



**HAL**  
open science

# Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80

Isabelle Moro

► **To cite this version:**

Isabelle Moro. Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2009. Français. NNT : 2009INPT032G . tel-04382243

**HAL Id: tel-04382243**

**<https://theses.hal.science/tel-04382243>**

Submitted on 9 Jan 2024

**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.



# THÈSE

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par** *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*  
**Discipline ou spécialité :** *Science et Génie des Matériaux*

---

**Présentée et soutenue par** *Isabelle Moro*  
**Le** *13 novembre 2009*

**Titre :**

*Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier  
ferrito-perlitique de grade API X80*

---

### JURY

<i>M. J. Douin</i>	<i>Président</i>
<i>M. X. Feaugas</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. E. Andrieu</i>	<i>Examinateur</i>
<i>Mme C. Blanc</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M. L. Briottet</i>	<i>Examinateur</i>
<i>M. J. Chêne</i>	<i>Examinateur</i>
<i>M. H. Barthélémy</i>	<i>Examinateur</i>

---

**Ecole doctorale :** *Science de la Matière ED 482*  
**Unité de recherche :** *Institut Carnot CIRIMAT/ENSIACET*  
**Directeur(s) de Thèse :** *M. E. Andrieu*  
**Rapporteurs :** *M. D. Delafosse et M. X. Feaugas*

## - Remerciements -

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du jury dont, en premier lieu, Monsieur J. Douin qui m'a fait l'honneur de le présider. Je tiens également à exprimer ma plus vive gratitude à Monsieur D. Delafosse et à Monsieur X. Feugas pour avoir accepté d'analyser ce travail et d'en être rapporteurs. Je remercie profondément toute l'équipe de Toulouse, notamment Monsieur E. Andrieu, directeur de cette thèse, ainsi que Madame C. Blanc et Monsieur G. Odemer pour leur sérieux, leur dynamisme, et l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je tiens également à remercier vivement Monsieur J. Chêne, avec qui travailler est un plaisir, et sans qui certains des travaux présentés dans ce mémoire n'auraient pas vu le jour.

Je tiens également à remercier toute l'équipe du LTH du CEA Grenoble pour m'avoir soutenu pendant ces trois années, pour leurs compétences, et pour les bons moments passés ensemble. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur L. Briottet, qui m'a encadré au CEA Grenoble durant cette thèse, pour son travail, son sérieux, sa patience et sa bonne humeur permanente. En bref, pour la qualité irréprochable de son encadrement. Je remercie également Monsieur P. Lemoine pour le bon déroulement des essais mécaniques, et les heures à se relayer dans le rôle du shadok de service afin de fermer l'autoclave!

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à la réalisation de ce travail.

Un grand merci à ma famille pour son encouragement et son aide. Et bien sûr, merci du fond du coeur à la Marmotte pour son soutien, pour les innombrables parties de Race For The Galaxy (un jour, j'en suis sûre, je finirai bien par gagner...), de Le Havre, de Caylus, pour les sorties VTT en forêt, pour ses rocambolesques aventures en aquariophilie récifale (mention spéciale pour le déménagement d'un 500 L avec rascasse incluse...!), bref pour tout !



## - Résumé -

Cette étude porte sur la Fragilisation par Hydrogène (FPH), sous voie gazeuse haute pression et à température ambiante, d'un acier à Haute Limite d'Elasticité (HLE) de grade API X80, utilisé pour la construction de pipelines, ainsi que sur la compréhension des mécanismes physiques de fragilisation associés. Ce travail s'inscrit dans un contexte de développement d'une nouvelle politique énergétique, basée sur l'utilisation d'énergies renouvelables, et dans laquelle l'utilisation de l'hydrogène, en tant que vecteur énergétique, s'inscrit pleinement. Dans cette optique, l'utilisation de pipelines en acier HLE semble être, pour le transport de l'hydrogène à grande échelle et à moindre coût, une des solutions à envisager. Celle-ci nécessite cependant de quantifier, et de comprendre, l'impact de l'hydrogène sur ces aciers.

En premier lieu, ce travail s'est axé sur l'étude bibliographique des phénomènes d'adsorption, d'absorption, de diffusion, de transport et de piégeage de l'hydrogène dans les aciers. Il est accompagné d'un travail expérimental et numérique permettant l'implantation, dans le code de calcul par éléments finis CAST3M, d'un modèle de diffusion de l'hydrogène couplé aux champs mécaniques.

En second lieu, l'influence de l'hydrogène sur les caractéristiques mécaniques de l'acier X80, de microstructure ferrito-perlitique, a été étudiée aux moyens d'essais de traction sous 300 bar d'hydrogène et à température ambiante. Une fois mise en évidence, la sensibilité de l'acier X80 à la FPH a été analysée plus en détail via la réalisation d'essais de traction à différentes vitesses de déformation, sous diverses pressions d'hydrogène, et sur des éprouvettes axisymétriques entaillées. Ces travaux ont montré que l'ampleur de la FPH varie effectivement avec les conditions expérimentales. De plus, corrélés aux résultats issus des simulations de ces essais, ils ont également mis en lumière que, dans nos conditions expérimentales et pour cet acier, la FPH est induite par trois populations distinctes d'hydrogène : l'hydrogène piégé aux interfaces ferrite/perlite, l'hydrogène adsorbé en surface, et enfin l'hydrogène réticulaire et piégé dans le volume du matériau.

En dernier lieu, la réalisation d'essais de traction et de rupture de disques, durant lesquels des changements d'atmosphères ont été réalisés, ont montré une forte réversibilité de la FPH, associée à son apparition quasi immédiate dès l'introduction d'hydrogène dans l'atmosphère. Corrélés aux simulations de ces essais, ces résultats ont mis en exergue le rôle de l'hydrogène adsorbé dans les mécanismes de fragilisation de l'acier X80. Ces travaux ont également mis en évidence que l'hydrogène fortement piégé ne participe pas à la fragilisation de l'acier. Au contraire, l'hydrogène réticulaire et faiblement piégé ( $W_B \leq 16$  kJ/mol), présent à proximité de la surface, semble amplifier l'effet fragilisant de l'hydrogène adsorbé.

Au final, trois mécanismes de fragilisation, associés chacun à une des populations d'hydrogène incriminées dans la FPH de l'acier X80, sont présentés et discutés. Il ressort principalement de cette étude que l'hydrogène adsorbé, par son influence sur l'organisation des atomes du matériau en surface, a un rôle de tout premier plan dans la FPH sous voie gazeuse haute pression et à température ambiante de l'acier X80.



## - Sommaire -

• <i>Notations</i> .....	7
• <i>Introduction</i> .....	9
<b>I. Matériaux d'étude</b> .....	<b>17</b>
<b>I.1 Acier à haute limite d'élasticité de grade API X80</b> .....	<b>18</b>
I.1.1 Composition chimique et microstructure .....	19
I.1.2 Caractéristiques mécaniques .....	22
<b>I.2 Acier perlitique et Fer Armco</b> .....	<b>25</b>
<b>II. L'hydrogène dans les aciers</b> .....	<b>29</b>
<b>II.1 Mécanismes d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène</b> .....	<b>30</b>
II.1.1 Environnement gazeux.....	31
II.1.2 Environnement liquide : chargement cathodique .....	35
II.1.3 Comparaison entre chargement gazeux et cathodique.....	35
<b>II.2 L'hydrogène réticulaire</b> .....	<b>39</b>
II.2.1 Diffusion de l'hydrogène en réseau .....	39
II.2.2 Piégeage de l'hydrogène réticulaire.....	40
II.2.3 Transport de l'hydrogène par les dislocations .....	45
II.2.4 Diffusion de l'hydrogène réticulaire en présence de plasticité et de champs de contrainte .....	47
<b>II.3 Evolution de la concentration d'hydrogène avec la déformation plastique</b> .....	<b>58</b>
II.3.1 Populations d'hydrogène dans les métaux .....	58
II.3.2 Dosages de l'hydrogène dans l'acier X80 déformé sous haute pression .....	59
II.3.3 Discussion .....	65
<b>II.4 Localisation de l'hydrogène dans l'acier X80</b> .....	<b>67</b>
II.4.1 Protocole expérimental et moyen d'étude : analyses SIMS .....	68
II.4.2 Résultats expérimentaux .....	69
<b>III. Endommagements et évolution des caractéristiques mécaniques de l'acier X80 sous hydrogène gazeux</b> .....	<b>82</b>
<b>III.1 Synthèse bibliographique : la FPH des aciers</b> .....	<b>83</b>
III.1.1 Modifications des propriétés mécaniques des aciers sous hydrogène .....	83
III.1.2 Mécanismes de fragilisation sous environnement hydrogène gazeux .....	90

<b>III.2</b>	<b>Fragilisation de l'acier X80 sous environnement gazeux à haute pression d'hydrogène à température ambiante .....</b>	<b>99</b>
<b>III.3</b>	<b>Influence des paramètres expérimentaux et microstructuraux.....</b>	<b>105</b>
III.3.1	Influence du préchargement en hydrogène.....	105
III.3.2	Influence de la vitesse de déformation .....	109
III.3.3	Influence de la pression d'hydrogène.....	115
III.3.4	Influence de la triaxialité des contraintes .....	118
III.3.5	Influence de la microstructure .....	126
<b>III.4</b>	<b>Conclusion et discussion .....</b>	<b>131</b>
<b>IV.</b>	<b><i>Vers une meilleure compréhension des mécanismes de FPH via l'identification des populations d'hydrogène impliquées .....</i></b>	<b>134</b>
<b>IV.1</b>	<b>Résultats expérimentaux .....</b>	<b>135</b>
IV.1.1	Etude préliminaire : dépiégeage de l'hydrogène .....	135
IV.1.2	Essais de traction avec changements d'atmosphères.....	137
IV.1.3	Essais de rupture de disques .....	148
IV.1.4	Endommagements et évolution des caractéristiques mécaniques de l'acier X80 chargé en hydrogène par voie cathodique.....	156
<b>IV.2</b>	<b>Développement d'un essai simple de mécanique de la rupture sous environnement hydrogène gazeux.....</b>	<b>159</b>
IV.2.1	Principe, dimensionnement et validation.....	159
IV.2.2	Etude de l'influence de l'hydrogène adsorbé.....	166
<b>V.</b>	<b><i>Discussion et conclusion .....</i></b>	<b>174</b>
•	<b><i>Références bibliographiques.....</i></b>	<b>188</b>
•	<b><i>Annexes.....</i></b>	<b>196</b>
○	<b><i>Annexe A : Equation d'équilibre d'Oriani.....</i></b>	<b>196</b>
○	<b><i>Annexe B : Equation de diffusion de l'hydrogène .....</i></b>	<b>198</b>
○	<b><i>Annexe C : Plan du disque de rupture à géométrie modifiée.....</i></b>	<b>200</b>
○	<b><i>Annexe D : Plan de la bague d'encastrement modifiée .....</i></b>	<b>201</b>
○	<b><i>Annexe E : Dosages hydrogène sur le fer armco déformé sous 300 bar d'hydrogène....</i></b>	<b>202</b>



## - Notations -

### Lettres latines :

$a_L$	Activité de l'hydrogène réticulaire	
$a_T$	Activité de l'hydrogène piégé	
$A_R$	Allongement à rupture	(%)
$b$	Module du vecteur de Burger	
$C_L$	Concentration réticulaire d'hydrogène	( $\text{at}_H \cdot \text{cm}^{-3}$ )
$C_0$	Concentration d'hydrogène en surface du matériau	( $\text{at}_H \cdot \text{cm}^{-3}$ )
$C_T$	Concentration d'hydrogène piégé	( $\text{at}_H \cdot \text{cm}^{-3}$ )
$C_{\text{tot}}$	Concentration totale d'hydrogène dans le matériau	( $\text{at}_H \cdot \text{cm}^{-3}$ )
$D_0$	Coefficient de diffusion réticulaire de l'hydrogène	( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$e$	Epaisseur	(m)
$E$	Module d'Young	(Pa)
$f_{H_2}$	Fugacité de l'hydrogène	(atm)
$F$	Constante de Faraday, égale à $6,65 \times 10^{-4}$ C/mol	( $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$G$	Module de cisaillement	
$k_i$	Constante cinétique de réaction	
$k_f$	Constante fonction des cinétiques d'adsorption et de recombinaison	
$K$	Constante d'équilibre d'Oriani	
$n$	Coefficient d'écroutissage	
$N_L$	Nombre de sites interstitiels disponibles pour la diffusion en réseau	( $\text{m}^{-3}$ )
$N_T$	Nombre de sites de piégeage existant	( $\text{m}^{-3}$ )
$P$	Pression partielle d'hydrogène	(atm)
$P_{\text{eq}}$	Pression équivalente associée au chargement cathodique	(atm)
$R$	Constante molaire des gaz parfaits	( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$Re_{0,2}$	Limite d'élasticité à 0,2 %	(Pa)
$S_0$	"Constante" de Sieverts, dépendante du matériau	
$S$	Solubilité de l'hydrogène	( $\text{at}_H \cdot \text{m}^{-3}$ )
$t$	Temps	(s)
$T$	Température	(K)
$V_H$	Volume molaire partiel de l'hydrogène	( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$x$	profondeur depuis la surface	(cm)

### Lettres Grecques :

$\alpha_f$	Constante fonction des cinétiques d'adsorption et de recombinaison	
$\alpha_L$	Nombre d'atomes par site interstitiel dans le réseau	
$\beta_T$	Nombre d'atomes piégés par site de piégeage	
$\eta$	Surtension	(V)
$\lambda$	Paramètre de maille	(m)
$\sigma_H$	Contrainte hydrostatique	(Pa)
$\sigma_Y$	Limite d'élasticité	(Pa)
$\sigma_{\text{max}}$	Contrainte maximale à rupture	(Pa)
$\rho_{\text{dis}}$	Densité de dislocations mobiles	( $\text{m}^{-3}$ )
$\Delta H_s$	Enthalpie de dissolution	(J/mol)
$\Delta W_L$	Energie d'activation pour la diffusion entre deux sites interstitiels	(J/mol)
$\Delta W_B$	Energie de piégeage	(J/mol)

$\Delta W'$	Col énergétique précédent le piégeage	(J)
$\varepsilon_p$	Déformation plastique cumulée	
$\theta$	Taux de recouvrement	
$\theta_L$	Taux d'occupation réticulaire de l'hydrogène	
$\theta_T$	Taux d'occupation des pièges de l'hydrogène	

## - Introduction -

### - La situation mondiale énergétique : un avenir sombre.

A l'heure où la planète abrite plus de 6 milliards d'êtres humains, la production d'énergie pour tous devient un problème crucial. Pour s'en convaincre, il suffit de savoir qu'une personne consomme en moyenne 1,7 TEP/an (Tonnes Equivalent Pétrole), et ceci alors que plus de 1,6 milliards de personnes n'ont toujours pas accès à l'énergie et que les réserves mondiales en énergies fossiles sont estimées à environ 525 GTEP [Gaudy 1999].

Pour répondre à cette forte demande énergétique mondiale, les trois principaux combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) sont massivement employés : ils assurent plus de 80 % de la production mondiale annuelle énergétique, qui est d'environ 11,2 milliards de TEP. De plus, l'accroissement de la population mondiale et le développement rapide de pays émergents, tels que l'Inde ou la Chine, laissent prévoir que cette consommation pourrait quasiment doubler d'ici 2050, pour atteindre 20 milliards de TEP.

En parallèle de la hausse de la production énergétique, une augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère, d'environ 2 ppm volumique/an, est observée. Due à l'utilisation de combustibles fossiles, elle induit un accroissement de la température de la planète au rythme de près de 0,13 °C tous les 10 ans [AFH<sub>2</sub>, fiche 2.1, 2007].

Devant ce qui devient un problème menaçant la survie de nombreuses espèces, tant animales que végétales, et la pérennité du développement de l'homme, les états commencent à réagir.

En 1997, le protocole de Kyoto, qui s'inscrit dans le prolongement du sommet de Rio de 1992, a réuni sous la gouvernance de l'ONU quelques 160 pays afin de lutter contre le réchauffement climatique, comme le résume l'article 2 de la convention qui est issue de ces discussions, «*L'objectif [...] est de stabiliser [...] la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique dangereuse du système climatique.*». Malgré de difficiles négociations, les pays industrialisés se sont entendus pour réduire de 5,2 %, voir de 8 % pour les pays de l'Union Européenne, leur production de gaz à effet de serre par rapport à leur production de 1990.

Toutefois, au problème de réchauffement climatique vient se superposer celui de la diminution des réserves de combustibles primaires fossiles. Au rythme actuel de la consommation, il a été estimé que les réserves de pétrole seraient épuisées dans 40 ans, celles de gaz naturel dans 60 ans et celles de charbon dans 200 ans [AFH<sub>2</sub>, fiche 2.1, 2007]. Ces chiffres sont d'autant plus préoccupants que les deux tiers des réserves de pétrole sont situées au Moyen-Orient. Le monopole de ces pays sur les réserves mondiales d'énergie peut, à terme, mener à de fortes tensions politiques et à une flambée du cours du pétrole, avec les retombées que l'on sait sur la croissance des pays industrialisés.

Le schéma énergétique actuel n'est donc pas viable à moyen terme et doit être remplacé sous peine de conduire à une dégradation irréversible des conditions climatiques et à l'apparition de fortes tensions géopolitiques. Pour ce faire, plusieurs actions peuvent être menées :

- Réduction de la consommation énergétique par habitant.
- Diminution de l'utilisation des énergies primaires fossiles.
- Développement de l'utilisation des énergies dites renouvelables, telles que les énergies solaires ou les éoliennes.

- Mise en place de moyens de production, de transport, de stockage et de conversion de l'hydrogène, qui peut être utilisé comme vecteur énergétique.

**- Le développement des filières des énergies dites renouvelables.**

Le développement des modes alternatifs de production d'énergie, dits propres ou verts, représente une des voies les plus prometteuses pour palier le problème énergétique mondial.

Le captage de l'énergie délivrée par le soleil, qui procure chaque année l'équivalent de plus de 500 fois les besoins énergétiques mondiaux annuels, semble être la solution la plus adaptée. La récupération de l'énergie solaire se fait actuellement par trois voies.

La voie thermique à basse température qui permet de récupérer la chaleur émise par le soleil. Celle-ci est captée et acheminée par un fluide caloporteur vers un système de stockage (ballon d'eau chaude sanitaire et/ou dalle de plancher).

La voie thermique à haute température, dont le principe est de concentrer les rayons du soleil, généralement au moyen de miroirs paraboliques, sur une surface de captage qui est portée à une température comprise entre 400 °C et 1000 °C. L'énergie thermique est captée puis acheminée par un fluide caloporteur. Enfin, au moyen d'un échangeur thermique, d'une turbine à vapeur, et d'un générateur, elle est transformée en énergie électrique.

La dernière voie, la voie photovoltaïque, permet la production d'énergie électrique. Au moyen de cellules photovoltaïques, constituées d'un matériau semi-conducteur, généralement du silicium dopé au bore ou au phosphore, l'énergie transmise par les rayons du soleil sert directement à la production d'électricité.

Cependant, deux inconvénients majeurs freinent le développement de la filière solaire.

Le premier est dû aux faibles rendements obtenus, de l'ordre de 50 % pour le solaire thermique à basse température et entre 14 % et 17 % pour le solaire photovoltaïque [Cech 2009]. Si on considère l'énergie grise de ce dernier système, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à sa fabrication, il faut entre 2 ans et 5 ans pour l'amortir énergétiquement. Sachant que sa durée de vie est généralement d'une dizaine d'années, le bénéfice énergétique final est faible.

Le second inconvénient est lié à la forte dépendance de la localisation géographique de l'implantation d'un système solaire sur son apport énergétique. En effet, alors que, près de l'équateur, la puissance énergétique délivrée par le soleil est d'environ 2300 kWh/an/m<sup>2</sup>, elle n'excède pas les 1000 kWh/an/m<sup>2</sup> en Europe. Certaines zones sont donc bien plus propices que d'autres à l'utilisation de l'énergie solaire.

Cependant, l'inconvénient majeur de toutes les énergies renouvelables est le déphasage temporel entre les moments de forte production d'énergie et les pics de demande énergétique. Le stockage de l'énergie récupérée est donc nécessaire.

Ce sujet est l'objet de nombreuses recherches. En fonction des quantités d'énergie à stocker, différents modes et formes de stockage sont à envisager, et sont présentés ci-dessous dans une liste non exhaustive [Ibrahim 2008; Chen 2009; Hadjipaschalis 2009; Ma 2009] :

- Electrique : dans des supercapacités.
- Mécanique : au moyen de volants d'inertie, par remontée d'eau dans les barrages ou encore par compression d'air.

- Electrochimique : dans des batteries.
- Chimique : par dissociation et recombinaison d'ammoniac ou de méthane, ou encore par production d'hydrogène.

C'est sur cette dernière solution, qui consiste à produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau au moyen d'énergie électrique, que nous allons nous pencher.

### **- La filière hydrogène.**

En 1874, dans «*L'île mystérieuse*», J. Verne écrit : «*Je pense qu'un jour, l'hydrogène et l'oxygène seront les sources inépuisables fournissant chaleur et lumière.*». Le développement récent de la filière hydrogène donne à penser que l'écrivain était, en partie, dans le vrai.

L'hydrogène, sous forme d'eau, est un des atomes les plus abondants sur terre. De plus, sa molécule est près de deux fois plus énergétique que celle du gaz naturel : la molécule H<sub>2</sub> délivre près de 120 MJ/kg. Enfin sa combustion, qui ne produit que de l'eau, est propre. En tant que vecteur énergétique, l'hydrogène peut également être utilisé dans des véhicules électriques équipés de piles à combustibles (PAC).

Toutefois, la mise en place à grande échelle d'une filière basée sur l'hydrogène nécessite la mise en place de nombreuses et lourdes infrastructures afin d'assurer sa production, sa conversion, son stockage et enfin son transport.

- Production d'hydrogène

La production d'hydrogène est actuellement essentiellement réalisée à partir de combustibles fossiles, essentiellement du gaz naturel, par vaporéformage. Cette technique, qui assure plus de 90 % de la production d'hydrogène mondiale, est basée sur la réaction à haute température (entre 840 °C et 920 °C), catalysée par du Nickel, entre de la vapeur d'eau et du méthane en accord avec l'équation (1).



Le vaporéformage, bien que massivement utilisé, présente deux inconvénients majeurs : il utilise un combustible fossile donc condamné à être épuisé à plus ou moins long terme, et il provoque le rejet de gaz carbonique dans l'atmosphère. Alors que le vaporéformage est très utilisé dans l'industrie de la pétrochimie, où l'hydrogène est utilisé pour le raffinage, et pour la production d'ammoniac, il ne présente cependant pas d'intérêt dans le cadre de la mise en place d'un nouveau schéma énergétique. Pour palier à ces inconvénients, d'autres modes de production d'hydrogène sont en développement.

L'électrolyse de l'eau représente une des solutions les plus prometteuses. Fondée sur la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène via l'apport d'énergie électrique, cette technologie n'est toutefois utilisée qu'en présence d'électricité à faible coût, et seulement pour la production d'hydrogène à haut niveau de pureté. D'ailleurs, à l'heure actuelle elle assure moins de 1 % de la production totale d'hydrogène. L'électrolyse de l'eau peut soit être réalisée à basse température, on parle alors d'électrolyse alcaline car l'électrolyte utilisé est une solution aqueuse alcaline, soit à haute température. Dans ce dernier cas, la réaction de décomposition de l'eau (équation (2)) a lieu entre 700 °C et 1000 °C et l'électrolyte est alors constitué d'une membrane céramique qui conduit les anions O<sup>2-</sup>. L'avantage majeur de l'électrolyse à haute température (EHT) par rapport à l'électrolyse alcaline est que l'apport

énergétique pour la production d'hydrogène dans l'EHT est réalisé sous forme d'électricité et de chaleur. Or, comme le coût de l'énergie thermique est inférieur à celui de l'énergie électrique, le coût de production de l'hydrogène diminue.

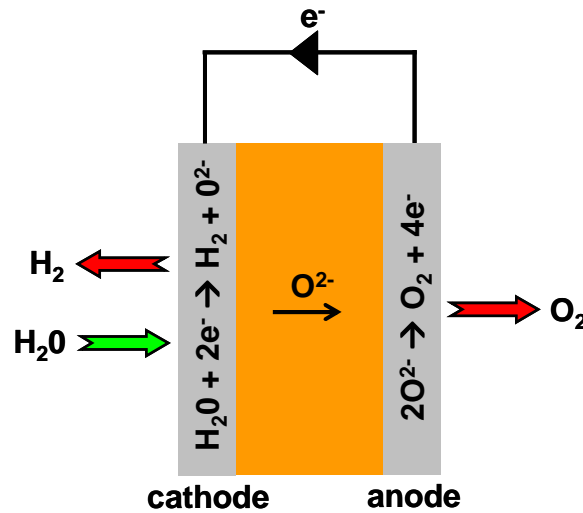
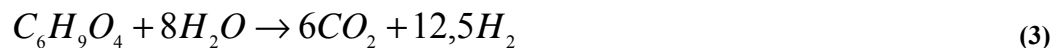


Figure I-1 : Principe de fonctionnement de l'électrolyse haute température.

Une des dernières voies de production d'hydrogène utilisée, qui est très peu courante, est basée sur l'utilisation de la biomasse. Celle-ci permet par photosynthèse, consommation de gaz carbonique et d'eau, la production de molécules carbonées de type  $C_6H_9O_4$ , est décomposée en accord avec l'équation :



Contrairement au vaporéformage, le gaz carbonique produit par la biomasse est compensé car utilisé par celle-ci pour sa croissance.

- Conversion énergétique d'hydrogène

L'hydrogène est un vecteur énergétique, il doit donc être converti en énergie mécanique ou électrique. Pour ce faire, deux méthodes sont principalement utilisées. La première utilise l'hydrogène comme carburant dans un moteur thermique pour produire directement de l'énergie mécanique. Les moteurs thermiques à hydrogène sont des moteurs thermiques classiques, à 4 temps, qui fonctionnent selon le cycle de Beau de Rochas. L'utilisation d'hydrogène comme carburant ne nécessite que peu de modifications de ces moteurs. L'hydrogène étant utilisé sous forme gazeuse, les injecteurs classiques doivent être remplacés par des injecteurs adaptés. D'autre part, le mélange air/hydrogène, dans des proportions adaptées, est très sensible à l'auto-allumage et aux retours de flammes dans le collecteur d'admission, les électrodes des bougies doivent être fabriquées en iridium et non en platine, qui est un catalyseur de l'auto-allumage du mélange air/hydrogène.

La deuxième méthode utilise de l'hydrogène dans des piles à combustibles (PAC) pour produire de l'énergie électrique. Deux types de piles sont essentiellement utilisées.

La pile PEMFC contient une membrane polymère pour permettre la conduction de protons et fonctionne à basse température (Figure I-2 a) tandis que la pile SOFC contient un électrolyte céramique qui, à haute température (entre 700 °C et 950 °C), conduit les anions  $O^{2-}$  (Figure I-2 b). Le fonctionnement d'une pile SOFC est en fait à l'exact opposé de celui d'un électrolyseur haute température.

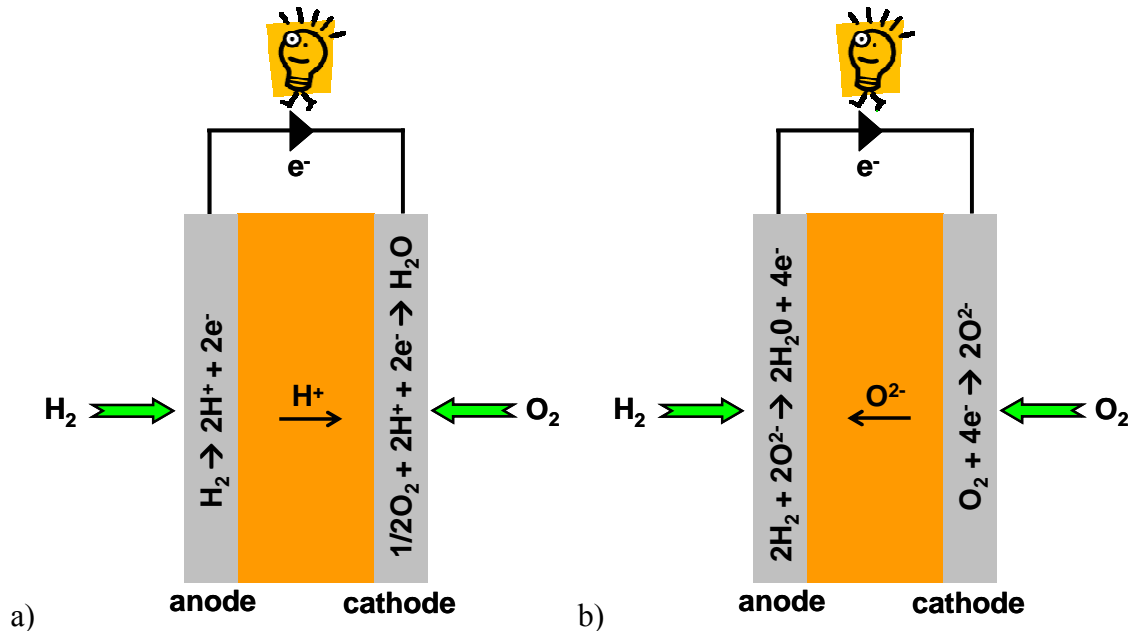


Figure I-2 : Schématisation du fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC (a) et SOFC (b).

La mise au point des PAC fait encore l'objet de nombreuses recherches afin de rendre cette technologie mature pour une commercialisation et une utilisation à grande échelle.

Cependant, que ce soit pour l'utilisation d'hydrogène dans des PAC ou dans des moteurs thermiques, il est nécessaire de mettre en place, en parallèle, des dispositifs de stockage de l'hydrogène.

#### o Stockage d'hydrogène

Celui-ci est réalisé sous trois formes : gazeuse dans des bouteilles sous pression, liquide dans des réservoirs cryogéniques, et enfin solide dans des hydrures.

Le stockage sous voie gazeuse est réalisé soit à "basse" pression (entre 200 et 250 bar), soit à haute pression (700 bar) afin d'augmenter la capacité volumique du stockage. Cependant, alors que l'énergie dépensée pour la compression de l'hydrogène à 250 bar représente moins de 5 % de l'énergie contenue par l'hydrogène qui a été comprimé, cette valeur passe à 10 % pour une compression à 700 bar [Mazabraud 2005]. L'éventuelle dangerosité de ce mode de stockage et sa mauvaise acceptabilité, associée à sa très faible capacité volumique (environ 14 kg d'hydrogène stocké dans 1 m<sup>3</sup> sous 200 bar, contre près de 100 kg de méthane pour une pression similaire), freine considérablement le développement du stockage sous pression de l'hydrogène.

Le stockage sous voie liquide nécessite d'amener l'hydrogène, à pression atmosphérique, à une température inférieure à -252,85 °C. La liquéfaction de l'hydrogène est généralement réalisée par refroidissement de celui-ci au moyen d'un échangeur thermique à azote liquide, suivi par une détente adiabatique du gaz  $H_2$ . Ce processus est très gourmand sur le plan énergétique : il est généralement considéré que la liquéfaction de 1 L d'hydrogène nécessite la

moitié de l'énergie que peut produire ce volume d'hydrogène. Cette méthode de stockage est, au final, peu adaptée.

La dernière solution utilisée est le stockage de l'hydrogène, sous forme solide, dans des hydrures. Ce mode de stockage utilise la capacité réversible d'absorption de l'hydrogène de certains matériaux, appelés hydrures. Ces composés sont en effet susceptibles de créer des liaisons hydrure/hydrogène qui peuvent être ioniques, covalentes, ou encore métalliques, selon l'hydrure utilisé. Le stockage sous forme solide possède un avantage majeur par rapport aux autres modes de stockage : il présente un niveau de sûreté et de sécurité important car il ne met en jeu que de faibles pressions. Autre avantage, ce mode de stockage est très compact : 100 g de palladium sont susceptibles de stocker l'équivalent de 7 L d'hydrogène à pression atmosphérique. L'inconvénient principal du stockage sous forme solide réside dans la très faible capacité massique d'absorption des hydrures, généralement compris entre 0,5 % et 2 %, alors que l'utilisation d'un stockage hydrure dans l'industrie automobile requiert, au minimum, une capacité massique d'absorption de 6 % [Moysan 2005].

Après avoir vu les différentes solutions de production, de conversion, et de stockage de l'hydrogène, il nous reste à voir les différentes voies permettant son transport.

- Transport d'hydrogène

Deux scénarii sont envisagés. Dans un premier temps, au début du développement de la filière hydrogène, il est probable que sa production sera localisée au niveau des sites de distribution. Il n'y aura pas, ou peu, de transport d'hydrogène. Dans un second temps, une fois la filière développée, il sera plus économique de mettre en place de grands centres de production d'hydrogène, à partir desquels l'hydrogène sera transporté pour être distribué. Bien que le mode de transport de l'hydrogène dépende fortement de la quantité à convoier, deux solutions sont à envisager.

La première consiste à transporter l'hydrogène par voie ferroviaire, maritime ou routière. Ces deux dernières voies sont peu attractives étant donné le coût important qu'elles engendrent : entre 2 à 4 \$/GJ pour un transport par camion et entre 14 à 15 \$/GJ pour un transport par bateau, en supposant dans les deux cas que l'hydrogène soit liquéfié afin de pouvoir en convoier une grande quantité. La solution la plus économique reste encore le transport par voie ferroviaire dont le coût est compris entre 0,5 et 1,25 \$/GJ [AFH<sub>2</sub>, fiche 10, 2006]. Si on envisage un transport sous forme gazeuse et comprimée, ces coûts deviennent prohibitifs : entre 20 et 40 \$/GJ pour un transport par rail ou par route, en fonction de la pression d'hydrogène.

La deuxième solution consiste à utiliser des pipelines et est la plus économique pour le convoyage d'importantes quantités d'hydrogène. A ce jour, il existe entre 2400 et 3000 km de pipelines d'hydrogène dans le monde, qui fonctionnent à des pressions généralement comprises entre 80 et 100 bar, et qui relient essentiellement des sites industriels [AFH<sub>2</sub>, fiche 10, 2006]. Le coût de transport de l'hydrogène est compris entre 0,8 et 3,5 \$/GJ, en fonction du nombre de kilomètres construits, de la pression de fonctionnement du pipeline, et enfin de son épaisseur.

Comme nous le verrons plus en détails dans le chapitre suivant, le prix de revient de fabrication d'un pipeline est essentiellement dicté par la quantité de matière première utilisée, donc par l'épaisseur du pipeline. L'utilisation d'aciers possédant de bonnes propriétés mécaniques permet donc de diminuer l'épaisseur des parois des pipelines, et ainsi de réaliser des économies substantielles, sachant que le prix de revient moyen de construction d'un kilomètre de gazoduc est considérable : environ 1 million de dollars.



Or, de précédentes études ont montré que plus un acier possède de bonnes propriétés mécaniques, plus il est sensible à la Fragilisation Par l'Hydrogène (FPH). La FPH, causée par des interactions entre le métal et l'hydrogène présent dans l'environnement ou dans le matériau se traduit par une dégradation de l'acier et par sa rupture prématurée. Le coût, tant humain qu'économique, qui est ainsi engendré par la FPH justifie les multiples programmes de recherche menés pour comprendre et solutionner ce problème.

Le travail de thèse qui est présenté dans ce mémoire porte sur l'étude de la FPH d'un acier à haute limite d'élasticité pour pipeline : l'acier ferrito-perlitique de grade API X80. Celui-ci est d'ailleurs déjà utilisé depuis 1984 pour le transport de gaz naturel [Kalwa 2002]. L'objectif est ici d'évaluer l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de ce matériau, et d'étudier les mécanismes expliquant l'endommagement observé lorsque cet acier est exposé à une atmosphère d'hydrogène gazeux.

Ce mémoire est articulé autour de cinq chapitres. Alors que le premier a comme objectif de présenter les matériaux utilisés au cours de ce travail, le second traite de l'hydrogène dans les aciers. Une synthèse bibliographique relative aux questions d'adsorption, d'absorption, de diffusion, de transport et de piégeage de l'hydrogène dans les métaux est d'abord présentée. Les résultats expérimentaux issus du dosage de l'hydrogène dans l'acier ferrito-perlitique de grade API X80, et ceux provenant de la mise en place d'un modèle de diffusion de l'hydrogène couplé aux champs mécaniques, sont ensuite commentés. Enfin, l'étude de la localisation de l'hydrogène dans l'acier X80, effectuée au moyen d'analyses SIMS, vient compléter cette première approche de la FPH de ce matériau. Les résultats et outils présentés dans ce chapitre sont utiles pour l'analyse des essais réalisés dans les parties suivantes.

Le troisième chapitre est consacré à l'évaluation de la sensibilité à la FPH de l'acier X80 et à l'identification des facteurs du premier ordre concernant l'endommagement du matériau sous hydrogène, avec pour objectif de proposer des mécanismes permettant d'expliquer les observations expérimentales. Les résultats expérimentaux issus d'essais de traction, réalisés sous atmosphère d'hydrogène gazeux à haute pression et à température ambiante, sont d'abord décrits. Puis, la dégradation des propriétés mécaniques de l'acier, induite par la présence d'hydrogène, est évaluée. Les facteurs expérimentaux (vitesse de déformation, pression d'hydrogène...) et microstructuraux du premier ordre sur la sensibilité à la FPH de l'acier X80 sont ainsi identifiés. La corrélation entre ces résultats expérimentaux et ceux issus des simulations de la diffusion d'hydrogène nous ont alors permis de proposer différents mécanismes de FPH pour l'acier X80.

Le quatrième chapitre vise à étudier la pertinence des mécanismes de FPH proposés via l'identification des différentes populations d'hydrogène (adsorbé, réticulaire, piégé) impliquées dans la fragilisation de l'acier X80. Cette étude a été réalisée au moyen d'essais de traction et de rupture de disques durant lesquels ont été effectués des changements d'atmosphères, et par la réalisation d'essais de traction sous air réalisés sur des éprouvettes préchargées en hydrogène par voie cathodiques. Ce chapitre s'achève sur la description de la modification de l'essai de rupture de disque dans l'objectif d'en faire un essai de type mécanique de la rupture simple à mettre en oeuvre, au regard des essais de traction sous environnement hydrogène. Une fois défini, cet essai permet de confirmer les conclusions issues des chapitres précédents.

Ce mémoire s'achève sur un dernier chapitre qui est une discussion basée sur la prise en compte des résultats décrits dans les chapitres précédents. Par la synthèse de l'ensemble des données obtenues lors de cette étude, elle vise à proposer des mécanismes pour expliquer l'endommagement et la rupture prématurée de l'acier X80 en environnement hydrogène gazeux à haute pression et à température ambiante, et compare nos propositions et résultats avec ceux avancés dans la littérature.



# **Chapitre I.**

## **Matériaux d'étude**

Depuis plus de 25 ans, les industries de la métallurgie et de la sidérurgie développent de nouveaux types d'aciers, appelés Aciers à Haute limite d'Elasticité (acier HLE), afin de diminuer le prix de revient des pipelines. Ces métaux, qui possèdent de bonnes propriétés mécaniques (Tableau I-1), permettent de diminuer l'épaisseur des pipelines, donc de minimiser la quantité de matériau nécessaire à leur élaboration. Le coût de fabrication d'un pipeline étant essentiellement déterminé par cette quantité, l'usage d'aciers HLE permet de réaliser de fortes économies. Ou alors, ces matériaux ayant de bonnes caractéristiques mécaniques, l'épaisseur du pipeline peut être inchangée mais la pression interne est alors accrue et, par là même, la quantité de gaz convoyée.

Grade de l'acier	Limite d'élasticité		Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
	(ksi)	(MPa)		
<b>API-X65</b>	65	448	530	24
<b>API-X70</b>	70	483	566	23
<b>API-X80</b>	80	551	620	22
<b>API-X100</b>	100	690	770	25

Tableau I-1 : Caractéristiques mécaniques nécessaires à l'obtention des grades API pour les aciers HLE [Luu 2006].

Pour atteindre les caractéristiques mécaniques requises à l'obtention de ces grades API, des ajouts de molybdène, cuivre ou encore nickel sont parfois effectués. En revanche, ces aciers sont faiblement alliés en carbone afin de garantir une rupture de type ductile. En effet, ils ne doivent pas permettre la propagation de fissures sur de longues distances, et ceci pour prévenir toute rupture intempestive.

Toutefois, la comparaison des études menées sur la Fragilisation Par Hydrogène des aciers HLE montre que plus le grade de l'acier est élevé, plus celui-ci est sensible à la FPH [Cialone 1988, Trasatti 2005, Hardie 2006]. Le choix du grade de l'acier utilisé pour la fabrication des pipelines destinés au transport de l'hydrogène doit donc se faire en cherchant le meilleur compromis entre :

- Un grade d'acier suffisamment haut pour permettre une production des pipelines à bas coût.
- Un grade d'acier qui ne soit pas trop haut afin de garantir une certaine résistance à la FPH.

Le choix s'est porté sur l'acier de grade API X80. Le travail qui va suivre a pour objet l'étude de la sensibilité à la FPH sous voie gazeuse haute pression et à température ambiante de cet acier, ainsi que l'étude des mécanismes à la base de cette fragilisation.

### **I.1 Acier à haute limite d'élasticité de grade API X80**

Le matériau étudié est un acier à haute limite d'élasticité de grade API X80 utilisé pour la construction de pipelines. Il a été réceptionné sous la forme d'un tronçon de pipeline de diamètre 914,4 mm, d'épaisseur 11 mm, et de 12 m de long. Les conventions d'orientation utilisées sont présentées Figure I-1. La mise en forme du tronçon, réalisé à partir d'une tôle, a été faite par le procédé UOE. Celui-ci comporte trois étapes :

- Formage : La tôle est déformée par croquage en forme de U, puis de O.

- **Soudage** : Le soudage longitudinal du tronçon est effectué. Généralement, il est réalisé à l'aide de têtes soudeuses automatiques, le cordon interne étant réalisé en premier.
- **Calibrage** : Cette dernière étape permet d'obtenir des sections circulaires. Pour ce faire, un expandeur mécanique de forme circulaire est inséré à l'intérieur du tronçon et en assure la mise en forme.

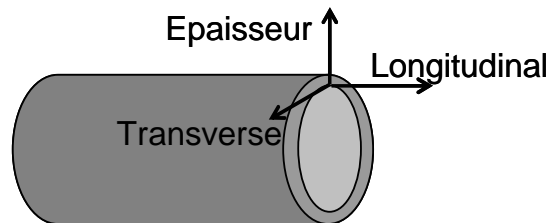


Figure I-1 : Convention d'orientation utilisée pour désigner les sens de sollicitation de l'acier X80.

Suite à ces mises en forme, qui induisent un écrouissage du matériau, aucun traitement thermique de revenu n'est toutefois réalisé.

### 1.1.1 Composition chimique et microstructure

L'analyse chimique du matériau (Tableau I-2), hors cordon de soudure, montre que sa composition est homogène, malgré une légère fluctuation selon la position angulaire, par rapport au cordon de soudure, de l'échantillon prélevé.

Orientation	C	Mn	Si	Nb	V	Cu	P	S
45°	0,075	1,86	0,35	0,05	<0,01	0,22	0,015	<0,003
90°	0,076	1,84	0,35	0,05	<0,01	0,22	0,015	<0,003
135°	0,076	1,83	0,35	0,05	<0,01	0,22	0,015	<0,003
180°	0,075	1,82	0,35	0,05	<0,01	0,22	0,015	<0,003

Tableau I-2 : Composition chimique de l'acier X80 en fonction de la position angulaire en % massique. Analyses réalisées par GDF dans le cadre du projet ANR CATHY-GDF.

La microstructure de l'acier a été étudiée via l'analyse d'échantillons prélevés dans les trois directions principales (longitudinale, transverse et épaisseur). Ceux-ci ont été polis mécaniquement jusqu'au grade 1  $\mu\text{m}$ , puis attaqués pendant 7 secondes dans une solution de Nital à 4 % (solution d'éthanol avec 4 % volumique d'acide nitrique) à température ambiante. Les observations (microscopie optique et MEB) révèlent que l'acier X80 est ferrito-perlitique (Figure I-2) avec une proportion volumique de perlite, déterminée par traitement d'image, d'environ 12 %. Cette proportion est cependant une moyenne et, est très variable selon la zone observée. Les grains de ferrite sont de taille variable, de 5  $\mu\text{m}$  à environ 20  $\mu\text{m}$ . Entre eux se trouvent des îlots de perlite lamellaire dont la taille varie de quelques microns à une dizaine de microns. Le matériau possède une forte anisotropie microstructurale, due au laminage des tôles qui n'ont pas été recuites, qui se traduit par la présence d'alignements perlitiques dans l'épaisseur de la tôle, par une diminution de la taille des grains au niveau des peaux de la tôle (Figure I-3 et Figure I-4) et par une évolution de la dureté du matériau (Tableau I-3) dans l'épaisseur de la tôle.

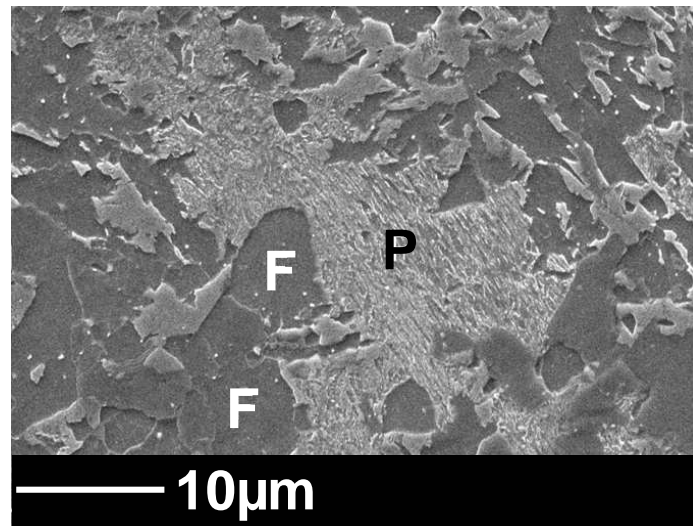
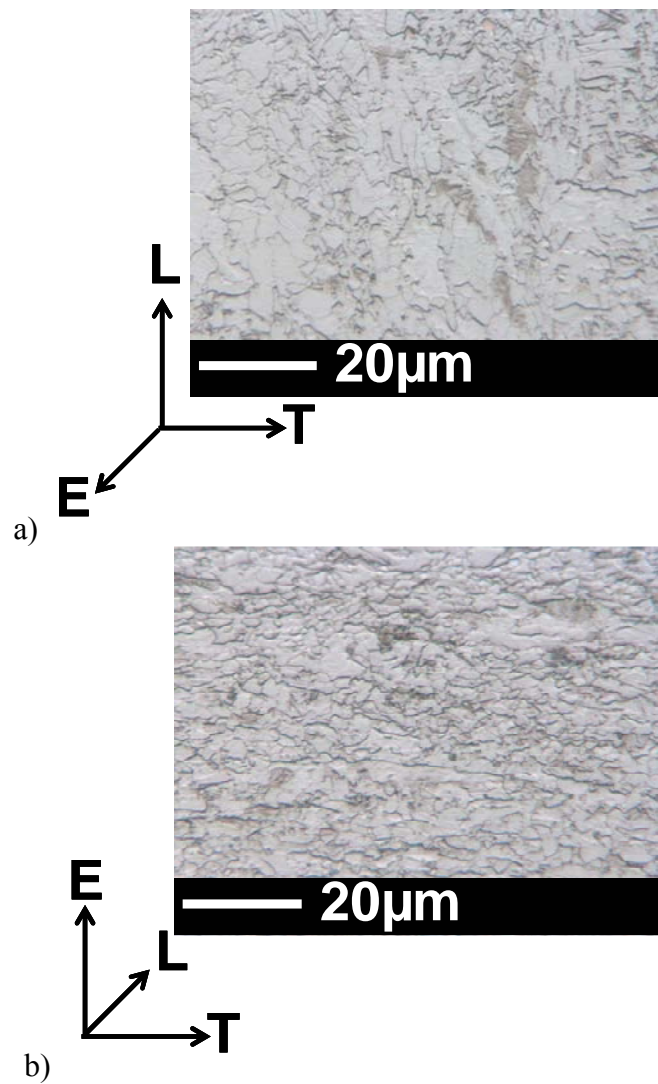


Figure I-2 : Cliché MEB de la microstructure de l'acier X80, pris dans le coeur de la tôle, dans le plan d'observation TL. Les grains de ferrite sont notés F et la perlite P.



