 9 mbar		
	D_{app} (m ² /s)	$C_{0app, ch}^*$ (wppm)	$C_{0app, des}^*$ (wppm)	D_{app} (m ² /s)	C_{0app}^* (wppm)	$C_{0app, des}^*$ (wppm)
A1	$1,9 \cdot 10^{-12}$	7,8	9,0	$2,3 \cdot 10^{-12}$	11,0	12,8
A2	$4,5 \cdot 10^{-11}$	2,0	1,8	$3,9 \cdot 10^{-11}$	3,6	3,2
A3	$3,4 \cdot 10^{-11}$	3,6	2,6	/		

Nous constatons Figure 133 que l'acier A1 atteint une concentration en hydrogène à mi-épaisseur de l'ordre de son seuil de fissuration après un temps compris entre 420 et 720 heures d'immersion pour la condition non fissurante. Or, les essais HIC effectués ont duré 1 mois soit 720 heures. Ce résultat indique que le seuil critique aurait été atteint lors des derniers jours de l'essai. En réalité, la fissuration HIC n'est pas constatée dans cette condition à P_{H_2S} de 0,1 mbar et elle n'est pas observée non plus à P_{H_2S} de 1 mbar au même pH. Ce résultat semble surestimer les risques de fissuration HIC. Pour la condition plus sévère (pH 4,5 et 9 mbar d' H_2S), le modèle prédit que le seuil de fissuration est dépassé dès 300 à 400 heures d'immersion soit environ 15 jours. Cette prédiction est en bon accord avec les résultats des essais de 1 mois effectués dans des conditions proches (P_{H_2S} de 9 mbar et pH 3,8 et 5,7 respectivement CAR égal à 78 % et 80 %).

Nous observons Figure 134 que les calculs d'évolution de la concentration d'hydrogène à mi-épaisseur pour l'acier A2 montrent une valeur égale au seuil critique de l'acier après une durée entre 30 et 55 heures pour la condition non fissurante à pH 4,5 et 0,1 mbar d' H_2S . En réalité, dans des conditions proches (pH 3,8 et P_{H_2S} de 0,1 mbar) l'acier A2 ne présente pas de fissuration. Encore une fois le modèle semble surestimer les risques de fissuration HIC. Le modèle prédit que le seuil de fissuration est dépassé pour la condition fissurante (pH 4,5 et 9 mbar d' H_2S) après moins de 20 heures d'immersion. L'essai effectué sur l'acier A2 dans des conditions proches (pH 5,2 et P_{H_2S} de 9 mbar) montre une fissuration massive (CAR égal à 73 %).

Nous remarquons Figure 135 l'évolution de la concentration à mi-épaisseur pour l'acier A3 dans une condition non fissurante à pH 3,8 et P_{H_2S} de 9 mbar. Nous observons que le seuil d'hydrogène critique est atteint une durée incertaine entre 60 heures et plusieurs centaines d'heures voire n'est jamais atteint. Ce résultat est sévère par rapport aux résultats de non fissuration obtenus suite à un essai HIC de 1 mois dans cette condition.

Pour résumer, nous remarquons que la méthode prédictive présente dans certain cas, un bon accord suivant la sévérité du milieu pour chaque nuance d'acier mais elle semble très souvent surestimer les risques de fissuration HIC. La limite principale de cette méthode réside dans la correction arbitraire des données extraites des mesures de perméation sans connaître précisément sa validité pour chacune des conditions de pH et de P_{H_2S} . De plus, les coefficients de diffusion apparents ne sont pas corrigées alors qu'ils peuvent potentiellement être impactés par les évolutions du chargement.

Nous pouvons apporter un grand nombre d'améliorations à cette méthode afin de caractériser de manière plus « physique » les conditions en face d'entrée. Dans la partie suivante, nous présentons la même méthode mais en prenant en compte cette fois l'évolution du chargement en hydrogène au cours du temps.

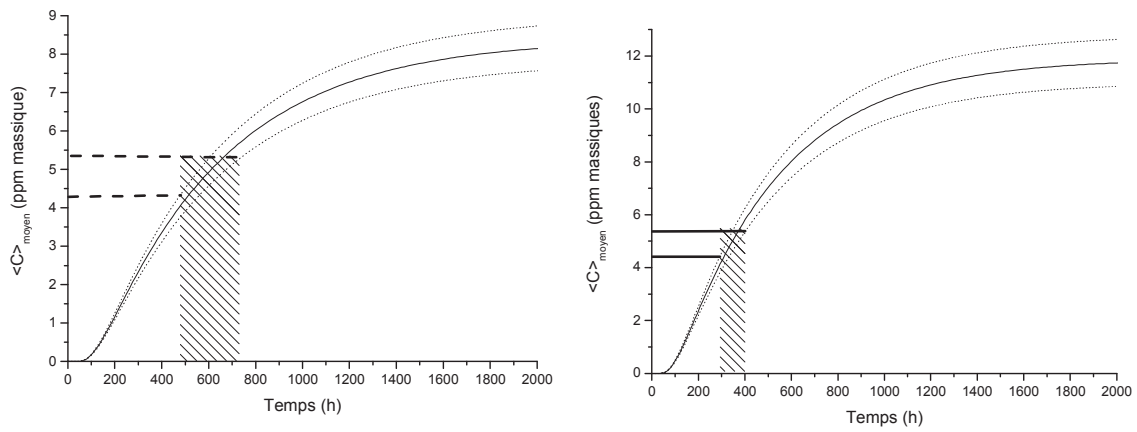


Figure 133 : Profils de concentrations corrigées en hydrogène à mi-épaisseur du fil d'acier A1 en fonction du temps à pH 4,5 sous 0,1 mbar d' H_2S (à gauche) et 9 mbar d' H_2S (à droite).

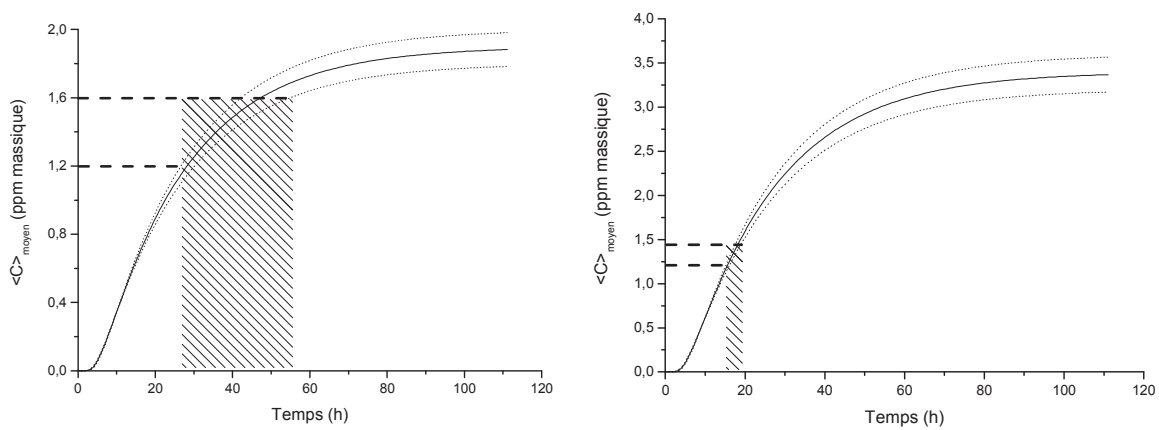


Figure 134 : Profils de concentrations corrigées en hydrogène à mi-épaisseur du fil d'acier A2 en fonction du temps à pH 4,5 sous 0,1 mbar d' H_2S (à gauche) et 9 mbar d' H_2S (à droite).

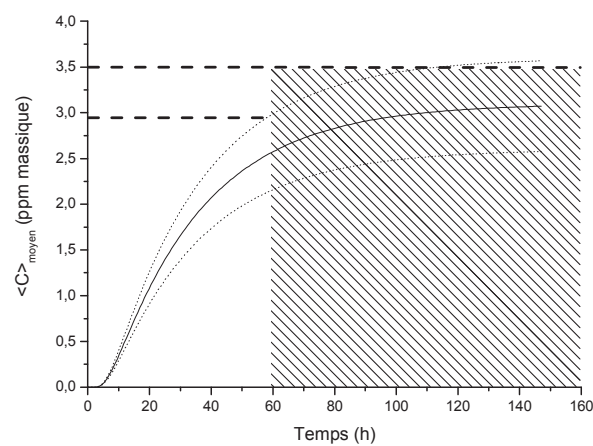


Figure 135 : Profils de concentration corrigée en hydrogène à mi-épaisseur du fil d'acier A3 en fonction du temps à pH 4,5 sous 9 mbar d' H_2S .

3.1.2 Cas n°2 : Concentration variable en entrée

Nous considérons toujours la concentration en hydrogène apparente corrigée, nous la notons simplement C_{0app} pour simplifier les équations.

Nous avons constaté pour les aciers A2 et A3, une forte diminution du flux de chargement après avoir atteint le flux de perméation stationnaire. Comme déjà discuté au chapitre 3, ce résultat traduit le caractère non stationnaire des conditions de chargement. Cette constatation de la diminution du flux n'a pas été faite pour l'acier A1. La vitesse de diffusion étant plus faible dans cette nuance compte tenu de la tortuosité et du piégeage réversible aux interfaces ferrite-cémentite, l'équilibre en surface est établi avant l'atteinte d'un flux stationnaire en sortie de membrane. Dans ce cas, l'effet est totalement invisible sur les transitoires de perméation puisque nous nous plaçons à la sortie de la membrane une fois que la valeur de C_{0app} est constante. Nous observons une concentration en hydrogène apparente correspondant à l'équilibre établi. Cependant, la concentration en subsurface initiale est beaucoup plus importante que celle calculée par essais de perméation. En faisant cette hypothèse et compte tenu du coefficient de diffusion apparent très faible de l'acier A1 à cause de la tortuosité du chemin de diffusion, C_{0app} a atteint son équilibre dès le début des essais de perméation. Nous retrouvons donc exactement la même évolution de la concentration à mi-épaisseur que pour la méthode précédente (Figure 133).

Pour les aciers A2 et A3, l'hypothèse d'une concentration subsurfacique en hydrogène constante, faite pour les deux précédents modèles, n'est donc sans doute pas bien représentative de la réalité du système. La prise en compte d'une diminution de la concentration en surface C_{0app} avec le temps serait sans doute plus fidèle, et c'est ce que nous proposons d'appliquer dans cette seconde méthodologie prédictive. Ceci est réalisé en représentant simplement cette diminution par une décroissance exponentielle d'ordre 1 (Équation 31).

$$C_{0app}(t) = [C_{0app,ini} - C_{0app,\infty}] \exp\left(-\frac{t}{t_{SS}}\right) + C_{0app,\infty} \quad \text{Équation 37}$$

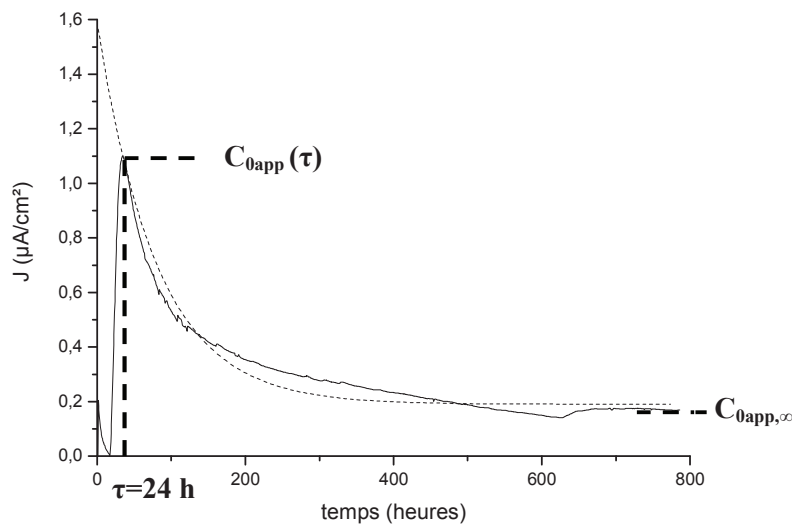


Figure 136 : Détermination de la décroissance de C_{0app} corrélée avec la décroissance de J_{SS} .

Les paramètres de cette équation sont ajustés grâce à une courbe de perméation expérimentale de 1 mois effectuée sur l'acier A3 (Figure 136).

Pour les aciers A2 et A3, la première condition fixée est, qu'au bout de 24 heures, correspondant au temps pour atteindre le flux de perméation maximum, la valeur de $C_{0app}(\tau = 24h)$ correspond à la valeur mesurée en perméation : 1,1 wppm. La seconde condition aux limites considérée est que la concentration

en hydrogène subsurfacique est divisée par 6 entre la valeur mesurée $C_{0app}(\tau)$ et celle à l'équilibre après un temps long : $C_{0app,\infty} = 1/6 C_{0app}(\tau)$. Nous pouvons alors déduire que la valeur de concentration initiale $C_{0app,ini}$ est 1,55 fois supérieure à celle effectivement mesurée par perméation $C_{0app}(\tau)$.

Nous obtenons alors une évolution du profil de concentration différente de la méthode précédente (Figure 137). La concentration subsurfacique peut atteindre des valeurs bien supérieures à celles obtenues à mi-épaisseur du fil.

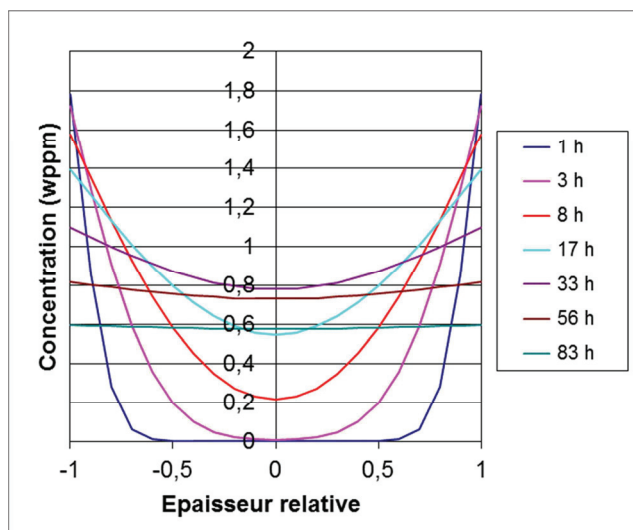


Figure 137 : Exemple de l'évolution du profil de concentration moyenne en hydrogène lorsque la concentration subsurfacique (C_{0app}) évolue avec le temps.