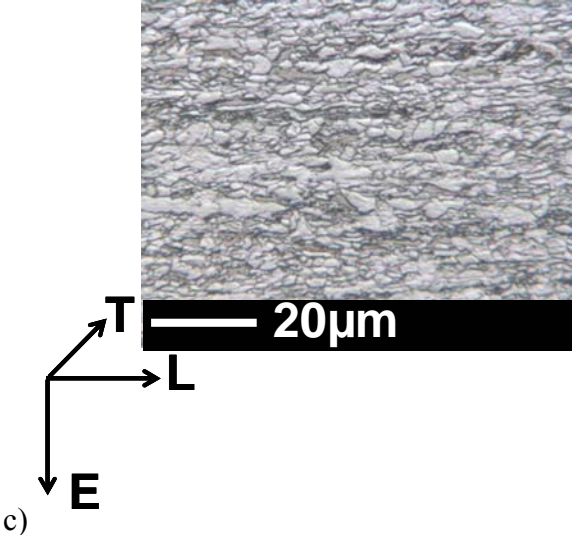
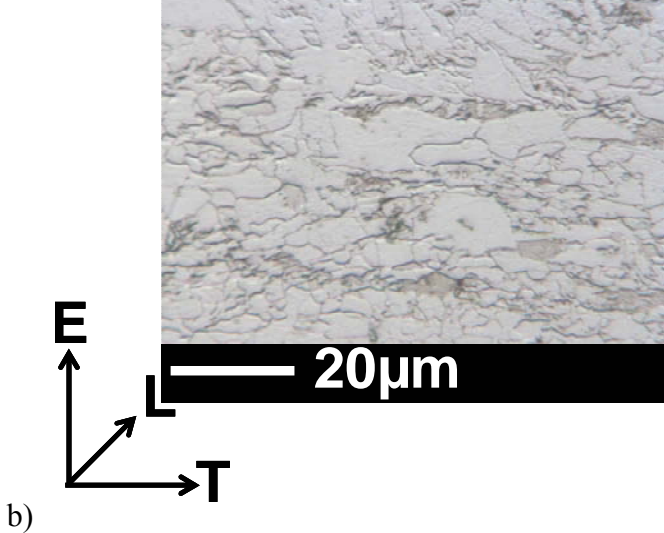
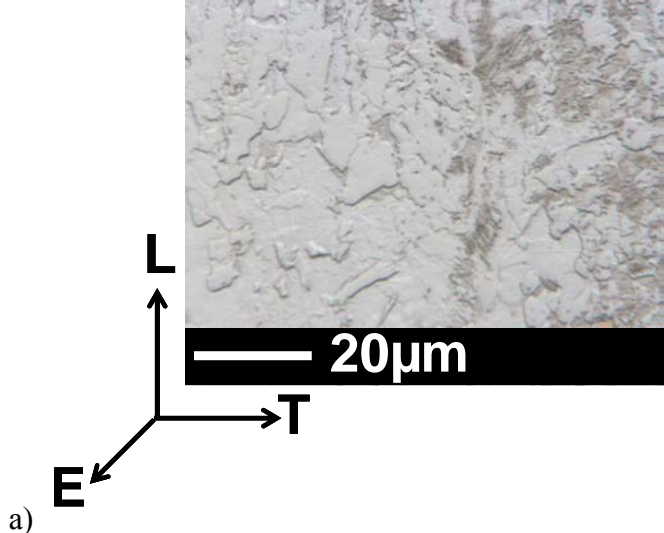


Figure I-3 : Observations en microscopie optique de la peau de la tôle perpendiculairement à l'épaisseur (a), au sens longitudinal (b) et au sens transverse (c).



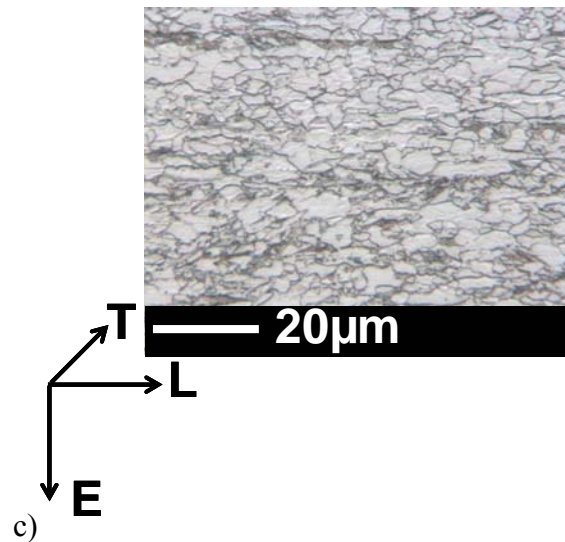


Figure I-4 : Observations en microscopie optique du coeur de la tôle perpendiculairement à l'épaisseur (a), au sens longitudinal (b) et au sens transverse (c).

Afin d'évaluer l'amplitude de cette évolution, des mesures de dureté (HV1) ont été effectuées au moyen de trois séries de quinze mesures. Chaque série est réalisée dans le sens longitudinal du matériau, dans le plan LE, à une épaisseur donnée. La première série de mesures a été effectuée longitudinalement dans la peau supérieure de la tôle, la deuxième dans le coeur et la dernière dans la peau inférieure. Le Tableau I-3 présente la moyenne de chaque série.

	Peau supérieure	Coeur	Peau inférieure
HV1	250	232	238

Tableau I-3 : Mesures de dureté au niveau des peaux et du coeur de la tôle de X80.

### I.1.2 Caractéristiques mécaniques

Des éprouvettes de traction lisses axisymétriques (plan Figure I-5) ont été prélevées dans l'épaisseur de la tôle parallèlement aux sens longitudinal et transverse. Les essais ont été réalisés sous air à une vitesse de déformation de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Les courbes de traction (Figure I-6) et les faciès de rupture (Figure I-7) sont typiques d'un acier HLE à rupture ductile. L'étude des propriétés mécaniques du X80 dans les sens longitudinaux et transverses (Tableau I-4) montre que le matériau répond aux conditions requises pour l'obtention du grade API X80.



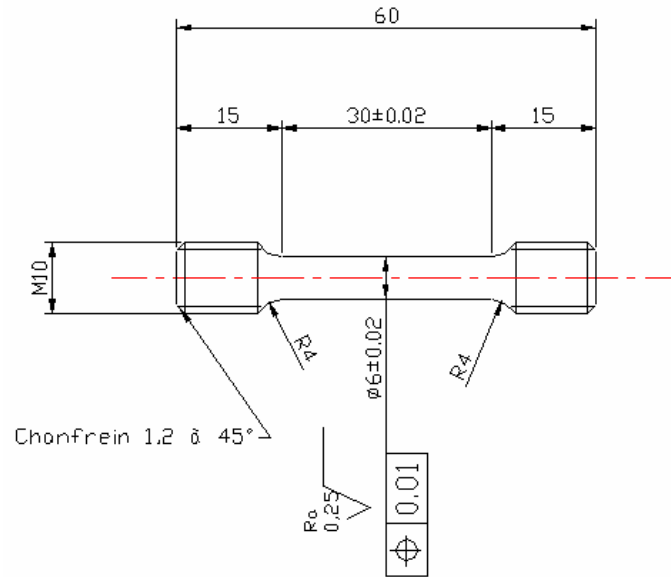


Figure I-5 : Plan des éprouvettes de traction lisses axisymétriques, dimensions en mm.

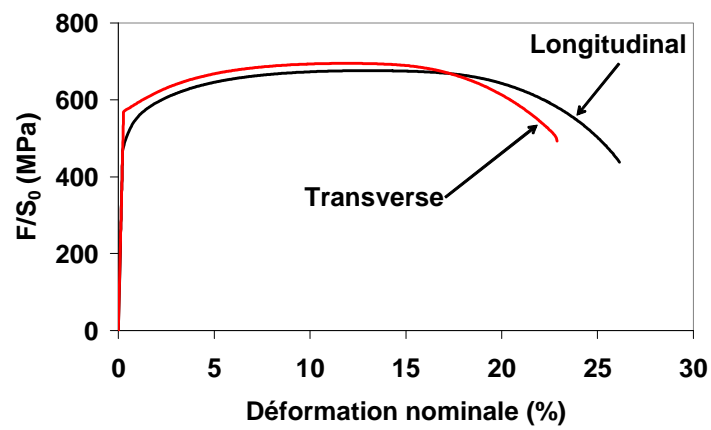


Figure I-6 : Essais de traction dans les sens transverse et longitudinal du pipeline de X80.

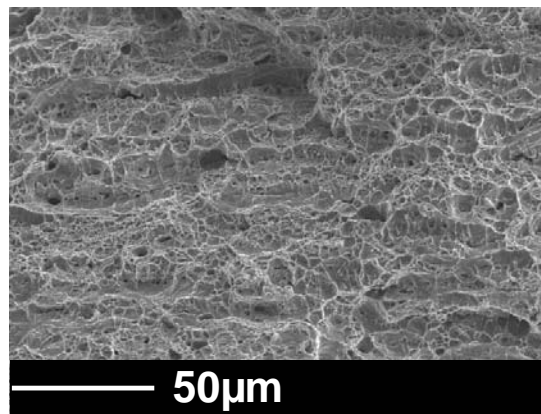
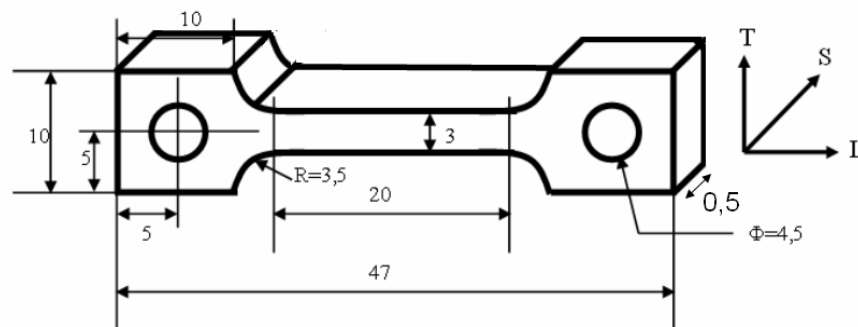


Figure I-7 : Faciès de rupture du X80.

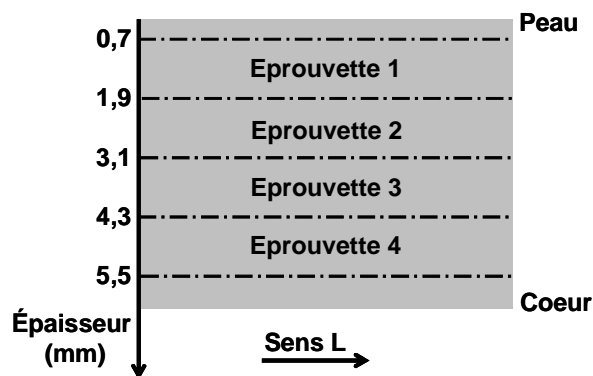
	$Re_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	E (GPa)	$A_R$ (%)
<b>Longitudinal</b>	507	677	209	26
<b>Transverse</b>	575	697	204	24,7

**Tableau I-4 : Caractéristiques mécaniques du X80 dans les sens longitudinal et transverse. Les valeurs présentées sont les moyennes obtenues pour deux essais de traction dans chaque sens de prélèvement.**

Afin de mettre en évidence une éventuelle différence de comportement mécanique entre le coeur et la peau de la tôle, des éprouvettes de traction plates (Figure I-8) ont été prélevées à différentes profondeurs dans l'épaisseur de la tôle (Figure I-9). Les essais ont été réalisés sous air à une vitesse de déformation de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .



**Figure I-8 : Plan des éprouvettes de traction plates utilisées pour l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques de l'acier dans l'épaisseur du pipeline.**



**Figure I-9 : Plan de prélèvement des éprouvettes de traction plate dans l'épaisseur du pipeline.**

Les résultats des essais de traction (Tableau I-5) montrent une légère diminution de la limite d'élasticité  $Re_{0,2}$  et de la contrainte maximale  $\sigma_{max}$  dans le coeur de la tôle, ce qui est cohérent avec la dureté mesurée (Tableau I-3) qui est également plus faible dans le coeur qu'au niveau des peaux. On observe également une légère chute de l'allongement à rupture pour l'éprouvette prélevée dans le coeur de la tôle.

N° éprouvette	Re <sub>0,2</sub> (MPa)	σ <sub>max</sub> (MPa)	A <sub>R</sub> (%)
1	552	675	21
2	515	640	21
3	513	658	21
4	505	633	16

Tableau I-5 : Evolution des propriétés mécaniques du X80 dans l'épaisseur du pipeline sollicité dans le sens L.

## I.2 Acier perlitique et Fer Armco

L'étude de l'influence de la microstructure sur la FPH de l'acier ferrito-perlitique X80 a nécessité l'utilisation de deux matériaux "modèles" : de l'acier perlitique et du fer Armco.

L'acier perlitique utilisé est un acier eutectoïde, élaboré par les Mines de St Etienne et réceptionné sous la forme d'une barre cylindrique de diamètre 14 mm, dont la composition chimique est présentée dans le Tableau I-6. L'observation d'échantillons polis jusqu'à 1 μm et attaqués pendant 4 secondes au Nital 4 % révèle une microstructure isotrope constituée de cellules de perlite lamellaire (Figure I-10). Celles-ci, dont la taille est de quelques dizaines de micromètres, sont clairement délimitées par un changement d'orientation des lamelles.

C	S	O	N
0,8	<0.0005	<0.001	<0.0005

Tableau I-6 : Composition chimique de l'acier perlitique en % massique.

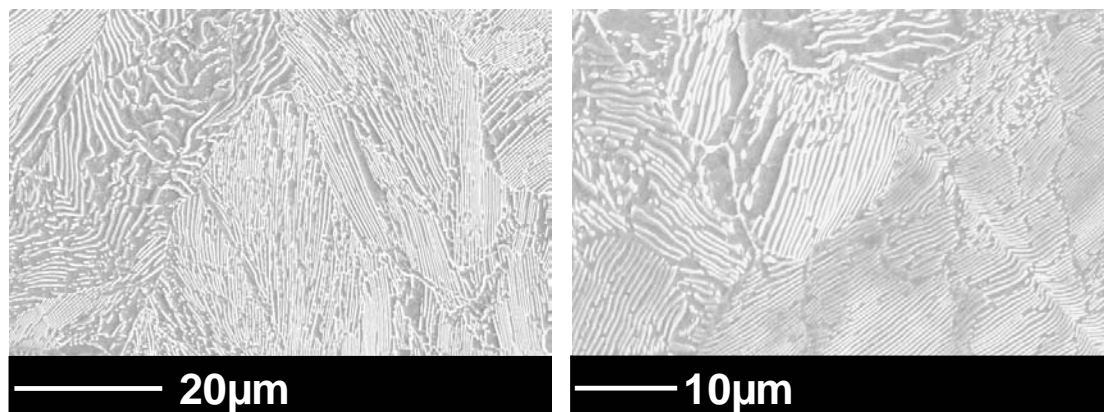


Figure I-10 : Microstructure de l'acier perlitique qui montre la présence de perlite lamellaire.

Les essais de traction (Figure I-11), effectués sur des éprouvettes lisses axisymétriques (Figure I-5) et réalisés sous air à  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , montrent que le matériau présente de plus hautes valeurs de limite d'élasticité et de contrainte à rupture que le X80 (Tableau I-7), excepté en ce qui concerne la déformation à rupture. On observe toutefois une dispersion significative de l'allongement à rupture qui est due à la relative fragilité de l'acier dont le faciès de rupture ne montre pas de trace de ductilité (Figure I-12), et ce malgré une déformation uniforme dépassant 16 %.

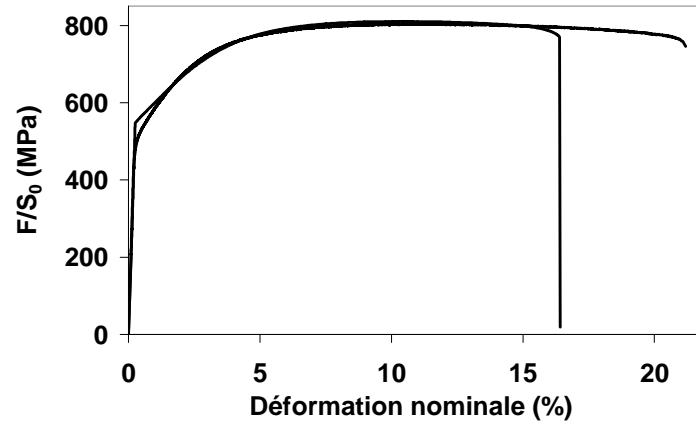


Figure I-11 : Courbes de traction sous air à  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  de l'acier perlitique.

N° éprouvette	$Re_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	E (GPa)	$A_R$ (%)
1	520	810	215	21
2	566	804	215	16

Tableau I-7 : Propriétés mécaniques de l'acier perlitique.

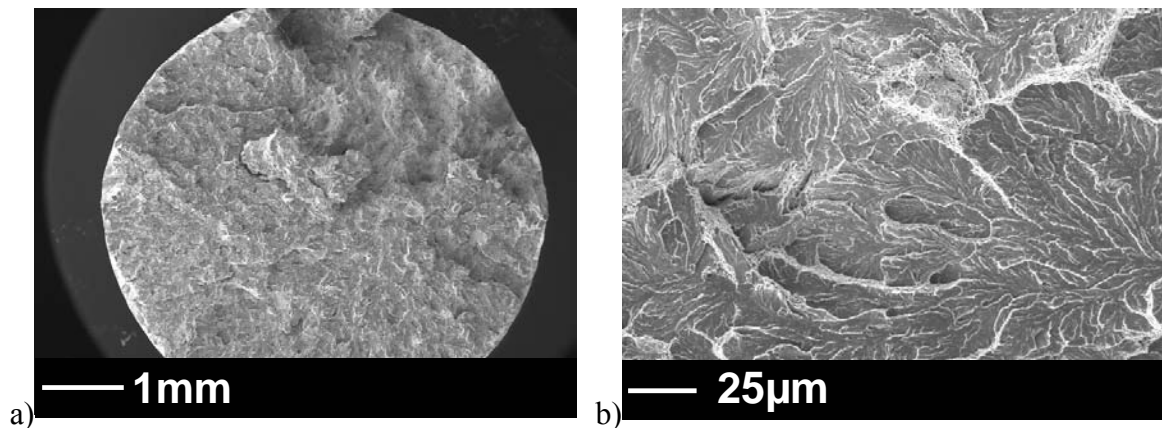


Figure I-12 : Vue globale (a) et détaillée (b) du faciès de rupture de l'acier perlitique.

Les métallographies effectuées sur du fer Armco (purement ferritique à 99,8 % de fer), réceptionné sous la forme d'un cylindre de 80 mm de diamètre, montrent que les grains de ferrite sont de taille très variable : de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres. On observe également la présence de carbures situés aux joints de grains. Comme précédemment, avant observation, le matériau a été poli au micron puis attaqué au Nital 4 % pendant 5 secondes.

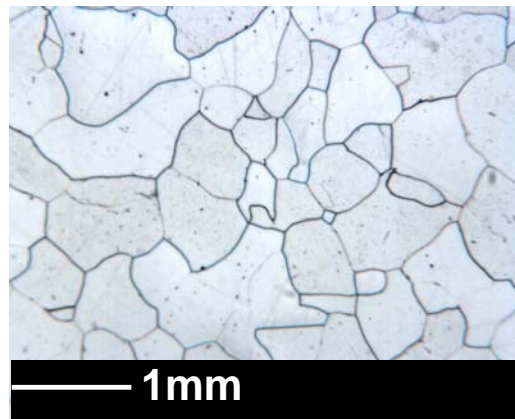


Figure I-13 : Microstructure du fer Armco.

Des éprouvettes de traction lisses axisymétriques (Figure I-5) ont été prélevées dans le matériau. Les essais, réalisés sous air à  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , montrent que la plasticité est précédée d'un crochet de traction d'environ 60 MPa (Figure I-14) suivi d'un palier à contrainte constante. L'observation optique d'une bande de déformation qui se propage le long de la partie utile de l'éprouvette durant ce palier confirme que l'on est en présence d'un phénomène de déformation par bande de Piobert-Lüders. La déformation sur le plateau de contrainte dépend en effet directement de la taille de grain. C'est un processus de localisation qui cause une inhomogénéité de la déformation.

Les propriétés mécaniques de ce matériau (Tableau I-8) sont très inférieures à celles du X80. La limite d'élasticité  $Re_{0,2}$ , le module d'Young  $E$  et la contrainte maximale à rupture  $\sigma_{\max}$  sont faibles par rapport à ceux du X80. Cependant, le matériau présente une forte ductilité qui se traduit par un allongement à rupture important et par un faciès couvert de cupules (Figure I-15).

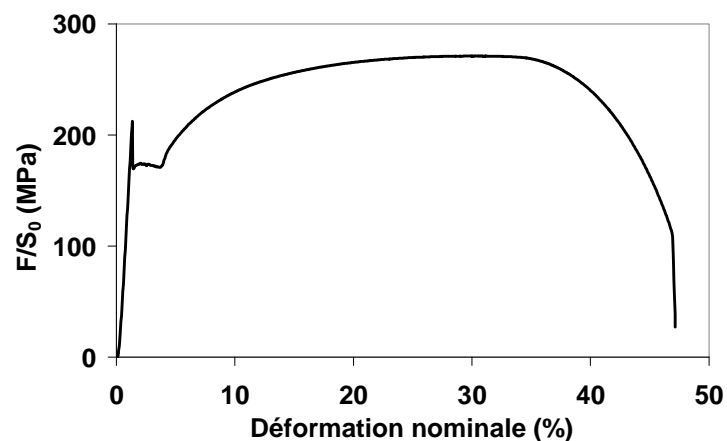


Figure I-14 : Courbe de traction du fer armco.

$Re_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$E$ (GPa)	$A_R$ (%)
138	270	200	47

Tableau I-8 : Propriétés mécaniques du fer armco.

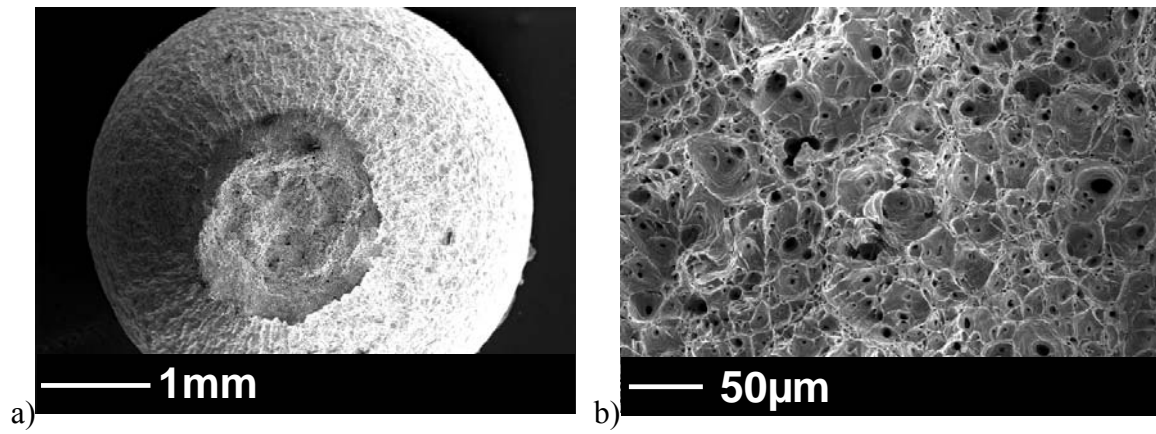


Figure I-15 : Vue globale (a) et détaillée (b) du faciès de rupture du fer armco.

## **Chapitre II.**

### **L'hydrogène dans les aciers**

De par de sa très faible taille, l'atome d'hydrogène peut pénétrer et diffuser plus aisément que d'autres atomes dans les matériaux métalliques. L'étude du transport et de la localisation de l'hydrogène dans les métaux constitue donc un point crucial pour la compréhension des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. Cependant, la forte mobilité de cet élément rend cette analyse problématique.

Dans un premier temps, une synthèse des connaissances actuelles sur les problématiques de diffusion et de piégeage de l'hydrogène sera présentée. Les points suivants vont être détaillés :

- Adsorption et absorption de l'hydrogène dans les métaux.
- Diffusion et transport de l'hydrogène dans le réseau.
- Piégeage de l'hydrogène sur les défauts microstructuraux et les dislocations.
- Influence des champs mécaniques sur la diffusion et modélisation des phénomènes.

Dans un second temps, les résultats expérimentaux que nous avons obtenus dans le cadre de cette étude, concernant les différents points cités précédemment, seront détaillés. Les problématiques suivantes seront abordées de plus près :

- Interactions hydrogène/dislocations : étude de l'augmentation de la teneur en hydrogène du matériau avec la déformation plastique par la réalisation de dosages sur des échantillons écrouis sous pression d'hydrogène.
- Interactions hydrogène/microstructure : localisation et tentative de quantification de l'hydrogène via la réalisation d'implantations ioniques en deutérium d'échantillons d'acier X80 suivies de leurs analyses SIMS.
- Etude de la diffusion de l'hydrogène et influence de la microstructure au moyen d'essais de perméation.

Nos résultats seront systématiquement discutés et confrontés à ceux issus de l'état de l'art.

## ***II.1 Mécanismes d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène***

La pénétration d'hydrogène dans les métaux se déroule selon deux phases distinctes : l'adsorption et l'absorption.

L'adsorption correspond à la dissociation de la molécule  $H_2$  et à la création de liaisons physiques puis chimiques avec la surface du matériau. En effet, celle-ci peut être définie comme une discontinuité dans l'arrangement périodique des atomes, les atomes de surface n'ayant pas le même environnement que ceux du volume. Les atomes de surface sont ainsi soumis à des champs de forces qu'ils tentent de minimiser en créant de nouvelles liaisons avec les atomes de l'environnement. Leur réactivité est donc importante et explique l'adsorption des molécules et/ou atomes de l'atmosphère.



L'absorption est définie comme l'étape du passage des atomes liés à la surface vers les sites interstitiels du réseau métallique.

Après avoir présenté plus en détail ces deux phases en distinguant le mode de chargement utilisé (gazeux ou cathodique), nous verrons en quoi celui-ci influe sur l'état de l'hydrogène dans les matériaux.

### II.1.1 Environnement gazeux

L'adsorption d'hydrogène en environnement gazeux est généralement décrite par trois étapes :

- Physisorption de la molécule de dihydrogène en surface du métal. Cette étape met en jeu de faibles niveaux d'énergie (inférieurs à 0.5 eV) et est gouvernée par des liaisons de type Van Der Waals entre la molécule H<sub>2</sub> et les atomes de surface.
- Dissociation de la molécule de dihydrogène.
- Chimisorption des atomes d'hydrogène en surface qui implique la création de liaisons de plus forts niveaux d'énergie (supérieurs à 0.5 eV) dues au transfert et à la mise en commun de l'électron de l'hydrogène avec le nuage électronique du métal.

En résumé, l'adsorption d'hydrogène peut être décrite par l'équation (4).



Cette équation traduit le fait que la molécule H<sub>2</sub> se dissocie puis que les atomes d'hydrogène s'adsorbent. Elle est réversible, c'est-à-dire qu'une partie des atomes d'hydrogène adsorbés se recombinaient chimiquement (mécanisme dit de Tafel) afin de reformer H<sub>2</sub>.

Les flux correspondant à ces réactions sont décrits par les équations (5) et (6) où  $\theta$  désigne le taux de recouvrement c'est à dire la fraction de la surface S du solide recouverte d'atomes adsorbés. Le taux de recouvrement, compris entre 0 et 1, permet donc d'exprimer la surface sur laquelle il y a adsorption, comme le schématise de façon très simplifiée la Figure II-1. Un taux de recouvrement égal à 1 signifie que les sites d'adsorption sont tous occupés par un atome adsorbé. La valeur de  $\theta$  dépend en fait de multiples facteurs tels que la température ou encore l'état de surface, ce qui n'est pas représenté ici. De plus, sa valeur évolue avant d'atteindre l'équilibre.

$$J_{ads} = k_{ads} (1 - \theta)^2 (P / P_0) \quad (5)$$

$$J_{des} = k_{des} \theta^2 \quad (6)$$

Avec :

$k_{ads}$	Constante cinétique de la réaction d'adsorption	$(m^3_H \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} = m \cdot s^{-1})$
$k_{des}$	Constante cinétique de la réaction de désorption	$(m \cdot s^{-1})$
$P_0$	Pression de référence	(atm)



Figure II-1 : Schématisation de la définition du taux de recouvrement  $\theta$ .

L'équation (5) traduit les phénomènes physiques suivants :

- Le flux  $J_{ads}$  est proportionnel à la pression du gaz  $P$  qui gouverne le nombre de collisions par seconde entre les molécules du gaz et la surface du métal.
- Le flux  $J_{ads}$  est proportionnel au carré de  $(1-\theta)$  car la molécule  $H_2$  a une adsorption dissociative. Il doit donc y avoir deux sites inoccupés adjacents pour permettre l'adsorption de cette molécule. Ce terme traduit donc la probabilité d'existence d'une telle condition.

L'équation (6) traduit le fait que la désorption de deux atomes d'hydrogène s'accompagne d'une recombinaison pour former  $H_2$ . Les deux atomes qui désorbent doivent donc être accolés. Le terme  $\theta^2$  traduit la probabilité de se trouver dans une telle situation.

Il est à noter que la cinétique d'adsorption est fortement dépendante de l'état de surface du matériau, c'est à dire de l'état de l'interface environnement/matériau. En effet, la dissociation de la molécule d' $H_2$  en présence d'un film d'oxyde nécessite une forte énergie d'activation et est donc contrôlée par une cinétique très lente [Yamazaki 2006].

L'étape suivante, dite d'absorption, correspond au déplacement des atomes adsorbés vers les sites interstitiels des premières couches atomiques du matériau. Parallèlement à cette réaction, décrite par l'équation (7), la réaction opposée se produit, qui décrit la migration des atomes d'hydrogène adsorbés vers la surface du matériau.



Les flux correspondant à cette réaction sont décrits par les équations (8) et (9).

$$J_{abs} = \gamma\theta \quad (8)$$

$$J_{des} = \beta(1-\theta)C_0 \quad (9)$$

Avec :

$\gamma, \beta$	Paramètre de réaction	$(m.s^{-1})$
$C_0$	Concentration d'hydrogène	$(m^3_H.m^{-3}_{Fe})$

La Figure II-2 schématise les différents flux impliqués dans l'adsorption et l'absorption des atomes d'hydrogène.

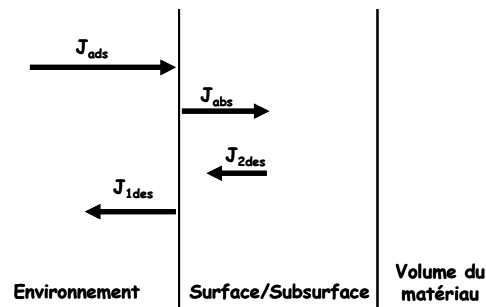


Figure II-2 : Schématisation des flux d'adsorption, d'absorption et de désorption d'hydrogène

A partir de la combinaison des équations (5), (6), (8) et (9), et sachant qu'à l'équilibre les flux d'adsorption et de désorption sont égaux, on déduit l'expression de la concentration d'hydrogène  $C_0$  en surface du matériau.

$$C_0 = \frac{\gamma}{\beta} \sqrt{\frac{k_{ads}}{k_{des}}} \times \sqrt{\frac{P}{P_0}} \quad (10)$$

En supposant qu'en surface la concentration d'hydrogène  $C_0$  est égale à la solubilité  $S_0$  de l'hydrogène, c'est à dire à la concentration maximale d'hydrogène qui peut être introduite dans le réseau cristallographique du métal, l'équation (11), connue sous le nom de loi de Sieverts, est fréquemment trouvée sous la forme :

$$S = S_0 \sqrt{P} \exp\left[\frac{-\Delta H_s}{RT}\right] \quad (11)$$

Cette loi explicite le fait que la solubilité de l'hydrogène dans les métaux est thermiquement activée et est proportionnelle à la racine carrée de la pression d'hydrogène. Les travaux menés par Georgiev *et al.* [Georgiev 1997] sur un acier ferritique apportent des résultats expérimentaux qui illustrent ces dépendances (Figure II-3). En effet, Georgiev *et al.* montrent expérimentalement que, lors d'un essai de perméation, le flux stationnaire d'hydrogène est proportionnel à la solubilité et augmente linéairement avec la racine carrée de la pression. Le flux, donc la solubilité, est également dépendant de  $T$ .

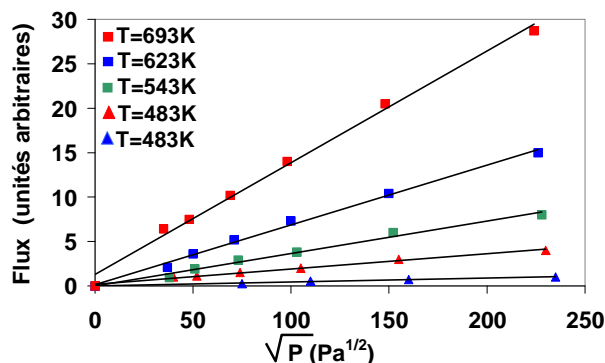


Figure II-3 : Evolution du flux d'hydrogène en fonction de la température et de la pression d'hydrogène dans un acier ferritique [Georgiev 1997].

Au contraire de la solubilité, le taux de recouvrement, bien qu'également dépendant de la pression du gaz, sature à partir d'une pression seuil donnée qui dépend des cinétiques d'adsorption et de désorption. L'isotherme de Langmuir (12) est fréquemment utilisé pour décrire la dépendance de  $\theta$  envers la pression de gaz. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- La surface sur laquelle il y a adsorption est uniforme.
- L'énergie d'adsorption  $Q$ , égale à la somme de  $Q_1$  et de  $Q_2$ , est indépendante du taux de recouvrement  $\theta$ .
- L'adsorption se fait en monocouche.
- Il s'établit un équilibre local entre les molécules de gaz adsorbées et les sites d'adsorption.

Dans ces conditions, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface inoccupée du métal et à la pression tandis que la vitesse de désorption est au contraire proportionnelle à la surface occupée. En condition d'équilibre, on peut ainsi écrire l'égalité suivante :

$$b(T) \frac{P}{P_0} (1 - \theta) S = \theta S \Leftrightarrow \theta = \frac{b(T) \frac{P}{P_0}}{1 + b(T) \frac{P}{P_0}} \quad (12)$$

Avec :

$$b(T) = k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}$$

Paramètre dépendant des cinétiques d'adsorption et de désorption.

Cependant, dans le cas d'une adsorption chimique dissociative d'une molécule de type  $X_2$ , on a :

$$\theta = \frac{\sqrt{bP / P_0}}{1 + \sqrt{bP / P_0}} \quad (13)$$

L'utilisation de l'isotherme de Langmuir est toutefois à prendre avec précaution pour décrire les phénomènes d'adsorption sur des métaux polyphasés tels que le X80.

En effet, cette loi ne tient compte ni des probables interactions entre particules d'adsorbat, ni de l'existence d'une éventuelle multicouche d'adsorption, ni de la présence en surface d'une couche d'oxyde. De part sa simplicité, l'isotherme de Langmuir donne une idée générale de l'évolution du taux de recouvrement avec la pression à une température donnée, mais il ne permet pas de savoir avec précision comment évolue l'adsorption avec la microstructure pour un matériau complexe.

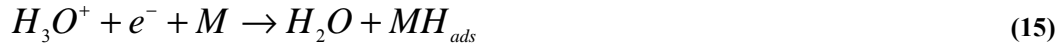
Au final, l'équation (14) décrit les étapes d'adsorption et d'absorption, et  $Q$  caractérise le caractère endothermique ou exothermique de l'ensemble.



### II.1.2 Environnement liquide : chargement cathodique

En solution électrolytique, la polarisation cathodique permet de réduire  $H_2O$  ou  $H_3O^+$  afin d'obtenir l'adsorption d'hydrogène en surface.

- En milieu acide, il se produit une réaction dite de Volmer décrite par :



- En milieu basique, la réaction d'adsorption est décrite par :



Ces équations montrent que la différence essentielle entre l'adsorption en milieu gazeux et en milieu liquide est que, dans ce dernier cas, l'étape de dissociation de la molécule  $H_2$  sur la surface du métal n'existe pas.

L'adsorption d'hydrogène peut être suivie :

- D'une réaction de Heyrovsky, c'est à dire d'une recombinaison électrochimique entre un atome d'hydrogène adsorbé et un proton pour produire une molécule d' $H_2$ . La combinaison des équations (15) et (17) est appelée mécanisme de Volmer-Heyrovsky.



- D'une réaction de Tafel c'est à dire d'une recombinaison chimique entre deux atomes d'hydrogène adsorbés qui conduit au dégagement d'une molécule de  $H_2$ . La combinaison des équations (15) et (18) est appelée mécanisme de Volmer-Tafel.



- D'une pénétration des atomes d'hydrogène dans le métal (équation (7)).

Les cinétiques d'adsorption et de désorption de l'hydrogène en milieu liquide ne seront pas plus détaillées car les chargements en hydrogène réalisés dans cette étude ont été essentiellement faits sous voie gazeuse. Pour plus de renseignements sur le sujet, le lecteur pourra utilement se reporter à la référence [Stroe 2006].

### II.1.3 Comparaison entre chargement gazeux et cathodique

L'étude d'un acier austénitique 316L chargé par voie cathodique ou gazeuse [Brass 2006] a permis de montrer que le mode de chargement en hydrogène du matériau influe sur le profil de concentration de l'hydrogène dans le matériau ainsi que sur sa teneur totale  $C_{tot}$ , comme le montre le Tableau II-1, avec :

$D_0$	Coefficient de diffusion réticulaire de l'hydrogène.	( $m^2/s$ )
$e$	Épaisseur de la plaque soumise au chargement en hydrogène.	(m)
$R$	Taux de remplissage en hydrogène.	

Voie de chargement	Conditions de chargement	$D_0t/((e/2)^2)$	R (%)	$C_{tot}$ (ppm masse)
Cathodique	0,1 M NaOH, 72h, 50mA/cm <sup>2</sup> , 95°C	0,069	28	130
	0,1 M NaOH, 144h, 100 mA/cm <sup>2</sup> , 95°C	0,138	42	313
	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50h, 50 mA/cm <sup>2</sup> , 95°C	0,048	24	240
Gazeux	48h, 140 bar, 450°C	15	100	41
	48h, 180 bar, 600°C	69	100	51

Tableau II-1 : Evolution des paramètres  $D_0t/((e/2)^2)$  (sans dimension) et du taux de remplissage R (%) avec les conditions de chargement [Brass 2006].

Le paramètre sans dimension  $D_0t/((e/2)^2)$  permet de représenter la forme du profil de concentration de l'hydrogène dans la demi épaisseur  $e/2$  de la plaque de 316L. Lorsque le chargement est réalisé par voie cathodique, ce paramètre reste inférieur à 0,14. La répartition d'hydrogène dans le matériau est hétérogène. Plus de cent fois supérieur quand le chargement est effectué par voie gazeuse, le paramètre  $D_0t/((e/2)^2)$  indique au contraire une distribution homogène d'hydrogène dans le matériau.

La Figure II-4 présente l'évolution du profil de concentration en hydrogène, intrinsèquement reliée au paramètre  $D_0t/((e/2)^2)$ , en fonction du mode de chargement dans la demi épaisseur d'une plaque de 316L.  $C_{O1}$  et  $C_{O2}$  désignent les concentrations maximales d'hydrogène pouvant être introduites dans le matériau par chargement gazeux ou cathodique. Leurs valeurs diffèrent car la fugacité de la molécule H<sub>2</sub> en surface est bien supérieure lors du chargement cathodique, par comparaison au chargement gazeux.

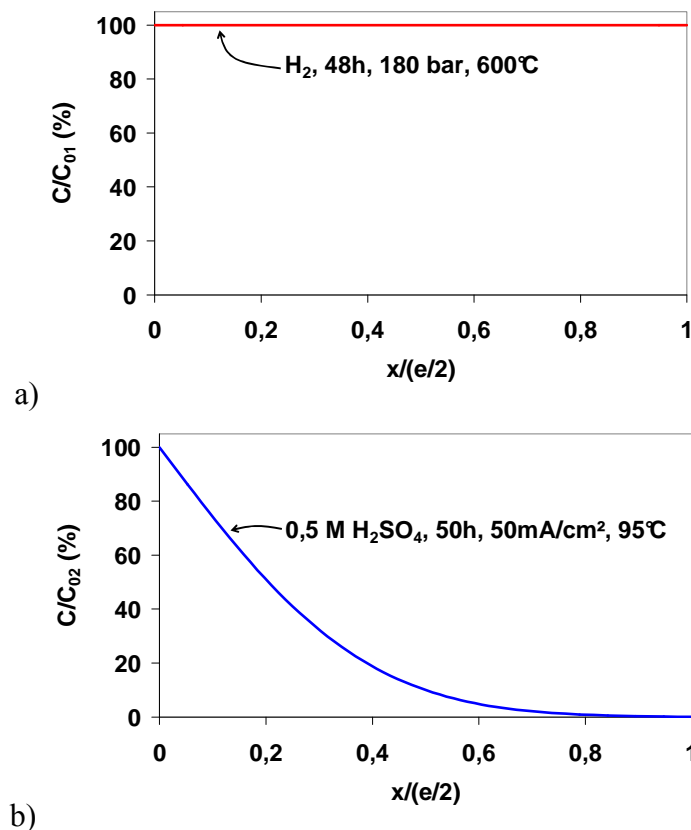


Figure II-4 : Evolution du ratio de la concentration d'hydrogène C dans le matériau sur la concentration d'hydrogène maximale  $C_0$  pouvant être introduite lors d'un chargement gazeux (a) et cathodique (b) en fonction de la profondeur, désignée par x [Brass 2006].

L'étude des profils de concentration présentés sur la Figure II-4 met en évidence différents points :

- Le calcul de l'intégrale des profils indique que, pour le chargement cathodique, seule 24% de la quantité totale d'hydrogène pouvant être théoriquement introduite l'a effectivement été (paramètre R du Tableau II-1). Au contraire, par chargement gazeux le matériau est uniformément saturé en hydrogène.
- Le chargement par voie cathodique induit une forte différence de concentration d'hydrogène entre la surface et le coeur du matériau.
- La concentration totale d'hydrogène  $C_{tot}$  introduite dans le matériau est beaucoup plus importante lorsque le chargement est réalisé par voie cathodique (paramètre  $C_{tot}$  Tableau II-1). Cette différence s'explique par le fait que le chargement cathodique induit une concentration de surface bien plus importante que le chargement gazeux, liée à une fugacité plus élevée.

Ces différents points sont à relier aux valeurs du paramètre  $D_0t/[(e/2)^2]$ , qui conditionne le profil de concentration en hydrogène dans le matériau, et qui est intrinsèquement dépendant des conditions de chargement, comme le met en évidence le Tableau II-1.

Afin de comparer les conditions de chargement, deux méthodes peuvent être employées.

La première est fondée sur le calcul d'une pression équivalente en hydrogène  $P_{eq}$  associée au chargement cathodique [Brass M176] qui s'exprime à partir de la fugacité  $f_{H_2}$  de la molécule de dihydrogène.

En supposant un équilibre entre l'hydrogène adsorbé et réticulaire,  $f_{H_2}$  peut être décrite par :

$$f_{H_2} = k_f \exp\left[\frac{\alpha\eta F}{RT}\right] \quad (19)$$

Avec :

F	Constante de Faraday	$(9,65 \times 10^4 \text{ C/mol})$
$\eta$	Surtension	(V)
$k_f$	Constante fonction des cinétiques d'adsorption et de désorption	
$\alpha$	Coefficient de partage	

La Figure II-5 montre l'évolution de la fugacité  $f_{H_2}$  avec la surtension selon l'équation (19) dans le cas du fer  $\alpha$  en milieu acide où  $k_f=10^{1,5}$  et  $\alpha=0,5$  [Brass M176] à température ambiante. On observe qu'une très faible surtension, de l'ordre de quelques centaines de millivolts, peut conduire à une fugacité de l'ordre de 600000 atm, c'est à dire à une pression équivalente élevée.

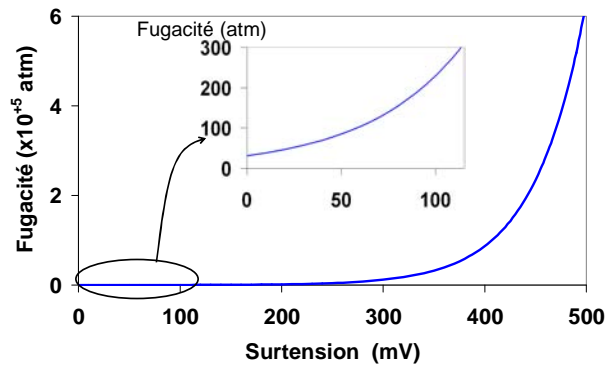


Figure II-5 : Evolution de la fugacité de l'hydrogène  $f_{H_2}$  avec la surtension  $\eta$  appliquée.

Brass *et al.* [Brass 2006] ont également calculé la pression équivalente d'hydrogène lors du chargement cathodique par différentes méthodes d'un acier 316L. Le Tableau II-2 résume les valeurs obtenues et montre que les pressions équivalentes calculées sont effectivement très élevées.

Conditions de chargement	Pression équivalente $P_{eq}$ (bar)
0,1 M NaOH, 72h, 50 mA/cm <sup>2</sup> , 95°C	10 000
0,1 M NaOH, 144h, 100 mA/cm <sup>2</sup> , 95°C	60 000
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50h, 50 mA/cm <sup>2</sup> , 95°C	56 000

Tableau II-2 : Calcul des pressions équivalentes dans le cas du chargement cathodique d'un acier austénitique 316L [Brass 2006].

La deuxième méthode utilisée pour comparer les chargements par voie gazeuse et cathodique est expérimentale. Elle consiste à effectuer des essais de perméation avec exposition à l'hydrogène soit par voie gazeuse soit par voie cathodique et à comparer les flux stationnaires d'hydrogène obtenus. Le manque de données bibliographiques concernant cette méthode ne permet toutefois pas d'en donner plus de détails.

Pour conclure :

L'adsorption et l'absorption d'hydrogène à partir d'un environnement gazeux nécessite la dissociation de la molécule H<sub>2</sub> et s'effectue au moyen d'une physisorption suivie d'une chimisorption. Ces mécanismes dépendent fortement de la température et de la pression d'hydrogène appliquée.

L'adsorption et l'absorption d'hydrogène à partir d'un chargement cathodique permet de s'affranchir de l'étape cinétiquement limitante de dissociation. De plus, l'atmosphère réductrice empêche la présence de couche d'oxyde en surface du métal.

Les mécanismes de pénétration de l'hydrogène influent sur la quantité et la répartition d'hydrogène dans le matériau. La compréhension des étapes d'adsorption et d'absorption est donc primordiale pour l'étude de la FPH.



## II.2 L'hydrogène réticulaire

### II.2.1 Diffusion de l'hydrogène en réseau

Une fois absorbé dans le matériau, l'hydrogène peut se loger dans différents sites interstitiels (sites tétraédriques dans les c.c. et octaédriques dans les c.f.c.) de par sa faible taille, en générant toutefois une distorsion du réseau.

La diffusion réticulaire de l'atome d'hydrogène correspond à une série de sauts de site interstitiel en site interstitiel et nécessite une énergie d'activation  $\Delta W_L$  afin de passer le col énergétique entre deux sites, comme schématisé Figure II-6. Cette énergie a été évaluée à 10 kJ/mol [Wang 2005] pour un acier AISI 4135 (ferritique), 8 kJ/mol [Oriani 1970] pour un AISI 4310 (ferritique), entre 6,7 et 7,12 kJ/mol pour du fer pur [Kiuchi 1983] et enfin à 13,4 kJ/mol pour un fer  $\alpha$  [Rytirova 2000].

Les résultats des études effectuées s'accordent pour dire que l'enthalpie de migration de l'hydrogène dans le réseau cristallin d'un acier ferritique est faible, de l'ordre de 10 kJ/mol. Toutefois, il est important de noter que la Figure II-6 ne représente qu'une schématisation très simplifiée de la diffusion réticulaire.

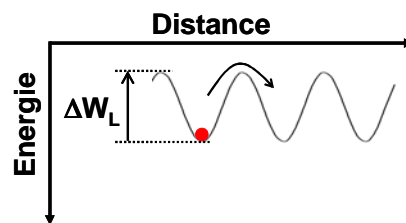


Figure II-6 : Schématisation de la diffusion réticulaire de l'hydrogène

La première et la seconde loi de Fick (équations (20) et (21) respectivement) décrivent la diffusion en réseau de l'hydrogène en l'absence de toute force de transport.

$$\vec{J} = -D_0 \overrightarrow{\text{grad}C_L} \quad (20)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \text{div}(-D_0 \overrightarrow{\text{grad}C_L}) \quad (21)$$

La diffusion peut également être influencée par la présence :

- D'un champ de contrainte.
- D'un gradient de température.
- D'un champ électrique.

La diffusion dans le réseau est contrôlée par le coefficient de diffusion réticulaire  $D_0$  qui dépend notamment de la structure cristalline du matériau et de la température. Accessible via des essais de perméation,  $D_0$  est généralement estimé, à température ambiante, entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s [Kiuchi 1983, Brass M176] dans le cas d'un fer  $\alpha$ , et de l'ordre de  $1,5 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s

pour un acier austénitique [Brass M176]. L'équation (22) [Oriani 1970] explicite la dépendance de  $D_0$  envers la température et le réseau cristallin, via le paramètre de maille  $\lambda$ .

$$D_0 = \lambda^2 \nu \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \lambda^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (22)$$

Avec :

$\lambda$	Paramètre de maille	(m)
$\nu$	Fréquence de vibration	(Hz)
$\Delta G$	Enthalpie libre associée à la diffusion	(J.mol <sup>-1</sup> )
$\Delta S$	Entropie associée aux mouvements des atomes	(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$\Delta H$	Enthalpie associée au travail isotherme nécessaire pour déplacer un atome interstitiel d'une position d'équilibre à une autre	(J.mol <sup>-1</sup> )

### II.2.2 Piégeage de l'hydrogène réticulaire

On définit comme piège un site au niveau duquel l'hydrogène peut diminuer son potentiel chimique. La Figure II-7 schématise cette définition.

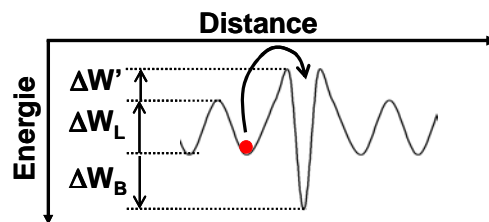


Figure II-7 : Schématisation du piégeage de l'hydrogène

$\Delta W'$  correspond au col énergétique que doit franchir l'atome d'hydrogène pour entrer dans le piège. Cependant la caractéristique essentielle d'un piège est son énergie de piégeage  $\Delta W_B$  qui quantifie l'abaissement d'énergie de l'atome d'hydrogène piégé. La valeur de  $\Delta W_B$  permet de distinguer schématiquement deux types de pièges :

- Les pièges irréversibles, caractérisés par des énergies de piégeage fortes. Dans ce cas, la probabilité de sortie d'un atome d'hydrogène piégé est quasi nulle.
- Les pièges réversibles, caractérisés par des énergies de piégeage faibles. Il existe alors un équilibre local entre la concentration d'hydrogène en réseau  $C_L$  et la concentration d'hydrogène piégée  $C_T$ .

Cette classification est cependant subjective et dépend fortement de la température  $T$  et du temps  $t$  laissé aux atomes d'hydrogène pour désorber. Plus  $T$  est forte et plus les pièges deviennent réversibles. De même, pour un temps infiniment long, tous les pièges peuvent être considérés comme réversibles.

L'équilibre local entre  $C_L$  et  $C_T$ , dans le cas de pièges réversibles, explicité en 1970 par Oriani [Oriani 1970], est régi par une constante  $K$  (équation (23)) fonction des activités de ces deux populations d'hydrogène et de l'énergie de piégeage  $\Delta W_B$ .

$$K = \frac{a_T}{a_L} = \exp\left[\frac{-\Delta W_B}{RT}\right] \quad (23)$$

Avec :

$a_L$       Activité de l'hydrogène réticulaire

$a_T$       Activité de l'hydrogène piégé

La variation de concentration d'hydrogène réticulaire a donc une influence directe sur la concentration locale d'hydrogène faiblement piégé, comme l'explique l'équation (24). Pour plus de détails sur l'étude de cet équilibre, il pourra être utile de se reporter à l'annexe A.

$$\partial C_T = \frac{N_T}{N_L} (1 - \theta_T)^2 K \partial C_L \quad (24)$$

Avec :

$N_T$       Densité de pièges dans le matériau (m<sup>-3</sup>)

$N_L$       Densité de sites du réseau du matériau (m<sup>-3</sup>)

$\theta_T$       Taux d'occupation des pièges

Comme le sous-entend cette équation, la diffusion réticulaire est directement affectée par la présence de pièges, et réciproquement. Elle peut alors s'exprimer sous la forme d'une loi de Fick modifiée :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_{eff} \Delta C_L \quad (25)$$

Où  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif (également appelé coefficient de diffusion apparent) défini par l'équation (26). Pour plus de détails sur les calculs menant à cette équation, le lecteur pourra utilement se reporter à l'annexe B.

$$D_{eff} = \frac{D_0}{1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}} = \frac{D_0}{1 + \frac{C_T(1 - \theta_T)}{C_L}} \quad (26)$$

Afin d'identifier les pièges et d'estimer leurs énergies de piégeage, différentes méthodes expérimentales peuvent être utilisées. Les deux premières techniques présentées permettent uniquement de localiser les sites de piégeage. Les deux dernières ne permettent, quant à elles, que d'estimer les énergies de piégeage mises en jeu.

- La technique d'autoradiographie tritium consiste à utiliser le rayonnement  $\beta^-$  du tritium introduit dans le matériau pour impressionner une émulsion de bromure d'argent.

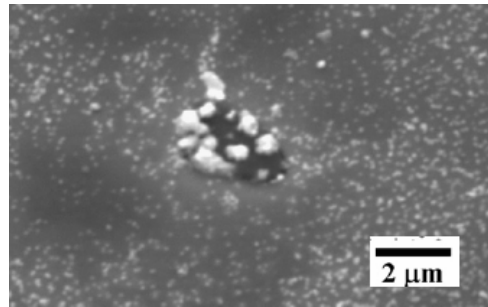


Figure II-8 : Autoradiographie tritium d'un acier ferritique mettant en évidence un piégeage de l'hydrogène sur un sulfure de manganèse [Otsuka 2007].

Cette méthode expérimentale a permis d'identifier les interfaces, les précipités, les dislocations, les fissures intergranulaires et les joints de grains comme pièges de l'hydrogène [Brass 1999, Lapasset 1972, Otsuka 2007, Zouev 2000] dans des aciers austénitiques et ferritiques.

- La technique de micro-impression, dite "microprint", utilise la capacité de l'hydrogène à réduire les ions argent pour photographier la répartition des atomes d'hydrogène, comme l'illustre la Figure II-9.

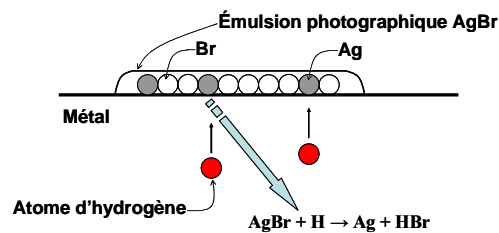


Figure II-9 : Schématisation de la technique de micro-impression hydrogène.

Bien que peu utilisée, cette technique a notamment confirmé, dans le cas d'un acier faiblement allié de microstructure ferrito-perlitique, l'accumulation d'hydrogène au niveau des joints de grains et des dislocations [Ohmisawa 2003, Itoh 2000]. Elle a également mis en évidence une plus forte concentration d'hydrogène en phase perlitique qu'en phase ferritique, révélant le piégeage au niveau des interphases [Ohmisawa 2003] comme l'illustre la Figure II-10.

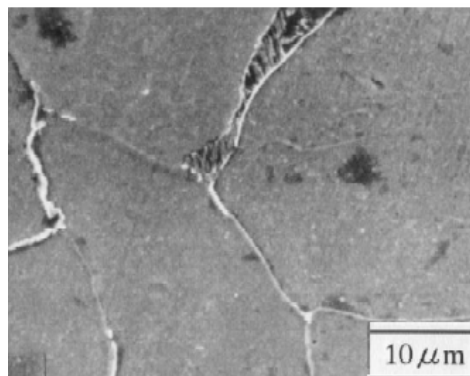


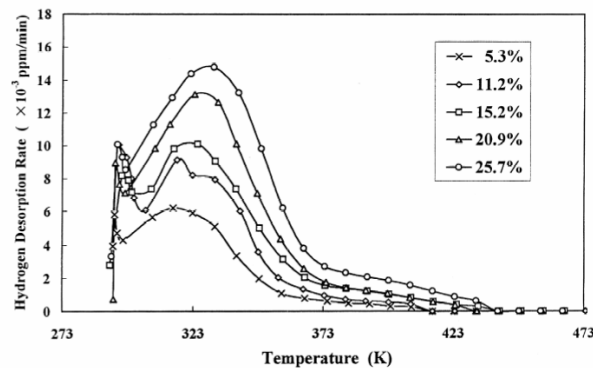
Figure II-10 : Mise en évidence de la présence d'hydrogène (repéré par les liserés blancs) aux joints de grains et dans la phase perlitique par la technique de microprint [Ohmisawa 2003].

- La technique de TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) a pour principe de chauffer l'échantillon étudié à une vitesse de montée en température donnée et d'étudier le flux

sortant d'hydrogène. Celui-ci renseigne sur la nature des pièges et leurs énergies. Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas de distinguer entre eux des pièges de niveaux d'énergie comparables. De plus, il est encore difficile de relier un piège physique à son énergie de piégeage correspondante. La réalisation de calculs ab-initio permet toutefois d'obtenir des indications à ce sujet.

Cette technique a permis d'identifier les lacunes [Nagumo 1999<sup>a</sup>, Nagumo 1999<sup>b</sup>, Takai 2008] et les précipités [Coudreuse 1992] comme pièges de l'hydrogène. La Figure II-11 montre des mesures TDS effectuées par Nagumo *et al.* : les pics de désorption se situent pour de faibles températures (entre 60 °C et 80 °C) reliées à l'annihilation des lacunes.

Cette technique a également mis en évidence la fourchette de valeurs dans laquelle varie  $\Delta W_B$  [Eliezer 2006, Ramunni 2006] dans un acier au carbone peu allié. Enfin, dans un acier martensitique AISI 4135, elle a permis d'évaluer l'énergie de piégeage des dislocations à 21,9 kJ/mol [Wang 2005]. Cette valeur est toutefois globale, c'est à dire qu'elle ne permet pas de distinguer le piégeage sur les différents types de dislocations.



**Figure II-11 : Mise en évidence du piégeage par les lacunes via des mesures TDS dans un acier ferritique pour différents taux de déformation [Nagumo 1999].**

- Des mesures de perméation permettent d'accéder aux coefficients de diffusion, de perméabilité et aux énergies de piégeage.

Cette technique a été très utilisée pour déterminer l'énergie de piégeage des dislocations. En fonction des auteurs et des matériaux utilisés, les valeurs obtenues varient cependant fortement : de l'ordre de 59,9 kJ/mol pour du Fer pur [Kumnick 1980], de 30,5 kJ/mol pour un acier AISI 4340 [Oriani 1970], de 25,1 kJ/mol pour un acier AISI 4130 [Oriani 1970], et enfin de 24,1 kJ/mol pour un Fe-Ti [Pressouyre 1978].

La réalisation de calculs ab-initio dans du fer pur pour une dislocation coin [Taketomi 2008] vient confirmer l'ordre de grandeur obtenu expérimentalement par les trois derniers auteurs cités. Taketomi *et al.* montrent cependant que la valeur de  $\Delta W_B$  varie de façon non négligeable entre le coeur (42 kJ/mol) et l'atmosphère de Cottrell (12 kJ/mol) de la dislocation où elle est proche de l'énergie nécessaire à la diffusion réticulaire.

Les essais de perméation permettent également de déterminer l'évolution de la concentration totale d'hydrogène dans le matériau avec la déformation plastique. La Figure II-12 montre l'augmentation de la concentration d'hydrogène dans un acier à 0,15%C avec la déformation plastique, signe du piégeage de l'hydrogène que les auteurs relient à la formation des dislocations [Darken 1949]. Cependant, les travaux ultérieurs effectués par Nagumo *et al.* [Nagumo 1999] montrent une augmentation de la création de lacunes induite par la présence d'hydrogène lors de la déformation plastique ce qui peut remettre en question cette conclusion. Les mécanismes menant à une surconcentration en lacunes du matériau ne sont toutefois pas abordés lors de l'étude menée par Nagumo *et al.*. Ce phénomène pourrait soit être dû à une

diminution de l'énergie de création des lacunes en présence d'hydrogène, soit à la formation d'un complexe hydrogène/lacune qui, de ce fait, n'est plus considéré comme une lacune thermique.

Enfin, une diminution du coefficient de diffusion apparent a été observée lors d'essais de perméation sur des matériaux préalablement déformés plastiquement (Figure II-13), indice supplémentaire du piégeage de l'hydrogène par les dislocations [Brass 1999].

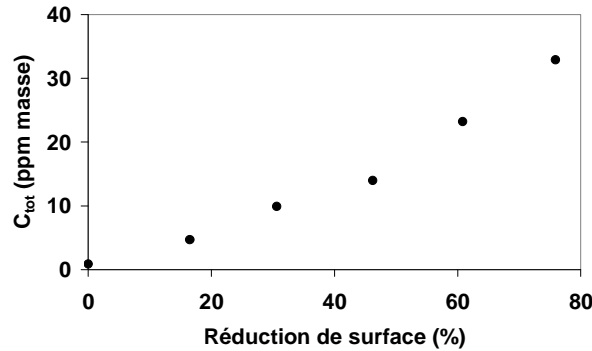


Figure II-12 : Evolution de la concentration d'hydrogène avec la déformation plastique dans un acier à 0.15% de carbone chargé par voie cathodique [Darken 1949].

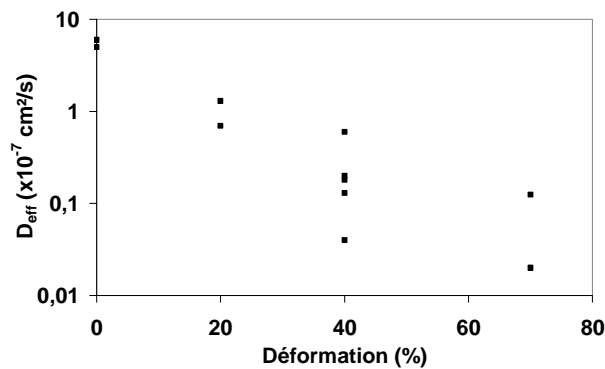


Figure II-13 : Evolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène introduit par voie cathodique dans un acier Cr-Mo avec la déformation [Brass 1999].

La Figure II-14 schématise la localisation des pièges de l'hydrogène dans les métaux tandis que le Tableau II-3 résume les énergies de piégeage en jeu.

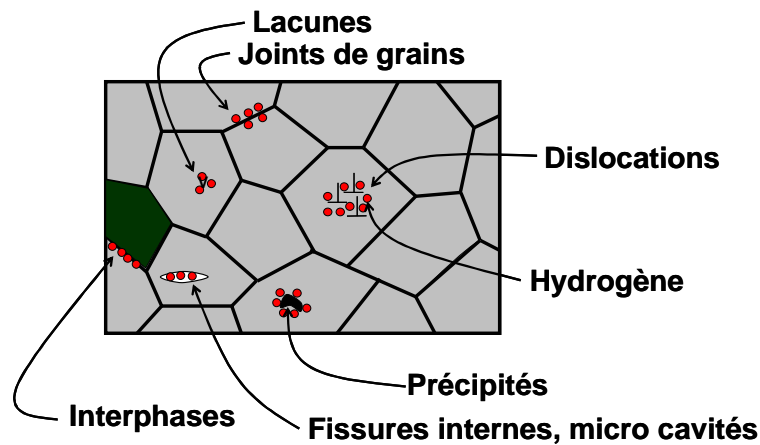


Figure II-14 : Schématisation des sites de piégeage de l'hydrogène.

Piège	Matériau	$\Delta W_B$ (kJ/mol)	Référence
Dislocation	Ferritique	20/30 vis 60 mixte	Ekkarut 2005, Brass M176, Kumnick 1980, Oriani 1970, Pressouyre 1978
	Austénitique	10/20	Brass M176
Joint de grains	Ferritique	10/60	Brass M176, Ekkarut 2005
	Austénitique	10/20	Brass M176
Lacune	Ferritique	46/54	Brass M176
	Fe-Ti	8	Ekkarut 2005
Cavité interne	Ferritique	28/96 ou 70/95	Brass M176, Ekkarut 2005
	Austénitique	41/53	Brass <sup>II</sup>

Tableau II-3 : Résumé des valeurs des énergies de piégeage dans la littérature.

### II.2.3 Transport de l'hydrogène par les dislocations

Le piégeage de l'hydrogène par les dislocations revêt une importance particulière car celles-ci peuvent, sous certaines conditions, assurer son transport. Suggéré pour la première fois par Bastien *et al.* en 1951 [Bastien 1951], le transport d'hydrogène par les dislocations a été mis en évidence par la mesure du flux de désorption de tritium préintroduit dans une éprouvette soumise à un essai de traction (Figure II-15) [Chêne 1999].

Chêne *et al.* [Chêne 1999] montrent que la cinétique de désorption du tritium est cinq fois plus importante dans le domaine plastique comparativement au domaine d'élasticité. Le transport des atomes d'hydrogène par les dislocations est ainsi mis en évidence.

Pour ce faire, les dislocations en mouvement ne doivent pas excéder une vitesse critique  $V_c$  fonction de l'énergie de piégeage, du coefficient de diffusion réticulaire de l'hydrogène et de la température [Tien 1976].

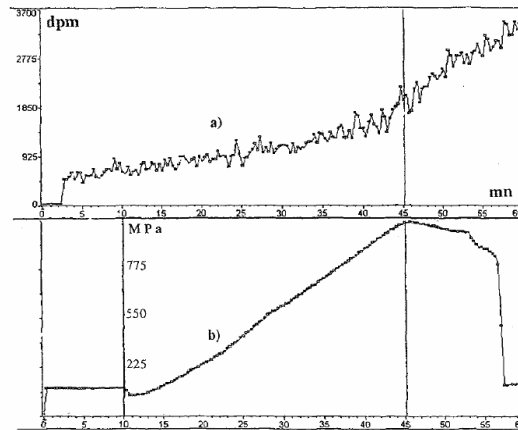


Figure II-15 : Mesure de la quantité de tritium désorbée d'une éprouvette de superalliage monocristallin à base de Nickel lors d'un essai de traction jusqu'à 2,5% de déformation plastique. a) Courbe de désorption du tritium (dpm=désintégration par minute). b) courbe de traction [Chêne 1999].

La relation d'Einstein-Stokes (27) exprime la vitesse  $V$  d'une dislocation qui entraîne une atmosphère de Cottrell.

$$V = M_{Cottrell} \times F \quad (27)$$

Avec :

$M_{Cottrell}$	La mobilité de l'atmosphère de Cottrell	$(m^2 \cdot mol \cdot s^{-1} \cdot J^{-1})$
$F$	La force motrice de la dislocation	(N)

La mobilité de l'atmosphère de Cottrell est fonction de la température et du coefficient de diffusion de l'élément qui la compose. Dans le cas de l'hydrogène, elle s'exprime simplement par :

$$M_{Cottrell} = \frac{D_0}{RT} \quad (28)$$

Si on suppose que la distance d'interaction maximale entre une dislocation et un atome d'hydrogène est égale à 30 fois le module de son vecteur de Burgers, alors la force critique  $F_c$  nécessaire au drainage de l'atome d'hydrogène par la dislocation peut être estimée à partir de l'énergie de piégeage par l'équation (29) [Tien 1976].

$$F_c = \frac{\Delta W_b}{30b} \quad (29)$$

La vitesse critique  $V_c$  des dislocations est donc exprimée par l'équation (30).

$$V_c = \frac{D_0}{RT} \left( \frac{\Delta W_B}{30b} \right) \quad (30)$$



Au regard des calculs ab-initio réalisés sur une dislocation coin dans du fer pur [Taketomi 2008], la distance maximale d'interaction choisie par Tien *et al.* peut être sujette à discussion. Taketomi *et al.* montrent qu'au delà de 2,5 nm, c'est à dire de 8,5 fois le module du vecteur de Burgers, l'énergie de piégeage de la dislocation est inférieure à 10 kJ/mol, valeur qui correspond à l'enthalpie de migration de l'hydrogène en réseau. Au delà de cette distance, il ne devrait donc plus y avoir drainage de l'hydrogène par les dislocations.

En prenant en compte ces considérations, la vitesse critique de déplacement des dislocations au delà de laquelle il y aurait décrochage de l'hydrogène de l'atmosphère de Cottrell deviendrait alors :

$$V_c = \frac{D_0}{RT} \left( \frac{\Delta W_B}{8,5b} \right) \quad (31)$$

A partir de l'expression de  $V_c$  il est possible de déduire une vitesse critique de déformation exprimée  $\dot{\epsilon}_c$  fonction de la densité de dislocations mobiles  $\rho_{dis}$  et exprimée par :

$$\dot{\epsilon}_c = \rho_{dis} b V_c \quad (32)$$

En considérant de fortes déformations ( $\rho_{dis} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ), Tien *et al.* [Tien 1976] évaluent  $V_c$  et  $\dot{\epsilon}_c$  à respectivement  $10 \text{ cm.s}^{-1}$  et  $10^3 \text{ s}^{-1}$  dans un alliage base fer et à  $10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$  et  $0,1 \text{ s}^{-1}$  dans un alliage base Nickel.

Le transport d'hydrogène par les dislocations peut conduire localement à des surconcentrations d'hydrogène dans le matériau au niveau des obstacles (joints de grains par exemple) qui bloquent le mouvement des dislocations. Ce mécanisme de transport est cependant difficile à modéliser.

Dans les matériaux métalliques, l'hydrogène peut être présent soit en réseau, dans les sites interstitiels, soit dans les pièges. Mis en évidence au moyen de diverses techniques expérimentales, ces pièges, qui sont des sites sur lesquels le potentiel chimique des atomes d'hydrogène diminue, sont essentiellement constitués par les défauts microstructuraux des matériaux (précipités, cavités, lacunes...), les joints de grains, les interphases et les dislocations. Ces dernières peuvent, sous certaines conditions, transporter l'hydrogène sous forme d'atmosphère de Cottrell et ainsi augmenter le flux d'hydrogène dans le matériau.

Afin de prendre en compte le piégeage de l'hydrogène par les dislocations, il est donc nécessaire de modifier l'équation (25) qui décrit la diffusion d'hydrogène dans le matériau.

#### ***II.2.4 Diffusion de l'hydrogène réticulaire en présence de plasticité et de champs de contrainte***

La modélisation des mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le matériau a fait l'objet de plusieurs travaux [Oriani 1970, Sofronis 1989, Krom 1998, Krom 1999, Taha 2001]. Cette tâche a également constitué une partie de ce travail de thèse. Le modèle que nous avons utilisé, développé par Krom [Krom 1998], sera décrit dans la première partie du présent paragraphe. Puis, l'étude du domaine de validité de ce modèle, développée dans le cadre de

notre étude, sera présentée. Enfin nous montrerons comment nous l'avons implanté, puis validé, dans le code de calcul par éléments finis CAST3M.

### II.2.4.1 Présentation du modèle

Le modèle étudié a été développé par Krom [Krom 1998] qui s'est appuyé sur l'équilibre d'Oriani (23) et a modifié la loi de Fick (25) afin de tenir compte :

- Du gradient du champ de contrainte hydrostatique  $\sigma_H$ .  
Positif, il "dilata" le réseau ce qui entraîne une diminution du potentiel chimique des atomes d'hydrogène qui s'y trouvent. A l'opposé, un champ de contrainte hydrostatique négatif diminue la solubilité réticulaire de l'hydrogène. La solubilité de l'hydrogène dans le réseau augmente donc dans les zones où le gradient de  $\sigma_H$  est positif.
- Du piégeage de l'hydrogène par les dislocations créées lors de la déformation plastique.

L'équation de diffusion (33) régit ce modèle. Pour plus de renseignements sur son obtention, se reporter à l'annexe B.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_{eff} \Delta C_L - \frac{D_{eff} V_H}{RT} \text{div} [C_L \overrightarrow{\text{grad}}(\sigma_H)] - \frac{D_{eff}}{D_0} \theta_T \frac{\partial N_T}{\partial \epsilon_p} \dot{\epsilon}_p \quad (33)$$

Les trois termes de droite de cette équation possèdent chacun une signification physique :

- Le premier terme, via le coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  (26), représente l'influence du piégeage de l'hydrogène sur la diffusion réticulaire. Plus il y a de pièges, plus  $D_{eff}$  est faible et donc plus la diffusion effective est lente.
- Le second terme représente l'influence du gradient de la contrainte hydrostatique sur la solubilité réticulaire de l'hydrogène. Le volume molaire partiel  $V_H$  représente la variation du volume d'une maille de fer, causée par la présence d'hydrogène en site interstitiel.
- Le dernier terme modélise le piégeage de l'hydrogène par les dislocations, pris en compte via la déformation plastique cumulée  $\epsilon_p$ . Il nécessite de connaître l'évolution de la densité de pièges  $N_T(\epsilon_p)$  en fonction de la déformation plastique. Ce terme montre également que le taux de remplissage des pièges  $\theta_T$  et la vitesse de déformation plastique  $\dot{\epsilon}_p$  influent sur la concentration d'hydrogène en réseau. Plus leurs valeurs sont fortes, plus  $C_L$  diminue.

Dans la littérature [Sofronis 1989, Krom 1999, Taha 2001], la fonction  $N_T(\epsilon_p)$  utilisée pour modéliser la diffusion d'hydrogène couplée aux champs mécaniques est tirée des travaux réalisés par Kumnick *et al.* [Kumnick 1980] qui montrent que, pour du fer pur (Ferrovac E),  $N_T(\epsilon_p)$  peut être exprimée comme suit :

$$N_T(\epsilon_p) = 10^{23,26 - 2,33 \exp(-5,5 \epsilon_p)} \quad (34)$$

Cette équation prévoit une forte augmentation de la densité de pièges lorsque la déformation plastique varie entre 0 et 1 (Figure II-16). Bien que fréquemment utilisé, ce modèle présente des limites et nécessite, pour être valide, de respecter certaines conditions comme nous allons le montrer.

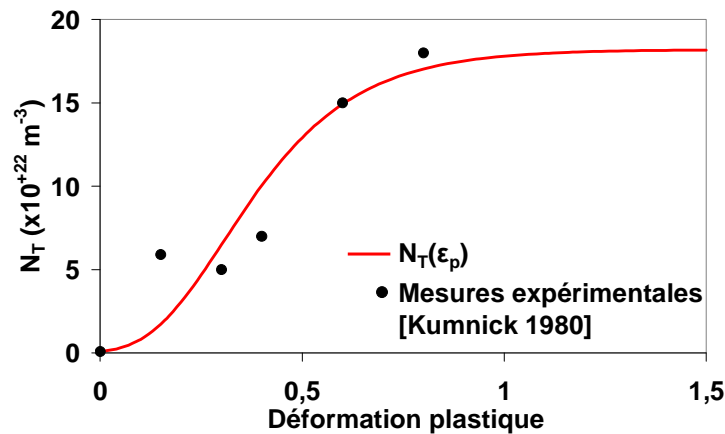


Figure II-16 : Evolution de la densité de pièges  $N_T$  avec la déformation plastique [Kumnick 1980].

#### II.2.4.2 Domaine de validité

A noter que ce modèle considère un matériau homogène, c'est-à-dire qu'il ne décrit pas l'influence de la microstructure du matériau sur la diffusion de l'hydrogène, que ce soit la taille de grain, la nature des phases, ou encore la présence de précipités.

Fondé sur l'équilibre d'Oriani [Oriani 1970], ce modèle doit respecter les conditions suivantes pour être valide :

- L'hydrogène doit se trouver en solution diluée dans le matériau c'est à dire que le taux de remplissage  $\theta_L$  du réseau doit être inférieur à 0,1. En supposant que la densité de sites interstitiels  $N_L$  disponibles dans le fer est au minimum de  $8,46 \times 10^{+28} \text{ sites.m}^{-3}$  [Taha 2001] alors la concentration réticulaire maximale admissible pour la validité de ce modèle est d'environ 1800 ppm masse. La solubilité de l'hydrogène à température ambiante et sous 300 bar dans le cas du fer  $\alpha$  étant de l'ordre de  $4 \times 10^{-3}$  ppm masse (loi de Sieverts),  $\theta_L$  peut raisonnablement être estimé à  $10^{-7}$ . L'hypothèse précédemment faite est ici respectée.
- L'énergie de piégeage doit être inférieure à  $\Delta W_{BC}$ , énergie de piégeage critique à partir de laquelle l'équilibre local entre l'hydrogène en réseau et piégé n'est plus valable. Le paragraphe suivant a pour objet l'étude de l'expression et des valeurs de  $\Delta W_{BC}$ . Comme noté au paragraphe II.2.2, l'équilibre d'Oriani n'est pertinent que pour les pièges réversibles. Cela signifie que si une variation de la concentration d'hydrogène en réseau  $\delta C_L$  a lieu dans un laps de temps  $\Delta t$ , ce dernier doit être suffisamment important pour que la variation  $\delta C_T$  correspondante, prévue par la loi d'équilibre d'Oriani, puisse se faire. Dans le cas de pièges forts, cela implique que  $t$  tende vers l'infini. Il existe donc une énergie  $\Delta W_{BC}$  critique pour laquelle l'équilibre peut s'établir en une durée raisonnable.

On considère le cas d'une plaque plane de longueur infinie et de demi épaisseur  $e$  dont la concentration d'hydrogène réticulaire est égale à  $C_{L,0}$  sur les deux faces principales. On suppose que l'on a localement une variation de la concentration d'hydrogène réticulaire  $\delta C_L$  en un temps  $\Delta t$  tel que :

$$\Delta t = \frac{ae^2}{D_0} \quad (35)$$

$$\delta C_L = bC_{L,0} \quad (36)$$

Avec  $a$  et  $b$  deux constantes.

Alors l'équation (24) permet d'exprimer la variation de la concentration d'hydrogène piégé correspondante sous la forme :

$$\delta C_T = \frac{N_T}{N_L} (1 - \theta_T)^2 K b C_{L,0} \quad (37)$$

Soit  $\mathfrak{R}$  le ratio d'échappement ( $s^{-1}$ ) des atomes d'hydrogène piégés [Oriani 1970] explicité par :

$$\mathfrak{R} = \nu \exp\left(\frac{\Delta W_B - \Delta W_L - \Delta W'}{RT}\right) \quad (38)$$

La combinaison des équations (22), (23) et (38) permet d'exprimer  $\mathfrak{R}$  en fonction du coefficient de diffusion réticulaire  $D_0$ , de la constante d'équilibre d'Oriani  $K$  et du paramètre de maille  $\lambda$  du matériau :

$$\mathfrak{R} = \frac{D_0}{K\lambda^2} \exp\left[\frac{-\Delta W'}{RT}\right] \quad (39)$$

L'intervalle de temps  $\Delta t$  pendant lequel la variation  $\delta C_T$  a lieu doit respecter l'inégalité (40) qui traduit le principe selon lequel les atomes d'hydrogène doivent pouvoir sortir des pièges en un temps inférieur à  $\Delta t$  afin de respecter l'équilibre local entre  $C_L$  et  $C_T$ .

$$\frac{\delta C_T}{\theta_T N_T} \leq \mathfrak{R} \frac{ae^2}{D_0} \quad (40)$$

Avec :

$$C_T = \beta_T \theta_T N_T \quad (41)$$

Avec :

$\beta_T$  Nombre d'atomes d'hydrogène piégés par site, supposé égal à 1 [Sofronis 1989, Krom 1999, Taha 2001].

En substituant les équations (37) et (39) dans (40), l'énergie de piégeage  $\Delta W_B$  doit permettre de respecter l'inégalité  $f(\Delta W_B) \leq 1$  qui constitue la condition de validité de l'équilibre local d'Oriani.

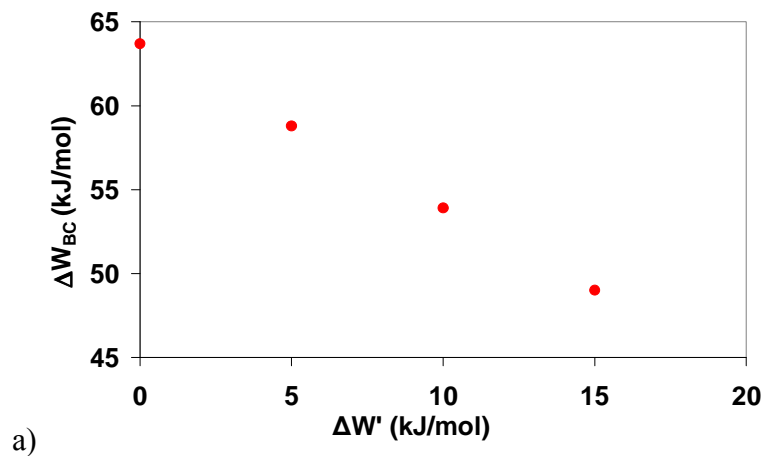
$$f(\Delta W_B) = \frac{b}{a} \left( \frac{\lambda}{e} \right)^2 \times \exp \left[ \frac{\Delta W_B}{RT} \right] \times \exp \left[ \frac{\Delta W'}{RT} \right] \times (1 - \theta_T) \quad (42)$$

L'énergie de piégeage critique  $\Delta W_{BC}$  est définie comme l'énergie maximale pour laquelle cette inégalité est respectée.  $\Delta W_{BC}$  répond donc à l'équation (43).

$$f(\Delta W_{BC}) = 1 \quad (43)$$

L'étude de l'influence des différents paramètres de cette équation montre que :

- Plus le col énergétique  $\Delta W'$  (Figure II-7) d'entrée dans le piège est fort, plus  $\Delta W_{BC}$  diminue (Figure II-17 a).
- Plus le laps de temps  $\Delta t$  d'évolution est long, plus  $\Delta W_{BC}$  augmente (Figure II-17 b). En effet quand la durée pendant laquelle s'effectue la variation  $\delta C_L$  est longue, la probabilité de saut des atomes fortement piégés augmente.



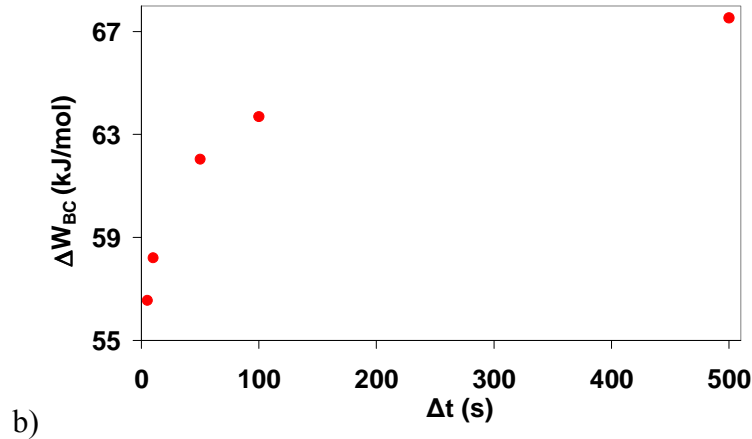


Figure II-17 : Evolution de  $\Delta W_{BC}$  en fonction de  $\Delta W'$  (a) et de  $\Delta t$  (b) avec  $b = 0,7$ ,  $\theta_T = 0,1$ ,  $D_0 = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\lambda = 0,2 \text{ nm}$  et  $T = 293 \text{ K}$ . Figure a) :  $t = 100 \text{ s}$ . Figure b) :  $\Delta W' = 0 \text{ kJ/mol}$ .

- Plus la variation temporelle de  $C_L$  est forte, c'est à dire plus  $b$  augmente, plus  $\Delta W_{BC}$  diminue (Figure II-18 a), bien que faiblement.
- Plus le taux de remplissage des pièges  $\theta_T$  est fort, plus  $\Delta W_{BC}$  augmente (Figure II-18 b). Ce paramètre n'a également que peu d'influence.

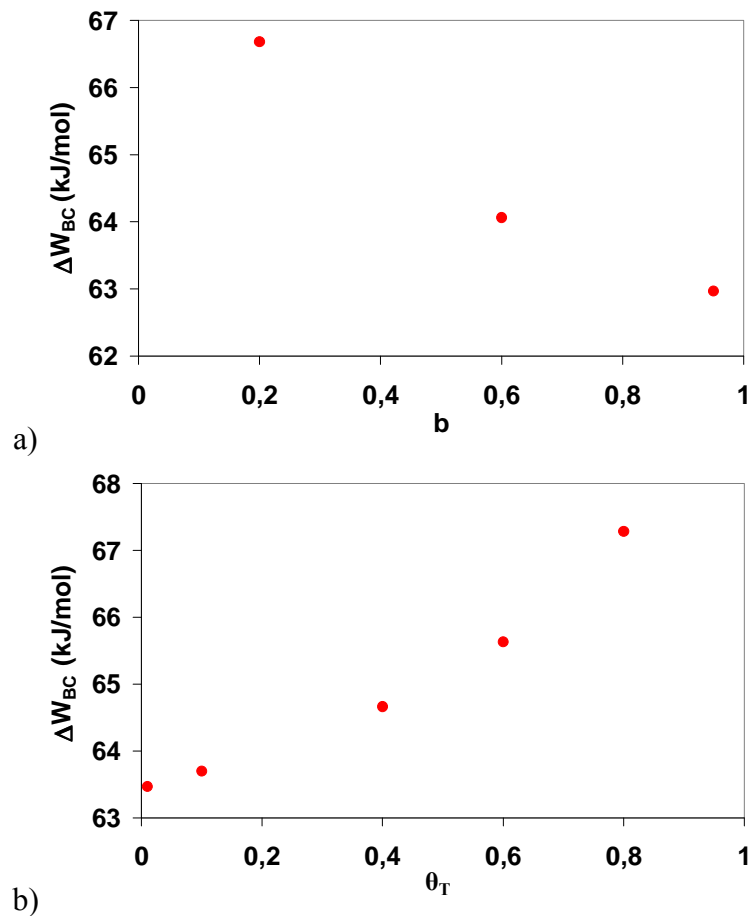


Figure II-18 : Evolution de  $\Delta W_{BC}$  en fonction du gradient de  $C_L$ , relié à  $C_{L,0}$  par le paramètre  $b$  (figure a) et du taux de remplissage des pièges  $\theta_T$  (figure b) avec  $\Delta W' = 0 \text{ kJ/mol}$ ,  $t = 100 \text{ s}$ ,  $D_0 = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\lambda = 0,2 \text{ nm}$  et  $T = 293 \text{ K}$ . Pour la figure a) :  $\theta_T = 0,1$  et pour la figure b) :  $b = 0,7$ .

- Plus le coefficient de diffusion réticulaire  $D_0$  est faible plus  $\Delta W_{BC}$  diminue (Figure II-19). Ce paramètre possède une forte influence et montre que la valeur de  $\Delta W_{BC}$  sera plus faible dans un acier de type austénitique que ferritique.

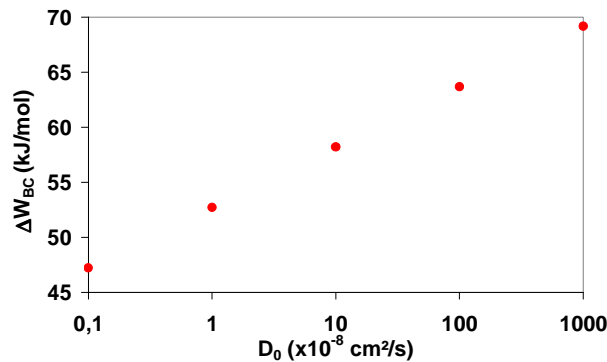


Figure II-19 : Evolution de  $\Delta W_{BC}$  en fonction du coefficient de diffusion réticulaire avec  $\Delta W' = 0$  kJ/mol,  $t = 100$  s,  $b = 0,7$ ,  $\theta_T = 0,1$ ,  $\lambda = 0,2$  nm et  $T = 293$  K.

L'influence respective de chacun des paramètres permet de définir un périmètre d'utilisation du modèle physiquement fondé. Les valeurs choisies sont présentées dans le Tableau II-4.

$\Delta W'$ (kJ/mol)	t (s)	b	$\theta_T$
15	5	0.95	$10^{-2}$

Tableau II-4 : Paramètres du modèle correspondant à un cas critique expérimentalement plausible du modèle de diffusion.

Dans ce cas, pour un acier de type ferritique ( $D_0=10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s) [Brass<sup>TI</sup>] on montre que  $\Delta W_{BC} = 41$  kJ/mol, valeur correspondante à l'énergie de piégeage au coeur d'une dislocation coin [Taketomi 2008]. Pour un acier austénitique ( $D_0=10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s) [Brass<sup>TI</sup>],  $\Delta W_{BC}$  est sensiblement plus basse et tombe à 30 kJ/mol.

Pour ce travail qui porte sur un acier de type ferritique, la valeur de  $\Delta W_{BC}$  correspond à l'énergie de piégeage la plus forte exercée par une dislocation coin [Taketomi 2008]. Ce modèle de diffusion peut donc être utilisé dans le cas présent.

### II.2.4.3 Implantation du modèle et cas test

Nous avons implanté ce modèle de diffusion dans le code de calcul CAST3M développé par le CEA. Dans un premier temps, nous présenterons le cas test permettant de valider cette implantation. Puis, dans un second temps, nous étudierons les résultats obtenus qui seront comparés avec les conclusions tirées par Krom *et al.* [Krom 1999] lors de l'étude de ce modèle avec un cas test identique.

#### - Présentation du cas test:

Un cas test basé sur les travaux de Krom *et al.*, de Taha *et al.* et de Sofronis *et al.* [Sofronis 1989, Krom 1999, Taha 2001] simulant la diffusion d'hydrogène en pointe de fissure dans du

fer pur a été étudié afin de valider l'implantation effectuée. La géométrie utilisée ainsi que les conditions limites en déplacements imposés sont présentées sur la Figure II-20.

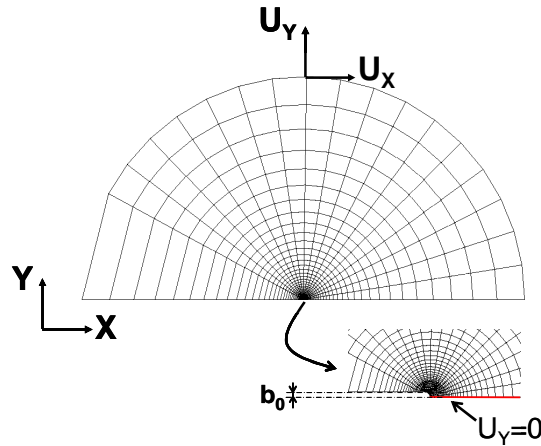


Figure II-20 : Maillage et schématisation des déplacements imposés.

Le CTOD (Crack Tip Opening Displacement, représenté par  $b_0$  Figure II-20) est initialement fixé à  $5\mu\text{m}$ . Le maillage utilisé est bidimensionnel, composé de quadrangles à intégration linéaire, le calcul est réalisé en déformations planes. La symétrie selon le plan de la fissure est représentée par le blocage des déplacements le long du ligament suivant la direction Y. Les déplacements imposés correspondent aux champs de déplacement en pointe de fissure soumise à un mode I selon Irwin [François 1993]. Ils sont décrits par les équations (44) et (45).

$$U_x = \frac{K_I}{2G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \cos\left[\frac{\theta}{2} \left( \chi - 1 + 2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)\right] \quad (44)$$

$$U_y = \frac{K_I}{2G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \sin\left[\frac{\theta}{2} \left( \chi + 1 - 2 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)\right] \quad (45)$$

En déformations planes, le paramètre  $\chi$  est égal à :

$$\chi = 3 - 4\nu \quad (46)$$

Le chargement maximal imposé à la structure correspond à un facteur d'intensité de contraintes  $K_I$  égal à  $89,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Il est atteint en un temps  $t_1$  compris entre 1,3 et  $1,3 \times 10^{+6}$  s afin d'étudier l'influence de la vitesse de déformation sur  $C_L$  et  $C_T$ .

Les paramètres du modèle de diffusion utilisés par Krom *et al.* sont résumés dans le Tableau II-5.  $C_{L,0}$  représente la concentration réticulaire uniforme initiale d'hydrogène. Elle est imposée sur tous les contours extérieurs de la structure et égale à la solubilité de l'hydrogène en réseau sous 1 atm et à 300K selon la loi de Sieverts (11).

On note que l'énergie de piégeage choisie pour représenter l'attraction des dislocations est importante comparée à celles usuellement rencontrées dans la littérature [Pressouyre 1978, Taketomi 2008, Wang 2005]. Elle respecte cependant la condition de validité du modèle d'Oriani étant donné la valeur du coefficient de diffusion réticulaire et représente un piège irréversible très fort, comparable à celui représenté par le coeur d'une dislocation.



	[Krom 1999]
$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	$1,27 \times 10^{-8}$
$V_H$ (m <sup>3</sup> /mol)	$2 \times 10^{-6}$
$N_L$ (m <sup>-3</sup> )	$8,46 \times 10^{+28}$
$C_{L,0}$ (at <sub>H</sub> /m <sup>3</sup> )	$2,08 \times 10^{+21}$
$\alpha_T$	1
$\beta_L$	6
$\Delta W_B$ (kJ/mol)	60
$N_T(\varepsilon_p)$ (m <sup>-3</sup> )	[Kumnick 1980]

Tableau II-5 : Paramètres du modèle de diffusion utilisés par Krom *et al.*

La fonction  $N_T(\varepsilon_p)$  utilisée correspond à l'équation (34) issue des travaux de Kumnick *et al.* [Kumnick 1980].

Le comportement mécanique et les paramètres matériau utilisés par Krom *et al.* sont résumés dans le Tableau II-6.

	[Krom 1999]
<b>Loi de comportement</b>	$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad \text{si} \quad \varepsilon \leq \frac{\sigma_Y}{E}$ $\varepsilon = \frac{\sigma_Y}{E} \left( \frac{\sigma}{\sigma_Y} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{si} \quad \varepsilon > \frac{\sigma_Y}{E}$
<b>Coefficient d'érouissage n</b>	0,2
<b>Limite d'élasticité <math>\sigma_Y</math> (MPa)</b>	250
<b>Module de cisaillement (GPa)</b>	79,6
<b>Coefficient de Poisson <math>\nu</math></b>	0,3
<b>Module d'Young (GPa)</b>	207

Tableau II-6 : Lois et paramètres matériau utilisés par Krom *et al.*

- Résultats :

La Figure II-21 présente l'évolution de la contrainte hydrostatique et de la déformation plastique cumulée en pointe de fissure. Le tracé est effectué en configuration non déformée avec :

- R La distance au fond de fissure.
- b Le CTOD en accord avec la définition de Tracey [Tracey 1976], égal à 4,25 fois  $b_0$  lorsque  $K_I$  atteint sa valeur finale.

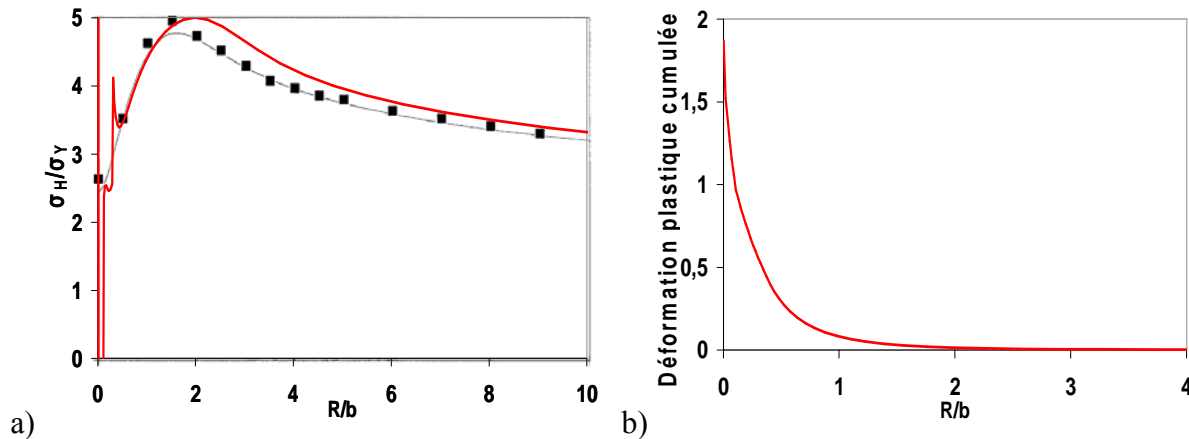


Figure II-21 : a) Evolution de la contrainte hydrostatique en pointe de fissure. Résultats de la présente étude (en rouge), de Krom *et al.* [Krom 1999] (en noir) et de Sofronis *et al.* [Sofronis 1989] (carrés noirs). b) Evolution de la déformation plastique cumulée en pointe de fissure.

La valeur maximale de la contrainte hydrostatique déterminée par Sofronis *et al.* [Sofronis 1989] est similaire à celle atteinte dans la présente étude. Krom *et al.* [Krom 1999] identifient quant à eux une valeur légèrement inférieure, dûe selon eux à la différence de maillage et de loi de comportement utilisés.

A proximité du fond de fissure ( $R/b$  proche de 0), on note la présence de fortes irrégularités dans le tracé et ce malgré l'utilisation d'éléments sous-intégrés. D'autre part, on observe que la plasticité augmente lorsque  $R/b$  diminue. Elle est maximale en pointe de fissure au contraire de la contrainte hydrostatique qui l'est un peu plus en amont ( $R/b \approx 2$ ).

La Figure II-22 illustre l'évolution de la concentration d'hydrogène réticulaire en fond d'entaille en fonction de la vitesse de sollicitation, ou plus exactement du temps mis pour atteindre la charge finale maximale. Plus la sollicitation est rapide ( $t_1$  faible), plus  $C_L$  diminue. Au contraire, pour des sollicitations très lentes, la concentration d'hydrogène en réseau augmente par rapport à la solubilité  $C_{L,0}$ . Ces évolutions illustrent d'une part le piégeage de l'hydrogène sur les dislocations et d'autre part l'effet de la contrainte hydrostatique sur la solubilité de l'hydrogène en réseau.

A forte vitesse de déformation (courbes 1,3 s et 3,25 s de la Figure II-22), le coefficient de diffusion de l'hydrogène est trop faible pour que les atomes d'hydrogène présents en surface du matériau aient le temps de venir remplacer les atomes issus des sites interstitiels et piégés sur les dislocations. On a donc, dans ce cas, une diminution de  $C_L$ .