Nous présentons Figure 138 l'évolution du profil de concentration à mi-épaisseur pour l'acier A2 dans une condition non fissurante et une condition fissurante avec une concentration en hydrogène subsurfacique évoluant au cours du temps. Nous constatons que dans la condition non fissurante à pH 4,5 et P_{H_2S} de 0,1 mbar, le seuil critique d'hydrogène est atteint pendant une durée comprise entre 0 et 40 heures. Ce résultat est cohérent avec les résultats de non fissuration de cet acier dans des conditions proches après essai HIC de 1 mois même si l'incertitude reste importante. Pour la condition fissurante à pH 4,5 et P_{H_2S} de 9 mbar, nous observons que la concentration en hydrogène critique est atteinte pendant une durée comprise entre 70 et 100 heures. Par contre, la concentration dépasse le seuil critique pendant 100 heures puis elle repasse en dessous du seuil à cause des effets de surface. La durée pour laquelle la concentration en hydrogène est supérieure au seuil critique peut permettre l'amorçage de la fissuration HIC dans l'acier. Lorsque la concentration en hydrogène diminue la propagation de la fissuration va alors probablement ralentir puis se stopper. A ce stade, nous ne pouvons pas évaluer la durée de dépassement du seuil nécessaire pour amorcer la fissuration. Nous ne sommes pas en mesure de donner la quantité en hydrogène nécessaire pour maintenir une propagation de la fissuration.

Nous observons Figure 139 l'évolution du profil de concentration d'hydrogène à mi-épaisseur pour l'acier A3 dans une condition non fissurante avec une concentration en hydrogène subsurfacique évoluant au cours du temps. A pH 4,5 et P_{H_2S} de 9 mbar, nous observons que la concentration en hydrogène critique n'est pas atteinte au milieu de l'épaisseur du fil d'armure malgré une valeur initiale en subsurfacique supérieure au seuil. Ce résultat est en accord avec les résultats de non fissuration obtenu après essai d'immersion de 1 mois dans ces conditions.

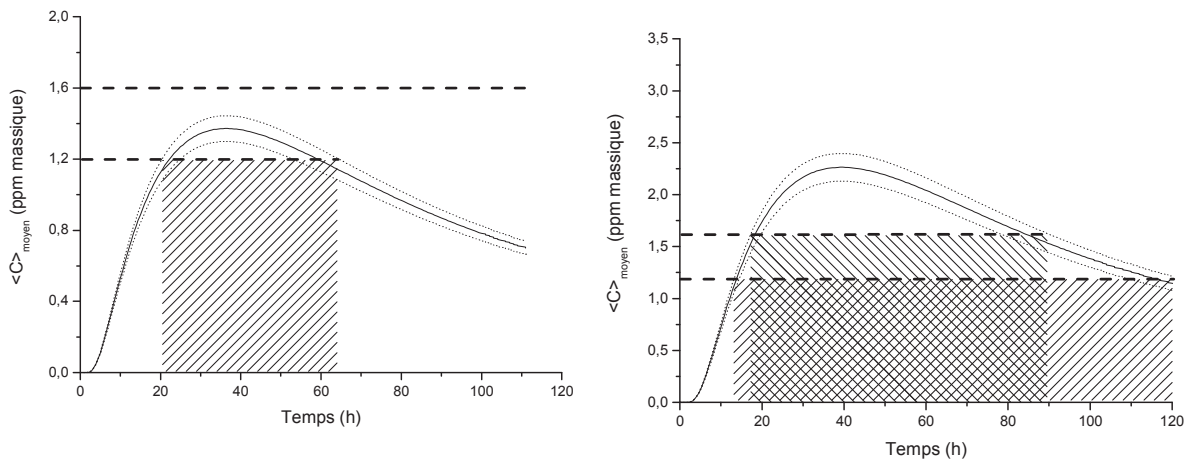


Figure 138 : Profils de concentrations corrigées en hydrogène à mi-épaisseur du fil d'acier A2 avec variation de C_{0app} en fonction du temps à pH 4,5 sous 0,1 mbar d' H_2S (à gauche) et 9 mbar d' H_2S (à droite).

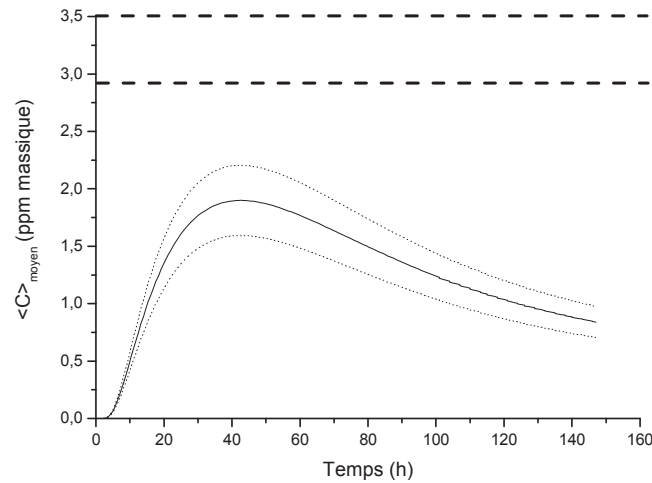


Figure 139 : Profils de concentrations corrigées en hydrogène à mi-épaisseur du fil d'acier A3 avec variation de C_{0app} en fonction du temps à pH 4,5 sous 9 mbar d' H_2S .

Nous avons établi un modèle avec une concentration subsurface évoluant au cours du temps sur la base d'un seul essai de perméation d'une durée égale à celle des essais HIC. En réalité les conditions aux limites considérées ne sont peut-être pas équivalentes pour les deux aciers A2 et A3 et pour les différentes conditions de pH et de P_{H_2S} . L'état d'avancement actuel de ce travail fournit une méthodologie empirique à effectuer de manière récurrente pour chaque matériau à étudier. Ce niveau d'avancement permet une caractérisation quantitative pour un matériau donné dans des conditions de pH et de P_{H_2S} déjà testées. Il aboutit à la détermination d'un domaine de résistance dépendant du domaine de tests choisi. La démarche doit être recommencée lorsque nous étudions un nouveau matériau ou dès lors qu'une condition d'essai est modifiée. Il est clair que si nous souhaitons nous écarter de la démarche empirique, il faudra développer un modèle cinétique capable de décrire l'ensemble des étapes pouvant interférer avec l'adsorption d'hydrogène.

4 Discussion et perspectives

Nous avons présenté dans ce chapitre de premières méthodes empiriques pour prédire la fissuration HIC dans les aciers de fil d'armure. Nous avons montré que nous pouvions corréler les paramètres extraits par essais de perméation avec ceux mesurés lors d'essais de fissuration HIC. Ces résultats indiquent la faisabilité d'un modèle prédictif permettant de caractériser les risques de fissuration HIC plus rapidement que par des essais d'immersion standards. Nous avons remarqué une bonne corrélation entre l'hydrogène diffusible calculé en perméation et l'hydrogène diffusible dosé après essai HIC en fonction des conditions d'essai. Le niveau suivant consiste en l'établissement d'une loi de comportement d'un matériau suivant le pH et P_{H_2S} du milieu. Le niveau le plus complexe à atteindre consiste à pouvoir prédire la fissuration de différents aciers simplement caractérisés dans des conditions de pH et de P_{H_2S} quelconques. Compte tenu des résultats obtenus, des travaux supplémentaires pour atteindre l'objectif d'un modèle prédictif complet sont nécessaires.

Nous avons réalisé une caractérisation fine de la microstructure des aciers et nous avons mesuré des teneurs en hydrogène diffusible et piégé, afin d'établir des valeurs critiques. Par contre, nous ne sommes pas en mesure de faire le lien entre microstructure et les défauts sensibles en faisant une prédiction des seuils critique globaux à partir des caractérisations microstructurales. La tortuosité de la microstructure engendre une augmentation du seuil d'hydrogène critique et les inclusions sont identifiées comme sites d'amorçage de la fissuration HIC, l'impact de la taille et de la distribution reste à démontrer. D'autre part, il est possible que la diffusion se fasse plus rapidement entre les blocs de perlite ce qui expliquerait que la propagation de la fissuration se fasse entre les « feuillets » observés. Nous n'avons pas d'informations sur la répartition de l'hydrogène dans les différents types de pièges et nous ne pouvons pas dire en l'état si tous ces pièges sont pertinents vis-à-vis de la fissuration HIC. Pour aller plus loin dans la démarche, nous proposons d'explorer plus précisément les approches mécaniques des interactions H-acier (théories HELP par exemple) pour faire le lien entre la microstructure et la fissuration HIC. Il pourra alors être envisagé d'utiliser des méthodes de caractérisation plus locales de l'hydrogène dans l'acier au niveau des défauts : dislocations, lacunes ou inclusions [111–114]. Cette caractérisation permettra de déterminer les concentrations en hydrogène critique locales et d'établir ensuite des modèles de mécanique de la rupture pour représenter la fissuration HIC localement. Le seuil critique local pourra ensuite être mis en relation avec le seuil critique déterminé à la suite d'essais d'immersion HIC pour confirmer que les défauts choisis sont effectivement les plus sensibles à la fissuration HIC.

La compréhension de l'évolution des mécanismes de chargement avec le temps d'immersion représente également une piste de travail importante pour compléter le travail présenté ici. Cette évolution se traduit probablement par une modification du rendement faradique et en même temps par un changement de la vitesse de corrosion et de la formation du dépôt. En effet, nous avons constaté par mesures d'impédance une augmentation importante de la capacité de surface de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à une capacité de double couche. Ce constat se traduit par une diminution importante du chargement en hydrogène dans l'acier remarqué lors d'essai de perméation. Ces réactions électrochimiques sont probablement fortement impactées par le pH et par P_{H_2S} qui, comme nous l'avons vu, peuvent également évoluer de manière significative. En perspective dans ce domaine, il est important d'aller plus loin dans la compréhension des processus électrochimiques et leur modélisation. Une étude plus systématique par impédance et sur des durées d'immersion importantes serait sans doute nécessaire.

En perspective de ce sujet, une amélioration des modèles de diffusion - piégeage de l'hydrogène serait de découpler les effets d'évolution dans le temps des conditions de surface de la perméation électrochimique. Un travail sous conditions de chargement plus stables comme par exemple sous chargement cathodique à courant imposé pourrait être intéressant. Pour réaliser des transitoires de perméation plus rapides et ne pas masquer certaines évolutions de surface rapides, nous proposons de réaliser cette étude avec des essais de perméation effectués sur des membranes plus fines.

Nous avons aussi remarqué que la quantité d'hydrogène diffusible et plus précisément d'hydrogène piégé réversiblement semble sensible à de la fissuration HIC. En l'état, les modèles de diffusion - piégeage utilisés prennent en compte l'hydrogène interstitiel et l'hydrogène piégé irréversiblement en considérant une énergie de piégeage importante de -0,3 eV. Si nécessaire, nous proposons d'implémenter dans le modèle de diffusion - piégeage une population d'hydrogène réversible caractérisée par une énergie de piégeage faible. Le modèle pourrait alors prendre en compte le piégeage au niveau des interfaces ferrite-cémentite de la microstructure de l'acier A1. Concernant le modèle adapté pour les microstructures

présentant des interfaces bloquantes continues sur de longues distances tel que l'acier A1, il serait plus juste de représenter la microstructure comme des paquets orientés selon des directions différentes et non seulement perpendiculairement à la direction de diffusion de l'hydrogène.

L'établissement de lois dépendantes des conditions et tenant compte de l'efficacité de chargement en fonction du temps permettrait d'extrapoler via la modélisation le comportement de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans des milieux de sévérité quelconque.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était d'établir une méthodologie prédictive de la fissuration HIC de différents aciers, en fonction des conditions de corrosivité de l'environnement caractérisées principalement par le pH et la pression partielle en H₂S. De nombreuses études ont été réalisées sur le sujet de la fissuration HIC des aciers en milieu agressif. La fissuration HIC est un mode de fissuration induit par l'absorption et l'accumulation de l'hydrogène interne lié à la présence de défauts microstructuraux. Ce mode de fissuration entraîne une rupture différée qui peut prendre un certain temps avant de se manifester. Nous nous sommes intéressés aux conditions faiblement sévères vis-à-vis de la fissuration HIC, qui offrent potentiellement des temps d'incubation élevés et rendent la vérification, par des tests industriels simples, plus délicate. Pour établir une méthode empirique prédictive, notre travail s'est focalisé principalement sur deux aspects : comprendre l'impact du pH et de P_{H₂S} sur la fissuration HIC et corrélérer la diffusion, le piégeage de l'hydrogène et la fissuration HIC avec les interactions hydrogène-acier.

L'analyse bibliographique, présentée dans le premier chapitre, a montré qu'il est difficile de quantifier les liens entre sévérité du milieu et le couple de paramètres pH et P_{H₂S} notamment lorsqu'est introduite l'échelle du temps. L'H₂S est reporté comme un promoteur à l'entrée de l'hydrogène dans l'acier et augmente le rendement faradique de cette entrée d'hydrogène, tandis que le pH régit l'équilibre entre l'hydrogène en solution et l'hydrogène adsorbé. La quantification des concentrations d'hydrogène nécessaires pour engendrer la fissuration en fonction du type de défaut en présence dans un acier est un problème complexe. De nombreuses techniques ont été développées pour étudier la fissuration HIC comme la perméation électrochimique permettant la caractérisation de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène ou la spectroscopie de thermodesorption pour quantifier les concentrations en hydrogène adsorbé.

La caractérisation des aciers de l'étude a été présentée dans le second chapitre. Ce sont des aciers au carbone à haute limite d'élasticité mis en œuvre sous forme de fil d'armure. Deux grades sont quasi-exclusivement perlitiques tandis que le troisième est ferrito-perlitique. Les deux nuances perlitiques se distinguent par un traitement thermique en fin de procédé de fabrication qui confère à l'un d'entre eux un caractère discontinu des bandes de cémentites, en lien avec un effet de globulisation. Par ailleurs, les très nombreuses interfaces entre les plans de ferrite et de cémentite peuvent représenter une capacité de piégeage très importante. La microstructure de l'acier traité thermiquement semble d'un point de vue de la diffusion de l'hydrogène plus favorable par rapport à l'acier non traité. Les barrières de diffusion que représentent les bandes de cémentite y sont en effet discontinues, autorisant des chemins plus directs. Les interfaces ferrite – cémentite sont également moins marquées et discontinues, limitant les risques de propagation sur de grandes distances des décohésions ou amorces de fissurations internes locales. Par rapport aux deux nuances précédentes, l'acier ferrito-perlitique présente des caractéristiques qui diminuent les risques de fragilisation par l'hydrogène. Nous notons que cette nuance possède moins d'interfaces très marquées et continues sur des longueurs importantes et donc moins de chemin préférentiel de propagation de fissures. Nous avons analysé les résultats de la caractérisation métallographique en vue d'estimer le comportement des aciers à la fissuration HIC.

Nous avons constaté une population inclusionnaire et des densités de dislocations. Par contre, la microstructure permet de différencier les aciers et explique les écarts de comportement de diffusion - piégeage des aciers. La densité et le caractère quasi-continu des bandes de cémentite constituent donc une "tortuosité" importante, augmentant la distance de diffusion et le piégeage aux interfaces ferrite-cémentite.