A faible vitesse de déformation (courbes 13 s, 130 s et  $1,3 \times 10^6$  s de la Figure II-22), les atomes présents en surface disposent de suffisamment de temps pour migrer vers les zones de forte plasticité et venir remplacer les atomes d'hydrogène piégés sur les dislocations. De plus, la présence en amont du fond d'entaille d'un champ de contrainte hydrostatique positif augmente la solubilité de l'hydrogène dans le réseau. On observe donc une augmentation de  $C_L$  qui est maximale au maximum de la contrainte hydrostatique.

Pour des vitesses de déformation intermédiaires (courbe 6,5 s de la Figure II-22), on observe un phénomène hybride qui se traduit par une chute de  $C_L$  par rapport à  $C_{L,0}$  à proximité du fond de fissure, zone où la déformation plastique est maximale, puis par une augmentation de  $C_L$  par rapport à  $C_{L,0}$  plus en amont.

Dans ce modèle, les dislocations sont donc uniquement considérées comme des pièges. L'aspect moteur de la diffusion dû au transport de l'hydrogène par les dislocations n'est absolument pas pris en compte.

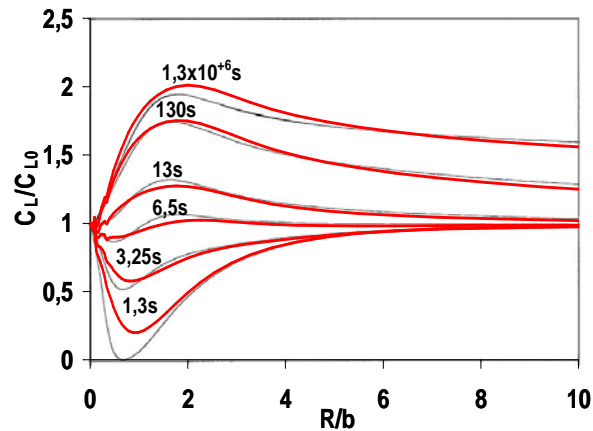


Figure II-22 : Evolution de  $C_L/C_{L0}$  en fond de fissure pour différentes vitesses de sollicitation. Résultats de la présente étude (en rouge) et de Krom *et al.* [Krom 1999] (en noir).

Bien que montrant les mêmes évolutions générales, les résultats obtenus par Krom *et al.* diffèrent légèrement de ceux obtenus dans les travaux menés dans le cadre de cette thèse.

Différents éléments peuvent être à l'origine de cette disparité :

- Un maillage différent notamment en pointe de fissure.
- Un algorithme d'intégration différent.
- Un effet exagéré du gradient de la contrainte hydrostatique.

La Figure II-23 montre l'évolution de la concentration d'hydrogène piégé  $C_T$  sur les dislocations en pointe de fissure. On observe que sa valeur est maximale en toute pointe de fissure où la plasticité l'est également. Dans le cas présent, cette valeur est égale à 86,7 fois  $C_{L0}$ , valeur qui diffère de seulement 0,8% de celle trouvée par Krom *et al.*.

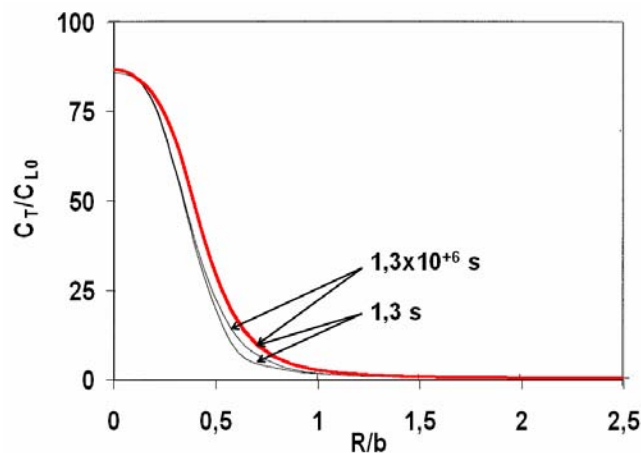


Figure II-23 : Evolution de  $C_T/C_{L0}$  en fond de fissure pour différentes durées de sollicitation (1,3s et  $1,3 \times 10^6$  s). Résultats de la présente étude (en rouge) et de Krom *et al.* [Krom 1999] (en noir).

Au final on peut conclure que :

L'implantation du modèle de diffusion couplé aux champs mécaniques dans le code de calcul éléments finis CAST3M est validée. Les simulations effectuées permettent de mettre en évidence les effets de la vitesse de déformation, de la déformation plastique et de la contrainte hydrostatique sur les différentes populations d'hydrogène.

L'implantation de ce modèle de diffusion va nous permettre d'estimer les concentrations d'hydrogène dans les éprouvettes lors d'essais mécaniques sous environnement hydrogène et de faciliter leur interprétation vis à vis des mécanismes de FPH.

### ***II.3 Evolution de la concentration d'hydrogène avec la déformation plastique***

Le modèle présenté précédemment nécessite de connaître l'évolution de la densité de pièges avec la déformation plastique  $N_T(\epsilon_p)$ . Or la concentration d'hydrogène piégé  $C_T$  dans le matériau avec la déformation plastique est liée à la densité de pièges  $N_T(\epsilon_p)$  par :

$$C_T = \beta_T \theta_T N_T(\epsilon_p) \quad (47)$$

Avec :

$\beta_T$  Nombre d'atomes d'hydrogène pouvant être piégés par site (sans unité).

Dans l'optique de définir l'évolution de la densité de pièges dans l'acier X80 en fonction de la déformation plastique, nous avons réalisés des dosages en hydrogène sur des échantillons déformés plastiquement ou non et exposés à un environnement hydrogène gazeux. La détermination de  $N_T(\epsilon_p)$  pour l'acier X80 nous permettra, par la suite, d'obtenir des résultats quantitatifs issus du modèle de diffusion présenté au paragraphe II.2.4.1. Le dépouillement de nos résultats expérimentaux de dosages en hydrogène nécessite, au préalable, de définir les différentes populations d'hydrogène considérées dans le matériau.

#### ***II.3.1 Populations d'hydrogène dans les métaux***

On peut distinguer quatre populations d'atomes d'hydrogène dans les métaux, reliées par l'équation (48) et schématisées Figure II-24 :

$$C_{tot} = C_L + C_T + C_{pp} + C_{ini} \quad (48)$$

Avec :

$C_{tot}$	Concentration totale d'hydrogène dans le matériau.	(at <sub>H</sub> /m <sup>3</sup> )
$C_L$	Concentration d'hydrogène réticulaire.	(at <sub>H</sub> /m <sup>3</sup> )
$C_T$	Concentration d'hydrogène piégé sur les défauts du fait de la déformation plastique, on ne considère ici que les dislocations.	(at <sub>H</sub> /m <sup>3</sup> )
$C_{pp}$	Concentration d'hydrogène piégé sur les défauts préexistants (joints de grains, interfaces...) après exposition à l'hydrogène.	(at <sub>H</sub> /m <sup>3</sup> )

$C_{ini}$  Concentration en hydrogène initiale dans le matériau, qui est généralement introduit lors de son élaboration. ( $at_H/m^3$ )

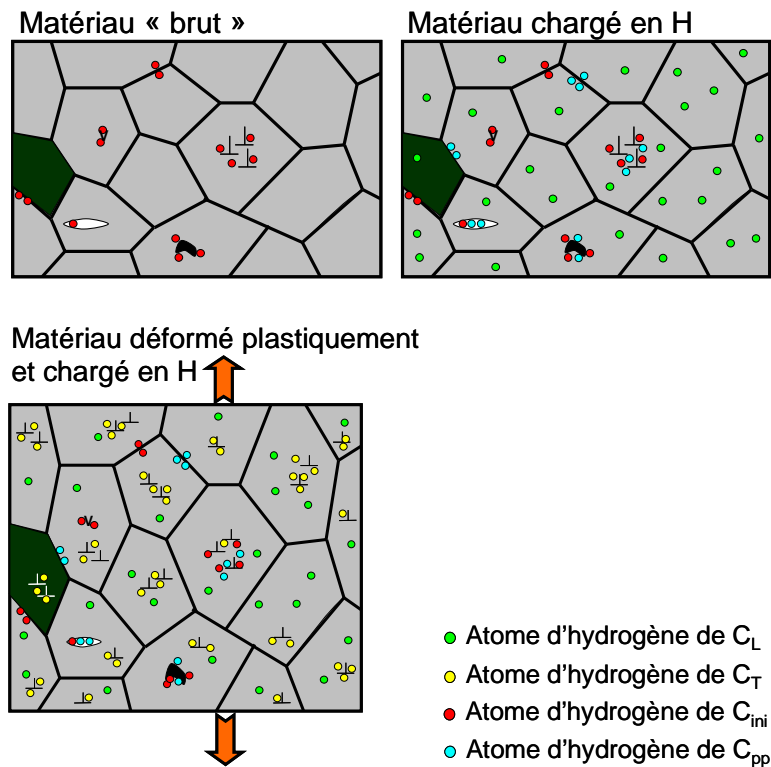


Figure II-24 : Populations d'hydrogène dans les métaux.

Afin de déterminer  $N_T(\epsilon_p)$ , issu de  $C_T(\epsilon_p)$ , il est donc nécessaire de déterminer  $C_{tot}$ , mais également  $C_L$ ,  $C_{pp}$  et  $C_{ini}$ .

### II.3.2 Dosages de l'hydrogène dans l'acier X80 déformé sous haute pression

Dans le but de déterminer  $C_{ini}$ , quatre échantillons de X80, bruts, sans préchargement hydrogène et non déformés, de dimensions 2x5x7,5 mm, ont été préparés.

Afin de déterminer  $C_{pp}$ , deux lots de quatre échantillons de mêmes dimensions ont été réalisés à partir des protocoles suivants :

- Un lot a été exposé pendant une heure à 300 bar d'hydrogène à température ambiante.
- Un lot a été chargé en hydrogène par voie cathodique (solution NaOH, 5 heures, 5 mA/cm<sup>2</sup>, 20°C) dans le but de s'affranchir d'un éventuel effet barrière de la couche d'oxyde sur l'absorption d'hydrogène. Les conditions de chargement utilisées ont été déterminées afin d'introduire une quantité d'hydrogène comparable au chargement gazeux à 300 bar et à température ambiante.

Dans l'objectif d'évaluer l'évolution de la concentration d'hydrogène piégé  $C_T$  avec la déformation plastique  $\epsilon_p$ , trois éprouvettes de traction plate (plan Figure II-25) ont été

déformées à température ambiante, à une vitesse de déformation de  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , et sous 300 bar d'hydrogène, après être restées 30 mn avant essai sous le même environnement.

- La première éprouvette a été déformée plastiquement à 3% en 21mn10s.
- La seconde éprouvette a été déformée plastiquement à 6% en 34mn20s.
- La dernière éprouvette a été déformée plastiquement à 12% en 44mn30s.

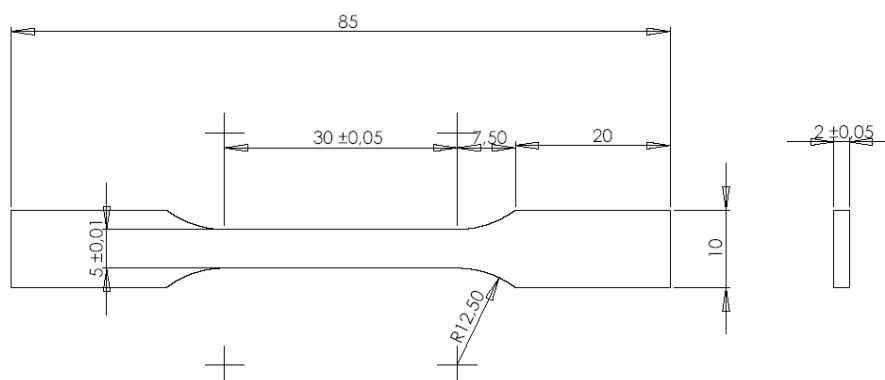


Figure II-25 : plan des éprouvettes de traction plates utilisées pour le dosage hydrogène

Une fois préparés, les échantillons et les éprouvettes ont été stockés dans l'azote liquide afin d'empêcher la désorption d'hydrogène. Cependant, avant d'être trempées à l'azote liquide, les éprouvettes de traction sont restées 30mn sous air à température ambiante, durée d'ouverture de l'autoclave.

Avant dosage, les éprouvettes sont tronçonnées pour extraire des longueurs utiles quatre échantillons de dimensions  $2 \times 5 \times 7,5$  mm. Chaque échantillon est poli sur ses différentes faces au papier SiC 1200 et nettoyé dans un bain d'éthanol puis d'acétone dans le but de minimiser la présence d'oxyde et/ou d'impuretés qui pourrait perturber les dosages. Le polissage a été réalisé en gardant dans la mesure du possible la température la plus basse possible pour les échantillons afin de minimiser la désorption d'hydrogène.

Nous avons réalisés les dosages, au CEA Saclay (LECA), par fusion sur un appareil de type JUWE HMAT 2500. Après étalonnage de la machine, l'échantillon à doser est introduit dans un creuset en graphite et porté à fusion ( $1500^\circ\text{C}$ ). La conductivité thermique du gaz sortant est évaluée afin de déterminer la quantité d'hydrogène totale  $C_{\text{tot}}$  présente dans l'échantillon.

Les calculs conduisant à l'évaluation des concentrations des différentes populations d'hydrogène sont présentés dans le paragraphe suivant.

Le Tableau II-7 et la Figure II-26 récapitulent les résultats obtenus.

n° échantillon	$\epsilon_p$ (%)	Chargement hydrogène	$C_{\text{tot}}$ ( $\times 10^{+24} \text{ at}_H/\text{m}^3$ )	$C_{\text{tot}}$ (ppm masse)	$C_{\text{tot}} \text{ moyen}$ (ppm masse)	Ecart type (ppm masse)
1			4,4	0,9		
2	0	Aucun	4,2	0,9	1	0,2
3			4,5	0,1		

4			6	1,3		
1			3	0,6		
2	0	300 bar, 1h,	2,2	0,5	0,7	0,2
3		20°C	3	0,6		
4			4,4	0,9		
1		NaOH 0,1M,	3,4	0,7		
2	0	5mA/cm <sup>2</sup> , 5h,	4,8	1	0,9	0,2
3		20°C	4,4	0,9		
1			6,4	1,4		
2	3	300 bar, 20°C	7,6	1,6	1,5	0,1
3			7	1,5		
4			7,7	1,6		
1			10,2	2,2		
2	6	300 bar, 20°C	11	2,4	2,2	0,2
3			10,7	2,3		
4			9,5	2		
1			13,7	2,9		
2	12	300 bar, 20°C	13,2	2,8	2,7	0,3
3			12	2,6		
4			11	2,3		

Tableau II-7 : Résultats des dosages hydrogène par fusion des échantillons de X80 déformés chargés par voie gazeuse ou cathodique.

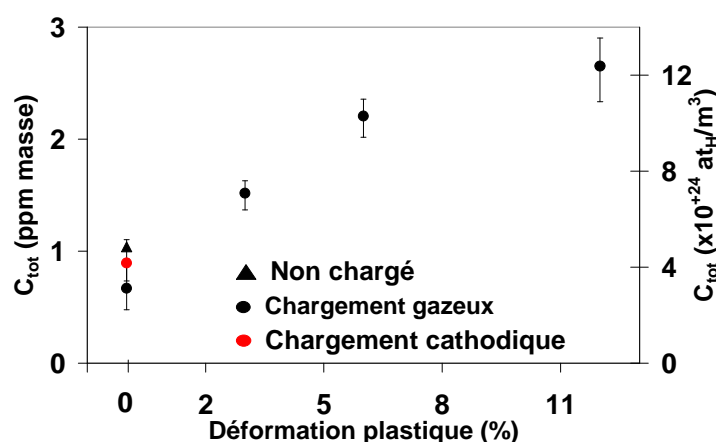


Figure II-26 : Evolution de la concentration totale d'hydrogène  $C_{tot}$  dans le matériau avec la déformation plastique.

On observe que  $C_{tot}$  augmente significativement avec la déformation plastique. Elle est trois fois plus importante dans le matériau déformé à 12% que dans le matériau non déformé et ce pour les mêmes conditions de chargement.

La différence de concentration totale en hydrogène n'est pas significative entre les échantillons non déformés non exposés à l'hydrogène, ou non déformés et exposés à l'hydrogène, soit sous voie gazeuse, soit sous voie cathodique. En effet, les valeurs des écarts types pour les échantillons non déformés et chargés en hydrogène ne permettent pas de conclure.

Les différentes populations d'hydrogène dans le X80 peuvent être évaluées comme suit :

- Pour nos conditions expérimentales, la concentration d'hydrogène réticulaire  $C_L$  peut être estimée via la loi de Sieverts (équation (11)) à  $4,5 \times 10^{-3}$  ppm masse sous 300 bar d'hydrogène et à température ambiante.  $C_L$  sera donc négligée par la suite car elle est inférieure de trois ordres de grandeur aux concentrations en hydrogène  $C_{tot}$  mesurées expérimentalement. De plus, les éprouvettes de traction étant restées 30mn à la PA (sous azote puis sous air) avant d'être trempées à l'azote liquide, l'hydrogène en réseau a vraisemblablement eu le temps de désorber.
- La concentration d'hydrogène piégé sur les défauts preexistants  $C_{pp}$  est évaluée, en partant du principe que  $C_L$  est négligeable, via la différence de  $C_{tot}$  entre les échantillons non déformés et non exposés et les échantillons non déformés et exposés à l'hydrogène gazeux ou cathodique. Cette différence n'étant pas significative,  $C_{pp}$  est également négligée.
- La concentration initiale d'hydrogène  $C_{ini}$  est déterminée via les dosages effectués sur les échantillons non déformés et non exposés à l'hydrogène. Elle est évaluée à 1 ppm masse soit un peu plus de  $4 \times 10^{+24}$  at<sub>H</sub>/m<sup>3</sup>.
- La concentration d'hydrogène piégé sur les dislocations  $C_T$  peut donc être exprimée à partir de  $C_{tot}$  et de  $C_{ini}$  (49). Le Tableau II-8 résume les résultats obtenus.

$$C_T = C_{tot} - C_{ini} \quad (49)$$

$\varepsilon_p$ (%)	Exposition	$C_T$ (ppm masse)	$C_T$ ( $\times 10^{+24}$ at <sub>H</sub> /m <sup>3</sup> )
0		0,00	0,00
3	300 bar, 20°C	0,66	3,09
6		1,35	6,33
12		1,79	8,42

Tableau II-8 : Evolution de la concentration d'hydrogène piégé  $C_T$  avec la déformation plastique.

Pour déterminer  $N_T(\varepsilon_p)$ , reliée à  $C_T(\varepsilon_p)$  par l'équation (47), il est nécessaire de faire une hypothèse sur la valeur du taux de remplissage des pièges  $\theta_T$  sachant que  $\beta_T$  est généralement estimé à 1 [Krom 1999, Taha 2001].

Afin d'évaluer le taux de remplissage des pièges  $\theta_T$ , on utilise l'équation (50), issue de l'équilibre d'Oriani.

$$\theta_T = \frac{K\theta_L}{1 + K\theta_L} \quad (50)$$

La valeur de  $K$  étant fonction de l'énergie de piégeage (équation (23)),  $\theta_T$  varie donc avec  $\Delta W_B$ . Selon l'état de l'art,  $\Delta W_B$  est comprise entre 20 et 60 kJ/mol [Taketomi 2008, Oriani 1970, Pressouyre 1978, Kumick 1980]. En estimant  $\theta_L$  à  $10^{-7}$  (paragraphe II.2.4.2), la Figure II-27 représente l'évolution de  $\theta_T$  avec  $\Delta W_B$ .



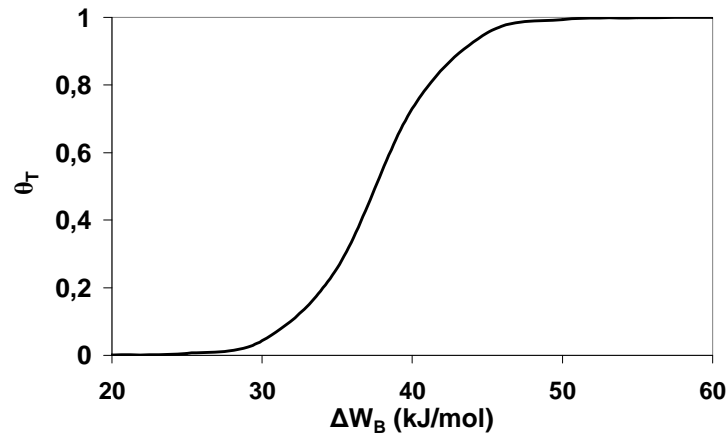


Figure II-27 : Evolution du taux de remplissage des pièges  $\theta_T$  avec l'énergie de piégeage  $\Delta W_B$ .

Les paragraphes suivants présentent les différentes expressions de  $N_T(\varepsilon_p)$  déterminées en fonction de  $\Delta W_B$ . On considèrera deux énergies de piégeage :

- 40 kJ/mol, énergie correspondant au piégeage au coeur d'une dislocation coin.
- 20 kJ/mol, énergie correspondant au piégeage dans l'atmosphère de Cottrell d'une dislocation coin.

- Pour  $\Delta W_B = 40$  kJ/mol ( $\theta_T = 0,73$ )

La Figure II-28 montre l'évolution de la densité de pièges dans le cas d'une énergie de piégeage intermédiaire correspondant au coeur des dislocations [Taketomi 2008]. La fonction  $N_T(\varepsilon_p)$  est donnée en (51).

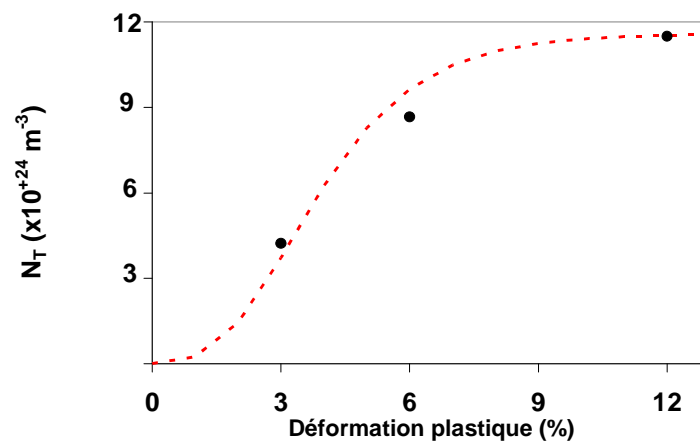


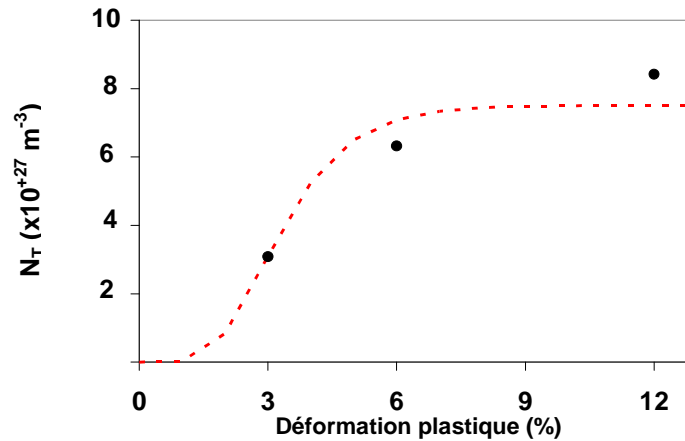
Figure II-28 : Evolution de la densité de pièges  $N_T$  avec la déformation plastique pour  $\Delta W_B = 40$  kJ/mol. En noir les points expérimentaux, en pointillés rouges la fonction  $N_T(\varepsilon_p)$  issue de ces données.

$$N_T^{\Delta W_B = 40 \text{ kJ/mol}}(\varepsilon_p) = 10^{25,06 - 2,06 \exp(-60,8 \varepsilon_p)} \quad (51)$$

L'allure du profil de la courbe  $N_T(\varepsilon_p)$  montre que la densité de pièges augmente lentement puis, dès que la déformation plastique dépasse une valeur seuil, croît rapidement. Sa valeur sature lorsque  $\varepsilon_p$  dépasse 9 %.

- Pour  $\Delta W_B = 20$  kJ/mol ( $\theta_T = 1 \times 10^{-3}$ )

Cette faible valeur d'énergie de piégeage est généralement associée à l'atmosphère de Cottrell d'une dislocation coin. Elle correspond à un taux de remplissage des pièges peu important. Il en résulte que  $N_T$  augmente encore par rapport au cas précédent. L'équation (52) donne l'expression de  $N_T(\varepsilon_p)$ .



**Figure II-29 : Evolution de la densité de pièges  $N_T$  avec la déformation plastique pour  $\Delta W_B = 20 \text{ kJ/mol}$ . En noir les points expérimentaux, en pointillés rouges la fonction  $N_T(\varepsilon_p)$  issue de ces données.**

$$N_T^{\Delta W_B = 20 \text{ kJ/mol}}(\varepsilon_p) = 10^{27,87 - 5,876 \exp(-90,83 \varepsilon_p)} \quad (52)$$

L'allure de la courbe est similaire à celle observée précédemment. Mais, la saturation intervient plus tôt, dès que la déformation plastique dépasse 6 %. Au delà de cette valeur, la courbe montre un plateau qui indique que la densité de pièges n'augmente plus avec la déformation plastique.

En conclusion, l'étude des résultats expérimentaux des dosages hydrogène dans le X80 chargé sous 300 bar d'hydrogène gazeux montre que :

La concentration initiale d'hydrogène  $C_{ini}$  dans le matériau est estimée à 0,86 ppm masse. Les dosages des échantillons chargés non déformés indiquent que la concentration d'hydrogène piégé sur les défauts préexistants  $C_{pp}$  est négligeable, de même que la concentration d'hydrogène réticulaire  $C_L$ .

La concentration d'hydrogène piégé sur les dislocations  $C_T$  est comprise entre 0,66 et 1,79 ppm masse et augmente fortement avec la déformation plastique et ce jusqu'à environ 10%. L'évolution de la densité de pièges  $N_T(\varepsilon_p)$  peut alors être calculée.

La fonction  $N_T$  varie fortement selon l'énergie de piégeage considérée. Elle augmente lorsque  $\Delta W_B$  diminue et passe ainsi d'une valeur égale à  $11,5 \times 10^{+24} \text{ m}^{-3}$  pour  $\varepsilon_p = 10 \%$  et  $W_B = 40 \text{ kJ/mol}$ , à  $7,5 \times 10^{+27} \text{ m}^{-3}$  pour la même valeur de  $\varepsilon_p$  et  $W_B = 20 \text{ kJ/mol}$ .

La réalisation de dosages hydrogène sur des échantillons en X80 a permis d'obtenir l'expression de  $N_T(\varepsilon_p)$  en fonction de l'énergie de piégeage considérée dans l'objectif d'alimenter le modèle de diffusion de l'hydrogène couplé aux champs mécaniques.

Afin d'étudier l'influence de la microstructure sur l'évolution de  $C_{tot}$  et de  $C_T$  avec la déformation plastique, une étude similaire a été réalisée sur du Fer Armco. Cependant une trop grande dispersion des mesures expérimentales empêche toute analyse poussée des

résultats. On peut cependant noter qu'une augmentation de  $C_{tot}$  avec la déformation plastique a également été observée.

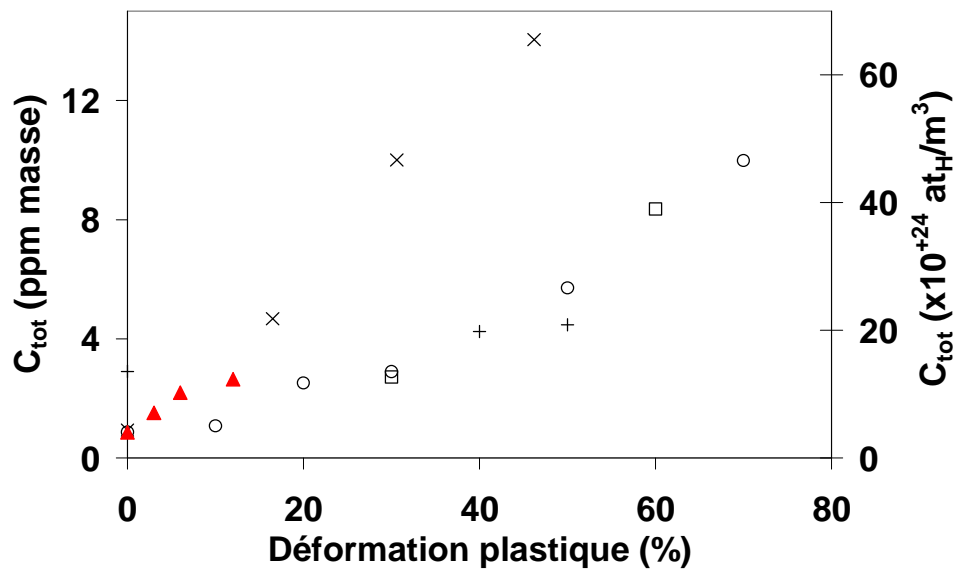
### II.3.3 Discussion

La détermination de l'expression de la densité de pièges avec la déformation plastique  $N_T(\epsilon_p)$  est cruciale pour modéliser la diffusion d'hydrogène dans le matériau couplée aux champs mécaniques. Son étude a fait l'objet de recherches [Bhat 1950, Oriani 1970, Darken 1949, Kumnick 1980, Yien 2003, Hill 1959] via la détermination de l'évolution de  $C_{tot}$  avec la plasticité. Toutes ont mis en évidence une augmentation de la teneur en hydrogène des matériaux avec la déformation plastique, comme cela a été constaté expérimentalement dans ce travail. Le Tableau II-9 présente un état de l'art concernant cette problématique. La Figure III-30 présente les résultats expérimentaux obtenus ici concernant la variation de  $C_{tot}$  avec la déformation plastique, et les compare avec ceux issus de la littérature.

$\epsilon_p$ (%)	Matériau	Chargement / analyse	$C_{tot}$ (ppm masse)	$C_{tot}$ ( $\times 10^{+24}$ at <sub>H</sub> /m <sup>3</sup> )	$N_T$ (m <sup>-3</sup> )	Référence
0			2,91	13,7	$7,58 \times 10^{+26}$	
40	AISI 430, acier ferritique	0,2N CH <sub>3</sub> COOH, 0,1N CH <sub>3</sub> COONaH <sub>2</sub> O, 500 mA/cm <sup>2</sup> / perméation	4,25	20	$2 \times 10^{+27}$	Yien 2003
50			4,47	21	$3 \times 10^{+27}$	
0			0,87	4,07	nc	
10	Acier ferrito perlitique 0,06%C	Electrolytique (composition nc) 82,5 mA/cm <sup>2</sup> / perméation	1,08	5,07	nc	Bath 1950
20			2,52	11,8	nc	
30			2,9	13,6	nc	
50			5,71	26,8	nc	
70			9,98	46,9	nc	
30	Acier 0,16%C ferrito perlitique	Gazeux, 1 atm, 262°C, 24h / désorption Gazeux, 1 atm, 262°C, 88h / désorption Gazeux, 1 atm, 313°C, 46h30mn /	2,7	12,7	nc	Hill 1959
60			8,4	39	nc	
30			2,55	12	nc	
60			9,9	46,5	nc	
30			2,15	10,1	nc	
60			7,7	36,2	nc	

désorption						
0			nc	nc	$8,5 \times 10^{+20}$	
15			nc	nc	$5,9 \times 10^{+22}$	
30	Fer $\alpha$		nc	nc	$5 \times 10^{+22}$	Kumnick
40	Ferrovac E	Gazeux, 1 atm,	nc	nc	$7 \times 10^{+22}$	1980
60		ambiante /	nc	nc	$1,5 \times 10^{+23}$	
80		perméation	nc	nc	$1,8 \times 10^{+23}$	
0			0,94	4,4	nc	
16,5	Acier		4,68	22	nc	
30,6	0,15%C	Electrolytique 1N	10	47	nc	Darken
46,2	ferrito	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C /	14,04	66	nc	1949
60,8	perlitique	extraction	23,18	109	nc	
75,9			32,97	155	nc	
0		Electrolytique NaOH				
		0,1 M, 5 mA/cm <sup>2</sup> ,	0,9	4,2		Résultats
		20°C, 5 heures				obtenus
0	Acier X80	300 bar H <sub>2</sub> , 1 heure,	0,7	3,2	voir	dans le
	ferrito-	20°C			paragraphe	cadre de
3	perlitique	Déformation sous	1,5	7,2	précédents	cette thèse
6		300 bar H <sub>2</sub> , 20°C	2,2	10,4		
12			2,7	12,5		

Tableau II-9 : Etat de l'art sur l'évolution de  $C_{tot}$  et de  $N_T$  avec la déformation plastique (nc = non communiqué).



- + Yien 2003
- Bath 1950
- × Darken 1949
- ▲ Résultats expérimentaux acier X80
- Hill 1959 (262°C)

**Figure II-30 : Résultats expérimentaux présentant l'évolution de  $C_{\text{tot}}$  avec  $\varepsilon_p$  dans le X80. Pour comparaison, les résultats obtenus dans le cadre d'études antérieures [Yien 2003, Bath 1950, Darken 1949, Hill 1959] portant sur des aciers ferrito-perlitique sont reportés.**

On note tout d'abord qu'à l'exception des résultats de Kumnick *et al.*, qui n'ont pas été représentés sur la Figure II-30, les valeurs de  $C_{\text{tot}}$  obtenues sont toutes du même ordre de grandeur. Elles oscillent entre 2 et 3 ppm masse aux faibles déformations pour atteindre une dizaine, voir une trentaine de ppm masse aux fortes déformations. De plus il est remarquable de constater que ces résultats ne dépendent que peu du matériau, de la technique de chargement ou de dosage utilisée.

L'étude du fer pur (ferrovac E) par perméation et exposition par voie gazeuse à 1 atm réalisée par Kumnick *et al.* met en évidence une énergie de piégeage élevée ( $W_B = 60$  kJ/mol) pour les dislocations ainsi qu'une densité de pièges particulièrement faible.

Kumnick *et al.* réalisent plusieurs cycles de mesures par disque. Vraisemblablement, durant le premier cycle de perméation, la majorité des pièges de faible et forte énergie sont remplis. Par la suite, seuls les pièges associés à des énergies de piégeage faibles, c'est à dire des pièges dont les atomes d'hydrogène peuvent désorber à température ambiante dans un délai raisonnable, interviennent dans les mesures. Kumnick *et al.* précisent aussi que le premier test de perméation réalisé donne des résultats différents de ceux obtenus pour les cycles suivants.

Au final on peut conclure que :

La fonction  $N_T(\varepsilon_p)$  déterminée pour l'acier X80 est en accord avec la littérature pour des matériaux similaires, que ce soit au niveau de l'ordre de grandeur des concentrations mesurées ou de l'augmentation constatée de la teneur en hydrogène du matériau avec la déformation plastique.

Ces résultats vont permettre, à présent, grâce au modèle de diffusion de l'hydrogène présenté au paragraphe II.2.4.1, d'estimer les concentrations  $C_L$  et  $C_T$  dans le matériau lors des essais mécaniques sous environnement hydrogène.

## II.4 Localisation de l'hydrogène dans l'acier X80

Il vient d'être montré que la concentration d'hydrogène dans le X80 augmente avec la déformation plastique. Il convient maintenant d'essayer de localiser l'hydrogène dans l'acier. Les paragraphes suivants présentent les travaux que nous avons menés dans ce sens.

L'outil d'analyse, la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), sera brièvement présentée. Puis, la démarche que nous avons choisi ainsi que les essais préliminaires effectués seront décrits.

Enfin, les résultats des analyses SIMS (effectuées à l'INSA de Toulouse) que nous avons menées sur des échantillons chargés en deutérium puis déformés seront rapportés et nous les comparerons à ceux issus de la littérature.

### *II.4.1 Protocole expérimental et moyen d'étude : analyses SIMS*

L'objectif de cette étude est de déterminer le ou les emplacements privilégiés de l'hydrogène dans l'acier X80 et l'effet de la déformation plastique sur cette localisation préférentielle. Pour ce faire, notre démarche a été la suivante:

- Des échantillons étalons en X80 ont été implantés en deutérium par voie ionique, afin d'effectuer des analyses SIMS quantitatives.
- Des éprouvettes en X80 ont été chargées en deutérium puis déformées pour imager et quantifier la redistribution du deutérium, suite à une déformation plastique, au moyen d'analyses SIMS

Au chargement en hydrogène a été préféré un chargement en deutérium. Cet isotope diffuse et se piège dans le matériau de façon similaire, cependant le deutérium est plus aisément détectable par spectrométrie de masse de par la stabilité de son signal, et parce qu'il permet de s'affranchir de l'important bruit de fond dû à l'hydrogène résiduel présent dans la cellule d'analyse.

La méthode de microanalyse SIMS a été choisie car elle permet à la fois de suivre l'évolution des éléments étudiés dans la profondeur du matériau et d'imager leurs distributions. Elle est fondée sur le bombardement du matériau par un faisceau d'ions incidents qui conduit à la pulvérisation de la cible sous forme de particules, appelées ions secondaires. Ceux-ci sont filtrés en masse afin d'obtenir la composition de l'échantillon étudié.

L'analyseur est composé de six constituants principaux présentés sur les clichés du SIMS Figure II-31 et sur le plan en coupe Figure II-32 :

- Une ou plusieurs sources d'ions primaires (composant a Figure II-31).
- Une colonne permettant le filtrage et la focalisation de ces ions (composant b Figure II-31).
- Une chambre d'échantillon (composant c Figure II-31).
- Un ensemble d'extraction et de traitement optique des ions secondaires (composant d Figure II-31).
- Un spectromètre de masse (composant e Figure II-31).
- Un système de focalisation des ions filtrés (composant f Figure II-31).
- Un ensemble de détection/obtention d'images couplé à un système de traitement des signaux (composant g Figure II-31).

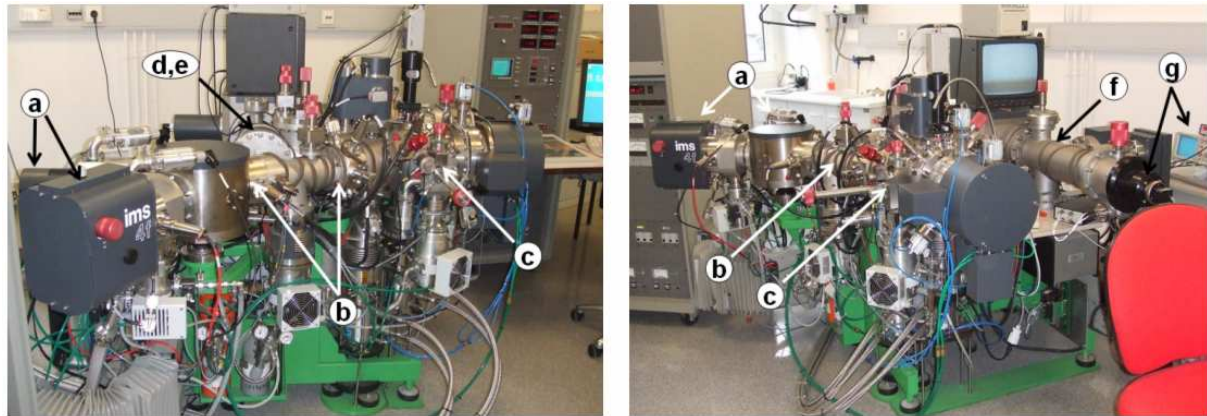


Figure II-31 : Localisation des constituants principaux du SIMS de l'INSA Toulouse sur lequel a été réalisée l'étude.

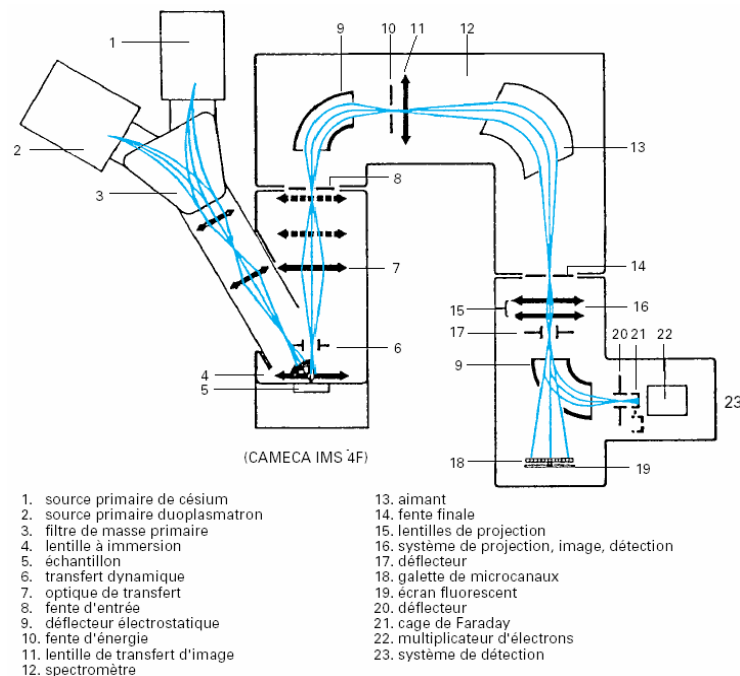


Figure II-32 : Plan en coupe du SIMS [Tech Ing P2618].

## II.4.2 Résultats expérimentaux

### II.4.2.1 Réalisation et analyse d'échantillons étalons : SIMS quantitatif

Trois échantillons de X80 de dimensions 6x6x2 mm ont été préparés avec une face polie à la pâte diamantée puis nettoyés aux ultrasons dans un bain d'acétone. Deux ont été implantés en deutérium par voie ionique au LMP du CNRS à Poitiers. Les implantations ont été réalisées aux fluences  $2 \times 10^{+15}$  et  $2 \times 10^{+16}$  ions/cm<sup>2</sup>. Le troisième échantillon a été laissé tel quel afin de connaître l'état de référence du matériau.

Le principe de l'implantation ionique est d'enrichir superficiellement un matériau en un élément choisi par implantations d'ions. Les ions sont créés à partir d'une source gazeuse ou métallique. Le faisceau ionique est ensuite accéléré puis, par séparation magnétique, on sélectionne l'espèce ionique désirée. Celle-ci est de nouveau accélérée afin d'atteindre un niveau d'énergie compris entre 10 et 400 keV. La surface du matériau à implanter est alors balayée par ce faisceau d'ions incidents.

Les échantillons ainsi préparés ont été introduits dans le SIMS où douze heures d'attente ont été nécessaires avant de les analyser afin de se trouver dans des conditions d'ultravide.

La Figure II-33 présente les résultats obtenus sous la forme de profils deutérium montrant l'intensité du signal émis en coups par seconde dans la profondeur du matériau.

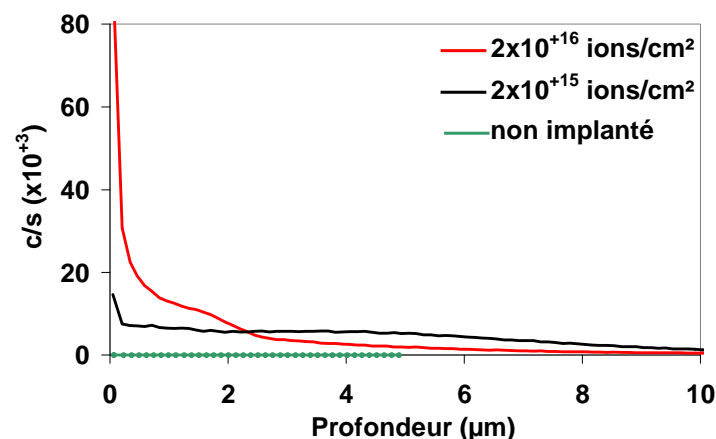


Figure II-33 : Profils de concentration en deutérium des échantillons étalons implantés aux fluences  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> et non implanté.

On constate que le signal émis par l'échantillon non implanté est inférieur de trois ordres de grandeur par rapport à celui émis par les échantillons implantés. Ces derniers émettent donc bien des signaux significatifs.

On vérifie également que l'intégrale du profil émis par l'échantillon implanté à  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> est moindre que celui implanté à  $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Le signal capté est proportionnel à la concentration en deutérium présente localement dans le matériau. Le coefficient multiplicatif  $C_{X80}$  qui permet de relier l'intensité du signal à la concentration effective en deutérium est égal au rapport de l'intégrale du profil de concentration par la fluence d'implantation.

Après calcul, le coefficient multiplicatif  $C_{X80}$  est égal à  $4,39 \times 10^{15}$  at.s/(c.cm<sup>3</sup>). L'étude des échantillons implantés permet donc d'utiliser le SIMS en tant qu'outil d'analyse quantitatif.

Maintenant, nous allons aborder l'étude de la redistribution du deutérium avec la déformation plastique.

#### II.4.2.2 Etude de la redistribution du deutérium avec la déformation plastique

Trois éprouvettes de traction en X80, dont la géométrie est présentée sur la Figure II-34, ont été usinées.



Une fois polies à la pâte diamantée au micron, les éprouvettes ont été chargées en deutérium par voie cathodique dans une solution de NaOH sous un courant de 10 mA/cm<sup>2</sup> pendant 5 heures. Le chargement a été réalisé au CEA Saclay, LECA (J. Chêne). Les conditions ont été déterminées pour que le chargement soit comparable à une exposition par voie gazeuse à 300 bar à température ambiante. Les éprouvettes ont ensuite été respectivement déformées à 3, 6 et 12% à 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> sous air à température ambiante. Des échantillons ont été prélevés de leurs longueurs utiles et de leurs talons. Ceux-ci ont à nouveau été polis à la pâte diamantée au micron afin d'assurer un bon état de surface, condition primordiale pour l'analyse SIMS. Les échantillons ont par la suite été stockés dans de l'azote liquide afin de limiter la désorption du deutérium.

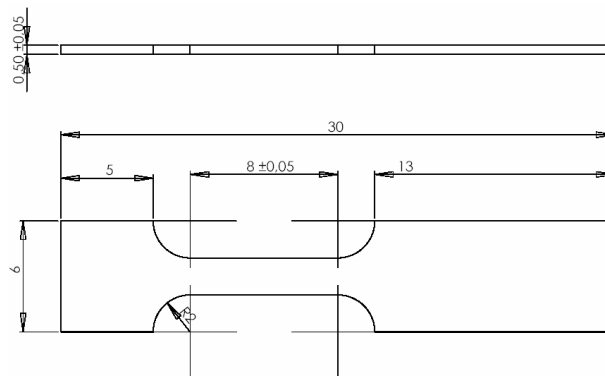


Figure II-34 : Plan des éprouvettes de traction plates.

Dans un premier temps, les échantillons issus des longueurs utiles ont été analysés. Ils ont été introduits dans le SIMS douze heures avant analyse afin de se trouver dans des conditions d'ultravide.

Dans un second temps, les échantillons issus des talons des éprouvettes, donc non déformés, ont été analysés afin de connaître l'état de référence du matériau sans déformation mais avec chargement en deutérium. Dans ce cas, l'analyse SIMS a été effectuée en deux étapes. Les échantillons ont tout d'abord été analysés dès leur introduction dans le SIMS. Ils ont ensuite été laissés douze heures dans le sas. De nouvelles observations ont alors été réalisées.

Les résultats vont être présentés, discutés, puis comparés aux données issues de la littérature.

#### - Analyse de la zone déformée des éprouvettes

Les profils de concentration en deutérium (Figure II-35) des échantillons prélevés dans les longueurs utiles des éprouvettes de X80 déformées à 3, 6 et 12% montrent une forte hétérogénéité de la répartition du deutérium dans le matériau. Alors qu'en surface la concentration locale atteint jusqu'à 100 ppm masse, elle chute à moins d'un ppm masse à plus de quelques dizaines de microns en profondeur. Cette distribution est en accord avec les données présentées au chapitre II.1.3 qui montrent qu'un chargement cathodique induit un profil de concentration en hydrogène très hétérogène.

Il n'est pas possible de comparer les valeurs des concentrations obtenues en surface du matériau étant donné que celles-ci dépendent fortement de son état local (oxydation, présence d'impuretés...), que l'on ne maîtrise pas. Toutefois, on observe que les profils des échantillons pré-déformés à 3 et 6% sont quasi similaires tandis que celui de l'échantillon pré-déformé à

12% est sensiblement inférieur. Ce résultat peut paraître surprenant, on se serait attendu à ce que la concentration en deutérium augmente avec la déformation plastique, mais s'explique par le fait que le chargement en hydrogène est réalisé non pas pendant l'essai de traction, mais antérieurement à celui-ci. Ainsi, le drainage du deutérium par les dislocations, ajouté au fait que plus la déformation de l'échantillon est importante, plus celui-ci a passé de temps sous air, donc plus le deutérium a eu le temps de diffuser, peuvent expliquer pourquoi on observe une concentration en deutérium moindre dans l'échantillon déformé à 12 %.