L'étude de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans les aciers a été réalisée par des mesures de perméation électrochimique en absorption et en désorption détaillées au troisième chapitre. L'analyse des résultats a été effectuée par un modèle de diffusion - piégeage. Le modèle s'est avéré compatible avec les comportements en diffusion - piégeage des deux aciers traités thermiquement (perlitique globulisée et ferrito-perlitique) mais non adapté à celui de l'acier perlitique continu. En conséquence, un modèle plus complexe tenant compte d'une tortuosité associée à la microstructure perlitique fine et continue de l'acier a été développé de manière à exploiter les résultats obtenus pour l'acier perlitique continu. Les mesures ont montré une bonne reproductibilité, par contre il ressort que, dans les conditions d'un profil de concentration linéaire, la concentration moyenne calculée par perméation est sous estimée par rapport à la

concentration moyenne mesurée par TDS. Cet écart est expliqué par une évolution du chargement en hydrogène dans les aciers diminuant au cours d'un essai de perméation. Comme nous l'avons vu, les valeurs obtenues doivent être corrigées par comparaison avec les mesures réalisées par TDS pour prendre en compte le dégazage de l'hydrogène côté chargement. Elles doivent également être corrigées d'un facteur tenant compte de la dynamique de surface au cours d'un essai de perméation.

Nous avons vu que cette technique, de manière similaire à la fissuration HIC, est sensible à la sévérité du milieu d'essai : au pH et à la pression partielle en H₂S.

Les endommagements par fissuration HIC des aciers de l'étude sont comparés dans le chapitre 4. Nous avons analysé le comportement des aciers sous différents couple pH et P_{H₂S} en évaluant l'étendue de la fissuration et la quantité d'hydrogène absorbé. Contrairement à la concentration en hydrogène piégé irréversiblement, la concentration en hydrogène total varie de manière significative. Cette variation est principalement due à l'évolution de la quantité d'hydrogène diffusible. Nous avons vu également que la teneur en hydrogène diffusible dans l'acier semblait présenter une certaine corrélation avec l'amorçage de la fissuration HIC.

Nous avons aussi remarqué que l'évolution rapide des conditions d'essai, en particulier pour le fer et l'H₂S dissous, complique sensiblement l'évaluation des effets du pH et de P_{H₂S}. Cette évolution peut être différente suivant les conditions et engendrer des différences de sursaturation en fer et de sous-saturation en H₂S. Des effets sensibles de la pression partielle d'H₂S sur les teneurs en fer dissous et sur la consommation d'H₂S ont été observés. En proportion de la teneur en H₂S dissous à l'équilibre avec le gaz d'essai, sa consommation est d'autant plus importante que la teneur initiale est faible. La sévérité du milieu par rapport à la fissuration HIC diminue alors avec le temps. Ce résultat est à mettre en relation directe avec la teneur en fer dissous, qui augmente d'autant plus vite que la teneur en H₂S est faible. Les réactions de précipitation de sulfure de fer semblent donc jouer un rôle central dans l'évolution du milieu d'essai.

En confrontant les propriétés de diffusion et de piégeage avec les données d'hydrogène absorbé et de tenue à la fissuration HIC, deux méthodes empiriques pour prédire la fissuration dans les aciers de fil d'armure ont été exposées dans le chapitre 5. Nous avons montré que nous pouvions corrélérer les paramètres extraits des essais de perméation avec ceux mesurés lors d'essais de fissuration HIC. Ce résultat indique la faisabilité du développement d'un modèle prédictif des risques de fissuration HIC, plus rapide que la caractérisation expérimentale du risque HIC par des essais d'immersion standards. Nous avons remarqué une bonne corrélation entre l'hydrogène diffusible calculé en perméation et l'hydrogène diffusible dosé après essai HIC en fonction des conditions d'essai. La limite de cette approche empirique est que les travaux expérimentaux et de modélisation doivent être réalisés pour chaque nouveau matériau et qu'aucune extrapolation n'est possible pour des conditions environnementales quelconques.

Nous souhaitons d'ores et déjà mettre en avant diverses perspectives à ce travail de thèse, à la fois phénoménologiques, expérimentales et du point de vue du modèle.

Sur le plan phénoménologique, nous avons remarqué que la tortuosité de la microstructure engendre une augmentation du seuil d'hydrogène critique et les inclusions sont identifiées comme sites d'amorçage de la fissuration HIC. L'impact de la taille et de la distribution des défauts reste à démontrer. Nous proposons d'explorer plus précisément les approches mécaniques des interactions H-acier pour faire le lien entre la microstructure et la fissuration HIC. Il pourra alors être envisagé d'utiliser des méthodes de caractérisation plus locales de l'hydrogène dans l'acier au niveau des défauts : dislocations, lacunes ou inclusions. Cette caractérisation permettra de déterminer les concentrations en hydrogène critique locales et d'établir ensuite des modèles de mécanique de la rupture pour représenter la fissuration HIC localement. Le seuil critique local pourra ensuite être mis en relation avec le seuil critique déterminé à la suite d'essais d'immersion HIC pour confirmer que les défauts choisis sont effectivement les plus sensibles à la fissuration HIC.

La compréhension de l'évolution des mécanismes de chargement avec le temps d'immersion représente également une piste importante pour compléter ce travail sur le plan phénoménologique. Cette évolution se traduit probablement par une modification du rendement faradique à cause d'une diminution de la vitesse de corrosion et de la formation d'un dépôt de corrosion. Il est important, pour s'écarter des approches empiriques, de comprendre les processus électrochimiques et de développer un modèle cinétique capable de décrire l'ensemble des étapes pouvant interférer avec l'adsorption d'hydrogène.

Sur le plan expérimental, la détermination directe des concentrations en hydrogène à partir des essais de perméation s'avère difficile car elle nécessite l'application de facteurs correctifs. Or, il est nécessaire de découpler les effets d'évolution dans le temps des conditions de surface de ceux de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène. Pour cela, un travail expérimental sous conditions de chargement plus stables, comme par exemple sous chargement cathodique à courant imposé, pourra être intéressant. Nous proposons aussi de réaliser cette étude avec des essais de perméation effectués sur des membranes plus fines.

Enfin, l'amélioration des modèles de diffusion - piégeage de l'hydrogène ouvre également des perspectives à ce travail. La proche étape de modélisation consistera à établir une loi de comportement d'un matériau suivant le pH et P_{H_2S} du milieu. Le niveau le plus complexe à atteindre est de pouvoir prédire la fissuration de différents aciers simplement caractérisés dans des conditions de pH et de P_{H_2S} quelconques. Compte tenu des résultats obtenus, des travaux supplémentaires pour atteindre l'objectif d'un modèle prédictif complet sont nécessaires.

Pour augmenter la précision du modèle adapté pour les microstructures tortueuses, il serait plus juste de mieux représenter la microstructure. Nous représentons actuellement la perlite comme un simple paquet avec une diffusion d'hydrogène perpendiculairement à celui-ci. En réalité, nous avons observé que les paquets sont orientés selon des directions différentes et par conséquent que la diffusion de l'hydrogène se fait selon différentes directions. Il faudra alors représenter plusieurs paquets de perlite dans une membrane de perméation du modèle pour refléter l'orientation géométrique des microstructures. Cette amélioration permettra aussi d'évaluer l'impact de propriétés de diffusion et de piégeage spécifiques au niveau des interfaces entre paquets de perlite sur le transitoire de perméation.

Nous avons aussi remarqué que la quantité d'hydrogène diffusible et plus précisément d'hydrogène piégé réversiblement semble proportionnelle à de la fissuration HIC. En l'état, les modèles de diffusion - piégeage utilisés prennent en compte l'hydrogène interstitiel et l'hydrogène piégé irréversiblement. Si nécessaire, nous proposons d'implémenter dans le modèle de diffusion - piégeage une population d'hydrogène réversible caractérisée par une énergie de piégeage faible. Le modèle pourra alors prendre en compte le piégeage au niveau des interfaces ferrite-cémentite de la microstructure de l'acier perlitique continu.

En l'état, de nombreuses perspectives restent encore à explorer. L'approche développée au cours de ce travail pourra néanmoins être utilisée, par le partenaire industriel Technip, comme une première étape vers la prédiction des risques de fissuration HIC dans les aciers en fonction des conditions de corrosivité de l'environnement.

Références

- [1] Le Boucher B., Etude du dégagement cathodique de l'hydrogène sur le fer en présence d'hydrogène sulfuré, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 1963;23:1–66.
- [2] Troiano A.R., Bernstein I.M., Thompson A.W., *Hydrogen in Metals*, ASM International, Materials Park 1974:3–15.
- [3] Leblond J.B., Nejem D., Dubois D., Talbot-Besnard S., Experimental and numerical study of diffusion and trapping of hydrogen in plastically deformed A508.C1.3 steel at room temperature, *Acta Metallurgica* 1987;35:1703–14.
- [4] Kermani M.B., Boucher C., Crolet J.L., Enerhaug J., Fassina P., Howard R., Jansen J.P., Limits of linepipe weld hardness for domains of sour service in oil and gas production, *NACE paper* 157, 2000.
- [5] Kermani M.B., Harrop D., Truchon M., Crolet J.L., Experimental limits of sour service for tubular steels, *NACE paper* 21, 1991.
- [6] *Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S containing environments in oil and gas production - Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys. Technical corrigendum 1; NACE MR0175/ISO 15156-3*, 2005.
- [7] Duval S., Antano-Lopez R., Scomparin C., Jerome M., Ropital F., Hydrogen permeation through ARMCO iron membranes in sour media, *NACE paper* 4740, 2004.
- [8] *Guidelines on materials requirements for carbon and low alloy steels for H₂S-containing environments in Oil and Gas production*. London, EFC16, 1995.
- [9] Kittel J., Smanio V., Fregonese M., Garnier L., Lefebvre X., Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment, *Corrosion Science* 2010;52:1386–92.
- [10] Crolet J.L., Maisonneuve G., A new device for side bend testing on pipe seam welds, *NACE paper* 128, 2000.
- [11] Crolet J.L., Maisonneuve G., Construction of an universal scale of severity for hydrogen cracking, *NACE paper* 127, 2000.
- [12] Bockris J., McBreen J., Nanis L., The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into α -iron, *Journal of the Electrochemical Society* 1965;112:1025–31.
- [13] Iyer R.N., Pickering H.W., Zamanzadeh M., Analysis of hydrogen evolution and entry into metals for the discharge-recombination process, *Journal of the Electrochemical Society* 1989;136:2463–70.
- [14] Newman J.F., Shreir L.L., Role of hydrides in hydrogen entry into steel from solutions containing promoters, *Corrosion Science* 1969;9:631–41.
- [15] Crolet J.L., Bonis M.R., Revisiting hydrogen in steel, part I: theoretical aspects of charging, stress cracking and permeation, *NACE paper* 1067, 2001.
- [16] Protopopoff E., Marcus P., Surface effects on hydrogen entry in metals, in: Marcus P (Ed.). *Corrosion mechanisms in theory and in practice*: Marcel Dekker, Inc; 2002. p. 53–96.
- [17] Crolet J.L., Vers un mécanisme unifié des diverses manifestations de l'hydrogène en corrosion aqueuse des aciers, *Revue de Métallurgie* 2004;101:1–41.
- [18] Devanathan M., Stachurski Z., The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates, *Journal of the Electrochemical Society* 1964;111:619–23.
- [19] Iyer R.N., Takeuchi I., Zamanzadeh M., Pickering H.W., Hydrogen sulfide effect on hydrogen entry into iron - A mechanistic study, *Corrosion* 1990;46:460–8.
- [20] Sutra G., Sur la surtension d'hydrogène, *Journal de Chimie Physique* 1952;49:66–9.
- [21] Gabrielli C., Investigation of Hydrogen Adsorption-Absorption into Thin Palladium Films I. Theory, *Journal of the Electrochemical Society* 2004;151:1925–36.
- [22] Amokrane N., Gabrielli C., Ostermann E., Perrot H., Investigation of hydrogen adsorption-absorption on iron by EIS, *Electrochimica Acta* 2007;53:700–9.
- [23] Bockris J., On hydrogen damage and the electrical properties of interfaces, in: *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*; 1973. p. 286–305.
- [24] Dean F., A review of hydrogen flux promoters, *NACE paper* 10182, 2010.
- [25] Kittel J., Ropital F., Pellier J., New insights into hydrogen permeation in steels: measurements through thick membranes, *NACE paper* 8409; 2008.
- [26] Asahi H., Ueno M., Yonezawa T., Prediction of sulfide stress cracking in high-strength tubulars, *Corrosion* 1994;50:537–45.

- [27] Kimura M., Totsuka N., Kurisu T., Hane T., Nakai Y., Effect of environmental factors on hydrogen permeation in line pipe steel, *Corrosion* 1988;44:738–44.
- [28] Bonis M.R., Crolet J.L., Permeation measurements on thin steel membranes, NACE paper 2036, 2002.
- [29] Abayarathna D., Kane R.D., The role of environmental parameters on the severity of hydrogen charging in wet H₂S environments, *Corrosion*, 1996.
- [30] Kittel J., Grosjean F., Forot C., Désamais N., Taravel-Condât C., Duret-Thual C., Fourny C., Impact of time of exposure on HIC testing of very high strength steel in low H₂S environments, *Eurocorr* 2013, 2013
- [31] Plenneveaux C., Étude des risques de corrosion et de rupture différée des aciers en présence d'H₂S dans les conditions d'exploration de pétrole et de gaz à haute pression et haute température; 2012.
- [32] Plenneveaux C, Kittel J, Frégonèse M, Normand B, Ropital F, Grosjean F, Cassagne T., Contribution of CO₂ on hydrogen evolution and hydrogen permeation in low alloy steels exposed to H₂S environment, *Electrochemistry Communications* 2013;26:17–20.
- [33] Brass, A.M., Chanfreau A., Chêne J., Hydrogen Effects on Material Behavior. TMS, Warrendale 1990, 1990.
- [34] Flitt, H. J., Bockris J.O'M., Hydrogen/metal interactions with special reference to electrochemical approaches, *International Journal of Hydrogen Energy* 1981;6:119-138.
- [35] Bosch C., Briottet L., Creus J., Feugas X., Kittel J., and Marchebois E., Fragilisation par l'hydrogène. Ecole thématique CNRS Themacorr 2013, 2013.
- [36] Cunat P. Techniques de l'ingénieur Aciers inoxydables, aciers réfractaires et aciers résistant au fluage 2000;base documentaire TIB346DUO.
- [37] Rytirova L., Etude de la dégradation par l'hydrogène des aciers microalliés et duplex. Influence de la microstructure; 2006.
- [38] Oudriss A., Influence des hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel; 2012.
- [39] Hagi H., Effect of interface between cementite and ferrite on diffusion of hydrogen in carbon steels, *Materials Transactions, JIM* 1994;35:168–73.
- [40] Nagao A., Hayashi K. and Mitao S., Effect of Uniform Distribution of Fine Cementite on Hydrogen Embrittlement of Low Carbon Martensitic Steel Plates, *ISIJ International* 2012;52:213–21.
- [41] L. Tau, Chan S. L.I., Effects of ferrite / pearlite alignment on the hydrogen permeation in a AISI 4130 steel, *Materials Letters* 1996:143–7.
- [42] Chan S. L.I., Hydrogen trapping ability of steels with different microstructure, *Journal of the Chinese Institute of Engineers* 1999;22:43–53.
- [43] Hong G.W., Lee J.Y., The interaction of hydrogen and the cementite-ferrite interface in carbon steel, *Journal of Materials Science* 1983;18:271–7.
- [44] Kawakami K, Matsumiya T., Ab-initio Investigation of Hydrogen Trap State by Cementite in bcc-Fe, *ISIJ International* 2013;53:709–13.
- [45] Choo W.Y., Lee J.Y., Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron, *Metallurgical Transactions A* 1982;13:135–40.
- [46] Frappart S., Des éléments de compréhension sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les aciers martensitiques trempés et revenus à haute limite d'élasticité; 2011.
- [47] Thomas R.L.S., Li D., Gangloff R.P., Scully J.R., Trap-governed hydrogen diffusivity and uptake capacity in ultrahigh-strength AERMET 100 steel, *Metallurgical Transactions A* 2002;33:1991–2004.
- [48] Counts W.A., Wolverson C., Gibala R., First-principles energetics of hydrogen traps in α -Fe: Point defects, *Acta Materialia* 2010;58:4730–41.
- [49] Fukai Y., *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties*, Materials Science; 2005.
- [50] Uhlemann M., Pound B.G., Diffusivity, solubility and trapping behavior of hydrogen in alloys 600, 690tt and 800, *Corrosion Science* 1998;40:645–62.
- [51] Pressouyre G.M., A classification of hydrogen traps in steel, *Metallurgical Transactions A* 1979;10A:1571–3.
- [52] Kim W.K., Koh S.U., Yang B.Y., Kim K.Y., Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels, *Corrosion Science* 2008;50:3336–42.