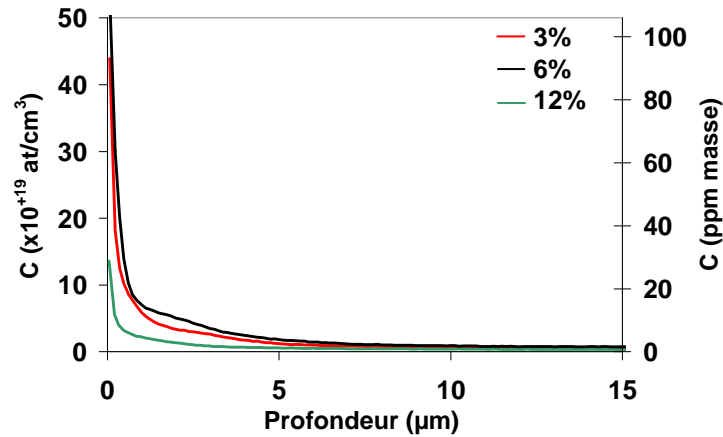


Figure II-35 : Evolution de la concentration en deutérium  $C$  dans les longueurs utiles des éprouvettes en X80 déformées à 3, 6 et 12% et analysées après un temps d'attente de 12 heures dans le SIMS.

Des images de la distribution du deutérium et du carbone ont été effectuées afin d'étudier une éventuelle corrélation entre la localisation du deutérium et la microstructure du matériau en surface (Figure II-36) et en volume (Figure II-37).

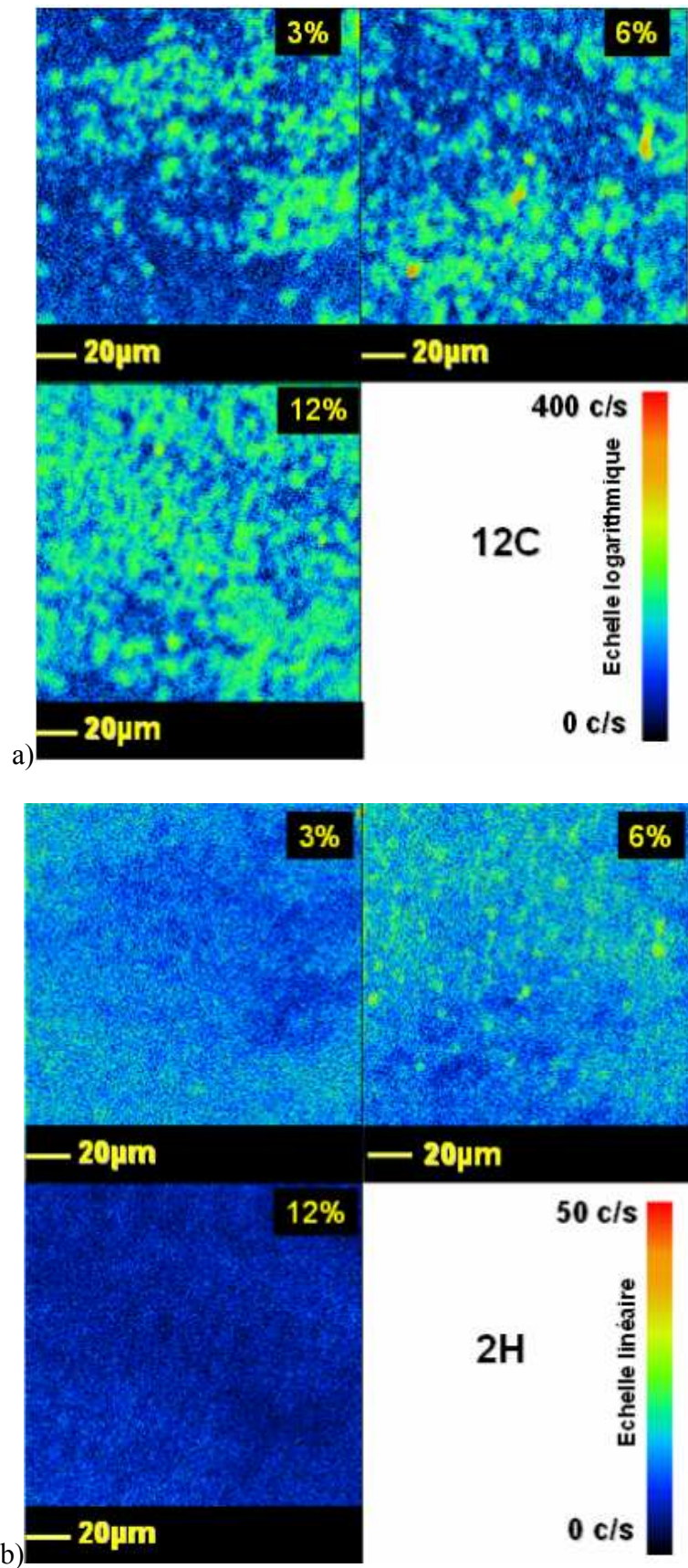


Figure II-36 : Images carbone (a) et deutérium (b) prises en surface du matériau (à quelques dizaines de nanomètres de profondeur). Etude des échantillons déformés à 3, 6 et 12%.

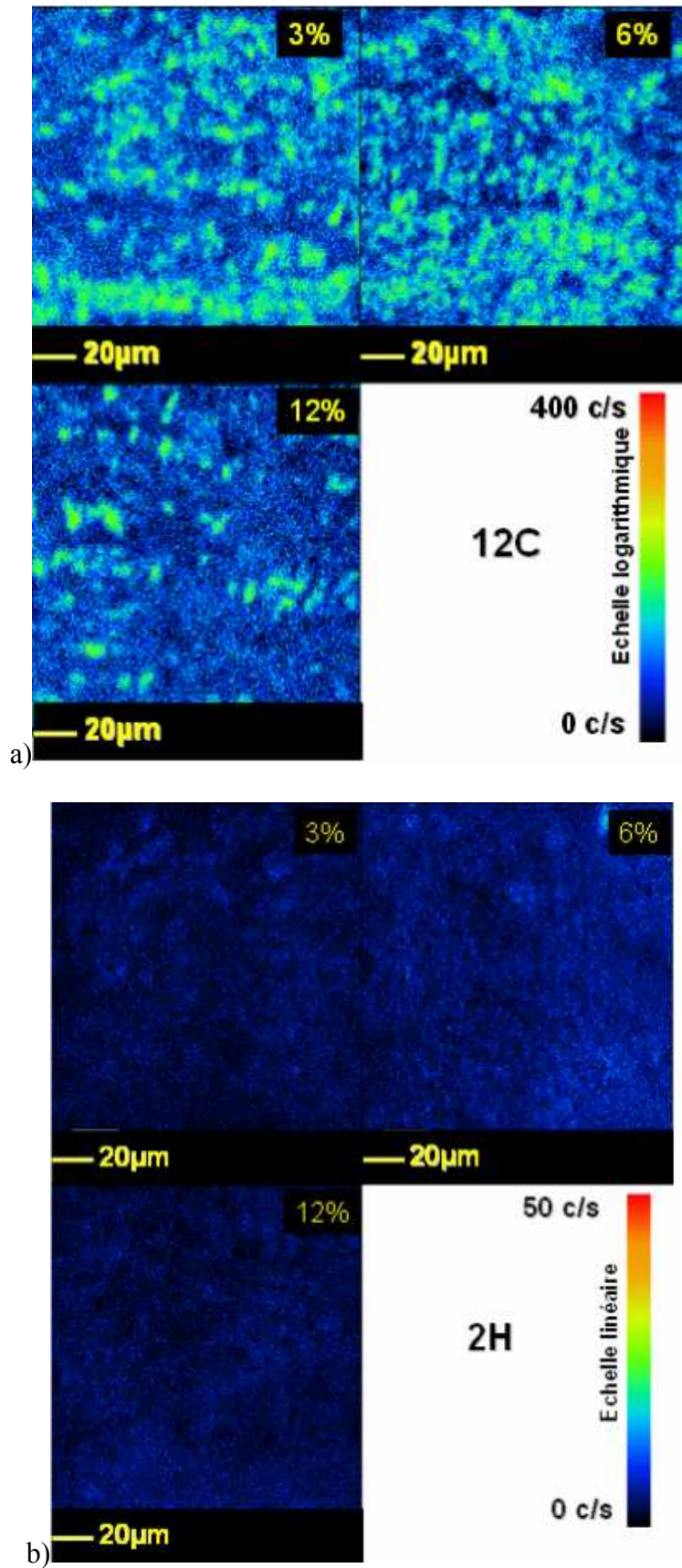


Figure II-37 : Images carbone (a) et deutérium (b) prises dans le volume du matériau (à 10  $\mu\text{m}$  de profondeur). Etude des échantillons déformés à 3, 6 et 12%.

En surface du matériau (Figure II-36), on observe une concordance entre la microstructure de l'acier X80 et la distribution du deutérium. Celui-ci est majoritairement situé dans les phases de ferrite. Néanmoins cette dépendance n'est plus observée dans le volume du matériau où la concentration en deutérium est trop faible pour obtenir une image significative de sa répartition.

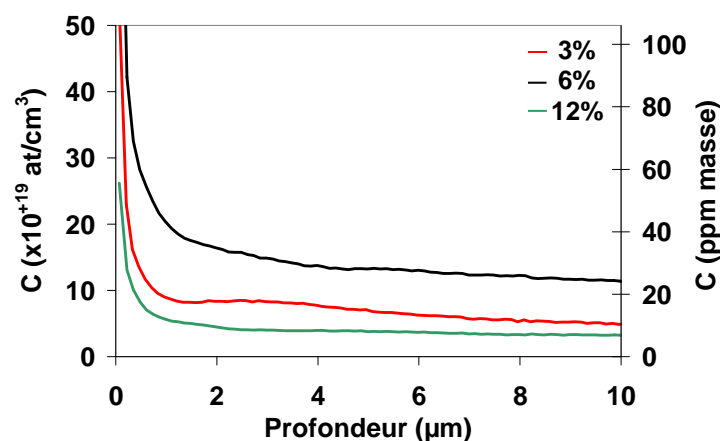
L'analyse des talons non déformés de ces mêmes éprouvettes a ensuite été effectuée pour fournir un état de référence du matériau chargé et non déformé.

*- Analyse du talon des éprouvettes*

Les profils de concentration en deutérium (Figure II-38) issus des échantillons prélevés dans les talons des éprouvettes de X80 déformées à 3, 6 et 12% et analysés dès leur introduction dans le SIMS, afin de minimiser la désorption du deutérium, montrent, comme précédemment, une forte hétérogénéité de la concentration en deutérium entre la surface et le volume du matériau. Cette dernière varie entre 7 et 22 ppm masse dans le volume du matériau, valeurs notablement plus importantes que celles constatées sur la Figure II-35.

En outre, le profil du talon de l'éprouvette déformée à 12% est inférieur aux deux autres. Les profils issus des talons des éprouvettes déformées à 3 et 6% révèlent également une bien plus forte disparité en terme de valeur absolue sur l'intensité du signal capté que la disparité constatée sur la Figure II-35. Les résultats obtenus sur le talon de l'éprouvette déformée à 12 % rejoignent ceux résultant de l'étude de la partie utile des éprouvettes : l'éprouvette déformée à 12 % présente la concentration en deutérium la plus faible. Ceci peut s'expliquer par une durée plus longue de l'essai ainsi que, pour les parties utiles, par un transport de l'hydrogène par les dislocations vers les surfaces libres.

Quoi qu'il en soit, l'écart entre les profils présentés sur la Figure II-38 est acceptable et permet de dire que les chargements en hydrogène entre les trois éprouvettes sont relativement reproductibles.

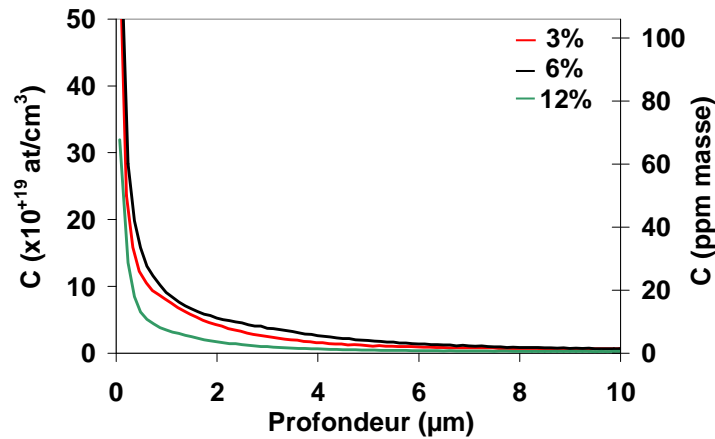


**Figure II-38 : Evolution de la concentration en deutérium dans les talons des éprouvettes en X80 déformées à 3, 6 et 12% et analysées dès introduction dans le SIMS.**

Les analyses effectuées après avoir laissé les échantillons pendant douze heures en ultravide dans le SIMS (Figure II-39) montrent des résultats différents de ceux de la Figure III-38 et, au contraire, similaires à ceux présentés sur la Figure II-35.

Bien que l'on observe toujours une forte disparité entre la concentration de deutérium en surface et en volume du matériau, cette dernière est alors inférieure à un ppm masse.

Encore une fois, on observe que le profil du talon de l'éprouvette à 12% est inférieur aux deux autres qui, contrairement à ce qui a été observé sur la Figure II-38, sont quasi identiques.



**Figure II-39 : Evolution de la concentration en deutérium  $C$  dans les talons des éprouvettes en X80 déformées à 3, 6 et 12% et analysées après 12 heures dans le SIMS.**

Des images de la répartition du deutérium et du carbone en surface du matériau ont été effectuées dès la mise en place des échantillons dans le SIMS (Figure II-40) et 12 heures après (Figure II-41).

Les images prises juste après introduction des échantillons dans le SIMS ne montrent pas de corrélation entre la microstructure du matériau et la localisation du deutérium, bien que celle-ci soit hétérogène. En revanche, après 12 heures passées en ultra vide dans le SIMS, le deutérium est majoritairement présent dans la ferrite.



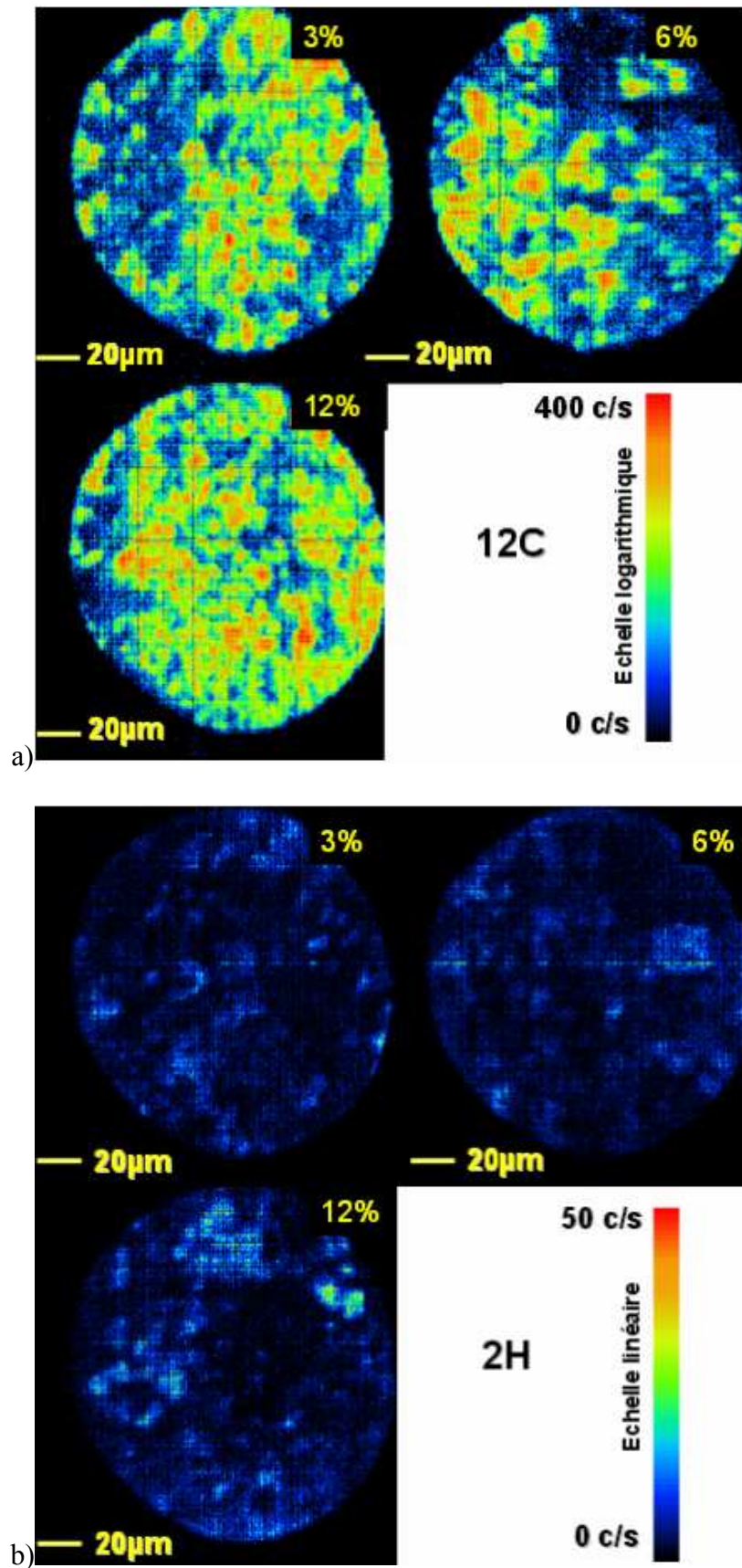


Figure II-40 : Images carbone (figure a, échelle logarithmique) et deutérium (figure b, échelle linéaire) prises en surface du matériau (à quelques dizaines de nanomètres de profondeur). Etude des têtes des échantillons déformés à 3, 6 et 12% dès introduction dans le SIMS.

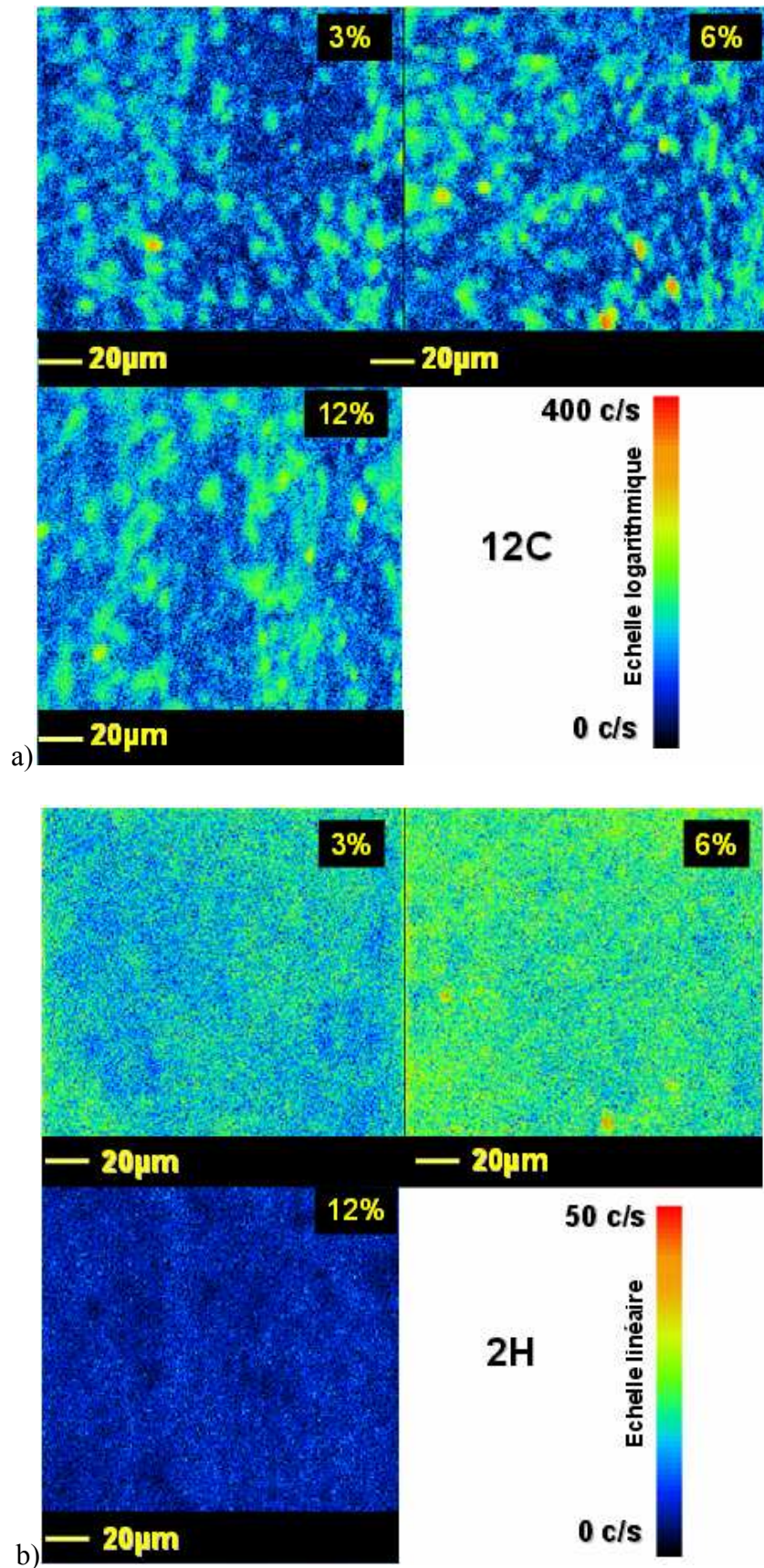


Figure II-41 : Images carbone (figure a, échelle logarithmique) et deutérium (figure b, échelle linéaire) prises en surface du matériau (à quelques dizaines de nanomètres de profondeur). Etude des têtes des échantillons déformés à 3, 6 et 12% après 12 heures dans le SIMS.



*- Discussion*

L'étude des talons des éprouvettes dès la mise en place des échantillons dans le SIMS et douze heures après montre que le deutérium désorbe significativement. La désorption est mise en évidence par une forte chute de la concentration dans le volume du matériau (Figure II-38 et Figure II-39). Elle est associée à une redistribution de deutérium dans les phases ferritiques qui ont un coefficient de diffusion plus élevé que la perlite. Cette dernière phase, formée d'une succession de lamelles de ferrite et de cémentite, constitue vraisemblablement une zone à haut pouvoir de piégeage pour l'hydrogène [Ohmisawa 2003] que notre étude n'a pas permis de mettre en évidence. Cette rapide désorption du deutérium explique vraisemblablement les résultats obtenus pour l'éprouvette déformée à 12 %, la durée de l'essai de traction étant dans ce cas plus importante.

Afin de regarder l'effet de la déformation plastique sur la concentration et la localisation de deutérium dans le matériau, il est donc nécessaire de comparer les analyses effectuées sur les talons des échantillons après douze heures dans le SIMS avec celles réalisées sur les longueurs utiles des éprouvettes dans les mêmes conditions, tout en gardant à l'esprit que les éprouvettes ont été chargées en deutérium puis déformées.

La Figure II-42 compare les profils de concentration en deutérium dans ces deux cas. On observe que les teneurs en hydrogène des longueurs utiles des éprouvettes sont systématiquement inférieures à celles des talons non déformés. Ce résultat met en évidence le transport du deutérium par les dislocations, en accord avec la littérature [Brass 1996, Brass 1999, Chêne 1999, Chêne 1979, Donovan 1976]. En effet, le deutérium est piégé dans et en périphérie des dislocations. Lorsque celles-ci débouchent en surface du matériau, le deutérium est relargué dans l'atmosphère. La concentration en deutérium du matériau préchargé diminue donc avec l'augmentation de la plasticité.

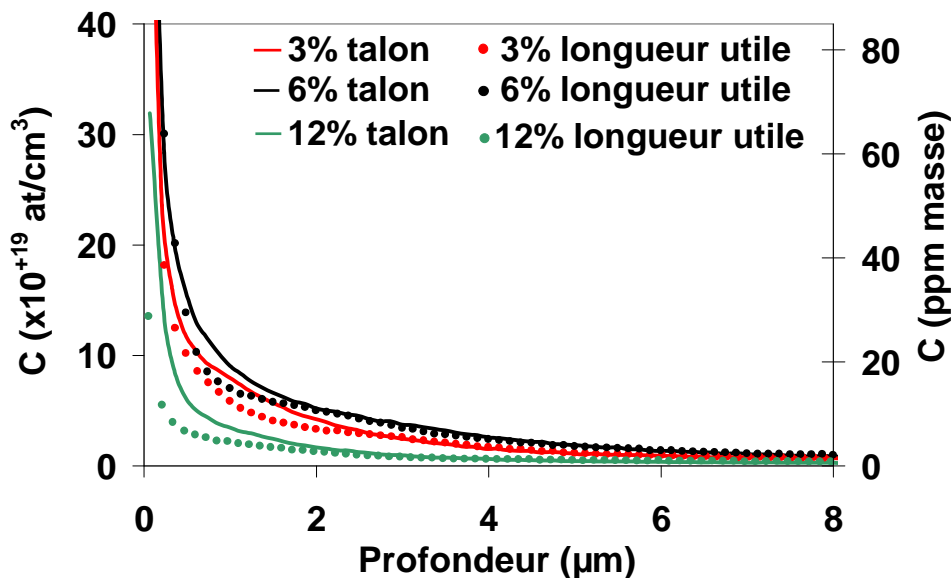


Figure II-42 : Comparaison de l'évolution de la concentration en deutérium  $C$  dans les longueurs utiles et les talons des éprouvettes en X80 déformées à 3, 6 et 12%. Tous les échantillons ont été analysés après 12 heures dans le SIMS.

La comparaison des images carbone et deutérium (Figure II-36 et Figure II-41) n'apporte pas d'informations notables. Dans les deux cas, on observe une localisation préférentielle du deutérium dans la ferrite. La désorption du deutérium masque la redistribution du deutérium due à la déformation plastique.

Finalement, les analyses SIMS conduites sur des éprouvettes en acier X80 déformées à 3 %, 6 % et 12 % n'ont pas permis de mettre nettement en évidence la redistribution du deutérium associée à la déformation plastique du matériau. L'attente de 12 h réalisée après introduction des échantillons dans le SIMS, dans l'objectif de se placer dans des conditions d'observation optimales (ultravide), s'est révélée néfaste du fait de la rapide désorption du deutérium. Cependant, les résultats obtenus mettent tout de même en évidence le transport du deutérium par les dislocations. L'analyse a posteriori de ces essais nous permet de proposer un protocole expérimental qui serait adapté à l'observation par SIMS de la redistribution du deutérium dans un acier ferritique. Tout d'abord, pour de nouvelles analyses, il serait intéressant de réaliser le chargement en deutérium *in situ*. Il serait ainsi possible de quantifier l'augmentation de la teneur en deutérium avec la déformation plastique, et de confronter ces résultats avec ceux issus des dosages en hydrogène par fusion précédemment réalisés sur l'acier X80 (chapitre II.3.2). Enfin, et même si cela ne permet pas l'obtention de conditions d'observation idéales, l'analyse des échantillons doit se faire au plus tôt dès leur introduction dans la chambre d'analyse du SIMS.



## **Chapitre III.**

# **Endommagements et évolution des caractéristiques mécaniques de l'acier X80 sous hydrogène gazeux**

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques des aciers soumis à une pression d'hydrogène, et de présenter les mécanismes physiques associés à la FPH. Un état de l'art de ces deux problématiques sera dressé, puis nos résultats expérimentaux concernant la FPH du X80 en environnement hydrogène gazeux haute pression seront décrits. Ce chapitre permettra de dégager, parmi les paramètres que nous avons étudiés, ceux pouvant être considérés de premier ordre. Enfin, nous discuterons de la cohérence entre nos résultats et les mécanismes de fragilisation proposés dans la littérature. Nous rappelons que l'acier X80 est de microstructure ferrito-perlitique. En conséquence, on s'intéressera principalement dans le chapitre qui suit à la FPH des aciers ferritiques ou ferrito-perlitiques.

### III.1 Synthèse bibliographique : la FPH des aciers

#### III.1.1 Modifications des propriétés mécaniques des aciers sous hydrogène

L'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des métaux est connue depuis plus de 150 ans. La première publication à avoir abordé cette problématique date de 1856 [Dick 1856] et met en évidence une forte chute de la ductilité du fer pur après chargement cathodique. Les recherches effectuées depuis montrent que l'hydrogène dans les aciers peut affecter plus généralement :

- La ductilité et la striction.
- La limite d'élasticité.
- La contrainte à rupture.
- La ténacité.
- La tenue en fatigue.

##### - Ductilité et striction :

L'hydrogène diminue la ductilité et la striction des aciers comme l'illustrent les travaux menés par Hardie *et al.* [Hardie 2006], Trasatti *et al.* [Trasatti 2005] et Cialone *et al.* [Cialone 1988] sur des aciers ferritiques à haute limite d'élasticité pour pipeline. Le Tableau III-1, qui présente les résultats de ces études, utilise les indices de fragilisation  $I_F^{RS}$  et  $I_F^{AR}$  (équations (53) et (54)), qui quantifient respectivement la diminution de la striction et de la ductilité du matériau sous hydrogène.

$$I_F^{RS} (\%) = \frac{R_S^{N_2} - R_S^{H_2}}{R_S^{N_2}} \times 100 \quad (53)$$

$$I_F^{AR} (\%) = \frac{A_R^{N_2} - A_R^{H_2}}{A_R^{N_2}} \times 100 \quad (54)$$

Avec :

$R_S^{N_2}$	La réduction de surface sous azote	(%)
$R_S^{H_2}$	La réduction de surface sous hydrogène	(%)
$A_R^{N_2}$	L'allongement à rupture sous azote	(%)
$A_R^{H_2}$	L'allongement à rupture sous hydrogène	(%)

Matériau, microstructure	Eprouvette	Conditions essai	$A_R$ (%)	$I_F^{AR}$ (%)	$D_R$ (mm)	$R_S$ (%)	$I_F^{RS}$ (%)	Source
X60, ferrito-perlitique	traction lisse axisymétrique	sous air à $\dot{\epsilon} = 2,8 \times 10^{-5} s^{-1}$	20			78		
		chargement cathodique 0,5 M acide sulfurique + 5 g/L $KH_2SO_4$ , 40 °C, 15 mn, 0,66 mA/cm <sup>2</sup> puis traction à $\dot{\epsilon} = 2,8 \times 10^{-5} s^{-1}$	11	45		28	64	
X80, ferrito-perlitique	traction lisse axisymétrique	sous air à $\dot{\epsilon} = 2,8 \times 10^{-5} s^{-1}$	19			78		Hardie 2006
		chargement cathodique 0,5 M acide sulfurique + 5 g/L $KH_2SO_4$ , 40 °C, 15 mn, 0,66 mA/cm <sup>2</sup> puis traction à $\dot{\epsilon} = 2,8 \times 10^{-5} s^{-1}$	5	74		17	78	
X100, ferrito-perlitique	traction lisse axisymétrique	sous air à $\dot{\epsilon} = 2,8 \times 10^{-5} s^{-1}$	17			76		
		chargement cathodique 0,5 M acide sulfurique + 5 g/L $KH_2SO_4$ , 40 °C, 15 mn, 0,66 mA/cm <sup>2</sup> puis traction à $\dot{\epsilon} = 2,8 \times 10^{-5} s^{-1}$	6	65		11	85	
X80, ferrito-bainitique	traction axisymétrique entaillée ( $\rho=10$ mm)	sous air, $v = 5 \times 10^{-5} mm / s$			1,92	72		Trasatti 2005
		chargement cathodique 0,1 M $H_2SO_4$ , 22 °C, 24 h, 5 mA/cm <sup>2</sup> puis traction à $v = 5 \times 10^{-5} mm / s$			0,64	33	54	
X42, ferrito-perlitique	traction lisse axisymétrique	sous air $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$	21			56		
		sous 69 bar d'hydrogène $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$	20	5		44	21	
X70, ferrite avec îlots de martensite	traction lisse axisymétrique	sous air $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$	20			57		Cialone 1988
		sous 69 bar d'hydrogène $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$	20	0		47	17	

Tableau III-1 : Effet de l'hydrogène sur la ductilité du fer pur et des aciers ferritiques pour pipelines.

 $D_R$  = déplacement à rupture.

Ces travaux montrent que l'ampleur de la fragilisation du matériau dépend :

- Du grade de l'acier, c'est-à-dire de sa limite d'élasticité : plus elle est forte, plus la FPH augmente. Ce résultat est mis en évidence par Hardie *et al.* [Hardie 2006].
- Du mode de chargement en hydrogène : le chargement par voie cathodique induit une fragilisation plus importante que par voie gazeuse [Cialone 1988, Trasatti 2005, Hardie 2006]. Ce résultat peut être mis en parallèle du paragraphe II.1.3 qui montre que la quantité d'hydrogène dans le matériau et son profil de concentration dépendent étroitement du mode de chargement.
- De la composition chimique de l'acier : lors de l'étude de huit aciers austénitiques de type CrNi chargés cathodiquement (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 125 mg/L NaAsO<sub>2</sub>, 48 h, 20 °C, 25 mA/cm<sup>2</sup>), Gavriljuk *et al.* [Gavriljuk 2003] montrent que la chute de ductilité observée diffère parmi ces huit matériaux.

- Limite d'élasticité :

La synthèse bibliographique effectuée par Girardin [Girardin 2004] résume les principaux faits expérimentaux observés. Elle met en évidence que l'influence de l'hydrogène sur la limite d'élasticité dépend du matériau et des paramètres expérimentaux considérés.

Dans du fer pur chargé par voie cathodique, Matsui *et al.* [Matsui 1979<sup>a</sup>, Matsui 1979<sup>b</sup>] montrent que l'adoucissement ou le durcissement induit par l'hydrogène est fonction de la pureté du matériau, des conditions de chargement et d'essai. Leurs travaux font ressortir l'importance de :

- La pureté du métal : plus le matériau contient d'impureté, plus il a tendance à durcir sous hydrogène.
- La température : il existe une température seuil au-dessus de laquelle le fer pur chargé en hydrogène s'adoucit, et au-dessous de laquelle il durcit.
- La vitesse de déformation. Dans des gammes où, sous air, on n'observe pas d'effet de  $\dot{\epsilon}$  sur les propriétés mécaniques, l'hydrogène peut induire un adoucissement du matériau aux faibles vitesses de déformation. Pour du fer pur chargé cathodiquement dans une solution de 0,1 M CH<sub>3</sub>-OH-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sous 20 mA/cm<sup>2</sup> à 200 K, le matériau présente un adoucissement lorsque l'essai est réalisé à  $8,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Le même essai effectué à  $1,67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ne montre plus d'effet de l'hydrogène sur la limite d'élasticité [Matsui 1979<sup>b</sup>].
- De la teneur en hydrogène : Matsui *et al.* montrent que, lors d'un chargement par voie cathodique, plus la densité de courant imposée est forte, plus la teneur en hydrogène du matériau est élevée et plus l'adoucissement est important.

Matsui *et al.* mettent ainsi en évidence que lorsque les dislocations ne drainent plus d'hydrogène sous la forme d'atmosphère de Cottrell (forte vitesse de déformation, faible température...), le matériau a préférentiellement tendance à durcir. L'explication avancée est que les atomes d'hydrogène ancrent alors les dislocations. Leur mobilité est réduite : le

matériau durcit. Cependant, pour de nombreux auteurs [Hardie 2006, Lam 2006, Lam 2007], l'hydrogène n'induit aucune modification de la limite d'élasticité dans les aciers ferritiques.

L'étude des aciers austénitiques nécessite de distinguer l'effet de l'hydrogène sur la limite d'élasticité  $\sigma_Y$  et sur le taux d'érouissage. Les travaux effectués par Ulmer *et al.* [Ulmer 1991] et Abraham *et al.* [Abraham 1995] sur les aciers 304 et 310S chargés cathodiquement ont mis en évidence le fait que l'hydrogène influence différemment ces deux paramètres. Alors que  $\sigma_Y$  augmente régulièrement avec la concentration d'hydrogène  $C_{tot}$ , il existe au contraire une valeur seuil de  $C_{tot}$  au-dessous de laquelle le taux d'érouissage augmente avec  $C_{tot}$  et au-dessus de laquelle elle diminue. De plus, les travaux d'Abraham *et al.* menés sur un acier 310S chargé par voie cathodique (0,5 M de  $H_2SO_4$  + 0,1 g/L  $NaAsO_2$ , 80 °C, 12 heures, 20 mA/cm<sup>2</sup>) montrent (Tableau III-2) que la température et la vitesse de déformation modifient l'effet de l'hydrogène sur  $\sigma_Y$  et sur le taux d'érouissage de la même façon que dans le fer pur [Matsui 1979<sup>a</sup>, Matsui 1979<sup>b</sup>].

Teneur hydrogène (% atomique)	Conditions expérimentales	$\sigma_Y$ (MPa)
0		230
2,7		400
3,7	295K, $\dot{\epsilon} = 5,5 \times 10^{-5} s^{-1}$	430
5,3		605
7,2		610
9,2		615
7,1	295K, $\dot{\epsilon} = 5,5 \times 10^{-5} s^{-1}$	600
7,1	275K, $\dot{\epsilon} = 5,5 \times 10^{-5} s^{-1}$	650
7,1	77K, $\dot{\epsilon} = 5,5 \times 10^{-5} s^{-1}$	850
5,3	295K, $\dot{\epsilon} = 1,4 \times 10^{-3} s^{-1}$	650
5,3	295K, $\dot{\epsilon} = 1,4 \times 10^{-4} s^{-1}$	600
5,3	295K, $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-5} s^{-1}$	550

Tableau III-2 : Influence de l'hydrogène sur la limite d'élasticité  $\sigma_Y$  pour un acier austénitique 310S sous chargement cathodique à 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,1 g/L  $NaAsO_2$ , 80 °C, 12 h, 20 mA/cm<sup>2</sup> [Abraham 1995].

L'influence de l'hydrogène sur la limite d'élasticité et le taux d'érouissage des aciers dépend donc de leur microstructure et des conditions expérimentales.

- Contrainte à rupture  $\sigma_R$  :

L'étude réalisée par Hofmann *et al.* [Hofmann 1965] sur deux aciers ferritiques faiblement alliés et du fer armco montre que, pour des éprouvettes de traction lisses sous chargement hydrogène gazeux à 150 bar et à température ambiante, les matériaux ne présentent pas de modification significative de leur contrainte à rupture  $\sigma_R$  (Tableau III-3) par rapport aux valeurs mesurées sous air.



	$\sigma_R$ sous air (MPa)	$\sigma_R$ sous $H_2$ (MPa)
<b>Fer Armco</b>	350	330
<b>Acier 0,22%C</b>	489	489
<b>Acier 0,45%C</b>	662	662

Tableau III-3 : Influence de l'hydrogène sur la contrainte à rupture  $\sigma_R$  pour des aciers ferritiques et du fer Armco sous chargement hydrogène gazeux à 150 bar [Hofmann 1965].

Cependant, l'étude d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80 au moyen d'essais de traction sur des éprouvettes axisymétriques entaillées sous chargement cathodique [Trasatti 2005] montre que  $\sigma_R$ , définie comme le rapport de la force maximale appliquée sur la section minimale de l'éprouvette, diminue lorsque le matériau est soumis à une forte triaxialité des contraintes (Tableau III-4).

	$\zeta$	Environnement	$\sigma_R$ (MPa)
<b>AE <math>\rho = 2</math> mm</b>		Air	1095
	1,14	$H_2SO_4$ 5 mA/cm <sup>2</sup>	492
<b>AE <math>\rho = 4</math> mm</b>		Air	714
	0,82	$H_2SO_4$ 5 mA/cm <sup>2</sup>	662

Tableau III-4 : Influence de l'hydrogène sur la contrainte à rupture de l'acier X80 avec des éprouvettes axisymétriques entaillées [Trasatti 2005].  $\zeta$  désigne la triaxialité des contraintes.

Il ressort de ces deux études [Hofmann 1965, Trasatti 2005] que l'hydrogène n'a que peu d'effet sur la contrainte à rupture d'aciers ferritiques, excepté lorsque le matériau est soumis à une forte triaxialité des contraintes, ce qui augmente localement sa teneur en hydrogène réticulaire.

L'influence de l'hydrogène sur la contrainte à rupture des aciers austénitiques est plus complexe. Ulmer *et al.* [Ulmer 1991] montrent que les aciers 304 et 310S chargés cathodiquement se fragilisent différemment. Dans un premier temps,  $\sigma_R$  augmente avec la teneur en hydrogène  $C_{tot}$ . Puis, alors que la contrainte à rupture se stabilise pour l'acier 304, elle chute fortement pour l'acier 310S lorsque  $C_{tot}$  dépasse une valeur seuil (Figure III-1).

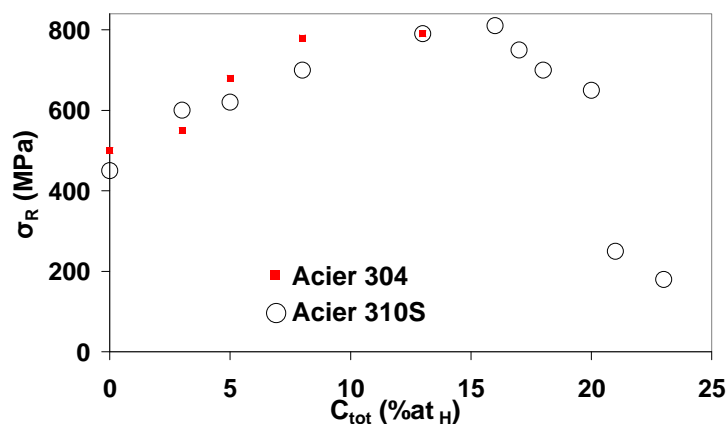


Figure III-1 : Evolution de la contrainte à rupture  $\sigma_R$  avec la teneur en hydrogène  $C_{tot}$  pour les aciers austénitiques 304 et 310S chargés cathodiquement [Ulmer 1991].

De plus, Gavriljuk *et al.* [Gavriljuk 2003] mettent en évidence qu'en fonction de la composition chimique des aciers austénitiques, l'influence de l'hydrogène (introduit par voie cathodique dans une solution de 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 125 mg/L NaAsO<sub>2</sub>, 50 mA/cm<sup>2</sup>, 72 K, 6 heures) sur la contrainte à rupture varie fortement (Tableau III-5).

	$\sigma_R$ (MPa)	$\sigma_{RH}$ (MPa)	$\frac{\sigma_R - \sigma_{RH}}{\sigma_R} \times 100$
Cr18Ni12Mn17	381	334	12
Cr18Ni18Mn10	359	233	35
Cr18Ni16Mn10Si2	339	332	2
Cr12Ni18Mn16	269	253	5
Cr18Ni18Mn10Mo2	371	284	23
Cr25Ni20	393	277	30
Cr25Ni20Si3	389	356	8

**Tableau III-5 : Evolution de la contrainte à rupture d'aciers austénitiques pour des éprouvettes de traction lisses chargées en hydrogène  $\sigma_{RH}$  et non chargées  $\sigma_R$  [Gavriljuk 2003].**

L'influence de l'hydrogène sur la contrainte à rupture dépend donc de la microstructure de l'acier, de sa composition chimique, et de sa teneur en hydrogène. Dans la majorité des cas, l'hydrogène diminue la contrainte à rupture. Cependant, pour des aciers austénitiques à faible teneur en hydrogène, l'inverse peut se produire.

#### - Ténacité :

Les études menées mettent en évidence une forte diminution de la ténacité des aciers sous hydrogène. Kussmaul *et al.* [Kussmaul 1998] montrent que la ténacité de l'acier ferritique 15MnNi 6 3 chute de 69 % sous 90 bar d'hydrogène. Cialone *et al.* [Cialone 1988] présentent des résultats semblables sur un acier ferrito-perlitique X42 sous 69 bar d'hydrogène. L'étude effectuée par Xu [Xu 2005], sur un acier X80 en environnement hydrogène gazeux, montre que la ténacité du matériau passe de 245 kJ/m<sup>2</sup> sous air à 85 kJ/m<sup>2</sup> sous 34 bar d'hydrogène. La ténacité continue de chuter lorsque la pression d'hydrogène augmente, jusqu'à atteindre 50 kJ/m<sup>2</sup> sous 275 bar d'hydrogène.

#### - Tenue en fatigue :

La tenue en fatigue des aciers est affectée par l'hydrogène. Bien que la vitesse de propagation da/dn soit dépendante du facteur d'intensité des contraintes maximal ( $K_{max}$ ) et du rapport de charge ( $R=K_{max}/K_{min}$ ), il ressort que l'hydrogène augmente la vitesse de propagation des fissures. Lors de l'étude de deux aciers de grade X42 (ferrito-perlitique) et X70 (matrice ferritique avec îlots de martensite) sous 69 bar d'hydrogène, Cialone *et al.* [Cialone 1988] mettent en évidence que, à  $\Delta K$  similaire, la vitesse de propagation da/dn est plus importante sous hydrogène que sous azote. Les auteurs montrent également que le rapport de charge R influence fortement la valeur de da/dn sous hydrogène (Figure III-2) au dessus d'un seuil de R de 0,5.

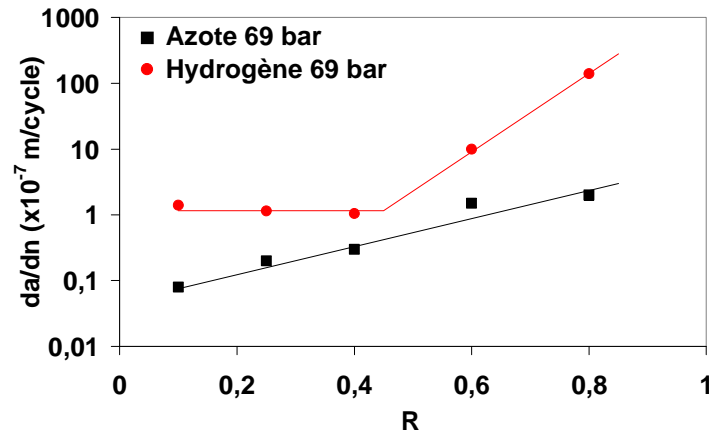


Figure III-2 : Influence de l'hydrogène sur la vitesse de propagation  $da/dn$  dans un acier X42 pour  $\Delta K = 10 \text{ MPa}\sqrt{m}$  [Cialone 1988].

- Faciès de rupture :

Plusieurs études montrent que l'hydrogène modifie le faciès de rupture des métaux (Tableau III-6) : le faciès de rupture d'un acier ductile sous air deviendra fragile, voir de type quasi-clivage, sous hydrogène (Figure III-3). On emploie ici le terme de quasi-clivage préférentiellement au terme de clivage car les plans de décohésion ne sont pas lisses : ils présentent des cupules aplaties ou des rivières, c'est-à-dire des lignes à l'aspect ductile. Ce faciès est typique de la rupture sous hydrogène des aciers cubiques centrés.

L'influence de l'hydrogène sur le caractère intergranulaire ou intragranulaire de la rupture est moins marquée.

Matériau, Microstructure	Chargement hydrogène	Faciès de rupture sous air	Faciès de rupture après chargement hydrogène	Source
X60, ferrito-perlitique	chargement cathodique 0,5 M acide sulfurique + 5 g/L			Hardie 2006
X80, ferrito-perlitique	$\text{KH}_2\text{SO}_4$ , 40 °C, 15 mn, $i \in [0,11;0,66] \text{ mA/cm}^2$	ductile	quasi-clivage, intragranulaire	
X100, ferrito-perlitique				
X80, ferrito-bainitique	chargement cathodique 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 22 °C, 24 h, 5 mA/cm <sup>2</sup>	ductile	mixte ductile/quasi-clivage et intergranulaire /intragranulaire	Trasatti 2005
AISI 4135, martensitique	0,1 M NaOH, $i \in [0,3;30] \text{ mA/cm}^2$ , 48-72 h, 20 °C	ductile	quasi-clivage et intergranulaire	Wang 2005 Wang 2007
15MnNi 6 3, ferritique	90 bar $\text{H}_2$	ductile	quasi-clivage	Kussmaul 1998

Tableau III-6 : Evolution des faciès de rupture des aciers chargés en hydrogène.

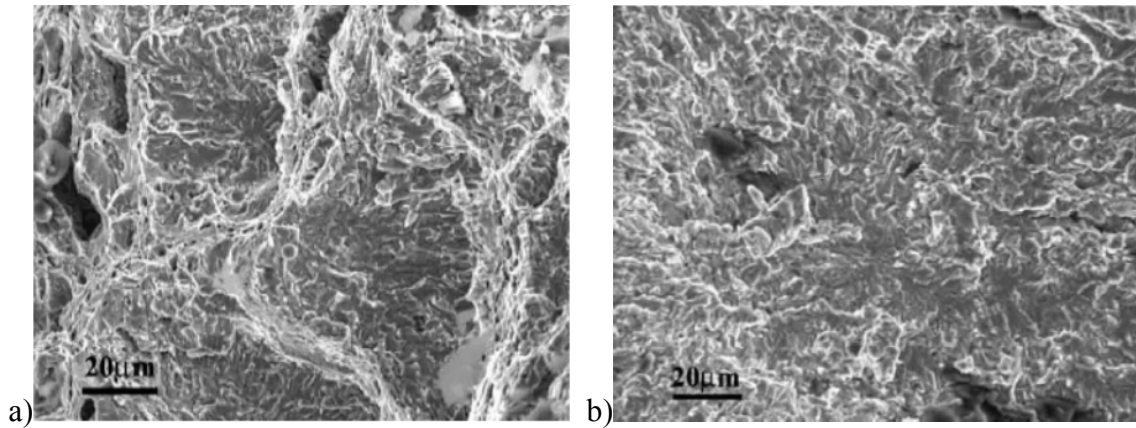


Figure III-3 : Faciès de rupture d'un acier X80 chargé en hydrogène à  $C=5,75$  ppm masse et déformé à  $\dot{\epsilon} = 1,6.10^{-7} s^{-1}$  (a) et à  $\dot{\epsilon} = 1,6.10^{-6} s^{-1}$  (b) [Zhang 2003].