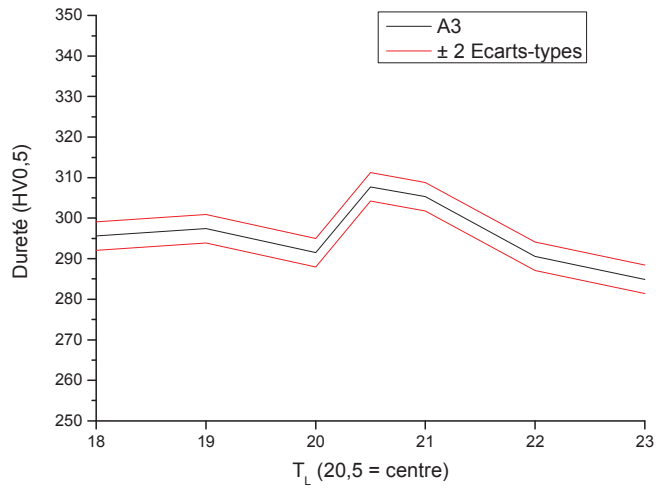
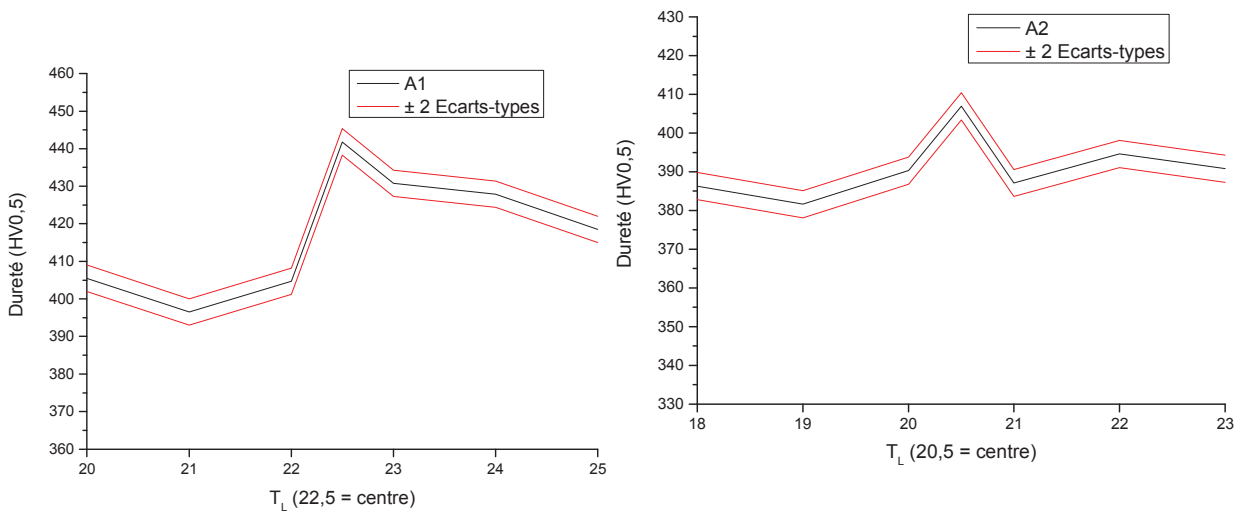
- [53] Huang F., Liu J., Deng Z.J., Cheng J.H., Lu Z.H., Li X.G., Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel, *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2010;527:6997–7001.
- [54] Jin T.Y., Liu Z.Y., Cheng Y.F., Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel, *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35:8014–21.
- [55] Zheng S., Qi Y., Chen C., Li S., Effect of hydrogen and inclusions on the tensile properties and fracture behaviour of A350LF2 steels after exposure to wet H₂S environments, *Corrosion Science* 2012;60:59–68.
- [56] Toyoda S., Goto S., Okabe T., Kimura H., Sato S., Kumazawa S., Yabumoto S., Metallurgical design and performance of HFW linepipe with a high-quality weld seam suitable for sour services, *ASME* 2013, 2013.
- [57] A working party report on CO₂ corrosion control in oil and gas production. London, EFC 23; 1997.
- [58] Domizzi G., Anteri G., Ovejero-García J., Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels, *Corrosion Science* 2001;43:325–39.
- [59] Coudreuse L, Charles J., The use of a permeation technique to predict critical concentration of H₂ for cracking *Corrosion Science* 1987;27:1169–81.
- [60] Traidia A., El-Sherik A.M., Duval S., Lubineau G., El-Yagoubi J., Model of Parameters Controlling Resistance of Pipeline Steels to Hydrogen-Induced Cracking, *Corrosion* 2014;70:87–94.
- [61] Petch N.J., Stables P., Delayed Fracture of Metals under Static Load, *Nature* 1952;169:842–3.
- [62] Kirchheim R., Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen-induced homogeneous nucleation of dislocations, *Scripta Materialia* 2010;62:67–70.
- [63] Kirchheim R., Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background, *Acta Materialia* 2007;55:5139–48.
- [64] Oriani R.A., The diffusion and trapping of hydrogen in steel, *Acta Metallurgica* 1970;18:147–57.
- [65] Lynch S.P., Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, *Acta Metallurgica* 1988;36:2639–61.
- [66] Oriani R.A., Effect of hydrogen on relaxation phenomena in steels, *Hydrogen Degrad Ferrous Alloys*; 1996. p. 353–365.
- [67] Fukai Y., Formation of superabundant vacancies in metal hydrides at high temperatures, *Journal of Alloys and Compounds* 1995;231:35–40.
- [68] Zang D., Maroevic P., McLellan R.B., Hydrogen-induced vacancies on metal surfaces, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1999;60:1649–54.
- [69] Troiano A.R., Delayed Failure of High Strength Steels, *Corrosion* 1959;15:57–62.
- [70] Birnbaum H.K., Sofronis P., Hydrogen - dislocation interactions, in: *Hydrogen Effects in Materials*; 1996. p. 15–34.
- [71] Nagumo M., Hydrogen related failure of steels – a new aspect, *Materials Science and Technology* 2004;20:940–50.
- [72] Takai K., Shoda H., Suzuki H., Nagumo M., Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals, *Acta Materialia* 2008;56:5158–67.
- [73] Zapffe C. A., Sims C. E., Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel, *Transitions of the Metallurgical Society AIME* 1941, 1941:225–71.
- [74] Zakroczymski T., Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals, *Electrochimica Acta*; 2006. p. 2261–2266.
- [75] Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique, *ASTM G148-97*, 1997.
- [76] Mc Nabb A., Foster P.K., A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels, *Transitions of the Metallurgical Society AIME* 1963;227:618–27.
- [77] Legrand E., Bouhattate J., Feaugas X., Touzain S., Garmestani H., Khaleel M., Li D.S., Numerical analysis of the influence of scale effects and microstructure on hydrogen diffusion in polycrystalline aggregates, *Computational Materials Science* 2013;71:1–9.

- [78] Frappart S., Feaugas X., Creus J., Thebault F., Delattre L., Marchebois H., Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe-C-Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2010;71:1467–79.
- [79] Frappart S., Oudriss A., Feaugas X., Creus J., Bouhattate J., Thebault F., Delattre L., Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy, *Scripta Materialia* 2011;65:859–62.
- [80] Crolet J.L., Relationships between stepwise cracking and SOHIC, *Eurocorr* 2001, 2001.
- [81] Laboratory testing of metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H₂S environments, *NACE TM0177*; 1996.
- [82] Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking, *NACE TM0284*, 2003.
- [83] Taravel-Condac C., Desamais N., Qualification of very high strength carbon steel wires for use in flexible pipes containing small amounts of H₂S, *Eurocorr* 2006, 2006.
- [84] Kittel J., Ropital F., Grosjean F., Sutter E., Tribollet B., Corrosion mechanisms in aqueous solutions containing dissolved H₂S. Part 1, *Corrosion Science* 2013;66:324–9.
- [85] Daynes H.A., The process of diffusion through a rubber membrane, *Proceedings of the Royal Society of London* 1920;97:286–307.
- [86] Arantes D.R., Huang X.Y., Marte C., Kirchheim R., Hydrogen diffusion and permeation in micro- and nanocrystalline nickel, *Acta Metallurgica et Materialia* 1993;41:3215–22.
- [87] Hilty D.C., Farrell J.W., Modification of Inclusions by Ca. Pt. 1, *Iron and Steelmaker* 2.5, 1975: 17-22.
- [88] Massé T., Study and optimization of high carbon steel flat wires, 2010.
- [89] Acier - Détermination de la teneur en inclusions non métalliques - Méthode micrographique à l'aide d'images types, *ISO 4976*, 1998.
- [90] Hirsch P.B., Howie R.A., Nicholson W., Pashley D., Whelan M.J., Electron microscopy of thin crystals, *Journal of Nuclear Materials* 1967;21:356.
- [91] Takebayashi S., Kunieda T., Yoshinaga N., Ushiod K., Ogata S., Comparison of the Dislocation Density in Martensitic Steels Evaluated by Some X-ray Diffraction Methods, *ISIJ International* 2010;50:875–82.
- [92] Luppó M.I., Ovejero-García J., The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel, *Corrosion Science* 1991;32:1125–36.
- [93] Frappart S., Feaugas X., Creus J., Thebault F., Delattre L., Marchebois H., Hormstemeier M., Study of the hydrogen diffusion and trapping mechanisms into quenched and tempered HSLA steels using electrochemical permeation technique, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010.
- [94] Manolatos P., Jerome M., Galland J., Necessity of A Palladium Coating to Ensure Hydrogen Oxidation During Electrochemical Permeation Measurements on Iron, *Electrochimica Acta* 1995;40:867–71.
- [95] Darken L.S., Rodney P.S., Behavior of Hydrogen in Steel During and After Immersion in Acid, *Corrosion* 1949;5:1–16.
- [96] Bockris J., Subramanyan P.K., The equivalent pressure of molecular hydrogen in cavities within metals in terms of the overpotential developed during the evolution of hydrogen, *Electrochimica Acta* 1971;16:2169–79.
- [97] Krom A.F.M., Bakker A., Hydrogen trapping models in steel, *Metallurgical and Materials Transactions B* 1999;31B:1475–82.
- [98] Frappart S., Feaugas X., Creus J., Thebault F., Delattre L., Marchebois H., Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe-C-Cr martensitic steel under various mechanical stress states, *Materials Science and Engineering: A* 2012;534:384–93.
- [99] Meroufel A., Etude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO₂ et de l'H₂S dissous; 2010.
- [100] Altoé P., Pimenta G., Moulin C.F., Díaz S.L., Mattos O.R., Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO₂ containing media: A kinetic study, *Electrochimica Acta* 1996;41:1165–72.
- [101] Nesic S., Thevenot N., Crolet J.L., Drazic D.M., Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO₂ - Basics revisited, *NACE paper* 3, 1996.
- [102] Epelboin I., Gabrielli C., Keddam M., Rôle de la diffusion dans les phénomènes de passivation et de corrosion localisée du fer en milieu acide, *Corrosion Science* 1975;15:155–71.

- [103] Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources* 2006;157:11–27.
- [104] Le Boucher B., Catalytic action of HS- chemisorbed ions on iron in corrosion processes, *Metallic Corrosion*, 1972. p. 550–555.
- [105] Kumnick A.J., Johnson H.H., Deep trapping states for hydrogen in deformed iron, *Acta Metallurgica* 1980;28:33–9.
- [106] Lan Y., Klaar H.J., Dahl W., Evolution of dislocation structures and deformation behavior of iron at different temperatures: Part I. strain hardening curves and cellular structure, *Metallurgical Transactions A* 1992;23A:537–44.
- [107] Mine Y., Horita Z., Murakami Y., Effect of high-pressure torsion on hydrogen trapping in Fe–0.01mass% C and type 310S austenitic stainless steel, *Acta Materialia* 2010;50:649–57.
- [108] Kittel J., Ropital F., Duval S., Perméation de l'hydrogène dans les aciers en milieu sulfhydrique: effets du pH et de la composition du gaz dissous, *Matériaux* 2006, 2006.
- [109] Kittel J., Ropital F., Pellier J., Effect of membrane thickness on hydrogen permeation in steels during wet H₂S exposure, *Corrosion* 2008;64:788–99.
- [110] Crank J., *The mathematics of diffusion*: Oxford University Press Inc; 1975.
- [111] Birnbaum H.K., Sofronis P., Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture, *Materials Science and Engineering A* 1994;176:191–202.
- [112] Chateau J.P., Delafosse D., Magnin T., Numerical simulations of hydrogen dislocation interactions in fcc stainless steels. part I, *Acta Materialia* 2002;50:1523.
- [113] Delafosse D., Bayle B., Bosch C., The roles of crack-tip plasticity, anodic dissolution and hydrogen in SCC of mild and C-Mn steels, in: Shipilov S.A., Jones R.H., Olive M., Rebak R.B. (Eds.). *Environment-Induced Cracking of Materials*; 2008. p. 267–278.
- [114] Delafosse D., Girardin G., Feaugeas X., Hydrogen effects on the plasticity of nickel and binary nickel-chromium alloy, in: Shipilov S.A., Jones R.H., Olive M., Rebak R.B. (Eds.). *Environment-Induced Cracking of Materials*; 2008. p. 189–199.
- [115] Guedes D., Oudriss A., Frappart S., Courlit G., Cohendoz S., Girault P., Creus J., The influence of hydrostatic stress states on the hydrogen solubility in martensitic steels, *Scripta Materialia* 2014;84-85:23–6.