- Conclusion :

Les interactions hydrogène/aciers modifient les propriétés mécaniques de ces derniers et entraînent :

- Une variation de la limite d'élasticité et de l'écroutissement qui dépend de la composition chimique et de la microstructure de l'acier.
- Une chute de la ductilité et de la striction du matériau.
- Une diminution de la ténacité et de la tenue en fatigue.
- Une modification du faciès de rupture qui devient fragile ou mixte fragile/ductile sous hydrogène.

Aussi, pour éviter, ou maîtriser, la dégradation des propriétés mécaniques des aciers au contact de l'hydrogène, il est indispensable de comprendre les mécanismes qui en sont à l'origine.

### ***III.1.2 Mécanismes de fragilisation sous environnement hydrogène gazeux***

Bien que de nombreux mécanismes de FPH soient proposés dans la littérature, ne seront présentés ici que ceux susceptibles d'opérer dans les conditions expérimentales utilisées dans notre étude (chargement gazeux à haute pression et à température ambiante). Les quatre principaux mécanismes, classés par ordre chronologique d'apparition, sont fondés sur :

- Une diminution de l'énergie de cohésion du métal due à la présence d'hydrogène : modèle HID (Hydrogen-Induced Decohesion).
- Les interactions hydrogène/plasticité : modèle HELP (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity).

- Une nucléation et une émission de dislocations depuis la surface assistée par la présence d'hydrogène adsorbé : modèle AIDE (Adsorption-Induced Dislocation Emission).
- Une augmentation de la densité de lacunes créées lors de la déformation plastique sous hydrogène : modèle HESIVE (Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancies).

### III.1.2.1 Mécanisme HID (Hydrogen-Induced Decohesion)

Le modèle HID est fondé sur l'hypothèse qu'une forte concentration d'hydrogène en réseau perturbe le champ électronique du métal et entraîne une diminution de l'énergie de cohésion inter-atomique [Troiano 1959, Birnbaum 1996, Lynch 1979, Lynch 2007]. La rupture devient fragile et intervient lorsque les contraintes locales appliquées sont supérieures aux contraintes de liaisons inter-atomiques, comme schématisé Figure III-4. Ce modèle est cependant à confirmer expérimentalement.

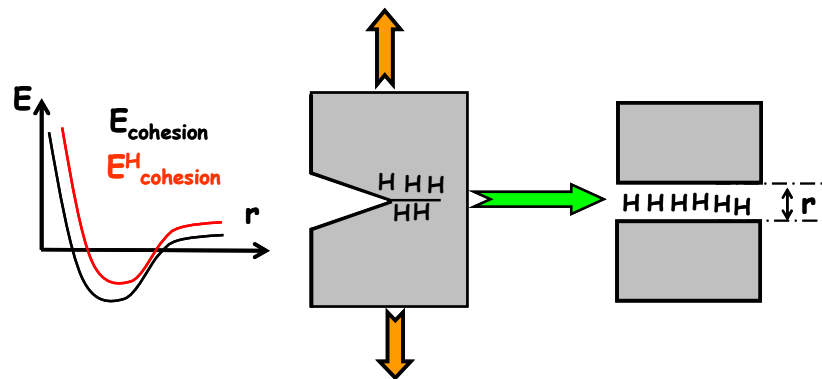


Figure III-4 : Schématisation du mécanisme HID.  $E_{\text{cohésion}}$  désigne l'énergie de cohésion du matériau et  $E^{\text{H}}_{\text{cohésion}}$  désigne l'énergie de cohésion du matériau en présence d'hydrogène.

Le mécanisme HID explique la FPH par une réduction de l'énergie de cohésion du métal due à l'hydrogène.

### III.1.2.2 Mécanisme HELP (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity)

Ce mécanisme suppose que l'hydrogène dans le matériau provoque une forte localisation de la plasticité, qui induit une diminution de la ductilité macroscopique du matériau [Beachem 1972]. Il a fait l'objet de nombreux travaux [Beachem 1972, Birnbaum 1990, Birnbaum 1997, Birnbaum 1994, Birnbaum 2001, Robertson 2001, Ferreira 1999] et est supporté par des tractions MET *in situ* réalisées en environnement hydrogène.

Ainsi, Robertson [Robertson 2001] met en évidence au MET, sur des lames minces en traction en acier austénitique 310S, que la distance entre deux dislocations diminue avec la présence d'hydrogène : la Figure III-5 présente un empilement de dislocations qui se densifie après introduction d'hydrogène dans l'environnement. De plus, l'auteur fait apparaître que la mobilité des dislocations est accrue : la Figure III-6 montre un réarrangement des dislocations dans le matériau suite à l'introduction de 0,13 bar d'hydrogène dans le milieu.

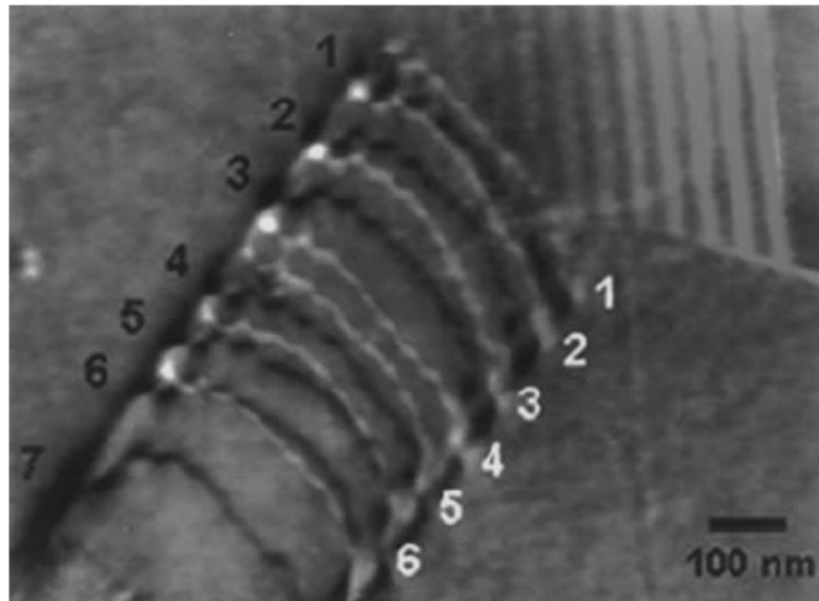


Figure III-5 : Influence de l'hydrogène sur la distance entre dislocations dans un acier austénitique 310S. En noir les dislocations à l'état initial. En blanc les dislocations après introduction d'hydrogène dans l'atmosphère [Robertson 2001]. Tractions *in situ* MET.

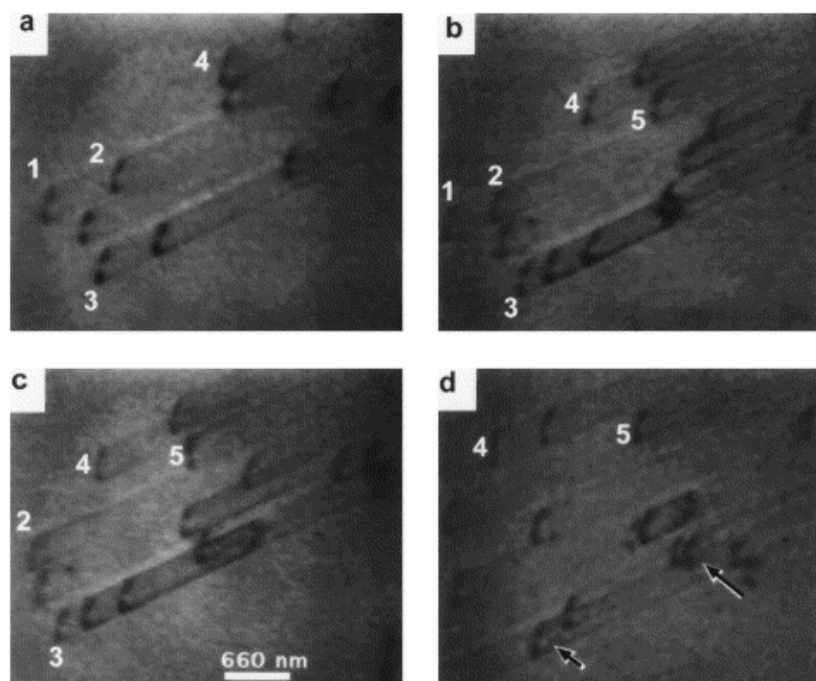


Figure III-6 : Influence de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations dans un acier austénitique 310S. Les numéros identifient les différentes dislocations et les flèches indiquent les nouvelles dislocations. (a) sous vide, (b), (c) et (d) après introduction de 0,13 bar d'hydrogène [Robertson 2001]. Tractions *in situ* MET.

Ferreira *et al.* [Ferreira 1997, Ferreira 1999] montrent, dans un aluminium de haute pureté, que le glissement dévié est inhibé par la présence d'hydrogène via la stabilisation des composantes coins des dislocations et la diminution de l'énergie de défaut d'empilement (Figure III-7). On peut en conclure que l'hydrogène promeut le glissement planaire et favorise ainsi la création d'empilements de dislocations.

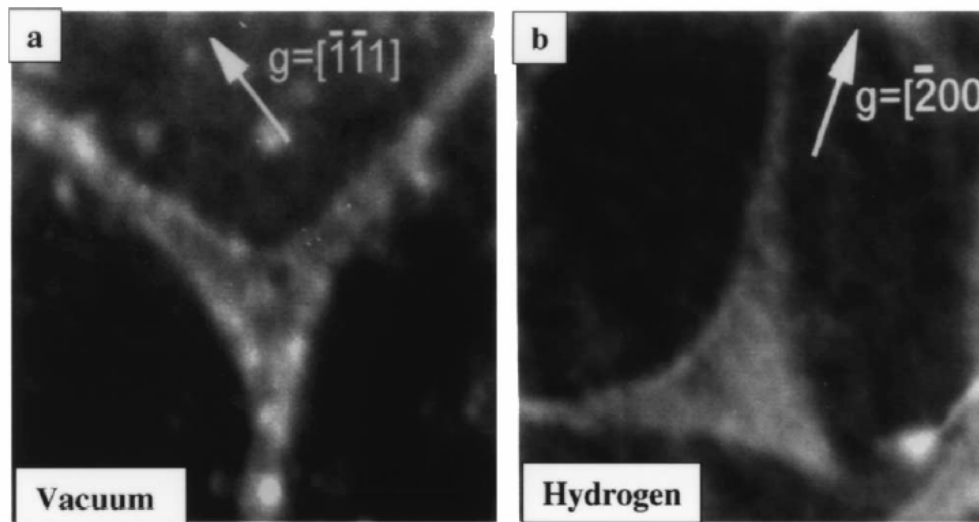


Figure III-7 : Noeud triple déformé sous vide (a) et sous 0,05 bar d'hydrogène (b) dans un acier 310S mettant en évidence une diminution de l'énergie de défaut d'empilement sous hydrogène [Ferreira 1996].

En effet, le glissement dévié nécessite la dissociation d'une dislocation parfaite en deux dislocations partielles séparées par un ruban de défaut d'empilement de largeur  $L$  (équation (55)).

$$L = \frac{b_1 b_2 G}{2\pi K \Gamma} \quad (55)$$

Avec :

$b_1, b_2$	Normes des vecteurs de Burgers des deux dislocations partielles.	(m)
$K$	Paramètre fonction du caractère vis ou coin de la dislocation parfaite.	
$G$	Module de cisaillement.	(Pa)
$\Gamma$	Energie de défaut d'empilement.	(J/m <sup>2</sup> )

Plus la largeur de défaut d'empilement est grande, c'est-à-dire plus l'énergie de défaut d'empilement est faible, plus la probabilité de dissociation, donc de glissement dévié, diminue.  $\Gamma$  peut être estimée via l'équation (56), basée sur le modèle de Brown *et al.* [Brown 1964], par l'observation d'un noeud triple (schématisé Figure III-8) et la mesure des valeurs de  $R$ , rayon du cercle externe, et de  $r$ , rayon du cercle contenu à l'intérieur du noeud triple.

$$\frac{\Gamma r}{Gb^2} = 0,055 \left[ \frac{2-\nu}{1-\nu} \right] - 0,06 \left[ \frac{\nu}{(1-\nu)^2} \right] \cos(2\alpha) + \left[ 0,018 \left( \frac{2-\nu}{1-\nu} \right) + 0,036 \left( \frac{\nu}{1-\nu} \right) \cos(2\alpha) \right] \log \left( \frac{R}{r_0} \right) \quad (56)$$

Avec :

G	Module de cisaillement	(Pa)
b	Norme du vecteur de Burger de la dislocation partielle	(m)
$\nu$	Coefficient de Poisson	
$\alpha$	Caractère du noeud	
$r_0$	Rayon de coupure	(m)

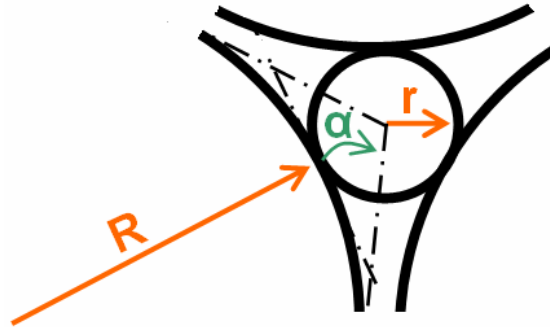


Figure III-8 : Schématisation d'un noeud triple.

Les mesures de  $R$  et  $r$  dans un acier 310S sous vide et sous  $5,3 \times 10^{-2}$  bar d'hydrogène [Ferreira 1996] montrent que les énergies de défaut d'empilement sont respectivement égales à 35,2 et 28 mJ/m<sup>2</sup> : la probabilité de glissement dévié est plus faible sous hydrogène.

A partir de ces résultats, le mécanisme HELP explique la FPH par un adoucissement local du matériau, induit par l'hydrogène, qui provoque :

- La diminution des énergies d'interaction dislocation/dislocation et dislocation/obstacle (précipités par exemple) [Girardin 2004].

Celle-ci est due à la formation d'atmosphères de Cottrell d'hydrogène autour des dislocations qui provoque une augmentation de la mobilité des dislocations et une diminution de leur écartement respectif.

- Une inhibition du glissement dévié.

Le glissement planaire est favorisé sous hydrogène. Seuls quelques plans de glissement sont sollicités ce qui favorise la formation d'empilements de dislocations.

La combinaison de ces deux effets aboutit à la formation d'empilements denses de dislocations qui entraînent une rupture localisée du matériau en pointe d'empilement, où se développe un fort champ de contrainte, comme schématisé sur la Figure III-9. Ce mécanisme s'appuie principalement sur l'observation expérimentale du mouvement des dislocations lors d'essais de tractions MET *in situ* sous hydrogène.



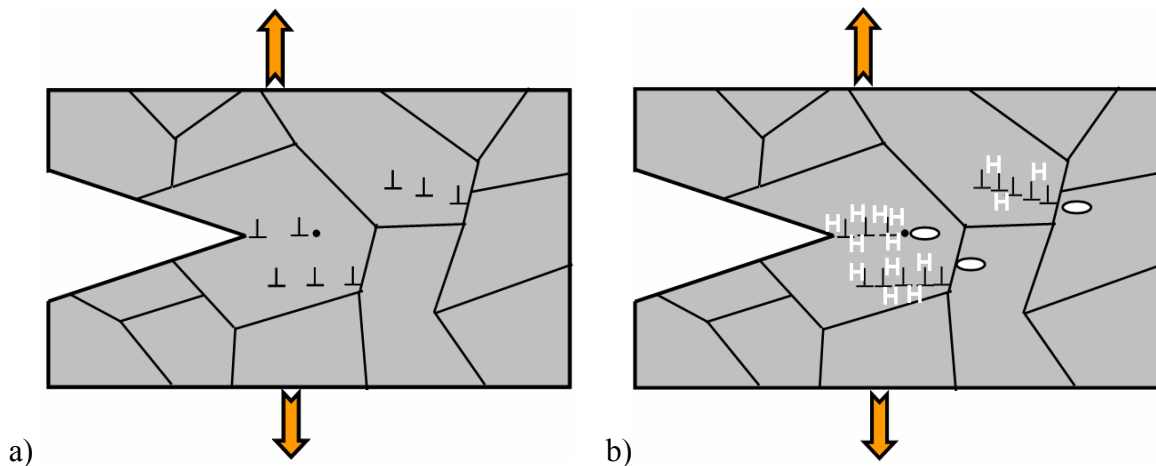


Figure III-9 : Schématisation du mécanisme HELP : déformation sans (a) et avec hydrogène (b).

### III.1.2.3 Mécanisme AIDE (*Adsorption-Induced Dislocation Emission*)

Proposé par Lynch [Lynch 1979, Lynch 2007], ce modèle a été développé suite à l'observation de fortes similitudes entre les faciès de rupture des matériaux fragilisés par l'hydrogène et par les métaux liquides. Le mécanisme AIDE est basé sur l'effet de l'hydrogène adsorbé ou situé dans les sites interstitiels des quelques premières couches atomiques du matériau. Il suppose que ces deux populations d'hydrogène diminuent localement l'énergie de cohésion du métal et facilitent la nucléation et l'émission de dislocations depuis la surface, comme l'illustre la Figure III-10.

Lors de la rupture ductile classique des aciers, les dislocations sont essentiellement émises depuis le volume du matériau par des sources de Franck-Read. Seule une faible proportion d'entre elles interagit avec le front de fissure pour produire une avancée de celle-ci ou permettre la nucléation d'une cavité en amont du front. La propagation nécessite donc une forte déformation plastique. L'adsorption d'hydrogène en surface et en subsurface du matériau perturbe l'organisation des premières couches atomiques de la surface du matériau et diminue son énergie de cohésion. L'hydrogène facilite alors l'émission des dislocations depuis la surface par un mécanisme qui n'est cependant pas détaillé dans le cadre de ce modèle. La nucléation de microcavités en amont de la fissure est facilitée et assiste sa propagation. Le mécanisme AIDE reprend donc les principes fondamentaux des modèles HID et HELP, mais suppose en plus que les phénomènes de décohesion et de localisation de la plasticité interviennent près de la surface, plus exactement en fond de fissure, et non dans le volume du matériau.

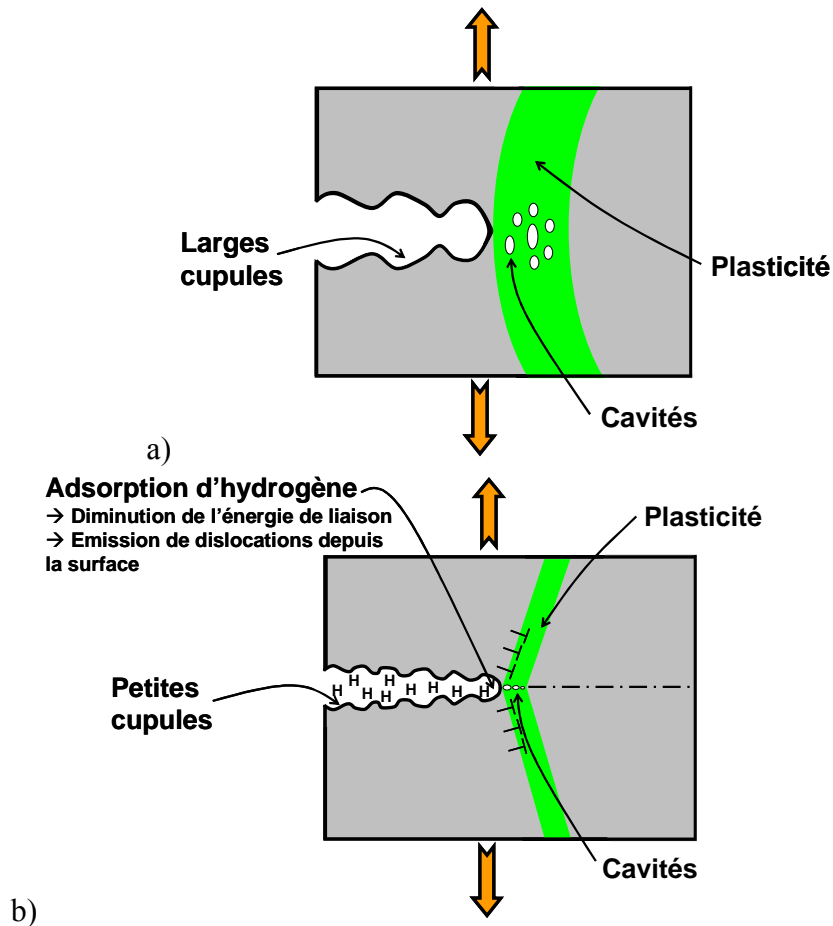


Figure III-10 : Schématisation du mécanisme AIDE. Rupture par déformation plastique (a) et rupture assistée par l'hydrogène selon le modèle AIDE (b).

Le mécanisme AIDE explique la FPH par une promotion de la nucléation et de l'émission de dislocations depuis la surface. Celle-ci est due à une perturbation de la surface du matériau induite par l'hydrogène adsorbé et absorbé dans les sites interstitiels des premières couches atomiques.

#### III.1.2.4 Mécanisme HESIVE (Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancies)

Ce mécanisme, récemment proposé par Nagumo [Nagumo 2004], a été développé à partir de mesures TDS et d'essais de traction sous hydrogène [Nagumo 1999, Takai 2008] avec vieillissements thermiques.

Ce modèle est fondé sur l'hypothèse que l'hydrogène dans le matériau assiste la création de lacunes lors de la déformation plastique. La fragilisation du métal est alors due à une surconcentration en lacunes du matériau, et non pas directement à la présence d'hydrogène, qui n'est ici que le promoteur de la FPH. Ce mécanisme, schématisé Figure III-11, sous-entend donc l'endommagement lié à la présence d'hydrogène est irréversible.

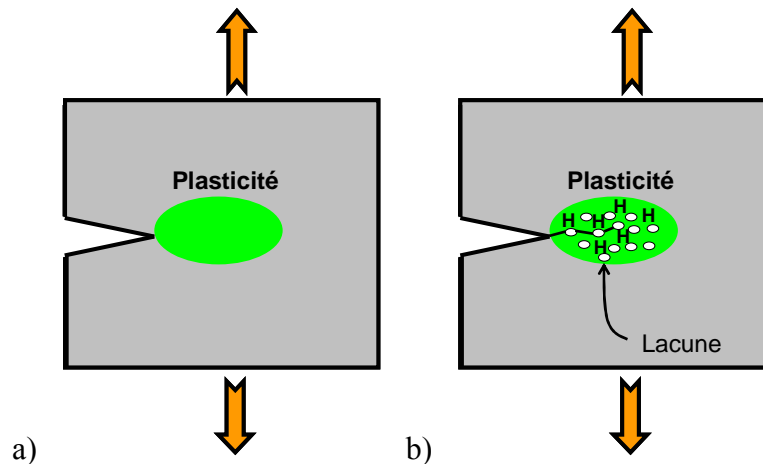


Figure III-11 : Schématisation du mécanisme HESIVE : rupture sans hydrogène (a) et avec hydrogène (b).

Ce modèle de fragilisation s'appuie sur un fort support expérimental. Dans un premier temps, Nagumo *et al.* [Nagumo 1999] ont mis en évidence par mesures TDS, dans du fer pur déformé puis chargé en hydrogène par voie cathodique (20%  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 323 K, 0,5 mA/cm<sup>2</sup> pendant 6 à 48 heures), que les atomes d'hydrogène se piègent principalement sur des défauts ponctuels (lacunes) et non pas sur les dislocations. Dans un second temps, Takai *et al.* [Takai 2008] ont montré que la FPH dans le fer pur chargé cathodiquement ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,09 % masse  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 30 °C, 50 mA/cm<sup>2</sup>) est irréversible (Figure III-12).

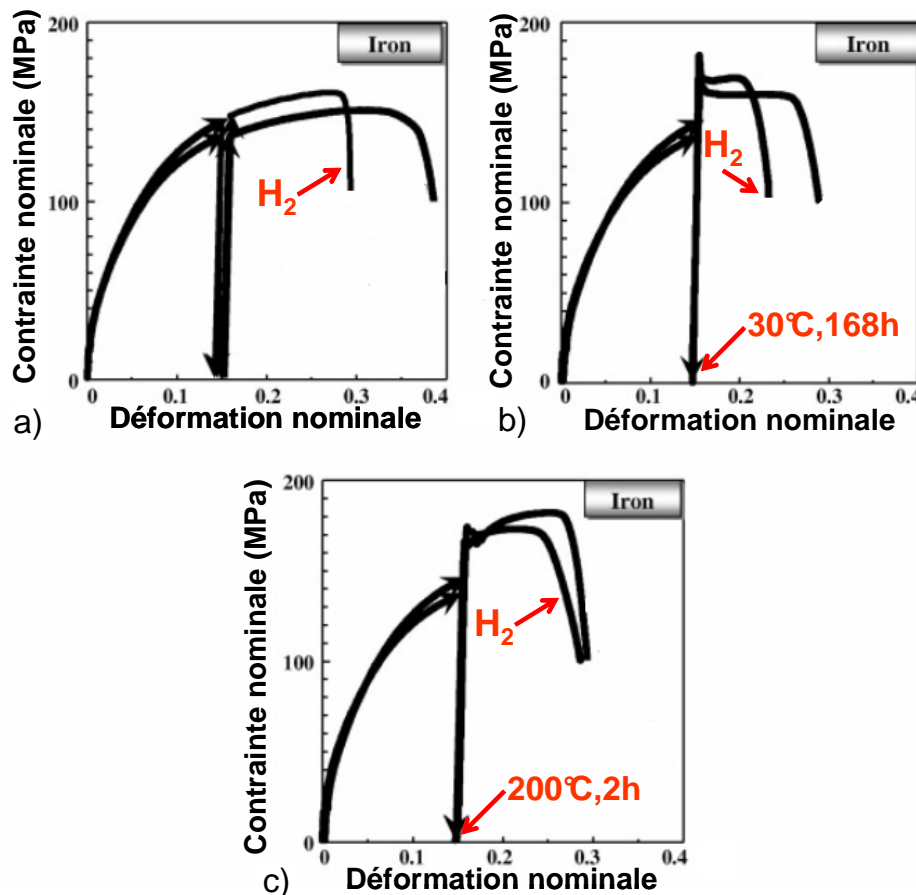


Figure III-12 : Essais de traction à  $1,6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  sur du fer pur, influence de l'hydrogène et mise en évidence du rôle des lacunes dans la fragilisation via la réalisation de vieillissements thermiques [Takai 2008].

Les différents graphiques de la Figure III-12 présentent les résultats obtenus par Takai *et al.* [Takai 2008] :

- Le graphique a) compare un essai de traction, réalisé sur du fer pur non hydrogéné et déchargé mécaniquement lorsque la déformation atteint 15 %, avec un essai identique réalisé sur le même matériau mais hydrogéné par voie cathodique ( $H_2SO_4$ , 0,09 % masse  $NH_4SCN$ , 30 °C, 50 mA/cm<sup>2</sup>). Ces essais confirment l'existence d'une fragilisation du matériau qui se traduit principalement par une diminution de sa ductilité.

- Le graphique b) présente deux essais de traction similaires avec un vieillissement thermique (30 °C pendant 168 heures) interposé lors de la décharge mécanique. La réalisation de mesures TDS sur des échantillons hydrogénés, déformés, puis vieillis, permet d'affirmer qu'il n'y a plus d'hydrogène dans le matériau après vieillissement. Les courbes de traction mettent cependant en évidence qu'après ce traitement thermique il y a toujours fragilisation du matériau. L'hydrogène n'est donc pas directement responsable de la dégradation du fer pur. Celle-ci est due à un endommagement qui a été induit par la présence d'hydrogène et qui rend la FPH irréversible.

- Le graphique c) présente deux essais de traction avec un vieillissement thermique (200 °C pendant 2 heures) interposé lors de la décharge mécanique, afin de désorber l'hydrogène et d'annihiler les lacunes du matériau. Après vieillissement, il n'y a plus de fragilisation du matériau. La FPH est donc ici induite par une surconcentration de lacunes dans le matériau.

Le mécanisme HESIVE explique la FPH par une surconcentration de lacunes dont la création est assistée par l'hydrogène lors de la déformation plastique. La FPH est ici irréversible et l'hydrogène n'en est que le promoteur.

### III.1.2.5 Discussion

Les quatre mécanismes de FPH présentés ci-dessus reposent chacun sur une hypothèse différente :

- Mécanisme HID : diminution de l'énergie de cohésion. Bien qu'il ait été proposé en premier [Troiano 1959], ce modèle n'a reçu aucune preuve expérimentale.

- Mécanismes HELP : localisation de la plasticité due aux interactions hydrogène/dislocations. Ce modèle connaît un succès important dû à la fois à l'obtention d'un support expérimental [Ferreira 1996] et à son développement théorique [Girardin 2004].

- Mécanisme AIDE : perturbation par l'hydrogène adsorbé de l'organisation des atomes de la surface du métal qui facilite l'émission de dislocations depuis celle-ci. Ce mécanisme, essentiellement basé sur l'observation et l'interprétation de faciès de rupture, n'a fait l'objet que de peu d'études à cause de la difficulté de compréhension et d'observation des phénomènes de surface tels que l'adsorption.

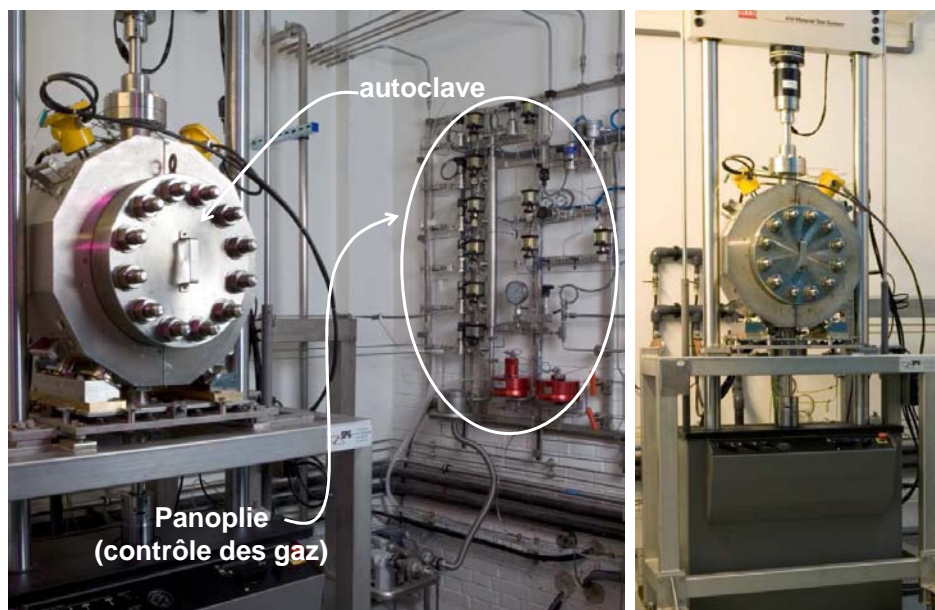
- Mécanisme HESIVE : création de lacunes en surnombre induites par la plasticité et la présence d'hydrogène dans le matériau. Ce modèle récent a été développé à la suite de résultats expérimentaux [Nagumo 1999, Takai 2008] montrant une irréversibilité

del'endommagement induit par l'hydrogène dans du fer pur, mais ne possède pas encore de support théorique.

La majorité des auteurs [Krom 1999, Taha 2001, Lynch 2007] s'accorde cependant pour dire que la FPH est très probablement due à une combinaison de ces différents mécanismes et non pas à un seul d'entre eux. Il est intéressant de noter que ces quatre modèles mettent en jeu différentes populations d'hydrogène : le modèle HID suppose que l'hydrogène réticulaire affaiblit les liaisons inter-atomiques, le mécanisme HELP attribue la fragilisation à l'hydrogène piégé dans les atmosphères de Cottrell des dislocations tandis que le modèle AIDE fait intervenir l'hydrogène adsorbé. Enfin, le mécanisme HESIVE ne donne pas de réponse quant à la nature de la population d'hydrogène responsable de la fragilisation. L'identification expérimentale d'une ou plusieurs populations d'hydrogène impliquées dans la FPH permettrait donc de s'orienter préférentiellement vers un ou plusieurs de ces mécanismes, ou au contraire d'en exclure certains. Dans cette optique, nous avons réalisé l'étude expérimentale de la FPH sous voie gazeuse haute pression et à température ambiante de l'acier X80. Tout d'abord, nous avons vérifié que le matériau est sensible à la FPH sous voie gazeuse haute pression et à température ambiante. Puis, au moyen d'essais de traction, nous avons cherché à identifier les paramètres expérimentaux (vitesse de déformation, pression d'hydrogène...) qui modifient la fragilisation de l'acier et qui peuvent ainsi renseigner sur les populations d'hydrogène impliquées dans la FPH du X80.

### ***III.2 Fragilisation de l'acier X80 sous environnement gazeux à haute pression d'hydrogène à température ambiante***

Afin d'étudier la sensibilité de l'acier X80 à la FPH, nous avons réalisé des essais de traction sur des éprouvettes lisses axisymétriques en X80 (Figure I-5) prélevées parallèlement au sens longitudinal du pipeline. La Figure III-13 présente les installations expérimentales utilisées.



**Figure III-13 : Installations expérimentales pour la réalisation d'essais de traction en autoclave sous environnement hydrogène gazeux.**

Les essais ont été effectués à température ambiante, sous 300 bar d'hydrogène ou d'azote, et à une vitesse de déformation de  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Le Tableau III-7 présente les taux d'impuretés de l'hydrogène utilisé lors de cette étude.

	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
<b>Concentration [ppm mole]</b>	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<2

Tableau III-7 : Concentration des impuretés contenues dans l'hydrogène utilisé lors de cette étude.

Avant d'être mises en place dans l'autoclave d'essai, les éprouvettes ont été polies manuellement au papier SiC1200 puis nettoyées à l'éthanol. Avant démarrage des essais sous hydrogène, les éprouvettes ont été exposées pendant une heure sous pression d'azote afin de s'assurer de l'absence de fuite et d'enlever l'oxygène présent dans l'autoclave. Puis, les éprouvettes ont été laissées pendant 30mn sous 300 bar d'hydrogène. Les essais de traction ont alors été lancés.

Les courbes de traction (Figure III-14) montrent que l'hydrogène :

- Ne modifie ni la limite d'élasticité, ni la contrainte à rupture de l'acier.
- Entraîne une diminution de l'allongement à rupture du matériau. Celui-ci passe d'environ 25% sous azote à 16% sous hydrogène.
- Diminue la striction du matériau, comme le mettent en évidence les clichés présentés sur la Figure III-15.

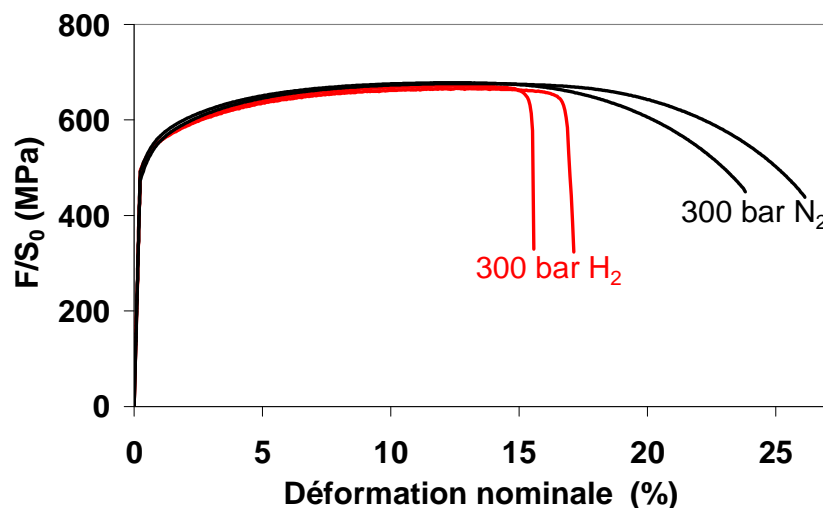


Figure III-14 : Essais de traction sur X80 sous 300 bar d'azote (noir) ou d'hydrogène (rouge).

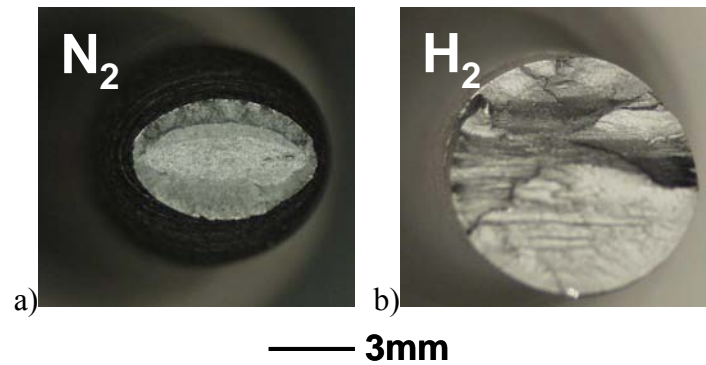


Figure III-15 : Faciès de rupture des éprouvettes de traction lisses axisymétriques en X80 rompues sous 300 bar d'azote (a) ou d'hydrogène (b).

La mesure des allongements et des surfaces de rupture montre que les indices de fragilisation  $I_F^{RS}$  et  $I_F^{AR}$ , définis par les équations (53) et (54), sont respectivement égaux à :

$$I_F^{RS} \approx 68 \%$$

$$I_F^{AR} \approx 40 \%$$

Ces indices de fragilisation quantifient la diminution de la striction et de l'allongement à rupture du matériau sous hydrogène. Ils montrent que, en comparaison aux résultats présentés dans l'état de l'art (Tableau III-1), la FPH est plus importante ici que celle habituellement constatée sous chargement gazeux sur des aciers de grades similaires.

L'examen optique et MEB des éprouvettes rompues sous hydrogène montre :

- La présence, sur la surface des éprouvettes, de multiples fissures perpendiculaires à la direction de traction et essentiellement localisées près de la zone de striction (Figure III-16), qui ne sont pas visibles sous azote.

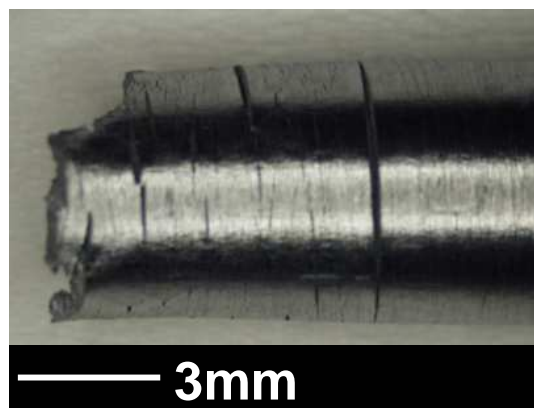


Figure III-16 : Eprouvette de traction lisse axisymétrique en X80 rompue sous 300 bar d'hydrogène : présence sur la surface de fissures perpendiculaires à la direction de traction.

- Le faciès de rupture est composé de deux zones. La première (zone 1 sur la Figure III-17) est perpendiculaire à la direction de traction, tandis que la deuxième (zone 2 sur la Figure III-17) est inclinée entre 40° et 45° par rapport à celle-ci.



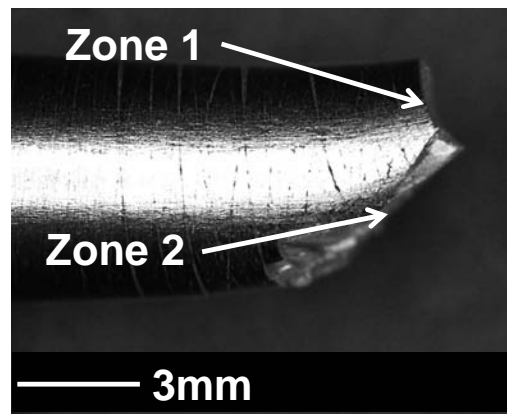


Figure III-17 : Vue latérale d'une éprouvette en X80 rompue sous hydrogène.

- Un changement du mode de rupture : le faciès, ductile sous azote (Figure III-18 a), change sous hydrogène. Il est de type quasi-clivage (Figure III-18 b) sur la surface de la zone 1 de la Figure III-17, qui est perpendiculaire par rapport à la direction de traction, et ductile (Figure III-18 c) sur la surface de la zone 2 de la Figure III-17. A noter que les surfaces d'aspect ductile sont sensiblement différentes entre les éprouvettes rompues sous azote ou sous hydrogène. Dans ce dernier cas, les cupules sont nettement plus aplaties.

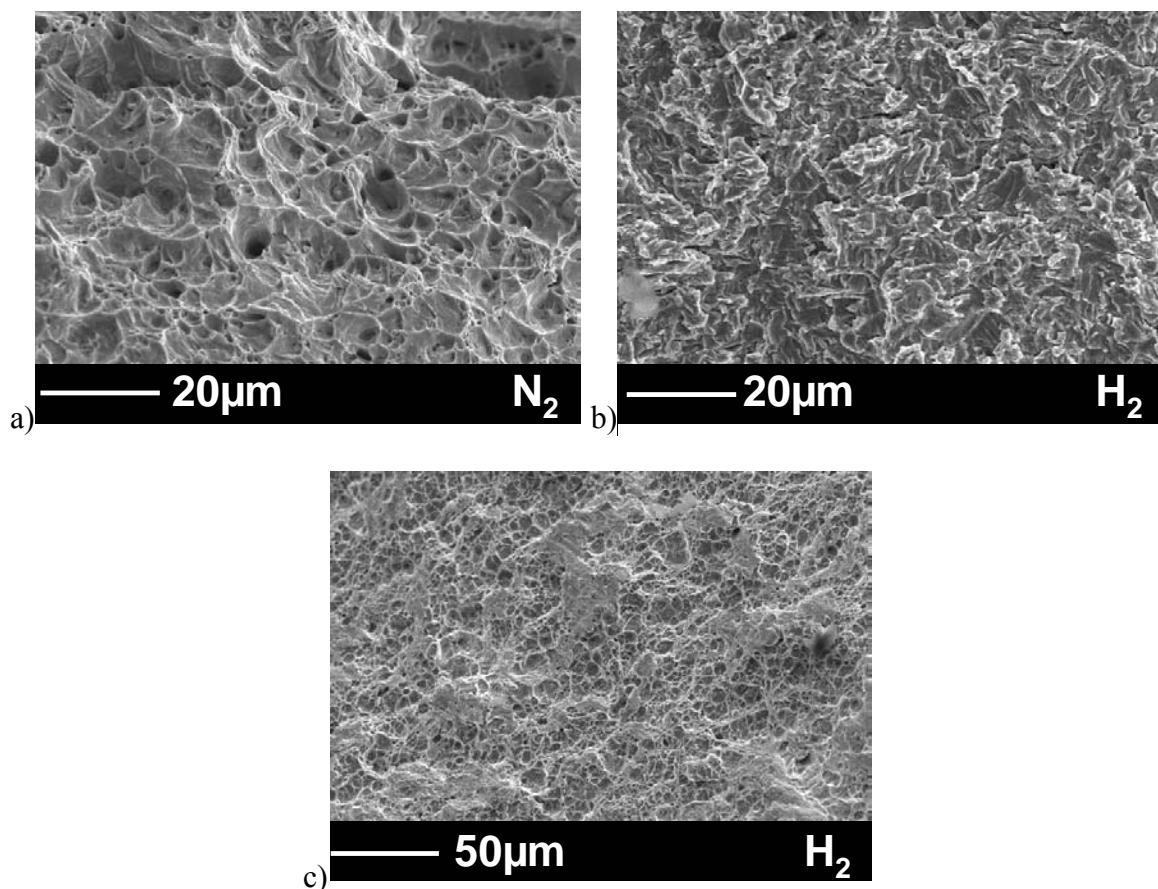


Figure III-18 : Faciès de rupture d'éprouvettes de traction lisses axisymétriques en X80 rompues sous 300 bar d'azote (a) ou d'hydrogène (b : zone 1 de la Figure III-17. c : zone 2 de la Figure III-17).



- Un délaminage du matériau sous hydrogène, qui se traduit par une décohésion de l'acier le long des plans de perlite, et qui n'est pas ou peu présent sous azote (Figure III-19).

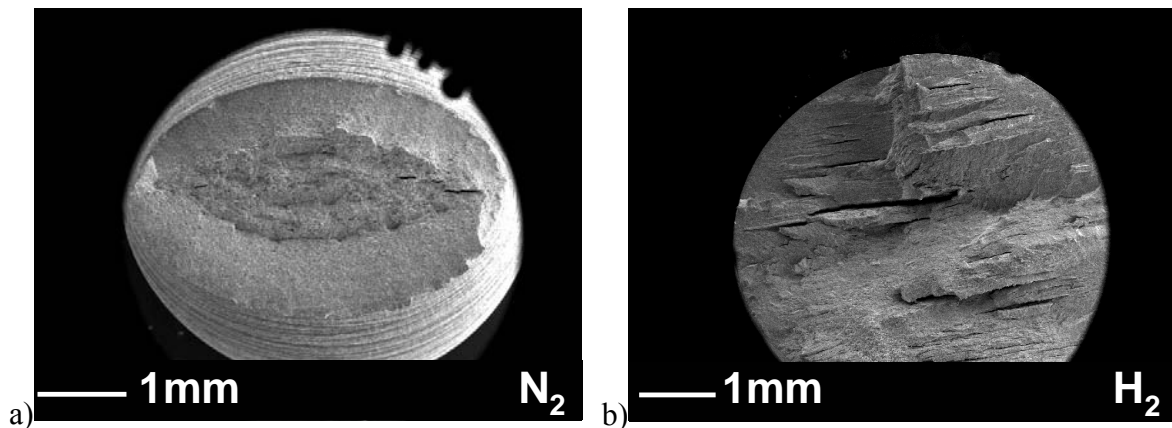


Figure III-19 : Clichés MEB qui mettent en évidence l'apparition de délaminage sous hydrogène (b) que l'on n'observe pas sous azote (a).

- La présence dans le matériau de microfissures localisées dans la perlite et perpendiculaires au sens de traction (Figure III-20). Ces microfissures ont été mises en évidence grâce à l'observation de métallographies réalisées sur des coupes longitudinales des éprouvettes rompues sous 300 bar d'hydrogène.

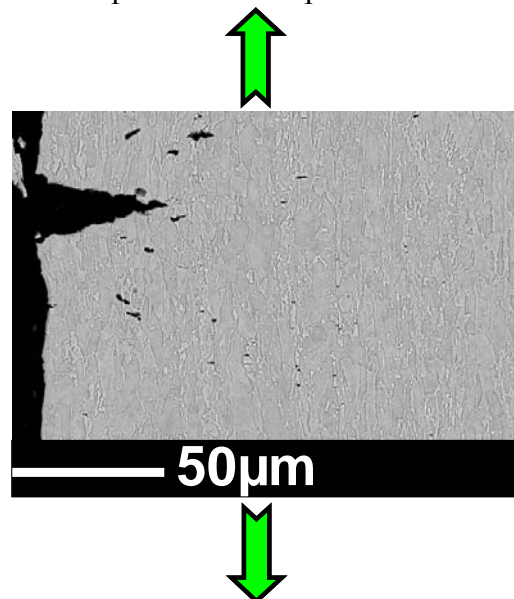


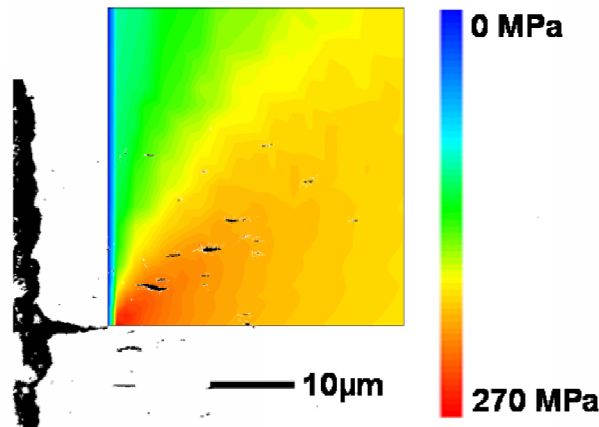
Figure III-20 : Mise en évidence de la présence de microfissures internes perpendiculaires au sens de traction et localisées dans la phase perlitique.