Annexes

1 Profils de microdureté selon T_L



2 Courbes des essais de traction uniaxiaux

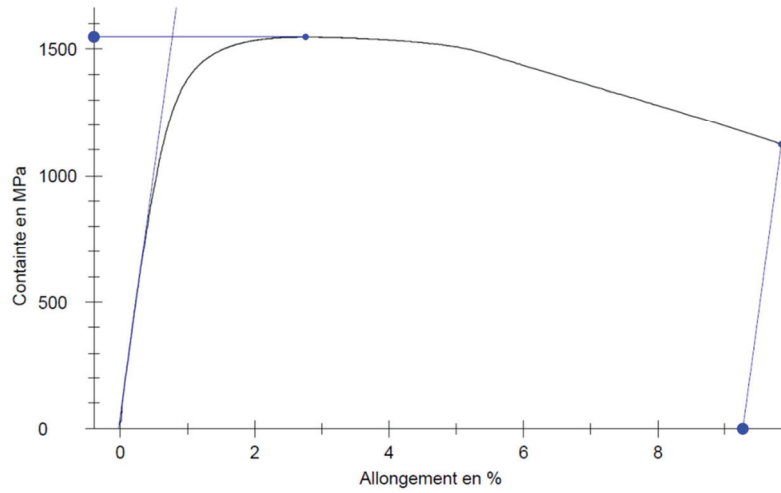


Figure 140 : Courbe de traction uniaxiale de l'acier A1.

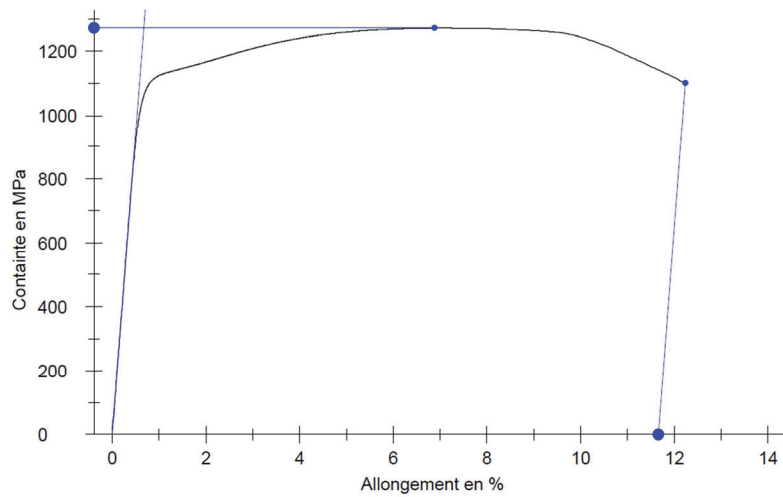


Figure 141 : Courbe de traction uniaxiale de l'acier A2.

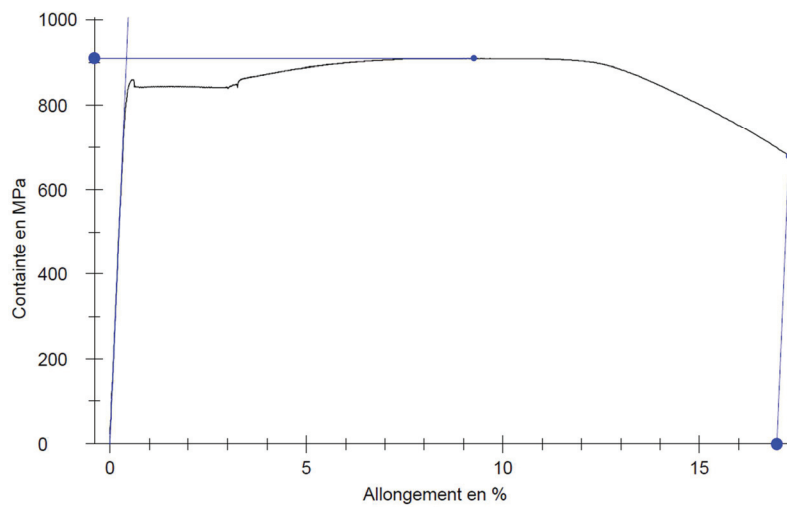


Figure 142 : Courbe de traction uniaxiale de l'acier A3.

3 Observations MO plans L-T_L et T_L-T_C

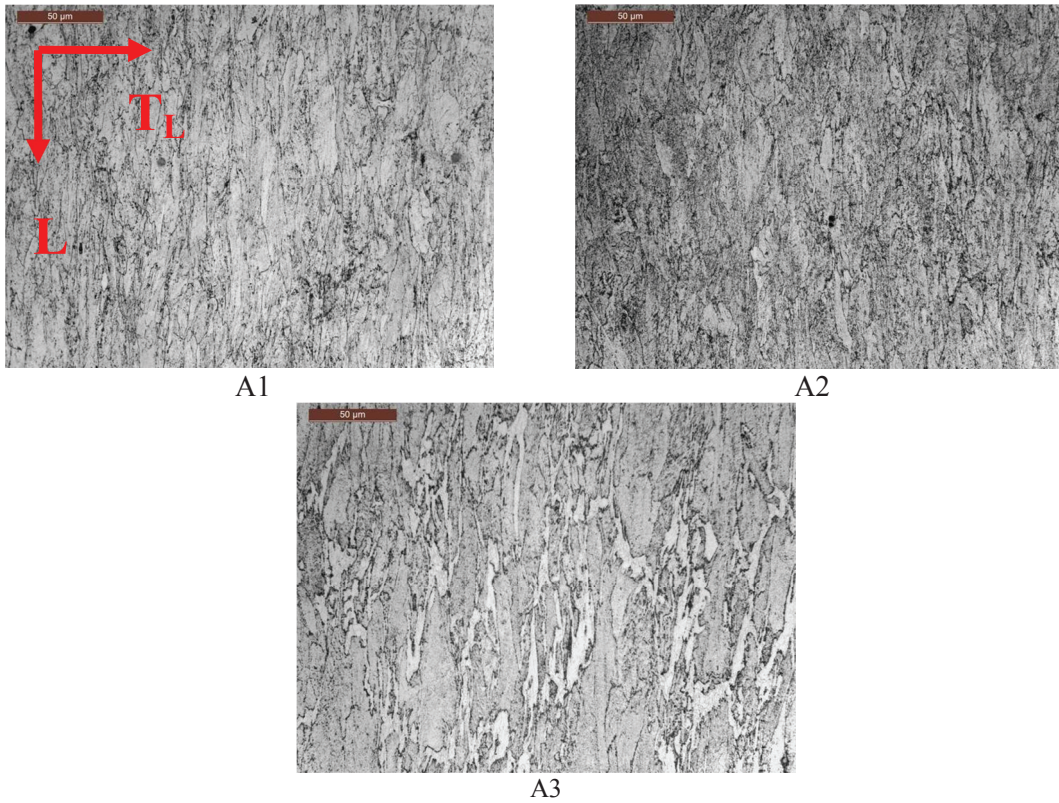


Figure 143 : Micrographie des 3 nuances d'acier dans le plan L-T_L après attaque Nital 1% et attaque Marshall.

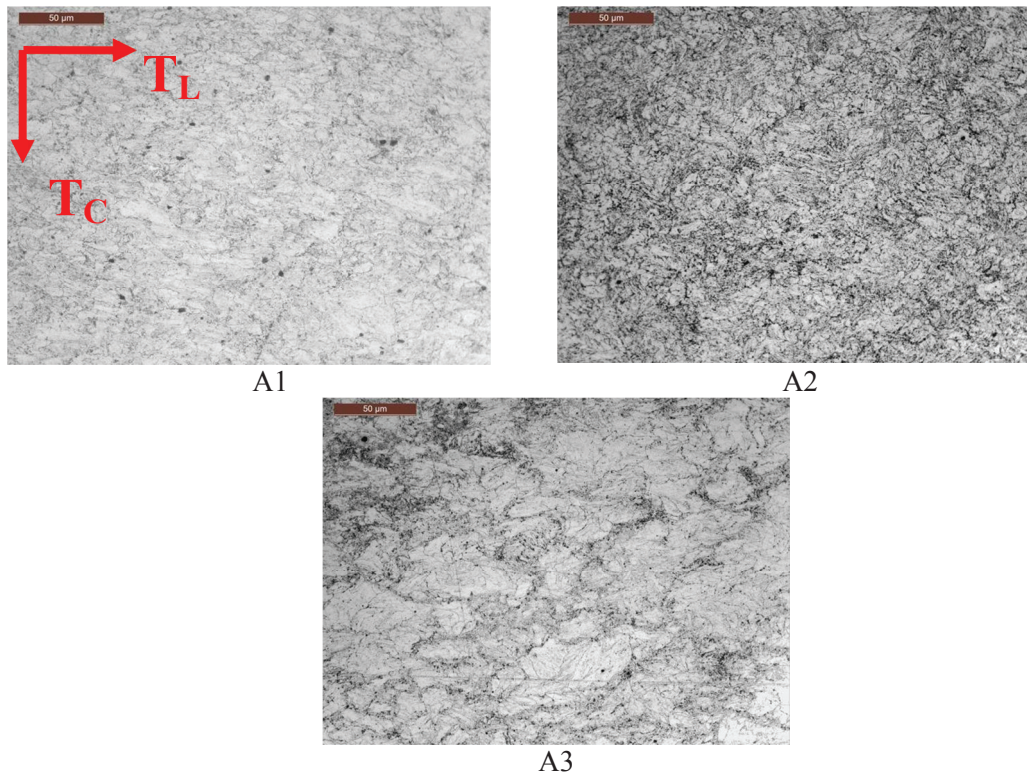


Figure 144 : Micrographie des 3 nuances d'acier dans le plan T_L-T_C après attaque Nital 1% et attaque Marshall.

4 Cotation inclusionnaire sur les aciers A1 et A2 au bord du fil d'armure

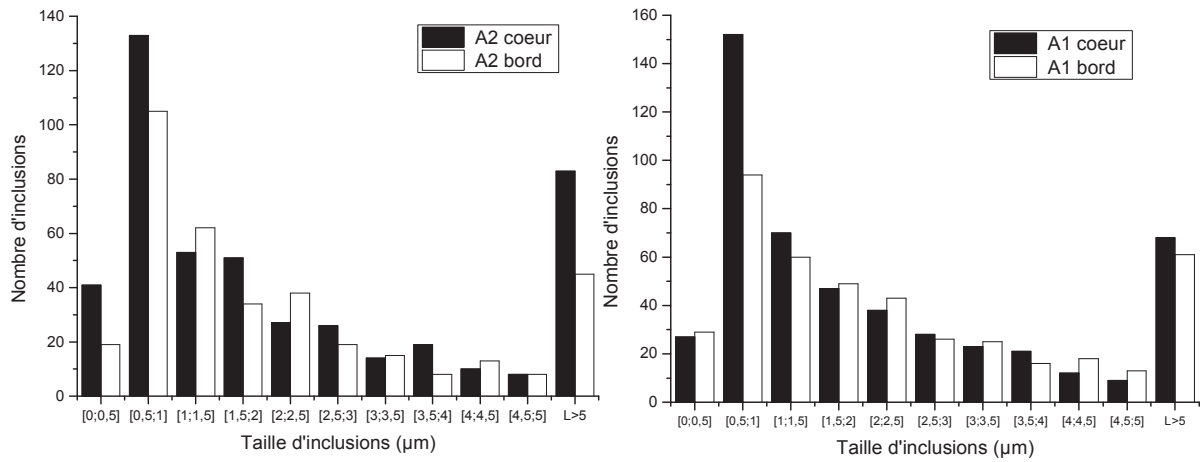
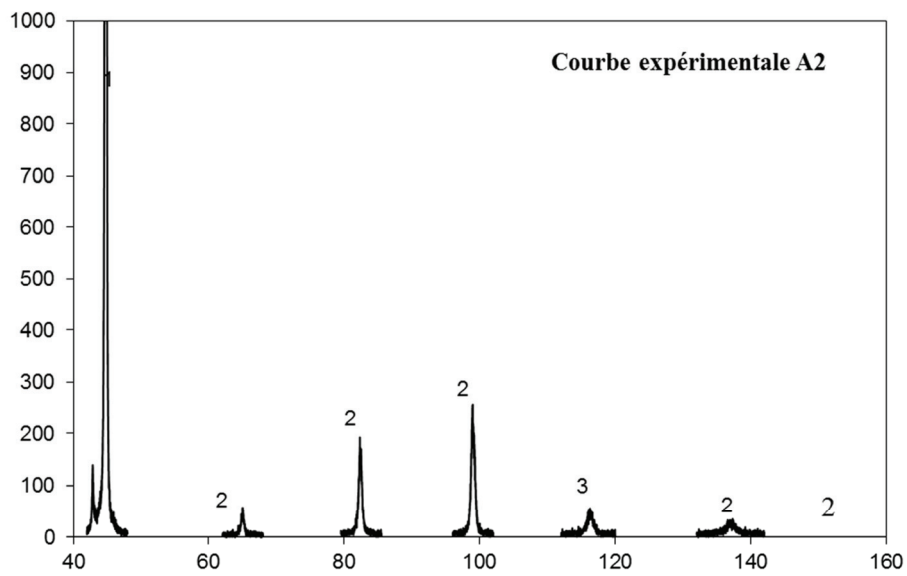
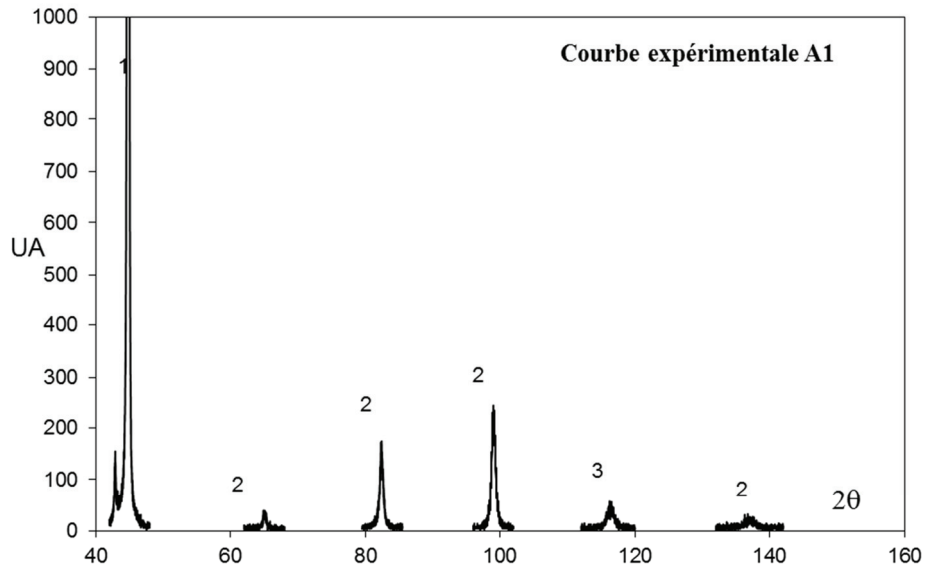
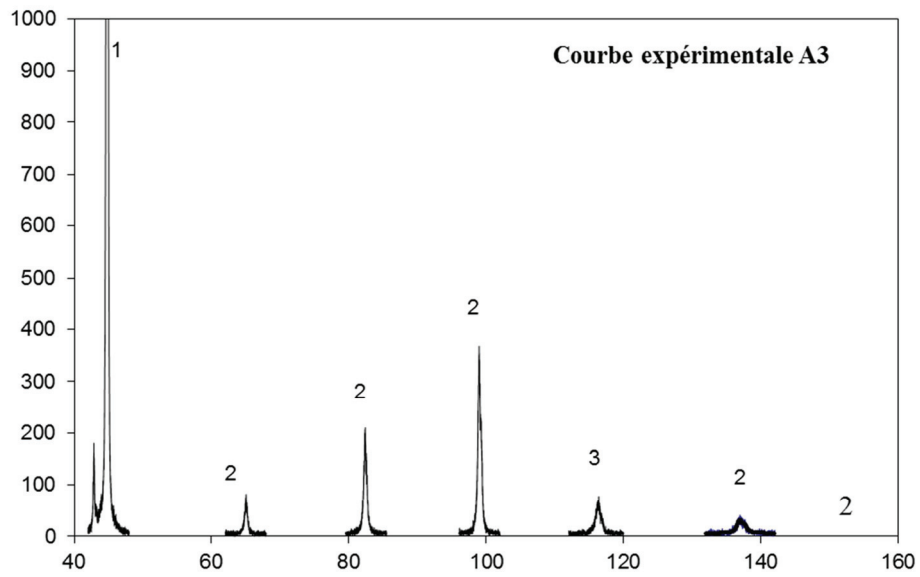


Figure 145 : Répartition en taille des inclusions à cœur et au bord du fil d'armure de l'acier A2 (à gauche) et de l'acier A1 (à droite).

5 Spectres DRX des aciers A1, A2 et A3





6 Courbes de Williamson – Hall des analyses DRX des aciers A1, A2 et A3

Nous déterminons les densités de dislocations ainsi que les contraintes résiduelles dans les aciers grâce aux équations de Williamson-Hall modifiées suivantes [91,115] :

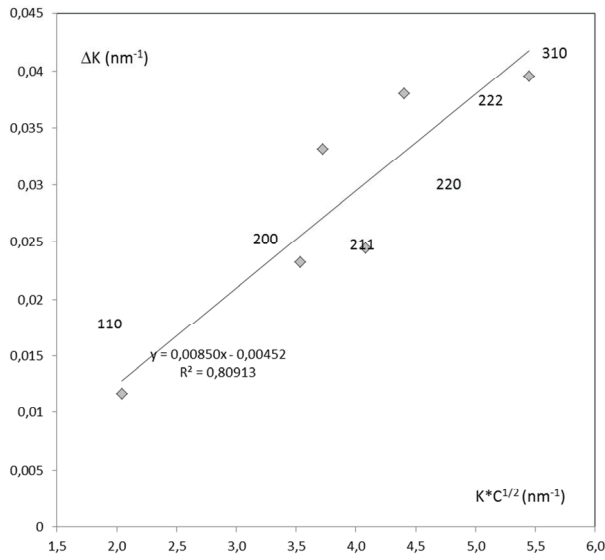
$$\Delta K = \alpha + \beta K C^{1/2} + O(K^2 C)$$
$$\beta = \frac{\pi M b^2 \rho^{1/2}}{2}$$
$$\beta \cos \theta \approx 2(2\pi\sigma^2)^{1/2} \times \frac{\sin \theta}{E_{hkl}} + \lambda \langle L \rangle_V$$

Avec :

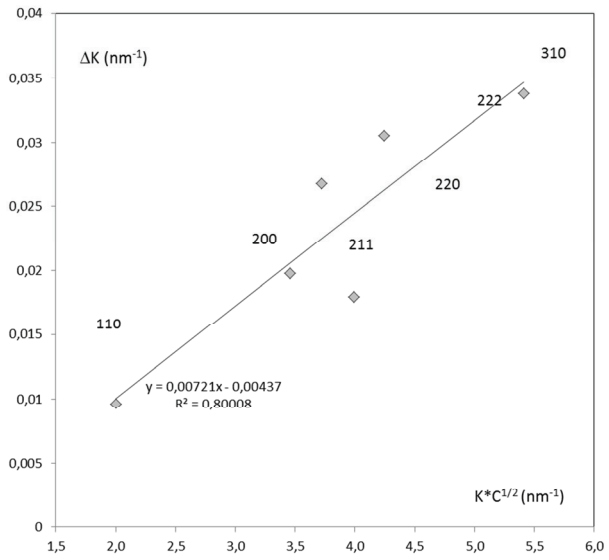
- ΔK : largeur du pic de diffraction (m^{-1})
- K : densité du vecteur de diffraction (m^{-1})
- $\alpha, \beta, M, \lambda$: constantes
- C : Facteur de pente de dislocations
- b : vecteur de Burgers (m)
- ρ : densité de dislocations (m^{-2})
- θ : angle de diffraction ($^\circ$)
- σ : contraintes internes (MPa)
- E_{hkl} : module de Young
- $\langle L \rangle_V$: taille moyenne apparente des domaines cohérents

Nous traçons alors ΔK en fonction de $K C^{1/2}$ (Figure 146) et $\beta \cos \theta$ en fonction de $\sin \theta / E_{hkl}$ (Figure 147) pour obtenir respectivement la densité de dislocation et les contraintes résiduelles.

A1



A2



A3

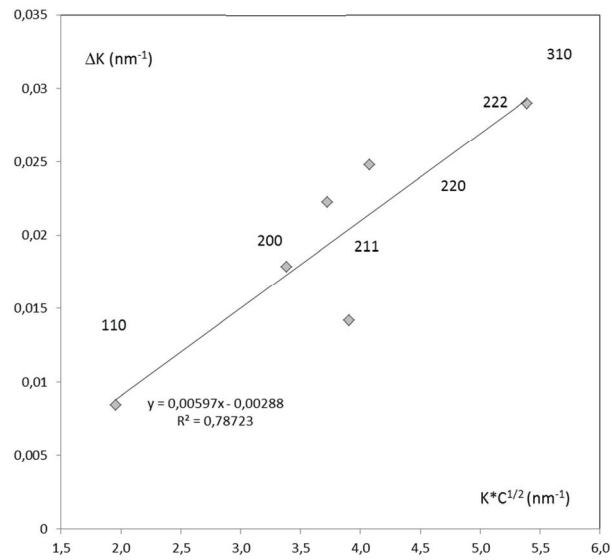
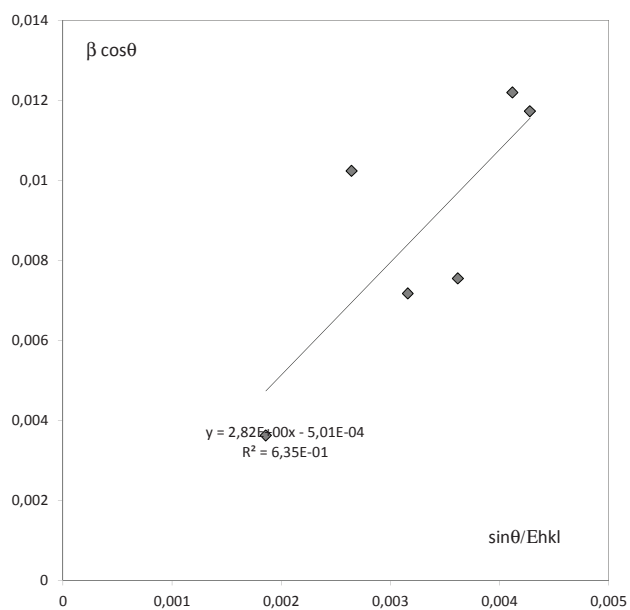
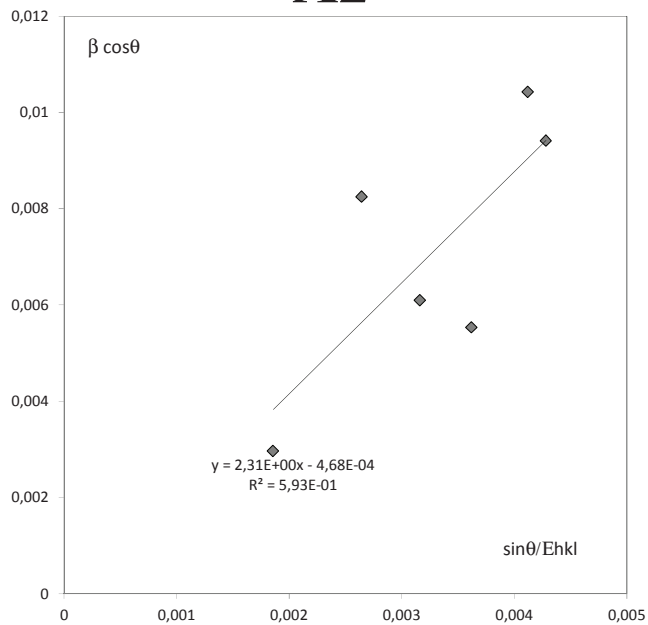


Figure 146 : Détermination des densités de dislocations par DRX.

A1



A2



A3

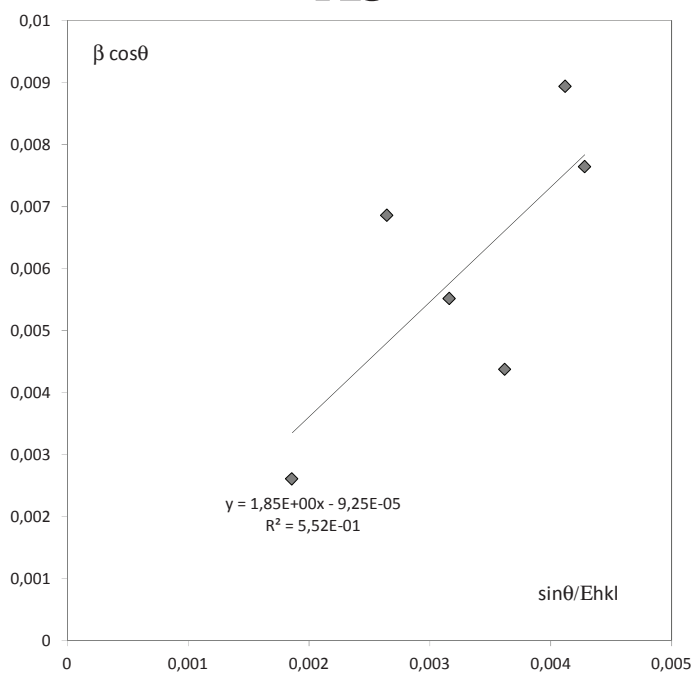


Figure 147 : Détermination des contraintes résiduelles par DRX.

7 Analyse DSC des aciers de l'étude

Nous calculons la concentration en lacune avec l'équation suivante [115] :

$$c_V = \frac{E^{st}}{E^f} \times \frac{M_{Fe}}{N_A}$$

Avec :

- c_V : concentration en lacune
- E^{st} : énergie de lacunes mesuré
- E^f : énergie de formation d'une lacune (1,89 eV pour α -Fe)
- M_{Fe} : masse molaire du fer
- N_A : Nombre d'Avogadro

L'énergie de lacunes E^{st} déterminée grâce aux courbes DSC présentées Figure 148.