Cependant, l'apparition de ces microfissures ne semble qu'indirectement due à l'exposition du matériau à l'hydrogène. En effet, elles sont toujours situées en amont d'une fissure latérale externe et à  $45^\circ$  par rapport à cette dernière. Le calcul des champs de contraintes HRR (équation (57)) en pointe d'une de ces fissures de  $10 \mu\text{m}$  de long montre que celles-ci sont effectivement localisées dans les zones de contrainte axiale maximale (Figure III-21).

$$\sigma_{ij} = \sigma_Y \left[ \frac{J_{IC}}{\alpha \sigma_Y \varepsilon_0 I_n (M^P) r} \right]^{\frac{1}{n+1}} \tilde{\sigma}_{ij}(\theta, n, M^P) \quad (57)$$

Avec :

$\sigma_Y$	Limite d'élasticité du matériau (560 MPa).
$\varepsilon_0, \alpha$ et $n$	Paramètres matériau sans dimension issus des essais de traction sous air menés sur le X80 et respectivement égaux à $7,77 \times 10^{-2}$ ; 0,11 et 8,5.
$M^P$	Paramètre fonction du mode d'ouverture, ici égal à 1 en mode I.
$I_n$	Fonction dépendante de $M^P$ .
$\tilde{\sigma}_{ij}$	Fonction tabulée dépendante des paramètres matériau, du mode d'ouverture et des coordonnées polaires $r$ et $\theta$ .
$J_{IC}$	Ténacité sous air du matériau, évaluée expérimentalement à 250 kJ/m <sup>2</sup>



**Figure III-21 : Corrélation entre la composante  $\sigma_{zz}$  du champ de contrainte HRR développé en pointe de la fissure latérale et la localisation des microfissures dans une éprouvette de X80 rompue sous 300 bar d'hydrogène.**

On peut conclure que l'acier X80 est sensible à l'hydrogène gazeux à 300 bar et à température ambiante. La FPH se traduit par une chute de 40 % de l'allongement à rupture du matériau, une diminution de 68 % de sa striction, un changement du faciès de rupture qui devient de type quasi-clivage et enfin par l'apparition d'un fort délaminage le long des alignements ferrite/perlite.

L'influence de l'hydrogène sur l'acier de grade API X80 est typique de la FPH des aciers ferrito-perlitiques, comme le montre la revue de la bibliographie précédemment réalisée sur ce sujet. Cependant, la confrontation de nos résultats avec ceux issus de la littérature (Tableau III-1) montre que les indices de fragilisation  $I_F^{RS}$  et  $I_F^{AR}$  sont, dans notre cas, élevés pour un tel acier sous chargement gazeux. La comparaison de notre étude avec celle effectuée par Cialone *et al.* [Cialone 1988] montre que la microstructure des aciers étudiés, la vitesse de déformation et la pression d'hydrogène diffèrent entre les deux études, ce qui peut expliquer les différences observées. Nous avons approfondi l'étude de la fragilisation du X80 afin de déterminer les paramètres expérimentaux à même de modifier la FPH et d'identifier la ou les populations d'hydrogène qui en sont à l'origine.

Pour ce faire, nous avons étudié l'influence de cinq paramètres expérimentaux sur la FPH de l'acier X80 :

- Effet du préchargement en hydrogène (durée d'exposition à l'hydrogène avant essai).
- Effet de la vitesse de déformation.
- Effet de la pression d'hydrogène.
- Effet de la triaxialité des contraintes.
- Effet de la microstructure du matériau.

### ***III.3 Influence des paramètres expérimentaux et microstructuraux***

#### ***III.3.1 Influence du préchargement en hydrogène***

L'étude de l'influence de ce paramètre, défini comme la durée d'exposition des éprouvettes à l'hydrogène avant traction, a comme objectifs :

- De vérifier si, en l'absence de déformation plastique, l'hydrogène pénètre dans le matériau ou si son adsorption est bloquée par la couche d'oxyde à la surface de l'acier. Comme on travaille à pureté de gaz identique et que le protocole de préparation est identique pour chaque éprouvette, on peut supposer que la couche d'oxyde est reproductible sur la surface des éprouvettes.
- D'étudier si la durée du préchargement modifie l'importance de la FPH.

L'influence du préchargement en hydrogène a été étudié via la réalisation d'essais de traction sur des éprouvettes lisses axisymétriques testées à  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  au moyen des protocoles d'essais suivants :

- Préchargement de 30 mn sous 300 bar d'hydrogène puis traction sous 300 bar d'hydrogène (essai noté 30mnH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>).
- Préchargement de 1 mn sous 300 bar d'hydrogène puis traction sous 300 bar d'hydrogène (essai noté 1mnH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>).
- Préchargement de 30 mn sous 300 bar d'hydrogène puis traction sous 2 bar d'azote (essai noté 30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).
- Début de l'essai immédiat sous 300 bar d'hydrogène, sans préchargement du matériau. Lorsque la déformation atteint 5% un palier de 30 mn à charge constante sous 300 bar d'hydrogène est réalisé. Puis la traction est redémarrée sous 2 bar d'azote (essai noté 5%30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

- Essai sous 300 bar d'azote sans préchargement hydrogène (essai noté N<sub>2</sub>).

La comparaison des courbes de traction (Figure III-22) et des valeurs des indices de fragilisation  $I_F^{RS}$  (Tableau III-8) confirme que l'hydrogène n'a d'influence ni sur la limite d'élasticité, ni sur la contrainte à rupture du matériau. L'endommagement induit par l'hydrogène se traduit par une chute de l'allongement à rupture, une diminution de la striction du matériau, un faciès de rupture comportant des zones de quasi-clivage, et enfin par une délamination de l'acier le long des plans perlitiques. L'observation des faciès de rupture (Figure III-23 et Figure III-24), et l'analyse des courbes de traction, mettent en évidence que le matériau présente ces trois premiers signes seulement si la rupture intervient sous hydrogène. La comparaison des essais 1mnH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> et 30mnH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> montre également que la durée du préchargement ne modifie pas l'ampleur de la fragilisation du matériau à partir du moment où la traction est réalisée sous 300 bar d'hydrogène.

D'autre part, toutes les éprouvettes qui ont été exposées à l'hydrogène, même temporairement, présentent un délaminage. On ne remarque en revanche aucun signe de décohésion du matériau sur l'éprouvette N<sub>2</sub> qui n'a jamais été au contact de l'hydrogène.

La comparaison des essais 30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et 5%30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> montre que, dans ces deux cas, le matériau présente des signes de fragilisation comparables (faciès de ruptures comparables et allongement à rupture similaires), sauf en ce qui concerne la valeur de  $I_F^{RS}$ . L'essai 5%30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> présente une diminution de la striction significativement plus importante que l'essai 30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Ce résultat montre qu'un préchargement en hydrogène, réalisé sur le matériau déformé plastiquement, induit une fragilisation plus importante que lorsque le même préchargement est effectué sur le matériau non prédéformé, ceci étant très probablement dû aux interactions hydrogène /dislocations.

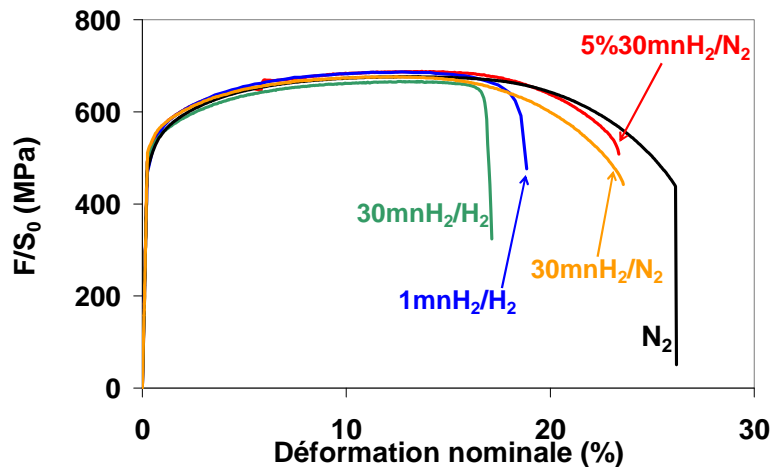


Figure III-22 : Influence du préchargement en hydrogène sur la FPH du X80 - Courbes de traction.

Protocole	Rs (%)	$I_F^{RS}$ (%)	Délaminage	Faciès de rupture
N <sub>2</sub>	68	X	non	ductile
30mnH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	21,7	68	oui	zones de quasi-clivage
1mnH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	26,7	61	oui	zones de quasi-clivage
30mnH <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	64,7	5	oui	ductile
5%30mnH <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	51,3	25	oui	ductile

Tableau III-8 : Evolution de l'indice de fragilisation  $I_F^{RS}$  avec le préchargement en hydrogène.

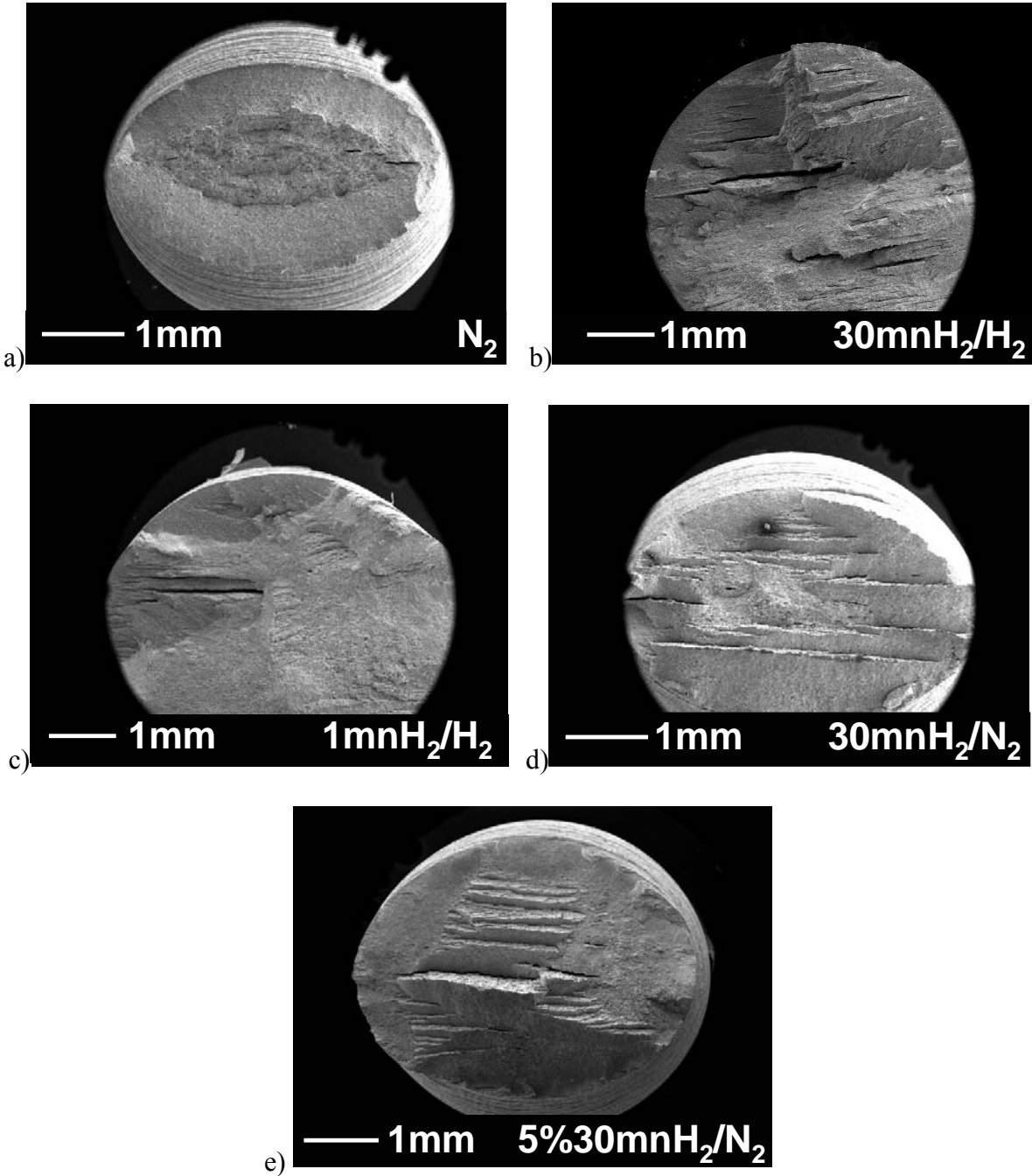


Figure III-23 : Influence du préchargement hydrogène sur la FPH du X80 - Faciès de rupture des éprouvettes N<sub>2</sub> (a), 30mnH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (b), 1mnH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (c), 30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (d) et 5%30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (e).

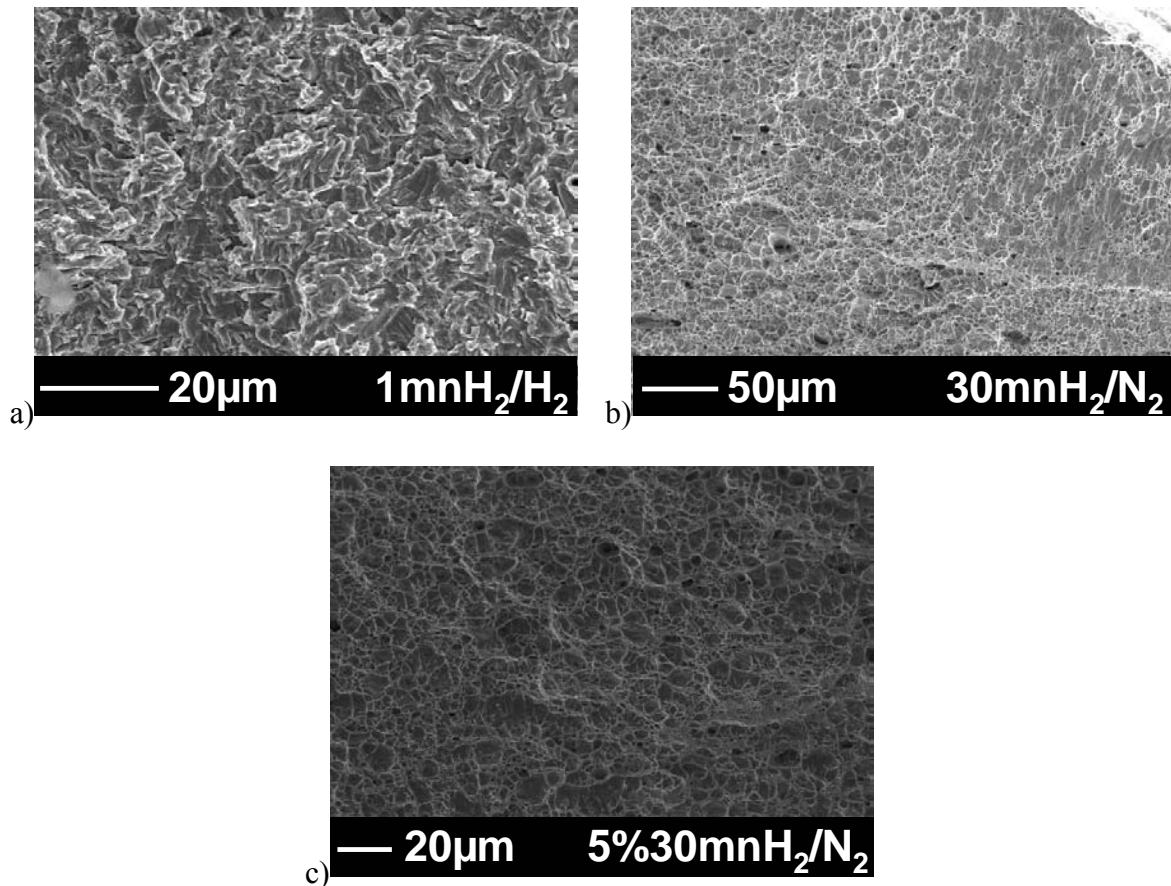


Figure III-24 : Clichés MEB des faciès de rupture des éprouvettes 1mnH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (a), 30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (b), 5%30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (c).

Le délaminage de l'éprouvette 30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> permet de supposer que la décohésion du matériau le long des alignements perlitiques est engendrée soit :

- Par l'hydrogène qui diffuse suffisamment rapidement dans l'acier pour que, durant les 30 minutes de préchargement, une quantité suffisante d'hydrogène atteigne les interfaces ferrite/perlite et s'y piège.
- Par l'hydrogène qui, lors du préchargement, commence à diffuser dans le matériau et se piège sur les défauts préexistants de l'acier, notamment sur les dislocations. Durant la traction sous azote, l'hydrogène est drainé sous la forme d'atmosphères de Cottrell jusqu'aux interfaces ferrite/perlite, où il se piège.

Dans les deux cas, l'hydrogène piégé aux alignements de perlite induit une diminution de l'énergie de cohésion du matériau aux interfaces et entraîne l'apparition de délaminage. Celui-ci peut donc être considéré comme un mécanisme de fragilisation à part entière mais, comme il n'engendre pas de chute de l'allongement à rupture ni de hausse de l'indice de fragilisation  $I_F^{RS}$ , il n'est pas critique. Toutefois, étant donné la forte anisotropie de cet endommagement, ce mécanisme de FPH pourrait devenir critique dans le cas d'un chargement mécanique perpendiculaire aux plans perlitiques.

Au final, nous avons montré, par l'étude du préchargement en hydrogène, que sa durée n'a pas d'influence sur la FPH du X80 lorsque la traction est réalisée sous hydrogène. Nous avons

également mis en évidence que l'hydrogène induit un délaminage du matériau, qui se traduit par une décohésion aux interfaces ferrite/perlite, et qui intervient, même si la traction est effectuée sous azote, dès le moment où le matériau est préchargé en hydrogène. Enfin, nos résultats montrent que l'hydrogène n'induit de chute significative de l'allongement à rupture et de la striction du matériau que si la traction est intégralement réalisée sous hydrogène.

### III.3.2 Influence de la vitesse de déformation

L'étude bibliographique que nous avons réalisée montre que, de façon générale, plus la vitesse de déformation est faible, plus la FPH est sévère. A l'inverse, une forte vitesse de déformation induit une diminution, voire une disparition, de la fragilisation.

Ce résultat va dans le sens des mécanismes HELP et HID. Dans le cas du modèle HELP, à forte vitesse de déformation, le drainage des atmosphères de Cottrell par les dislocations ne se fait plus et entraîne une diminution de la fragilisation du matériau. L'effet de la vitesse de déformation vis à vis du mécanisme HID repose sur des questions de diffusion. A forte valeur de  $\dot{\epsilon}$ , l'hydrogène n'a pas le temps de diffuser dans le matériau. Si la concentration réticulaire d'hydrogène n'est pas suffisante, il n'y a pas ou peu de fragilisation. Au contraire, un essai très lent permet à l'hydrogène de diffuser dans le matériau et d'induire une forte fragilisation.

Le manque de détails concernant les mécanismes AIDE et HESIVE ne permet pas d'abonder dans un sens ou dans l'autre quant à l'adéquation de ces modèles vis à vis de l'influence de la vitesse de déformation.

Nous avons réalisé douze essais de traction afin d'étudier l'influence de la vitesse de déformation sur la FPH de l'acier X80. Les deux premiers essais ont été effectués sous 300 bar d'azote, l'un à  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et l'autre à  $0,55 \text{ s}^{-1}$ . Les dix autres ont été réalisés sous 300 bar d'hydrogène à des vitesses comprises entre  $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  et  $0,55 \text{ s}^{-1}$  afin de couvrir une large gamme de vitesse. Avant chaque essai sous hydrogène, l'éprouvette de traction utilisée a été polie manuellement au papier de grade SiC 1200, nettoyée à l'éthanol, puis préchargée pendant 30 minutes sous 300 bar d'hydrogène.

La Figure III-25 présente les courbes de traction obtenues et le Tableau III-9 montre les résultats des essais réalisés sous azote à  $5,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et à  $0,55 \text{ s}^{-1}$ . On observe que la vitesse de déformation modifie les propriétés mécaniques de l'acier X80, ce qui indique un comportement de type visqueux. A forte vitesse de déformation ( $0,55 \text{ s}^{-1}$ ), la limite d'élasticité  $Re_{0,2}$  et la contrainte à rupture  $\sigma_R$  sont légèrement supérieures à celles obtenues pour l'essai à  $5,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Au contraire, l'allongement à rupture  $A_R$  est plus important à faible vitesse de déformation ( $5,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). La mesure des surfaces de rupture montre toutefois que la réduction de surface  $R_S$  est similaire pour les deux essais et égale à 68 %.

Vitesse de déformation ( $\text{s}^{-1}$ )	$Re_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$A_R$ (%)	$R_S$ (%)
$5,5 \times 10^{-5}$	525	671	24,7	68
0,55	611	701	21,8	68

Tableau III-9 : Influence de la vitesse de déformation sur les caractéristiques mécaniques de l'acier X80 lors d'essais de traction sous azote.

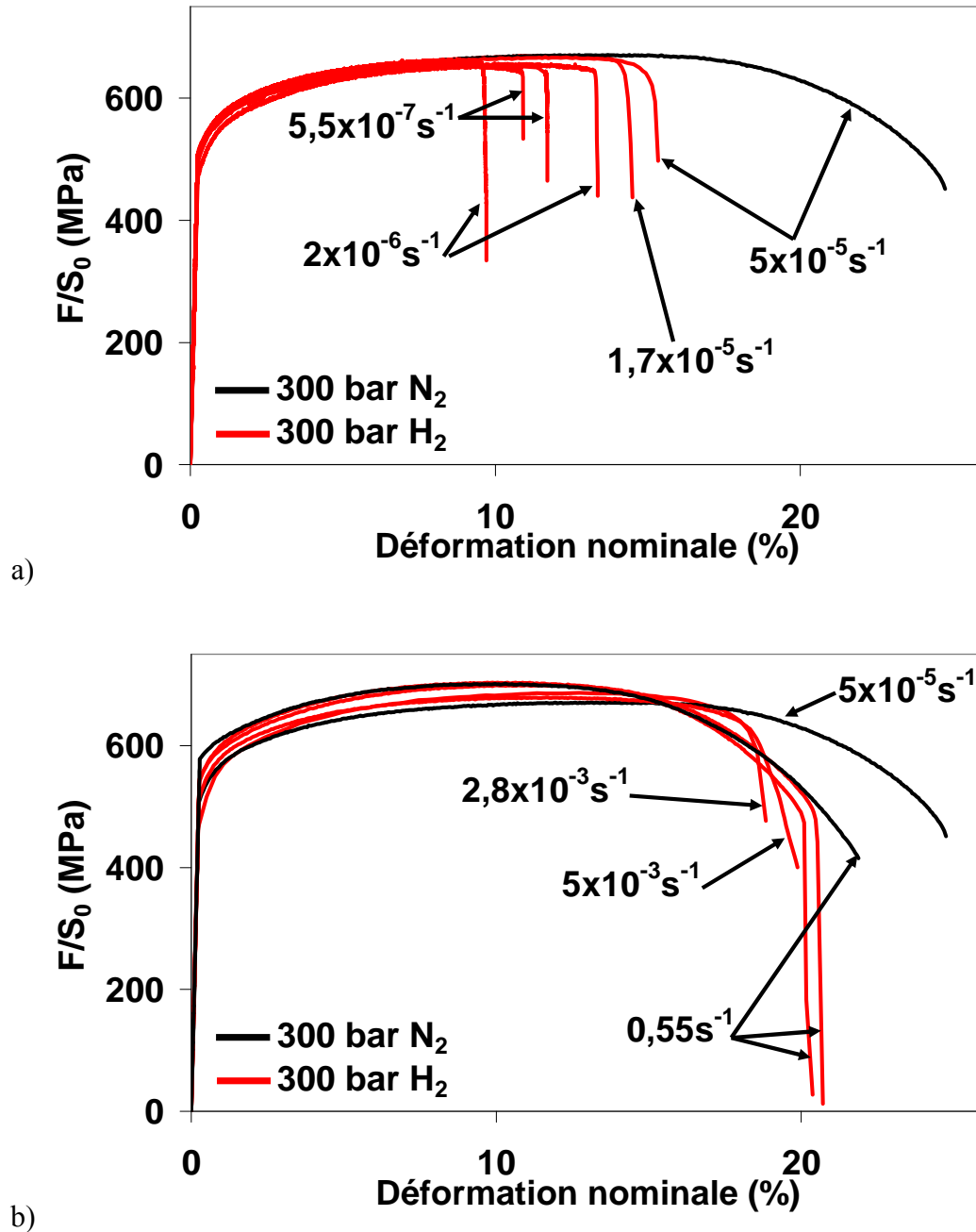


Figure III-25 : Influence de la vitesse de déformation sur la FPH du X80. Essais à faibles (a) et à fortes (b) vitesses de déformation.

Sous hydrogène (Tableau III-10), on observe une évolution de  $Re_{0,2}$  et de  $\sigma_R$  avec la vitesse de déformation qui est comparable à celle notée sous azote. Par ailleurs, la différence entre l'allongement à rupture sous azote et celui sous hydrogène diminue lorsque la vitesse de déformation augmente : la FPH décroît aux fortes vitesses de déformation, en accord avec les résultats de la littérature [Abraham 1995].



Vitesse de déformation (s <sup>-1</sup> )	Re <sub>0,2</sub> (MPa)	σ <sub>R</sub> (MPa)	A <sub>R</sub> (%)
5,5x10 <sup>-7</sup>	504	655	10,8
	526	654	11,7
2x10 <sup>-6</sup>	527	663	9,7
	528	656	13,3
1,7x10 <sup>-5</sup>	527	670	14,5
5x10 <sup>-5</sup>	522	667	15,3
2,8x10 <sup>-3</sup>	530	686	18,5
5x10 <sup>-3</sup>	537	679	19,8
0,55	558	703	20
	557	699	20,5

Tableau III-10 : Influence de la vitesse de déformation sur la FPH du X80 lors d'essais de traction sous 300 bar d'hydrogène.

Le Tableau III-11 récapitule les réductions de section  $R_S$  et les indices de fragilisation  $I_F^{RS}$  mesurés sur les éprouvettes rompues sous hydrogène. Pour les essais à  $5,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et  $0,55 \text{ s}^{-1}$ , qui ont chacun été doublés, les valeurs présentées sont les moyennes des deux essais effectués à chaque vitesse de déformation. Le Tableau III-11 indique également si le matériau a subi un délaminage, si des fissures sont observées sur la surface des éprouvettes, et indique le type du faciès de rupture.

Pour des vitesses de déformation comprises entre  $5,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  et  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , nous observons des indices de fragilisation  $I_F^{RS}$  comparables. Au contraire, l'essai réalisé à forte vitesse de déformation ( $0,55 \text{ s}^{-1}$ ) présente un indice qui, bien que montrant une fragilisation non négligeable, est significativement plus faible que ceux déterminés pour des vitesses de déformation moins élevées.

Vitesse de déformation (s <sup>-1</sup> )	Durée essai	R <sub>S</sub> (%)	I <sub>F</sub> <sup>RS</sup> (%)	Délaminage	Fissures latérales	Faciès de rupture
5,5x10 <sup>-7</sup>	63h	24	65	oui, faible	oui	quasi-clivage / ductile
2x10 <sup>-6</sup>	21h15mn	21	68	oui	oui	quasi-clivage / ductile
1,7x10 <sup>-5</sup>	2h45	22	67	oui	oui	quasi-clivage / ductile
5x10 <sup>-5</sup>	57mn39s	21	68	oui	oui	quasi-clivage / ductile
2,8x10 <sup>-3</sup>	2mn9s	23	66	oui	oui	quasi-clivage / ductile
5x10 <sup>-3</sup>	40s	25	63	oui	oui	quasi-clivage / ductile
0,55	0,5s	54	20	oui, faible	oui	quasi-clivage / ductile

Tableau III-11 : Evolution de la striction et de l'indice de fragilisation  $I_F^{RS}$  avec la vitesse de déformation.

L'analyse des faciès de rupture (Figure III-26 à Figure III-29) montre que :

- Toutes les éprouvettes présentent un faciès avec des zones de type quasi-clivage. Cependant, pour les vitesses de déformation inférieures à  $0,55 \text{ s}^{-1}$ , on observe que l'aire de ces zones diminue avec la vitesse de déformation.

- Les éprouvettes testées à  $5,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  (Figure III-26) et à  $0,55 \text{ s}^{-1}$  (Figure III-29) présentent un délaminage significativement plus faible que celui observé sur les autres éprouvettes.

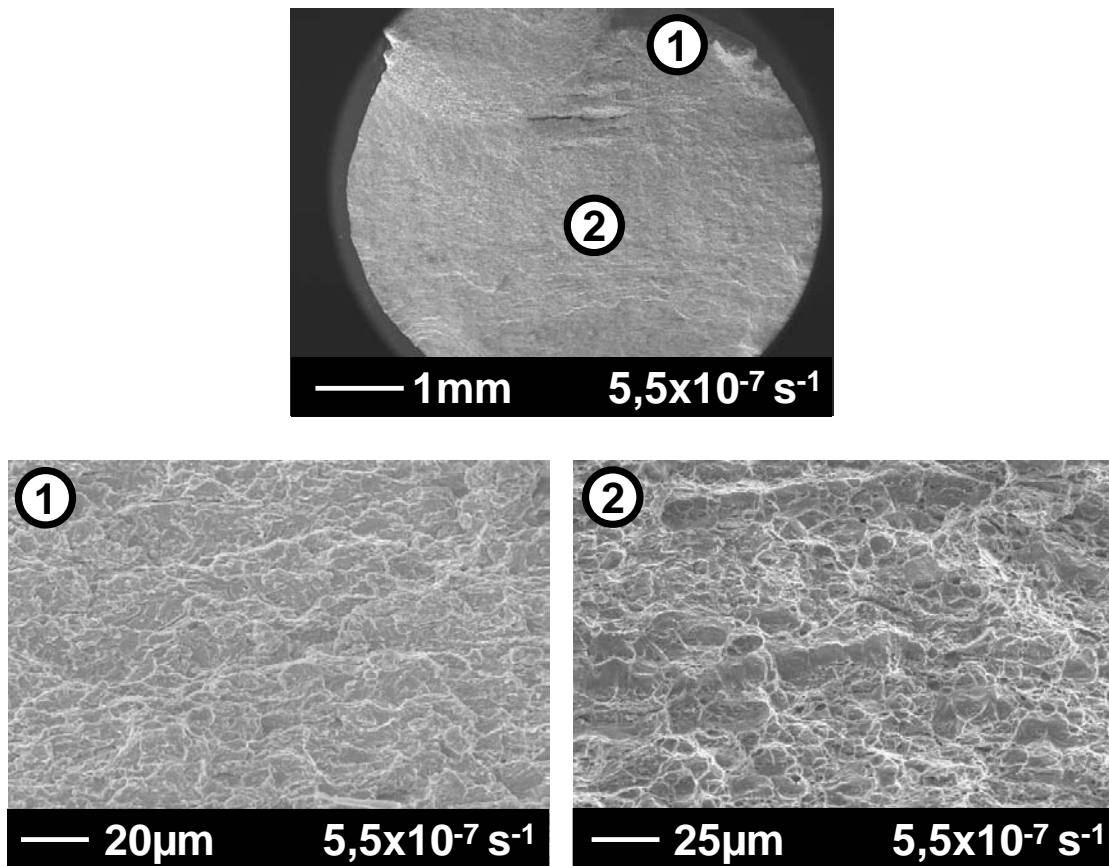


Figure III-26 : Faciès de rupture de l'éprouvette testée sous 300 bar d'hydrogène à  $5,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

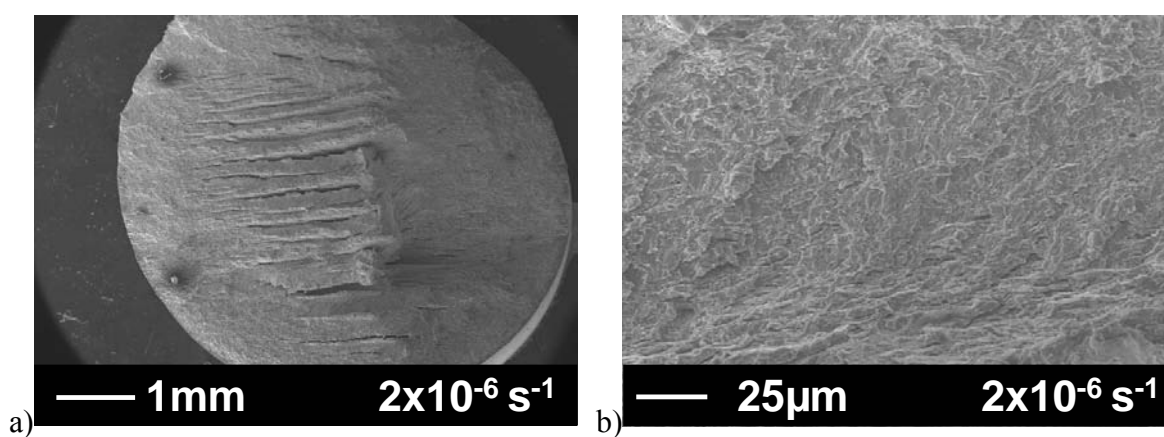


Figure III-27 : Faciès de rupture de l'éprouvette testée sous 300 bar d'hydrogène à  $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Vue globale (a) et détaillée (b).

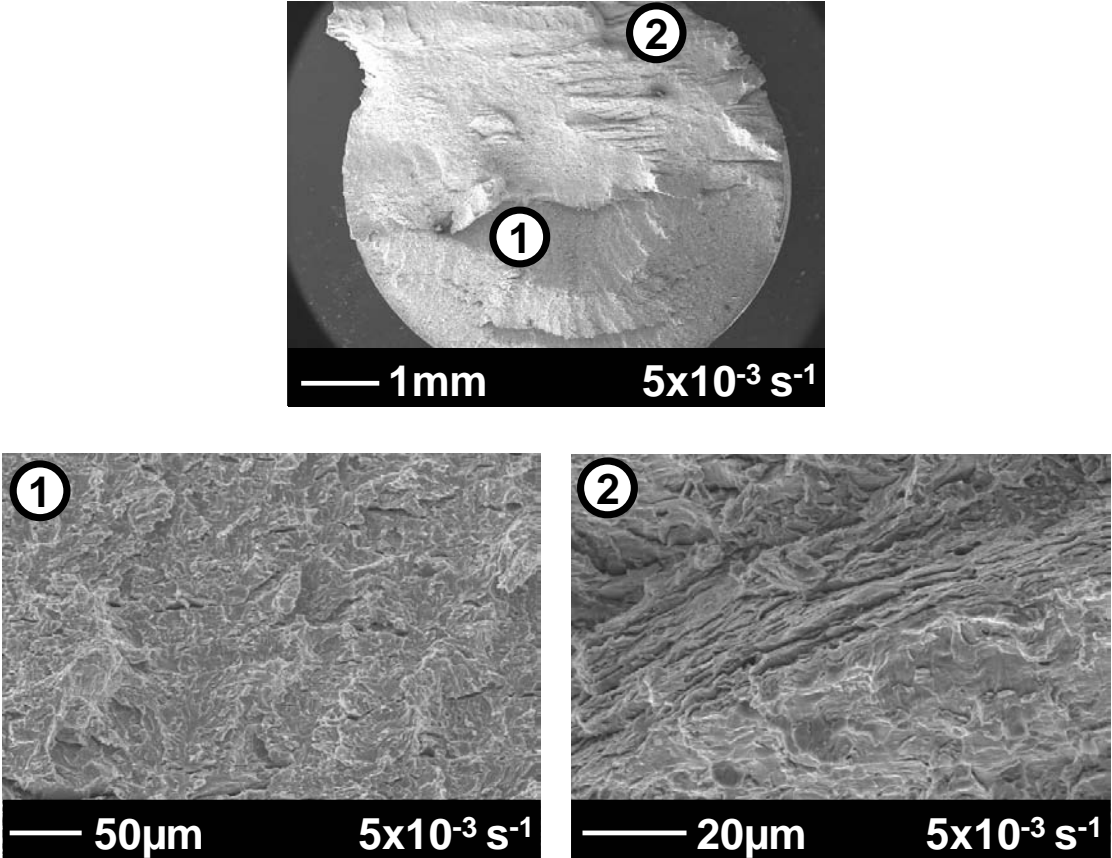


Figure III-28 : Faciès de rupture de l'éprouvette testée sous 300 bar d'hydrogène à  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

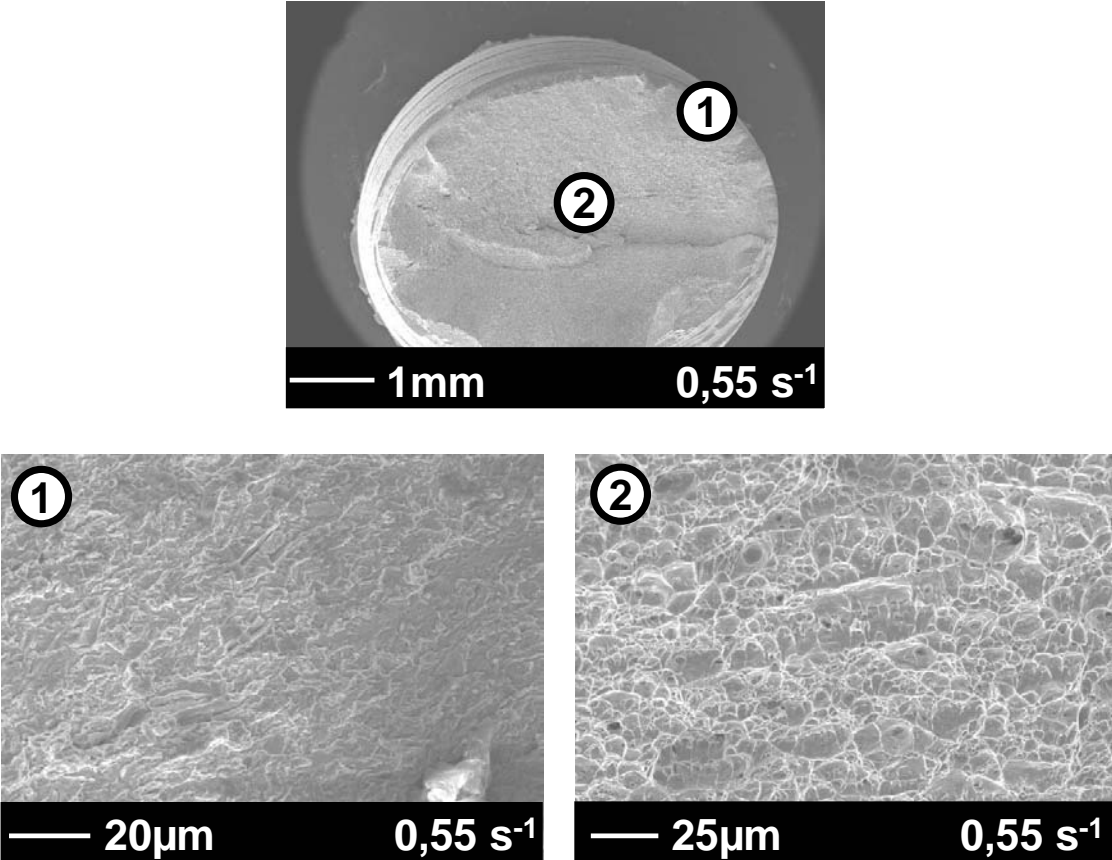


Figure III-29 : Faciès de rupture de l'éprouvette testée sous 300 bar d'hydrogène à  $0,55 \text{ s}^{-1}$ .

En corrélation avec ce que nous avons dit dans le chapitre précédent (III.3.1) concernant le délaminage de l'éprouvette 30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, ce dernier point montre que la décohésion du matériau n'est pas simplement due à la diffusion, ou au transport d'hydrogène par les dislocations, jusqu'aux interfaces ferrite/perlite. Dans ce cas, les éprouvette testée sous hydrogène à  $5,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  et à  $0,55 \text{ s}^{-1}$  devraient montrer des signes importants de délaminage.

Afin d'expliquer l'effet de la vitesse de déformation sur le délaminage du matériau, nous avançons deux hypothèses.

La première est que la décohésion de l'acier le long des alignements de perlite se produit uniquement lorsque les interfaces ferrite/perlite sont sursaturées en hydrogène. Pour des vitesses de déformation comprises entre  $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , l'hydrogène diffuse et est transporté par les dislocations jusqu'aux interfaces, où il se piège. Si l'énergie de piégeage est suffisamment forte et la vitesse de déformation assez élevée, l'hydrogène n'a pas le temps de sortir de ces pièges, il en résulte une surconcentration d'hydrogène. Aux fortes vitesses de déformation, les dislocations avancent trop vite et ne drainent plus d'hydrogène. Comme la diffusion n'a pas le temps de s'établir, il en découle une faible concentration d'hydrogène aux interfaces ferrite/perlite. A faible vitesse de déformation, l'hydrogène a le temps de diffuser dans le matériau et est transporté par les dislocations jusqu'aux alignements de perlite. Cependant, il dispose de suffisamment de temps pour pouvoir sortir des pièges que sont les interfaces ferrite/perlite, ce qui empêche toute sursaturation en hydrogène. Dans les deux cas, il en résulte une diminution du délaminage du matériau.

La deuxième hypothèse est que, sous hydrogène, la vitesse de déformation influe sur les modes de déformations, donc sur le délaminage. Toutefois, l'influence de la vitesse de déformation sur les modes de déformation sous hydrogène de l'acier X80 est inconnue.

Le délaminage du matériau, qui se traduit par une décohésion de l'acier le long des alignements perlitiques, est soit induit par une surconcentration d'hydrogène piégé aux interfaces ferrite/perlite, soit par un changement des modes de déformation avec la vitesse de déformation.

Nous avons simulé l'essai de traction à  $0,55 \text{ s}^{-1}$ , d'une durée de 0,5 s, avec les paramètres suivants :  $W_B = 60 \text{ kJ/mol}$ ,  $N_L = 5,1 \times 10^{+29} \text{ m}^{-3}$ ,  $V_H = 2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  et  $D_0 = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Les conditions initiales et aux limites sont :

- Une concentration  $C_{L0}$ , égale à  $2,08 \times 10^{+21} \text{ at}_H/\text{m}^3$  soit  $4 \times 10^{-3} \text{ ppm}$  masse, est constamment imposée sur la surface de l'éprouvette. Cette valeur correspond à la solubilité de l'hydrogène dans le fer alpha sous 300 bar, et à température ambiante, selon la loi de Sieverts (équation (11)).
- A l'instant  $t = 0 \text{ s}$  de la simulation, qui correspond au début du préchargement en hydrogène de 30 mn, on suppose que le matériau ne contienne pas d'hydrogène.

La Figure III-30 présente les résultats de cette simulation. Elle montre l'évolution de la concentration d'hydrogène réticulaire,  $C_L$ , et piégé,  $C_T$ , le long du rayon de l'éprouvette, en configuration non déformée, au moment de la rupture sous hydrogène. On observe que  $C_L$  et  $C_T$  sont quasi nulles dans le volume du matériau. Or, les résultats expérimentaux issus de l'essai de traction sous hydrogène à  $0,55 \text{ s}^{-1}$  montrent pourtant que le matériau est fragilisé ( $I_F^{RS} = 20 \%$ ).

La corrélation entre les résultats expérimentaux et la simulation de l'essai de traction sous hydrogène à  $0,55 \text{ s}^{-1}$  met en évidence que le matériau est fragilisé alors qu'il n'y a pas d'hydrogène dans le volume de l'acier. Dans ce cas, l'hydrogène adsorbé est donc responsable de la fragilisation de l'acier X80 et doit être pris en compte pour l'expliquer.

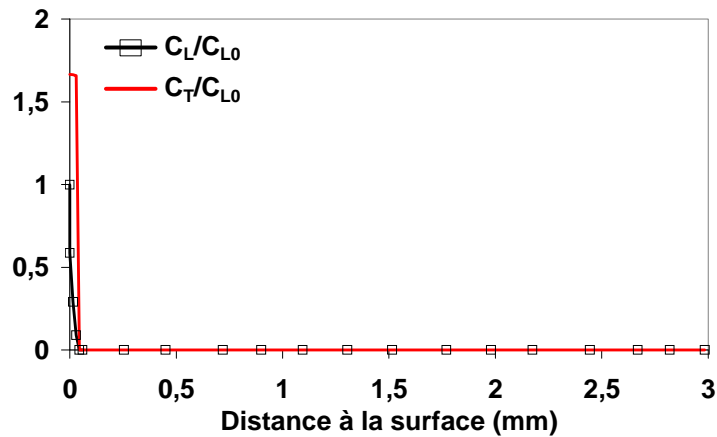


Figure III-30 : Evolution des concentrations d'hydrogène réticulaire  $C_L$  et piégé  $C_T$  le long du rayon de l'éprouvette testée sous 300 bar d'hydrogène à  $0,55 \text{ s}^{-1}$ .

Toutefois, nous observons que la FPH augmente quand la vitesse de déformation diminue. En supposant que la cinétique d'adsorption soit largement supérieure aux cinétiques de diffusion et de transport de l'hydrogène dans le matériau, hypothèse appuyée par l'essai  $30\text{mnH}_2/\text{N}_2$  qui montre une pénétration de l'hydrogène dans le matériau en moins de 30 minutes, alors, ce résultat met en évidence le fait que l'hydrogène en volume, piégé ou réticulaire, participe également à la FPH.

L'hydrogène présent dans le matériau est également à l'origine de sa fragilisation. La FPH de l'acier X80 repose sur plusieurs mécanismes, qui mettent en jeu différentes populations d'hydrogène qui agissent conjointement. Les conditions expérimentales, ici la vitesse de déformation, déterminent quel mécanisme, et donc quelle population d'hydrogène (en volume ou adsorbé), agit de façon prépondérante.

### III.3.3 Influence de la pression d'hydrogène

La pression d'hydrogène  $P_{H_2}$  influe à la fois sur la solubilité de l'hydrogène réticulaire, via la loi de Sieverts (équation (11)), et sur le taux de recouvrement de la surface, via l'isotherme de Langmuir (équation (12)).

Nous avons étudié l'influence de la pression d'hydrogène sur l'acier X80 au moyen d'essais de traction sur des éprouvettes lisses axisymétriques (Figure I-5). Avant leur mise en place dans l'autoclave, les éprouvettes ont été polies manuellement au papier SiC 1200 puis nettoyées à l'éthanol. Une fois en place, elles ont été préchargées pendant 30 mn sous hydrogène à la pression d'essai. L'essai est ensuite démarré à  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  sous cette même pression d'hydrogène. Quatre essais ont été réalisés à 1, 50, 100 et 300 bar d'hydrogène. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure III-31.

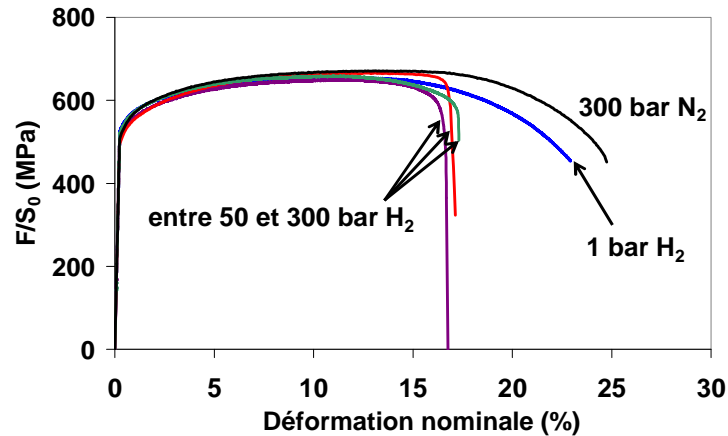


Figure III-31 : Essais de traction sur X80 en environnement hydrogène gazeux à une vitesse de déformation de  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Influence de la pression.

On observe une fragilisation quasiment identique pour les essais effectués entre 50 et 300 bar d'hydrogène. Celle-ci se traduit par une chute de l'allongement à rupture du matériau (Figure II-26), par une diminution de sa striction (Figure III-32), par du délaminage (Figure III-33), et enfin par un faciès présentant des zones de type quasi-clivage (Figure III-34). En revanche, l'essai réalisé sous 1 bar d'hydrogène ne montre que peu de signes de fragilisation : bien que son allongement à rupture soit légèrement inférieur à celui atteint sous azote, le matériau ne présente que très peu de délaminage, la striction de l'éprouvette est similaire à celle observée sous azote, et enfin son faciès de rupture est ductile.

Les courbes de traction et les indices de fragilisation (Tableau III-12) montrent que :

- L'effet de l'hydrogène sur l'allongement à rupture est identique entre 50 et 300 bar d'hydrogène.
- La striction diminue quand  $P_{H_2}$  augmente. Puis, elle se stabilise pour une pression comprise entre 50 et 100 bar d'hydrogène.

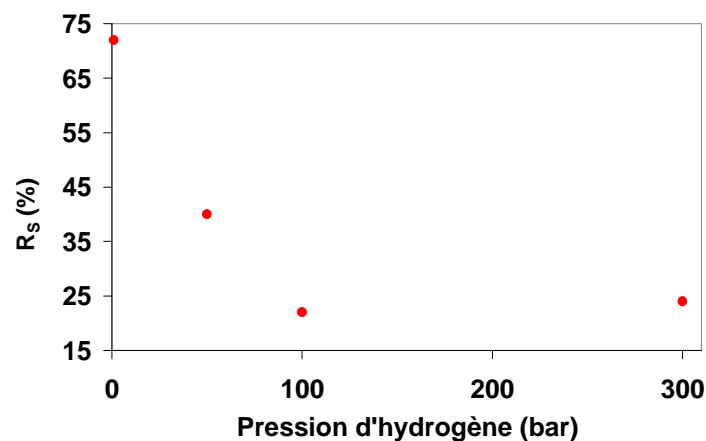


Figure III-32 : Evolution de la striction avec la pression d'hydrogène.