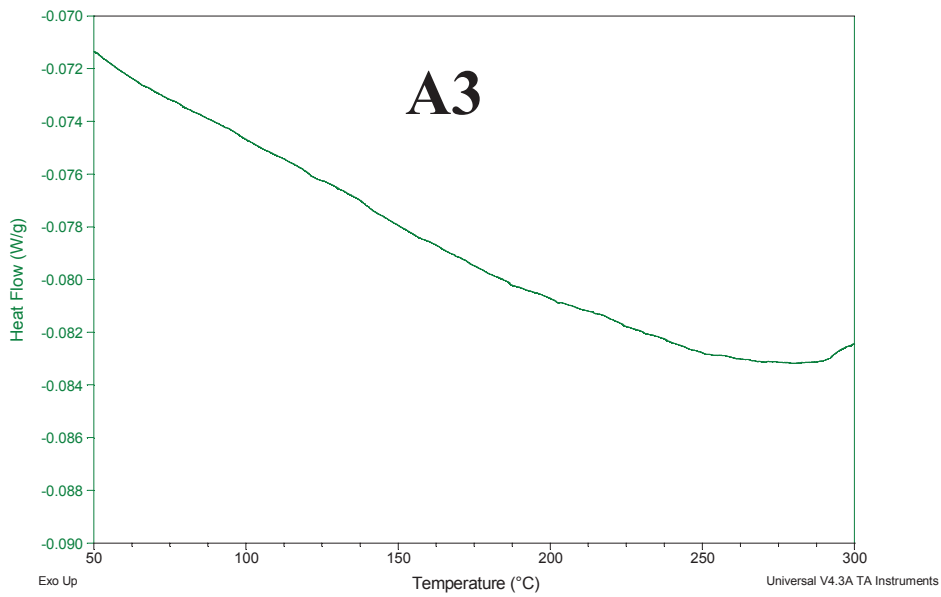
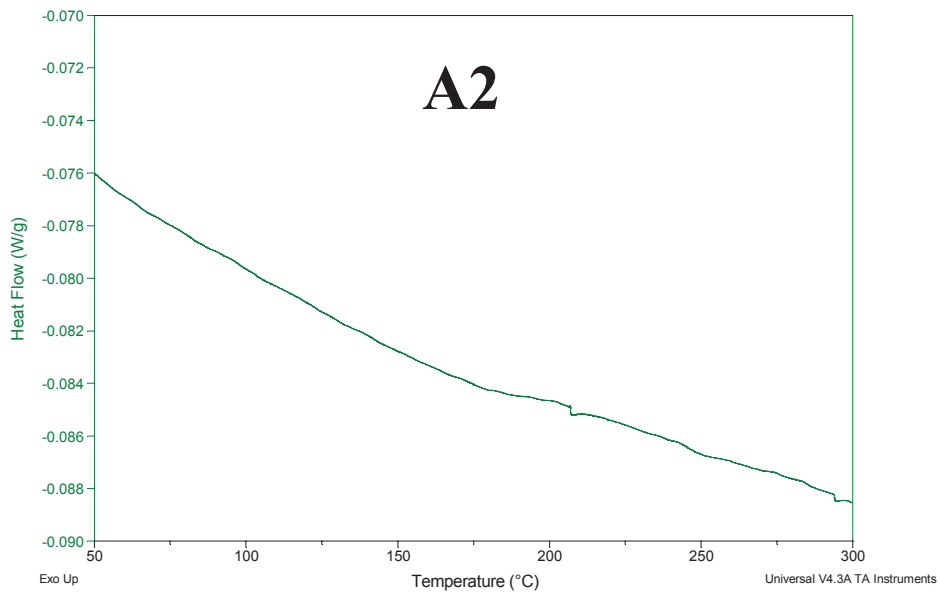
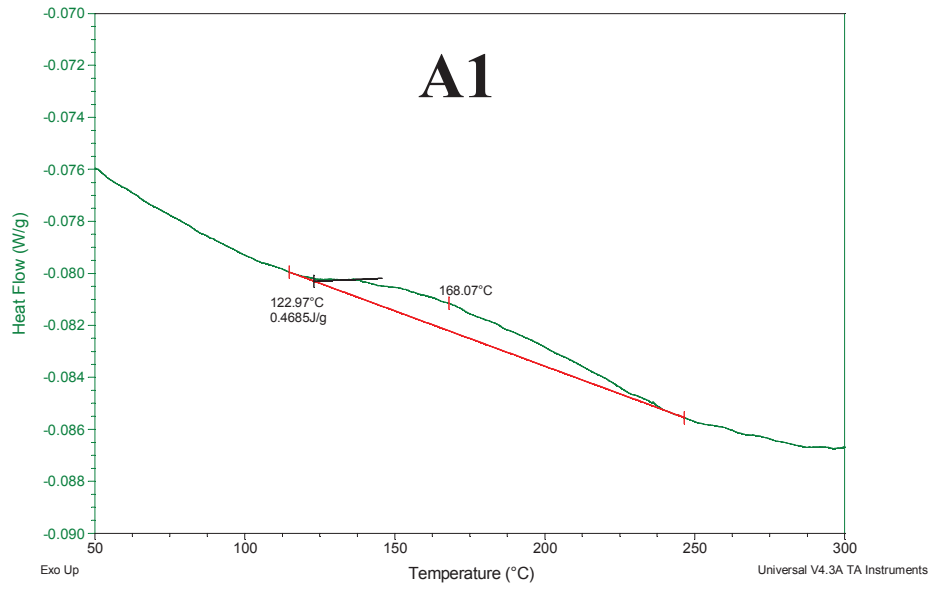


Figure 148 : Courbes DSC permettant la détermination de la concentration en lacune. Pic correspondant uniquement observé pour l'acier A1

8 Microstructure de l'acier A1-TT45 au MET



9 Données de perméation selon la matrice expérimentale complète

Tableau 30 : Evolution du coefficient de diffusion apparent, de la concentration sub-surfacique apparente et de la concentration en hydrogène diffusible en fonction du pH et de P_{H_2S} pour l'acier A1

pH / P_{H_2S}	$D_{app} * 10^{11} (m^2/s)$			$C_{0app} (wppm)$			$C_D (wppm)$		
	100	1000	9000	100	1000	9000	100	1000	9000
5,7	0,16	0,19	0,19	4,4	5,6	7,7	2,9	4,8	4,0
5,2	-	0,21	0,26	-	5,8	5,3	-	5,8	3,9
4,5	0,19	0,24	0,24	3,9	6,0	5,7	3,2	5,3	5,0
3,8	0,23	0,22	0,26	4,5	5,8	8,1	3,5	4,5	9,8

Tableau 31 : Evolution du coefficient de diffusion apparent, de la concentration sub-surfacique apparente et de la concentration en hydrogène diffusible en fonction du pH et de P_{H_2S} pour l'acier A2

pH / P_{H_2S}	$D_{app} * 10^{11} (m^2/s)$			$C_{0app} (wppm)$			$C_D (wppm)$		
	100	1000	9000	100	1000	9000	100	1000	9000
5,7	-	2,5	4,0	-	0,6	0,6	-	1,0	1,0
5,2	-	6,0	5,2	-	0,9	0,6	-	2,2	1,1
4,5	4,5	4,1	3,9	0,5	0,7	0,9	0,7	1,3	1,3
3,8	5,5	4,6	4,5	0,5	0,7	0,9	1,2	1,3	1,0

Tableau 32 : Evolution du coefficient de diffusion apparent, de la concentration sub-surfacique apparente et de la concentration en hydrogène diffusible en fonction du pH et de P_{H_2S} pour l'acier A3

pH / P_{H_2S}	$D_{app} * 10^{11} (m^2/s)$			$C_{0app} (wppm)$			$C_D (wppm)$		
	100	1000	9000	100	1000	9000	100	1000	9000
5,7	-	3,5	2,3	-	0,5	1,1	-	1,0	1,3
5,2	4,0	3,0	3,2	0,4	0,9	1,4	0,5	1,0	1,5
4,5	3,5	3,7	3,7	0,4	0,7	0,9	0,8	1,2	1,1
3,8	4,0	4,0	3,2	0,7	0,8	1,5	0,7	1,3	0,9

10 Suivis du fer et de l'H₂S dissous pendant des essais HIC de 3 mois sur les aciers A1 et A2

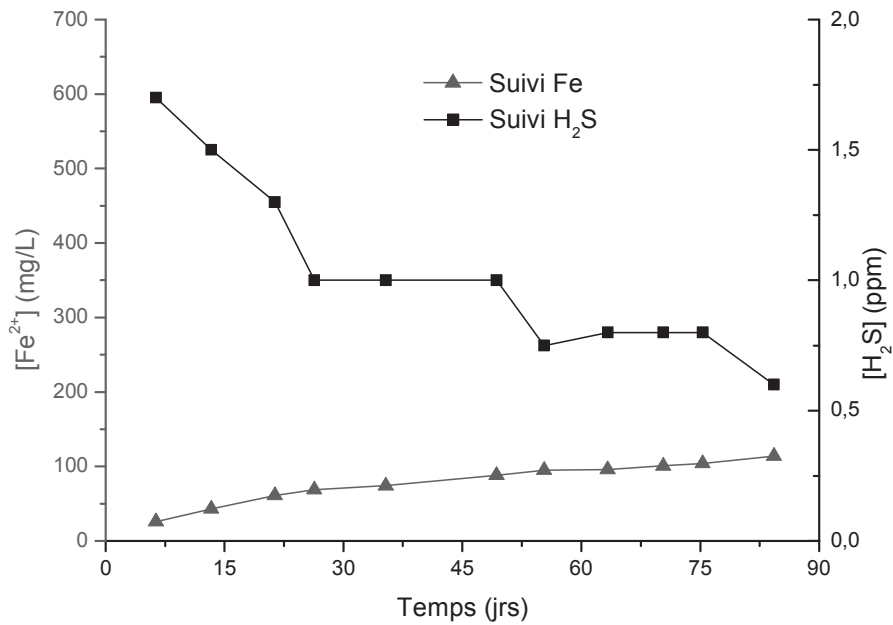


Figure 149 : Suivis fer et H₂S pendant des essais de fissuration de 3 mois à P_{H₂S} 1000 ppm pH 5,7 sur l'acier A1.

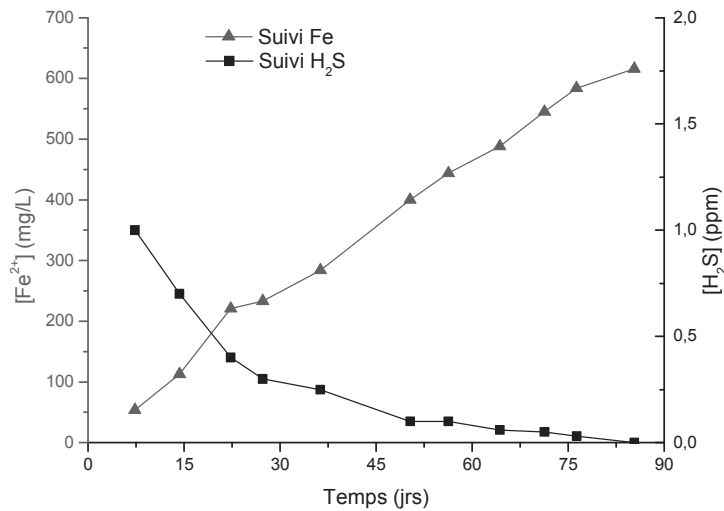


Figure 150 : Suivis fer et H₂S pendant des essais de fissuration de 3 mois à pH 5,2 et P_{H₂S} 1000 ppm sur l'acier A2.

11 Suivis du fer et de l'H₂S dissous pendant des essais HIC de 1 mois

Tableau 33 : Evolution de la concentration en fer dissous en solution en fonction de P_{H₂S} en fin d'essai HIC (1 mois) sur l'acier A1 (mg/L ou ppm massique).

A1	100 ppm 0,1 mbar [FeS] _{sat} = 109	1000 ppm 1 mbar [FeS] _{sat} = 16	3000 ppm 3 mbar [FeS] _{sat} = 6	9000 ppm 9 mbar [FeS] _{sat} = 2
pH 5,7 [FeCO ₃] _{sat} = 7	125	81	26	16

Tableau 34 : Evolution de la concentration en fer dissous en solution en fonction du pH et de P_{H₂S} en fin d'essai HIC (1 mois) sur l'acier A2 (mg/L ou ppm massique).

A2	1000 ppm 1 mbar [FeS] _{sat} = 75	3000 ppm 3 mbar [FeS] _{sat} = 39	9000 ppm 9 mbar [FeS] _{sat} = 17
pH 5,2 [FeCO ₃] _{sat} = 42	154	50	89

Tableau 35 : Evolution de la concentration en fer dissous en solution en fonction du pH et de P_{H₂S} en fin d'essai HIC (1 mois) sur l'acier A3 (ppm massique).

A3	9000 ppm 9 mbar [FeS] _{sat} = 55	50000 ppm 50 mbar [FeS] _{sat} = 26
pH 4,5 [FeCO ₃] _{sat} = 90	150	67

Tableau 36 : Evolution de la concentration en H₂S dissous en solution en fonction de P_{H₂S} en fin d'essai HIC de 1 mois sur l'acier A1 (mg/L ou ppm massique). Valeurs de concentrations à saturation entre parenthèses.

A1	100 ppm 0,1 mbar	1000 ppm 1 mbar	3000 ppm 3 mbar	9000 ppm 9 mbar
pH 5,7	0,1 (0,3)	1,3 (3)	5,8 (9)	19 (27)

Tableau 37 : Evolution de la concentration en H₂S dissous en solution en fonction du pH et de P_{H₂S} en fin d'essai HIC de 1 mois sur l'acier A2 (mg/L ou ppm massique). Valeurs de concentrations à saturation entre parenthèses.

A2	1000 ppm 1 mbar	3000 ppm 3 mbar	9000 ppm 9 mbar
pH 5,2	0,2 (3)	5,7 (9)	19 (27)

Tableau 38 : Evolution de la concentration en H_2S dissous en solution en fonction du pH et de P_{H_2S} en fin d'essai HIC de 1 mois sur l'acier A3. Valeurs de concentrations théoriques entre parenthèses.

A3	9000 ppm 9 mbar	50000 ppm 50 mbar
pH 4,5	20 (27)	121 (150)

12 Fissuration HIC des aciers A2 et A3

Tableau 39 : Evolution de la fissuration HIC (CAR : Crack Area Ratio) dans l'acier A2 en fonction du pH et de P_{H_2S} .

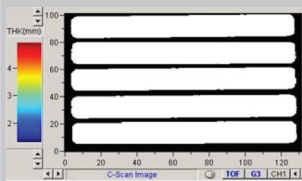
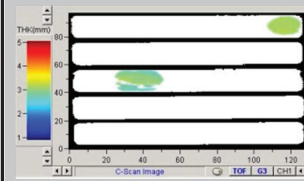
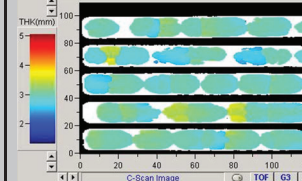
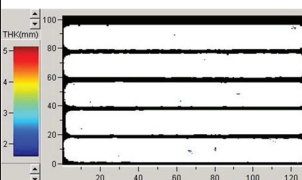
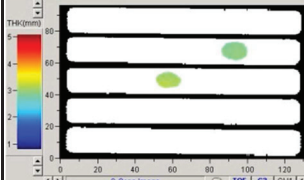
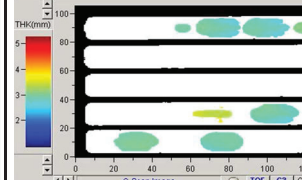
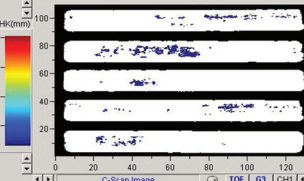
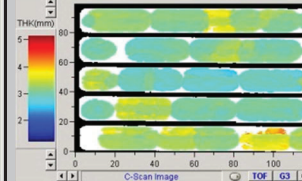
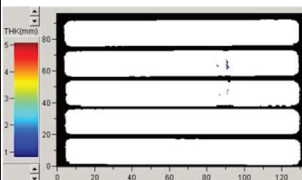
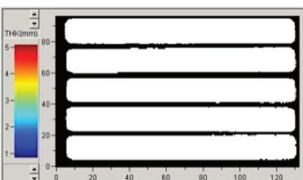
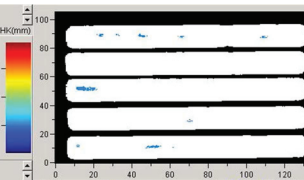
A2	0,03 à 0,1 mbar	0,06 à 1 mbar	2 à 3 mbar	6 à 9 mbar
pH 5,2	/	 CAR = 0 %	 CAR = 5 %	 CAR = 73 %
pH 3,8	 CAR = 0 %	/	 CAR = 1,5 %	 CAR = 13 %

Tableau 40 : Evolution de la fissuration HIC (CAR : Crack Area Ratio) dans l'acier A3 en fonction du pH et de P_{H_2S} .

A3 14x6	0,03 à 0,1 mbar	2 à 3 mbar	6 à 9 mbar	30 à 50 mbar
pH 4,5	/	/	 CAR = 0 %	 CAR = 78 %
pH 3,8	 CAR = 0 %	 CAR = 0 %	 CAR = 0 %	/

13 Caractérisations de l'acier A2 après endommagement HIC

Le relief du faciès de rupture observé sur un acier A1 montre une zone d'amorçage au milieu de T_L et une propagation radial à partir de cet endroit (Figure 151). Nous avons observé à plus fort grossissement le faciès de rupture au sein d'un blister (Figure 152). Il correspond à une fissuration intergranulaire très souvent reportée dans la littérature dans le cas de FPH. La taille des grains observés est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ces grains peuvent correspondre à des nanograins de ferrite composant les bandes ferritique dans la microstructure perlitique.

Des inclusions de même type que celle observée au milieu d'un blister de l'acier A1 ont été caractérisées sur la surface d'un blister de l'acier A2 (Figure 153). L'amas d'inclusions se trouve dans une zone fracturée et comme pour celles observées dans l'acier A1, la direction des inclusions correspond à la direction de laminage. La caractérisation EDS montre la présence d'un chapelet d'inclusions confondues avec un «feuillet» montrant une rupture locale.



Figure 151 : Blister observé après ouverture d'un fil d'acier A2 dans le plan L- T_L . Zone d'initiation de la fissuration entourée en rouge et propagation selon les flèches.

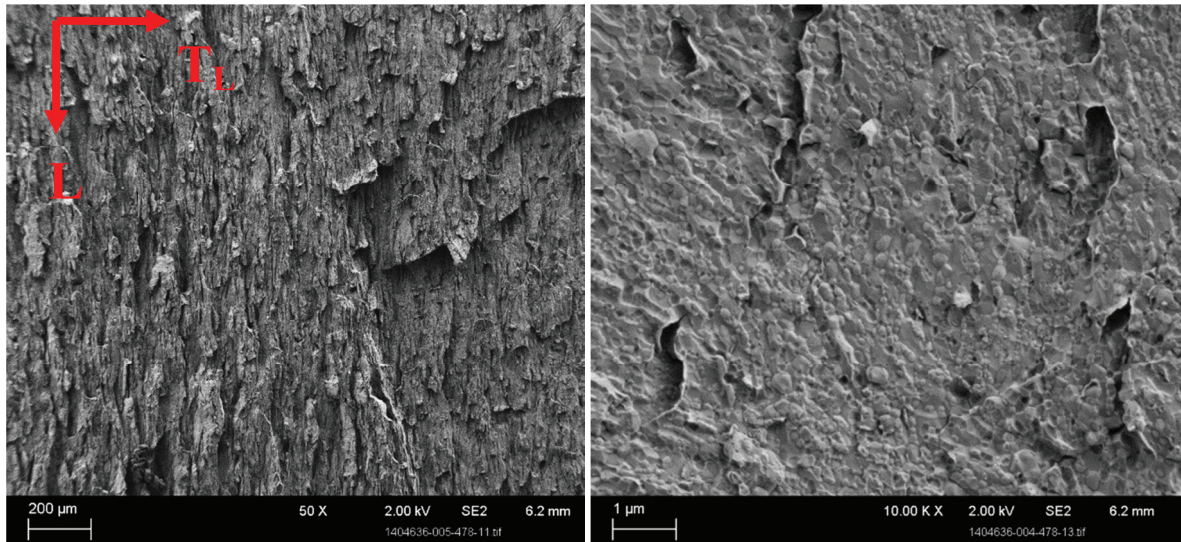


Figure 152 : Clichés MEB de la surface d'un blister de l'acier A2 ($\times 50$ à gauche, $\times 10K$ à droite).

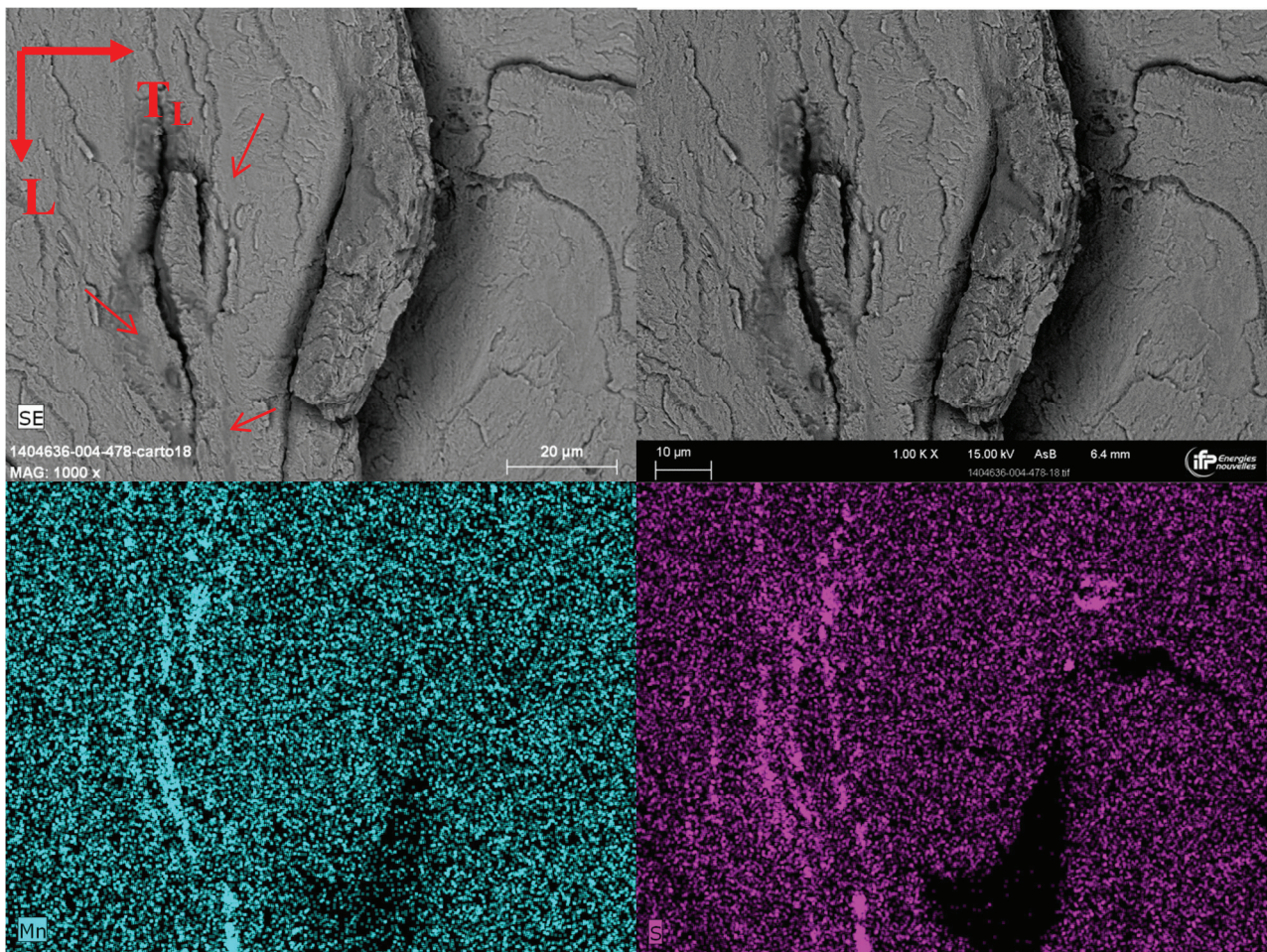


Figure 153 : Observation et caractérisation au MEB + EDS d'inclusions de MnS au cœur d'un blister de l'acier A2.

14 Aciers intermédiaires : acier A1 traité thermiquement

Le traitement thermique effectué sur l'acier A1 pour obtenir des nuances intermédiaires aux aciers A1 et A2 ont été testés lors d'un essai de fissuration standard de 1 mois. Pour rappel, ces traitements ont été effectués sur A1 à 425°C pendant 45, 190 et 240 minutes suivi d'un refroidissement à l'air ambiant. Nous avons placé dans le même réacteur des échantillons des aciers A1, A2, A1-TT45 et A1-TT240 dans une solution à pH 5,2 et P_{H_2S} de 3 mbar.

Le Tableau 41 révèle que le traitement thermique n'a pas d'influence sur la fissuration HIC puisque les échantillons d'acier A1 traités thermiquement pendant 45 et 240 minutes montrent une proportion de fissuration surfacique équivalente à l'acier A1 (CAR = 70 %) alors que dans les mêmes conditions l'acier A2 fissure très peu (CAR = 5 %).

Les vitesses de corrosion présentées dans le Tableau 42 sont proches pour les différents aciers intermédiaires avec les aciers A1 et A2. Pour cet essai à pH 5,2 et P_{H_2S} de 3 mbar, la concentration en fer dissous atteint 125 mg/ L et celle en H_2S dissous vaut 5,3 wppm. A ce pH, le fer dissous est en sursaturation et l' H_2S inférieure à sa solubilité théorique de 9 wppm.

Tableau 41 : Scan ultrasons des aciers traités thermiquement pendant 45 et 240 minutes en comparaison avec les aciers A1 et A2 pour un même essai HIC.

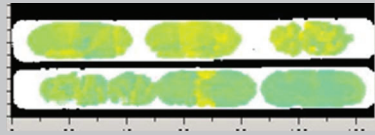
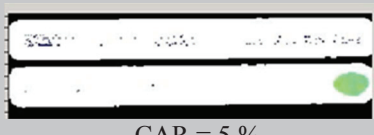
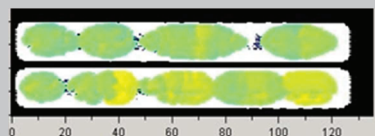

<p>pH 5,2 3000 ppm 3 mbar</p>	A1	A2
	 <p>CAR = 68 %</p>	 <p>CAR = 5 %</p>
	A1-TT45	A1-TT240
	 <p>CAR = 71 %</p>	 <p>CAR = 69 %</p>

Tableau 42 : Evolution de la vitesse de corrosion (V_{corr}) en fonction du traitement thermique sur l'acier A1.

<p>pH 5,2 3000 ppm 3 mbar</p>	A1	A1-TT45	A1-TT240	A2
	66±2	64±1	74±1	58±1

15 Hydrogène total, irréversiblement piégé et diffusible absorbé dans les aciers A2 et A3

Tableau 43 : Evolution de la concentration en hydrogène total dans l'acier A2 en fonction du pH et de P_{H_2S} (ppm massique).

A2	100 ppm 0,1 mbar	1000 ppm 1 mbar	3000 ppm 3 mbar	9000 ppm 9 mbar
pH 5,7	0,5 0,2 0,3 0,2 0,7 0,1 Moyenne 0,3±0,2	1,1 0,6 0,9 0,5 1,8 0,3 Moyenne 0,9±0,5	/	/
pH 5,2	/	0,7 1,1 1,3 1,7 1,7 1,1 Moyenne 1,3±0,4	2,6 2,3 1,7 1,6 3,1 1,9 1,6 Moyenne 2,1±0,6	2,4 2,7 2,7 1,8 1,6 1,9 1,6 1,9 Moyenne 2,1±0,5
pH 3,8	/	/	2,4 2,2 3,0 1,8 2,2 2,3 3,7 2,5 1,9 2,5 Moyenne 2,4±0,6	1,8 1,8 1,8 2,0 2,2 1,8 1,9 2,0 Moyenne 1,9±0,6

Tableau 44 : Evolution de la concentration en hydrogène total (H_{tot}) dans l'acier A3 en fonction du pH et de P_{H_2S} (ppm massique).

A3	100 ppm 0,1 mbar	1000 ppm 1 mbar	3000 ppm 3 mbar	9000 ppm 9 mbar	50000 ppm 5 mbar
pH 5,7	0,8 1,1 1,4 1,3 0,7 0,6 Moyenne 1,0±0,3	1,4 1,8 1,5 2,3 1,0 1,4 1,5 Moyenne 1,6±0,4	/	/	/
pH 4,5	/	/	/	3,0 3,7 3,9 3,2 2,3 2,0 Moyenne 2,8±0,8	4,7 4,0 3,7 4,3 4,9 Moyenne 4,3±0,5

					1,8 2,3		
pH 3,8	/	/	1,8 2,4 3,8 2,7	Moyenne 2,7±0,8	2,3 2,3 2,2 2,1 1,9 1,7 1,7 2,1 1,9	Moyenne 2,0±0,2	/

Tableau 45 : Evolution de la concentration en hydrogène piégé irréversiblement dans l'acier A2 en fonction du pH et de P_{H_2S} (ppm massique).

A2	1000 ppm 1 mbar		3000 ppm 3 mbar		9000 ppm 9 mbar	
pH 5,7	0,6 0,1 0,1 0,4 0,5 0,6	Moyenne 0,4±0,2	/		/	
pH 5,2	0,1 0,1 0,1	Moyenne 0,1	0,1 0,1 0,3	Moyenne 0,2±0,1	0 0,4 0,4	Moyenne 0,3±0,2
pH 3,8	/		0,6 0,4 0,6 0,5 0,6 0,8 0,6 1,0 1,0 0,4	Moyenne 0,7±0,1	0,6 0,5 0,1 0,2 0,4 1,0 0,1 0,2 0,3	Moyenne 0,4±0,2

Tableau 46 : Evolution de la concentration en hydrogène piégé irréversiblement (H_{irr}) dans l'acier A3 en fonction du pH et de P_{H_2S} .

A3	100 ppm 0,1 mbar		1000 ppm 1 mbar		3000 ppm 3 mbar		9000 ppm 9 mbar		50000 ppm 5 mbar	
pH 5,7	0,2 0,1 0,1	Moyenne 0,1±0,1	0,1 0,1 0,1	Moyenne 0,1	/		/		/	
pH 4,5	/		/		/		0,1 0,2 0,2 0,2	Moyenne 0,2±0,1	<0,5 <0,5 <0,5	Moyenne <0,5
pH 3,8	/		/		0,1 0,2	Moyenne 0,2±0,1	0,1 0,1	Moyenne 0,1	/	

Tableau 47 : Evolution de la concentration en hydrogène diffusible dans l'acier A2 en fonction du pH et de P_{H_2S} (ppm massique).

A2	1000 ppm 1 mbar	3000 ppm 3 mbar	9000 ppm 9 mbar
pH 5,7	0,5±0,5	/	/
pH 5,2	1,2±0,4	1,9±0,6	1,8±0,5
pH 3,8	/	1,7±0,6	1,5±0,6

Tableau 48 : Evolution de la concentration en hydrogène diffusible (H_{diff}) dans l'acier A3 en fonction du pH et de P_{H_2S} .

A3	100 ppm 0,1 mbar	1000 ppm 1 mbar	3000 ppm 3 mbar	9000 ppm 9 mbar	50000 ppm 5 mbar
pH 5,7	0,9±0,3	1,5±0,4	/	/	/
pH 4,5	/	/	/	2,6±0,8	3,8±0,5
pH 3,8	/	/	2,5±0,8	1,9±0,2	/