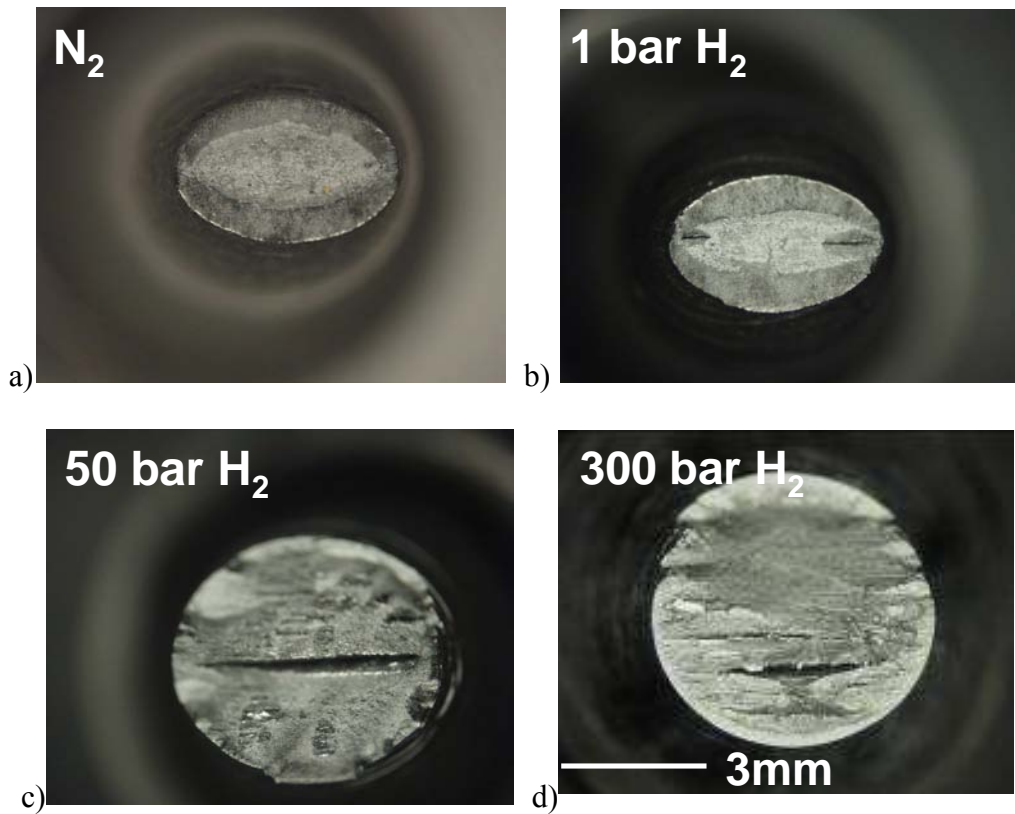


Figure III-33 : Faciès de rupture d'éprouvettes de traction lisses axisymétriques rompues sous 300 bar d'azote (a) et sous 1 (b), 50 (c) et 300 bar d'hydrogène (d).

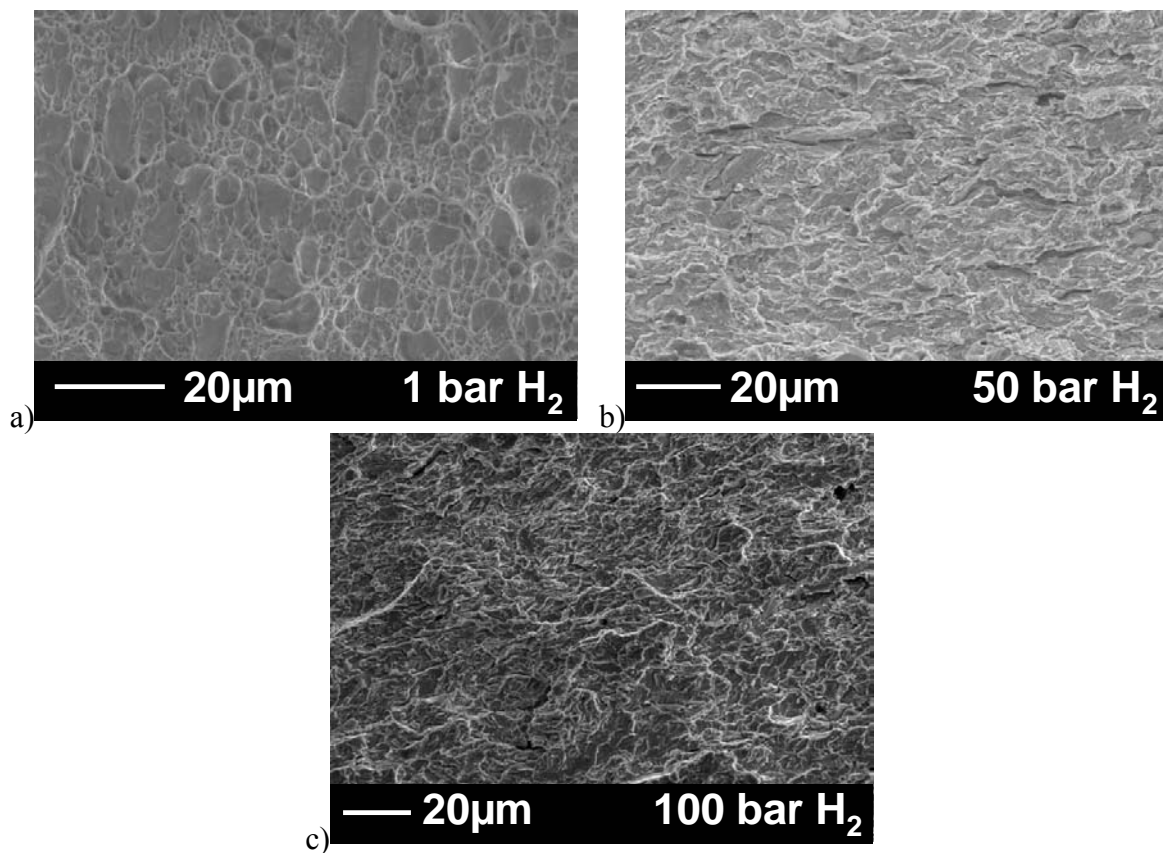


Figure III-34 : Clichés MEB des faciès de rupture des éprouvettes de X80 rompues sous hydrogène à 1 bar (a), 50 bar (b) et 100 bar (c).



	$P_{H_2}$ (bar)			
	1	50	100	300
$I_F^{RS}$ (%)	0	41	67	68

**Tableau III-12 : Evolution des indices de fragilisation avec la pression d'hydrogène.**

Au final, on peut conclure que la pression d'hydrogène influence la FPH. Pour des pressions supérieures 1 bar, on observe une chute de l'allongement à rupture et une diminution de la striction du matériau qui augmentent avec  $P_{H_2}$ . Toutefois, à partir de 100 bar la fragilisation n'évolue plus lorsque la pression d'hydrogène croît. Ces résultats, cohérents avec ceux issus de la littérature [Lynch 1979], concordent avec ceux issus du chapitre précédent (III.3.2). En effet, quand  $P_{H_2}$  augmente, le taux de recouvrement de la surface croît. Comme nous l'avons démontré, l'hydrogène adsorbé est partiellement responsable de la FPH de l'acier X80, il est alors logique que celle-ci s'accroisse avec  $P_{H_2}$ . De plus, si un taux de recouvrement de surface maximal est atteint pour une pression d'hydrogène  $P_1$ , alors pour toute pression  $P_{H_2} > P_1$ , on n'observera plus d'augmentation de la fragilisation.

De même, nous avons mis en évidence le fait que l'hydrogène présent dans le volume du matériau est également impliqué dans sa fragilisation (chapitre III.3.2). Puisque une augmentation de  $P_{H_2}$  induit une hausse de la solubilité réticulaire de l'hydrogène, il en découle une fragilisation accrue du matériau. Or, la solubilité  $S$  est fonction de la racine carrée de la pression d'hydrogène. La valeur de  $S$  va donc fortement augmenter quand la pression d'hydrogène passe de 0 à 100 bar, puis sa hausse va se faire plus modérée. Ceci peut expliquer que la FPH soit quasiment constante pour des pressions d'hydrogène comprises entre 100 et 300 bar.

### **III.3.4 Influence de la triaxialité des contraintes**

Les travaux de Trasatti [Trasatti 2005] (Tableau III-4) mettent en évidence qu'une augmentation de la triaxialité des contraintes  $\zeta$  induit une augmentation de la FPH. Celle-ci se traduit alors par une baisse de la contrainte à rupture sous hydrogène par rapport à celle sous azote.

En effet, l'étude de la diffusion d'hydrogène (chapitre II.2.4) montre qu'une augmentation de la triaxialité des contraintes induit une augmentation de la teneur en hydrogène réticulaire. Ceci peut se traduire, en fonction de la vitesse de déformation locale et des cinétiques de diffusion, par une augmentation de la concentration d'hydrogène piégé. En ce sens, les mécanismes HELP et HID permettent d'expliquer l'influence de la triaxialité des contraintes sur la FPH.

Nous avons étudié l'influence de la triaxialité des contraintes sur la FPH du X80 au moyen de quatre géométries d'éprouvettes de traction axisymétriques entaillées (AE). Le Tableau III-13 présente l'évolution de la valeur de  $\zeta$  avec le rayon d'entaille des AE calculée à partir de la formule de Bridgmann (58) pour les éprouvettes dont le rayon d'entaille est supérieur à 0,8 mm. Pour l'éprouvette de rayon d'entaille  $\rho = 0,1$  mm,  $\zeta$  a été calculée au moyen d'une simulation par éléments finis, la formule de Bridgman n'étant plus valide. Dans ce cas, la triaxialité des contraintes est déterminée au moment de la rupture de l'éprouvette sous hydrogène.



$$\zeta = \frac{1}{3} + \ln \left[ 1 + \frac{R}{2\rho} \right] \quad (58)$$

Avec :

R	Le rayon minimal de la section de l'éprouvette	(5 mm)
$\rho$	Le rayon d'entaille de l'éprouvette	(entre 0,1 et 10 mm)

Rayon d'entaille $\rho$ (mm)	Triaxialité des contraintes
0,1	1,6
0,8	1,4
3,4	0,7
10	0,5
$+\infty$	0,33

Tableau III-13 : Evolution de la triaxialité des contraintes avec le rayon d'entaille pour les 4 géométries d'AE utilisées.

Avant d'être introduites dans l'autoclave d'essai, les éprouvettes ont été polies manuellement au papier de grade SiC 1200 puis nettoyées à l'éthanol. Elles ont alors été préchargées pendant 60 mn sous 300 bar d'hydrogène, la section maximale des éprouvettes AE étant plus importante que celle des tractions lisses axisymétriques. Les essais de traction ont été effectués à température ambiante, à une vitesse de déplacement axial de 0,05 mm/mn, et sous 300 bar d'hydrogène. Pour comparaison, des essais ont également été effectués sous 300 bar d'azote, à même vitesse de déplacement axial, sur des éprouvettes non préchargées en hydrogène.

Les résultats des essais sont présentés sur la Figure III-35 et dans le Tableau III-14.

$\rho$ (mm)	$\zeta$	Environnement	$\sigma_R$ (MPa)	$D_R$ (mm)	$S_R$ (mm <sup>2</sup> )	$R_S$ (%)	$I_F^{RS}$ (%)
0,1	1,6	N <sub>2</sub>	1127	1,89	22,7	22,1	
		H <sub>2</sub>	941	0,94	27,9	3,6	84
0,8	1,4	N <sub>2</sub>	1086	2,05	18,4	37,1	
		H <sub>2</sub>	989	1,06	27,7	4,7	87
3,4	0,7	N <sub>2</sub>	872	2,27	11,4	59,4	
		H <sub>2</sub>	874	1,43	21,2	24,5	59
10	0,5	N <sub>2</sub>	772	2,96	10,1	64,1	
		H <sub>2</sub>	771	1,57	22,7	20,5	68
$\rho_\infty$	0,33	N <sub>2</sub>	680	7,5	9,5	68	
		H <sub>2</sub>	680	4,5	21,5	22	68

Tableau III-14 : Résultats des essais de traction sur AE sous 300 bar d'hydrogène ou d'azote ( $D_R$  = Déplacement à Rupture;  $S_R$  = Surface de Rupture;  $R_S$  = Réduction de Surface).

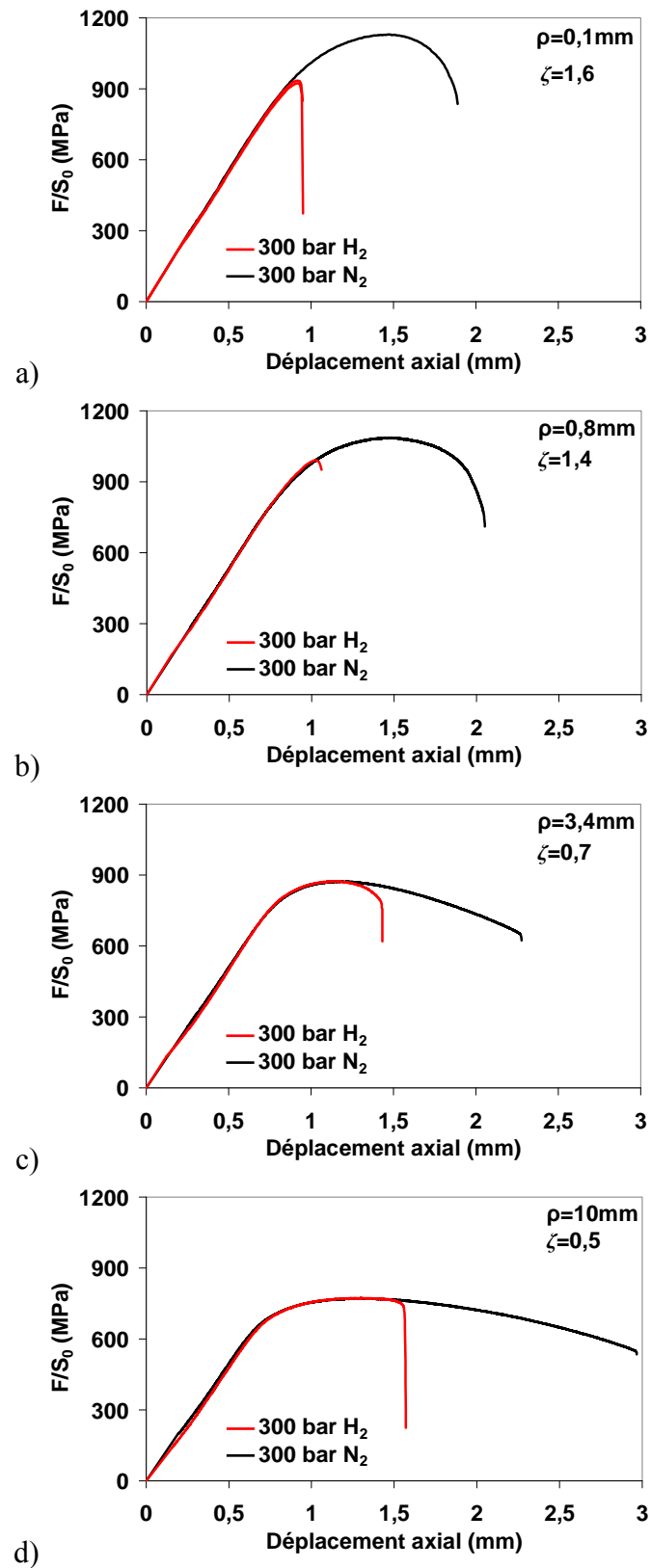


Figure III-35 : Essais de traction sur AE avec  $\rho = 0,1$  mm (a),  $\rho = 0,8$  mm (b),  $\rho = 3,4$  mm (c) et  $\rho = 10$  mm (d) sous 300 bar d'hydrogène ou d'azote, à température ambiante, pour une vitesse de déplacement de 0,05 mm/mn.

Nos résultats [Moro 2008] montrent que :

- A forte valeur de triaxialité des contraintes (1,4 et 1,6), la contrainte à rupture sous hydrogène est inférieure à celle sous azote (Figure III-35 a et b). Au contraire, pour de faibles valeurs de  $\zeta$ , les valeurs de  $\sigma_R$  sous hydrogène et sous azote sont identiques (Figure III-35 c et d).
- Le déplacement à rupture  $D_R$  sous hydrogène est inférieur de 40 à 50 % par rapport à celui observé sous azote, et ce quelle que soit la valeur de triaxialité des contraintes.
- Plus  $\zeta$  augmente, plus la striction du matériau diminue, donc plus l'indice de fragilisation  $I_F^{RS}$  augmente (Figure III-36 et Figure III-37).

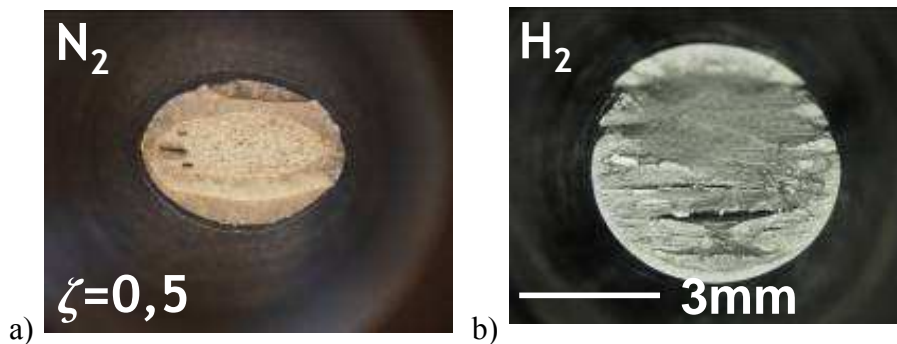


Figure III-36 : Comparaison de la striction d'une éprouvette AE  $\rho = 10$  mm ( $\zeta = 0,5$ ) rompue sous 300 bar d'azote (a) ou d'hydrogène (b).

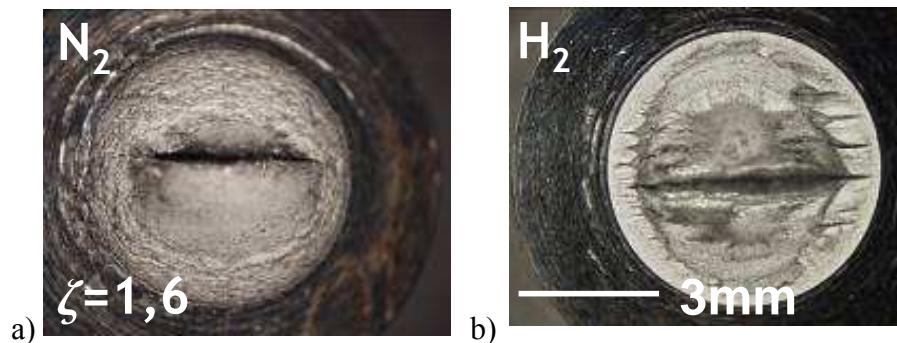


Figure III-37 : Comparaison de la striction d'une éprouvette AE  $\rho = 0,1$  mm ( $\zeta = 1,6$ ) rompue sous 300 bar d'azote (a) ou d'hydrogène (b).

L'examen MEB des faciès de rupture met en évidence que l'historique de la rupture varie avec la triaxialité des contraintes. Le faciès de rupture d'une éprouvette faiblement entaillée ( $\zeta = 0,5$ ), rompue sous 300 bar d'hydrogène, est de type quasi-clivage (Figure III-38) sur les bords (cliché 1) et ductile au centre (cliché 2). Le faciès de rupture d'une éprouvette très entaillée ( $\zeta = 1,6$ ), également rompue sous hydrogène, comporte deux zones distinctes (Figure III-39). La première, située sur la couronne externe de l'éprouvette (cliché 1 Figure III-39), est de type quasi-clivage tandis que la seconde, au centre de l'éprouvette (cliché 2 Figure III-39), est ductile. Enfin, bien que le délaminage soit difficilement quantifiable, sous hydrogène il semble augmenter avec la triaxialité des contraintes.

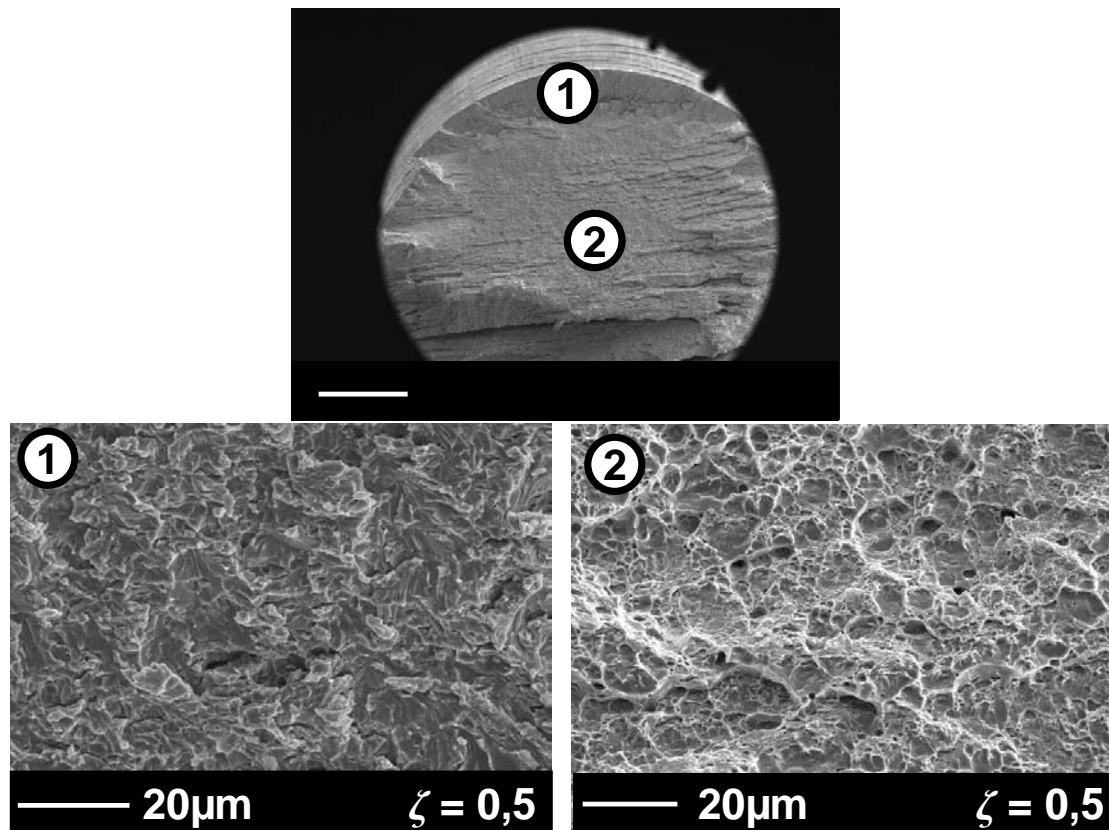


Figure III-38 : Faciès de rupture d'une éprouvette faiblement entaillée  $\rho = 10 \text{ mm}$  ( $\zeta = 0,5$ ) rompue sous 300 bar d'hydrogène.

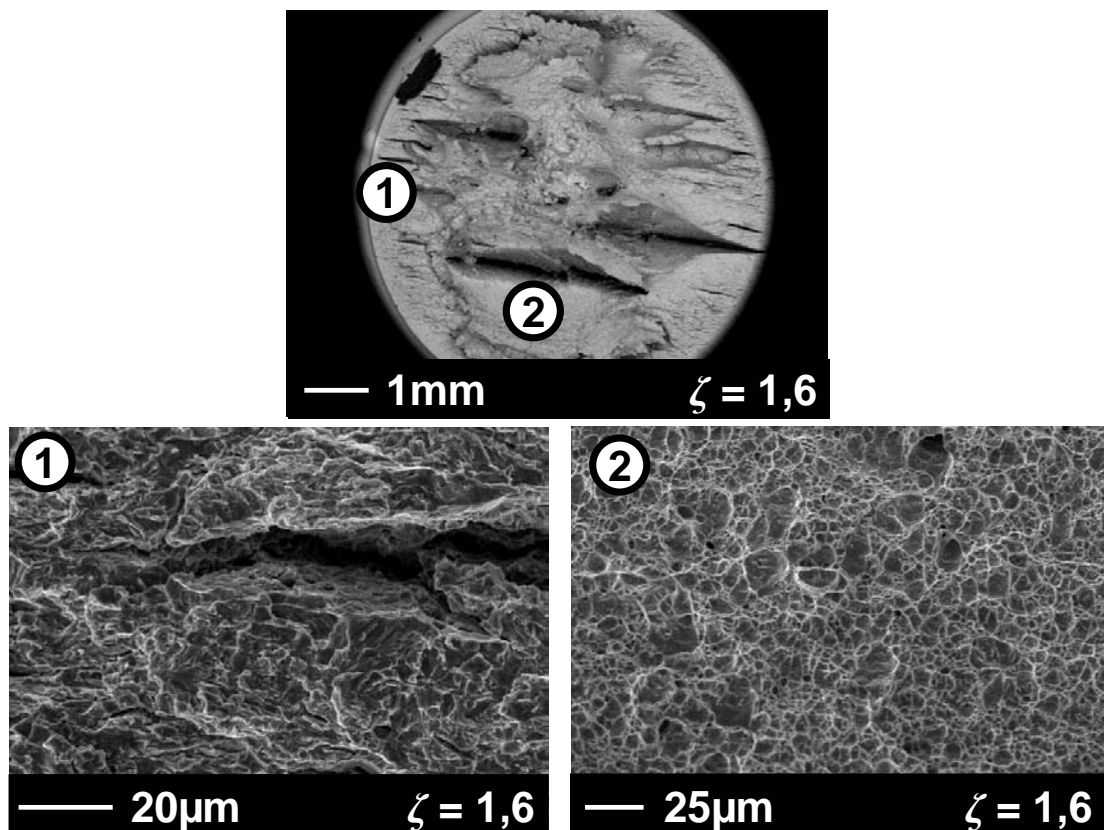
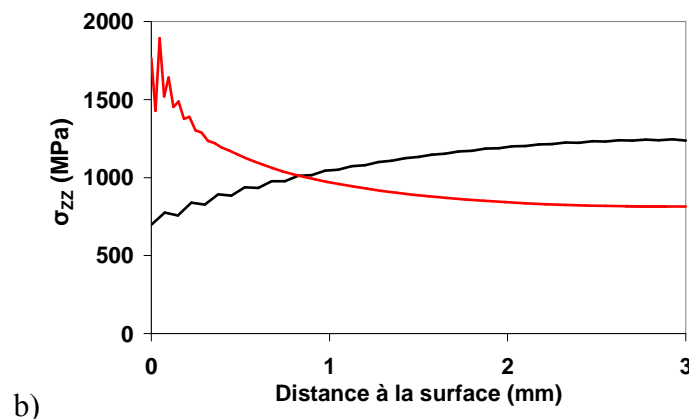
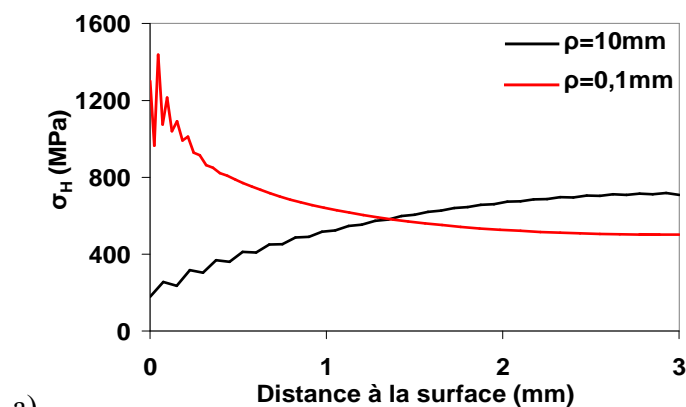


Figure III-39 : Faciès de rupture d'une éprouvette fortement entaillée  $\rho = 0,1 \text{ mm}$  ( $\zeta = 1,6$ ) rompue sous 300 bar d'hydrogène.

Nous avons simulé des essais de traction sur les éprouvettes AE  $\rho = 10$  mm et  $\rho = 0,1$  mm sous CAST3M pour analyser la corrélation entre les faciès de rupture et la répartition des champs de contrainte et de déformation plastique. La Figure III-40 présente l'évolution, en configuration non déformée le long de la section minimale de l'éprouvette, du champ de contrainte hydrostatique et axial, de la triaxialité des contraintes, et enfin de la déformation plastique au moment de la rupture sous hydrogène. On observe que :

- Pour un grand rayon d'entaille ( $\zeta$  faible), les champs sont quasiment homogènes dans la section de l'éprouvette
- Pour un faible rayon d'entaille ( $\zeta$  fort) :
  - La plasticité est nulle au centre de l'éprouvette mais forte et localisée sur ses bords.
  - Les champs de contrainte et de déformation plastique sont maximaux sur les bords de l'éprouvette.
  - Les valeurs maximales des champs de contraintes et de plasticité sont supérieures à celles atteintes dans les éprouvettes AE faiblement entaillées.



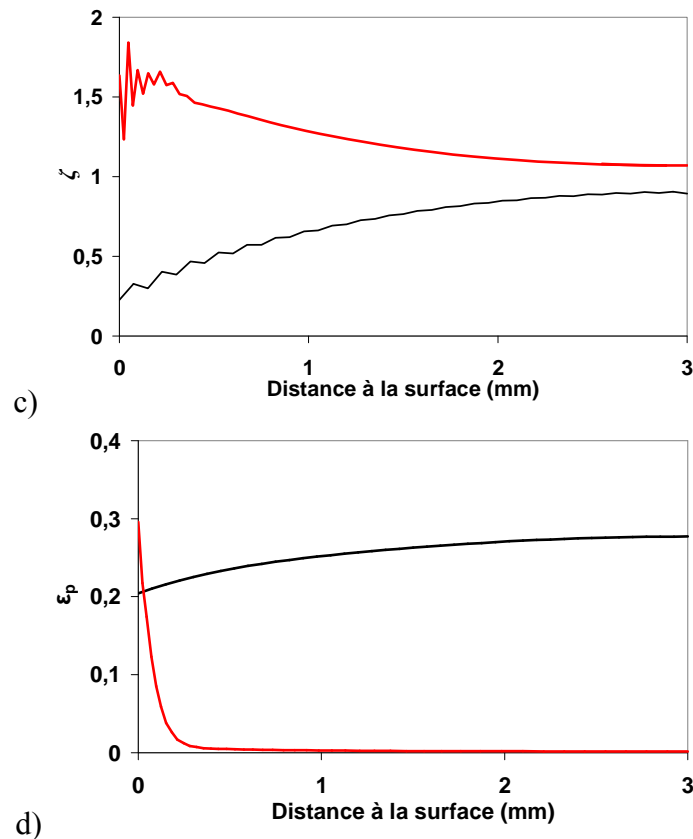


Figure III-40 : Evolution de la contrainte hydrostatique  $\sigma_H$  (a), de la contrainte axiale  $\sigma_{ZZ}$  (b), de la triaxialité des contraintes  $\zeta$  (c) et de la déformation plastique cumulée  $\epsilon_p$  (d) le long de la section minimale des éprouvettes AE  $\rho = 0,1$  mm (en rouge) et  $\rho = 10$  mm (en noir).

A la vue de ces résultats, nous proposons le scénario suivant pour les éprouvettes fortement entaillées (forte triaxialité des contraintes, Figure III-41).

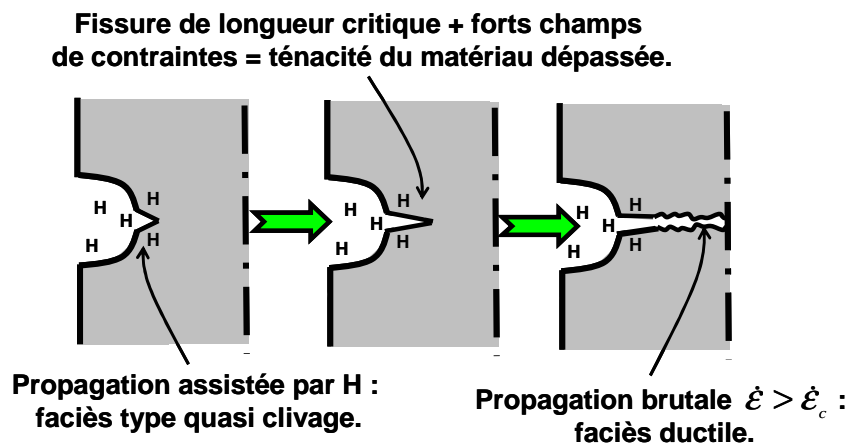


Figure III-41 : Schématisation de la rupture sous hydrogène d'une éprouvette axisymétrique entaillée à forte triaxialité des contraintes.

Dans un premier temps, l'hydrogène assiste l'amorçage de fissures sur la surface de l'éprouvette, hypothèse appuyée par la présence de multiples fissures sur la surface des éprouvettes rompues sous hydrogène (Figure III-16). Puis, l'hydrogène facilite la propagation de ces fissures et entraîne la création d'un faciès de type quasi-clivage sur les bords externes de l'éprouvette, et ce jusqu'au moment où la combinaison d'un fort champ de contrainte  $\sigma_{zz}$

près de la surface et de la présence d'une fissure de longueur critique entraîne une propagation brutale due à un dépassement de la ténacité de l'acier. Comme la vitesse de déformation est élevée, l'hydrogène n'a plus alors qu'un faible pouvoir fragilisant (chapitre III.3.2) : au centre de l'éprouvette, le faciès de rupture est ductile.

Pour des éprouvettes peu entaillées (faible triaxialité des contraintes), le scénario de rupture envisagé est différent. Pour mieux comprendre ce qui se passe, nous avons réalisé la simulation d'un essai de traction, sous 300 bar d'hydrogène et sur une éprouvette de rayon d'entaille 10 mm. On suppose qu'à  $t = 0$  s, qui correspond au début du préchargement de 60 mn, le matériau ne contient pas d'hydrogène. On impose constamment une concentration d'hydrogène réticulaire  $C_{L0} = 4,4 \times 10^{-3}$  ppm masse sur la surface de l'éprouvette qui correspond à la solubilité de l'hydrogène sous 300 bar et à température ambiante dans un fer alpha. L'évolution de  $C_L$  et de  $C_T$  le long du rayon minimal de l'éprouvette, en configuration non déformée et au moment de la rupture, est présentée sur la Figure III-42.

On observe que les valeurs de  $C_L$  et  $C_T$  sont fortes sur les bords de l'éprouvette puis, qu'à partir d'une profondeur d'environ 0,4 mm, elles sont quasiment nulles.

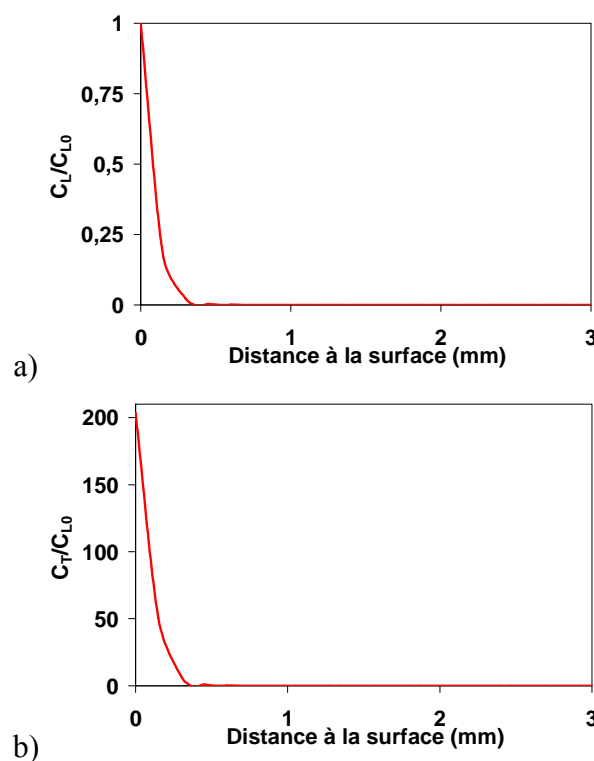


Figure III-42 : Evolution des concentration d'hydrogène  $C_L$  (a) et  $C_T$  (b) dans la section minimale d'une éprouvette AE  $\rho=10$ mm sous 300 bar d'hydrogène au moment de la rupture.

La Figure III-43 présente un cliché MEB du faciès de rupture d'une AE  $\rho = 10$  mm rompue sous hydrogène. La zone délimitée par les pointillés rouges est de type quasi-clivage tandis que le reste du faciès est mixte ductile/quasi-clivage, comme nous l'avons présenté sur la Figure III-38. La profondeur de la zone de quasi-clivage ainsi estimée est d'environ 0,3 mm. Nous avons envisagé le scénario de rupture suivant. Dans un premier temps, l'hydrogène assiste l'amorçage et la propagation de fissures le long de la surface de l'éprouvette. Dans un second temps, avec l'augmentation du champ de contrainte en pointe de fissure, la propagation s'accélère. L'hydrogène n'a alors plus le temps de diffuser en amont du front de fissure et interagit seulement avec la surface du matériau.

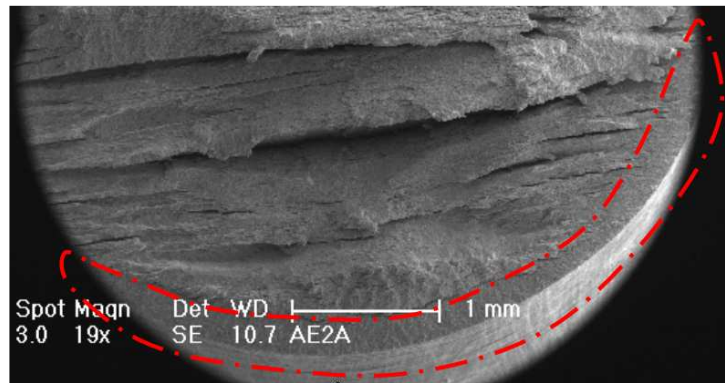


Figure III-43 : Faciès de rupture d'une éprouvette axisymétrique entaillée  $\rho = 10$  mm rompue sous hydrogène. Les pointillés rouges délimitent la zone de quasi-clivage.

### III.3.5 Influence de la microstructure

L'étude bibliographique (chapitre III.1) montre que la microstructure des aciers a une forte incidence sur la FPH car elle modifie la vitesse de diffusion de l'hydrogène et sa solubilité. Alors que l'hydrogène diffuse lentement mais se trouve en forte concentration dans les aciers perlitiques (à 50 °C et  $1,3 \times 10^{-11}$  bar d'hydrogène  $D_0 = 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s et  $S = 5 \times 10^{-7}$  ppm masse [Eschbach 1963]), il diffuse rapidement mais sa concentration est faible dans les aciers ferritiques (dans du fer alpha à 50 °C et  $1,33 \times 10^{-11}$  bar d'hydrogène  $D_0 = 2 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s et  $S = 5 \times 10^{-8}$  ppm masse [Eschbach 1963]).

#### III.3.5.1 Acier perlitique

Nous avons réalisé des essais sur des éprouvettes de traction lisses axisymétriques en acier perlitique (matériau présenté au chapitre I.2) sous air et sous 300 bar d'hydrogène à  $5 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup> et à température ambiante. Avant essai, les éprouvettes testées sous hydrogène ont été polies manuellement au papier de grade SiC 1200, nettoyées à l'éthanol, puis préchargées pendant 30mn sous 300 bar d'hydrogène.

Malgré une forte dispersion des résultats, les courbes de traction (Figure III-44) mettent en évidence que l'hydrogène ne modifie ni la limite d'élasticité ni la contrainte à rupture du matériau. En revanche, l'allongement à rupture est diminué.

L'observation des faciès de rupture des éprouvettes (Figure III-45, Figure III-46, Tableau III-15) montre que la striction du matériau est plus faible sous hydrogène que sous air, mais l'indice de fragilisation  $I_F^{RS}$  est inférieur à celui trouvé pour l'acier X80 (68%). De plus, les faciès ne présentent pas de différence significative entre les éprouvettes rompues sous air et celles rompues sous hydrogène : elles sont toutes les deux fragiles. La surface latérale des éprouvettes testées sous hydrogène présente, quant à elle, de très fines fissures perpendiculaires à la direction de traction (Figure III-47). Enfin, contrairement à ce que l'on peut observer pour l'acier X80, la surface de rupture des éprouvettes testées sous hydrogène est orientée à 90° par rapport à la direction de traction.



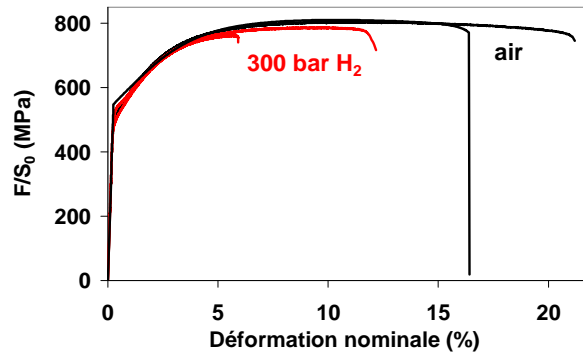


Figure III-44 : Courbes de traction des éprouvettes lisses en acier perlitique rompues sous air (en noir) et sous 300 bar d'hydrogène (en rouge).

Gaz	R <sub>S</sub> (%)	I <sub>F</sub> <sup>RS</sup> (%)
air	32	
300 bar H <sub>2</sub>	18	44

Tableau III-15 : Evolution des réductions de section des éprouvettes en acier perlitique et calcul de l'indice de fragilisation I<sub>F</sub><sup>RS</sup>.

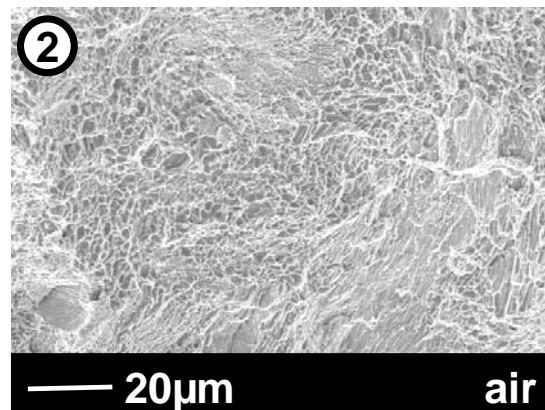
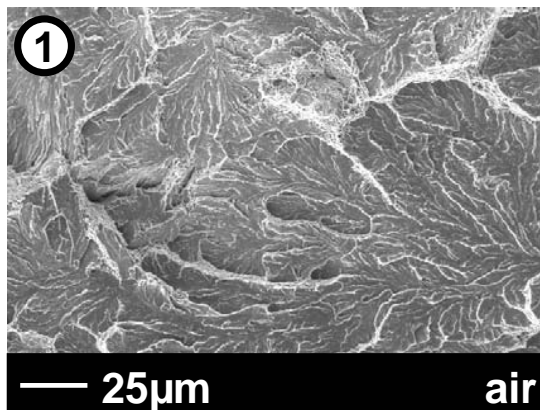
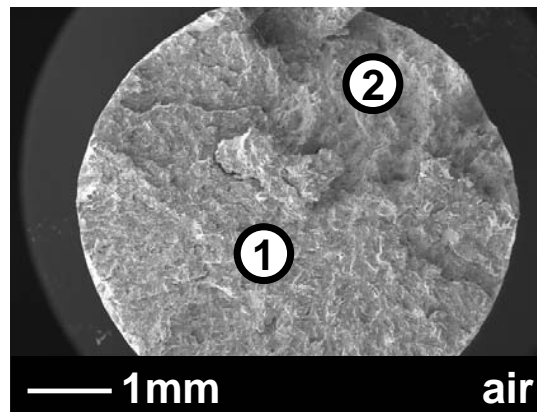


Figure III-45 : Faciès de rupture des éprouvettes de traction lisses en acier perlitique rompues sous air.

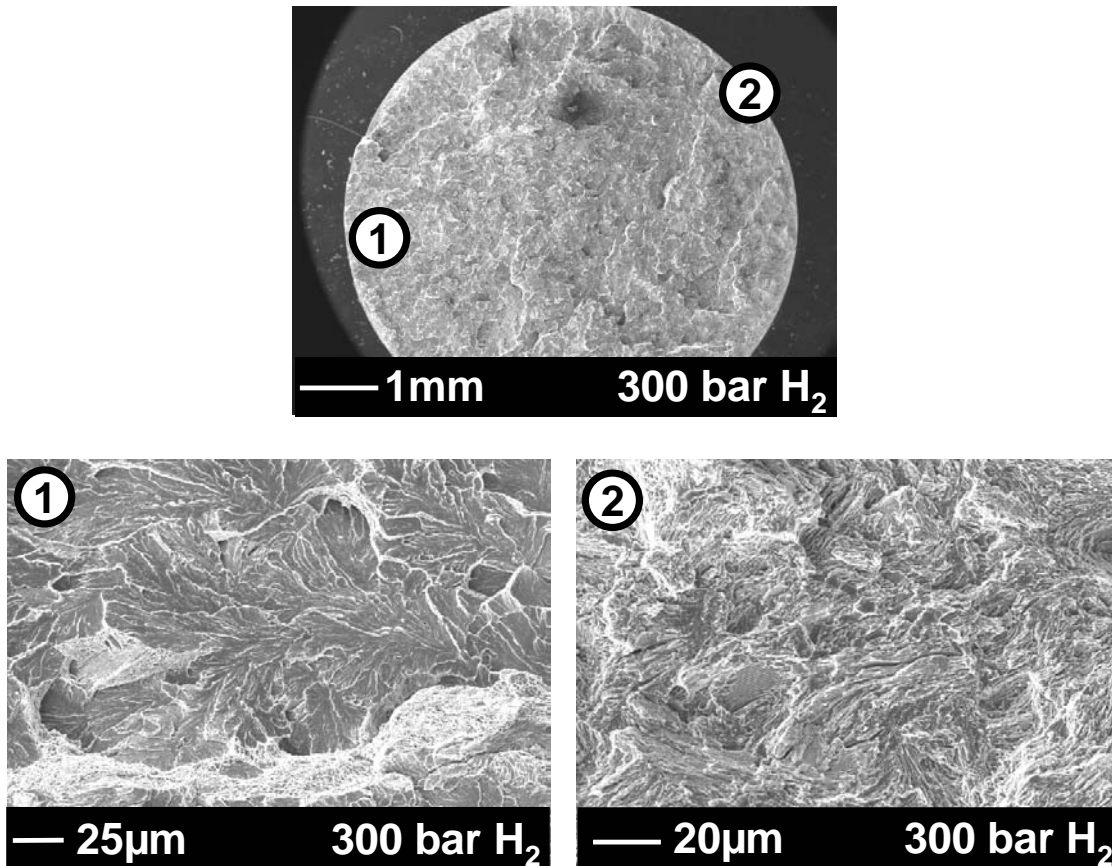


Figure III-46 : Faciès de rupture des éprouvettes de traction lisses en acier perlitique rompues sous 300 bar d'hydrogène.

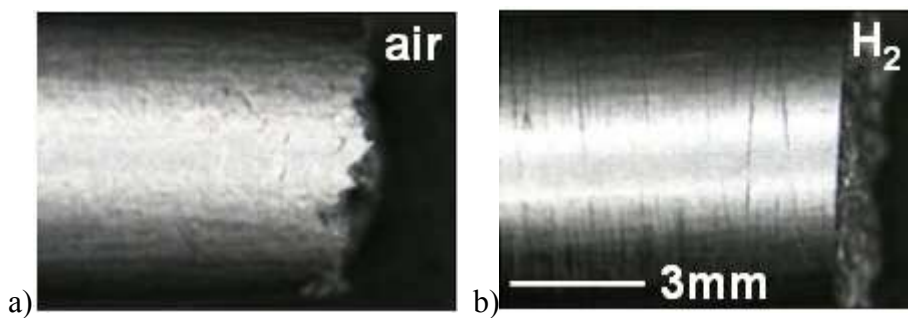


Figure III-47 : Surfaces latérales des éprouvettes d'acier perlitique rompues sous air (a) et sous 300 bar d'hydrogène (b).

### III.3.5.2 Fer Armco

Nous avons effectué des essais de traction identiques sur des éprouvettes lisses axisymétriques en fer armco. Sous air et sous hydrogène, les courbes de traction (Figure III-48) montrent un phénomène de Piobert-Lüders : on observe un crochet de traction d'environ 60 MPa en fin de domaine élastique, suivi d'un palier à contrainte constante.

Alors que ni la limite d'élasticité ni la contrainte à rupture ne sont influencées par l'hydrogène, on observe une diminution de l'allongement à rupture et de la striction du matériau (Figure III-49, Figure III-50 et Tableau III-16).

L'observation des faciès montre que la rupture est ductile sous air et de type quasi-clivage sous hydrogène. De plus, les surfaces des éprouvettes rompues sous hydrogène (Figure III-51) présentent de nombreuses et importantes fissures perpendiculaires à la direction de traction. Enfin, comme dans le cas de l'acier perlitique, la surface de rupture des éprouvettes testées sous hydrogène est uniformément orientée à 90° par rapport à la direction de traction.

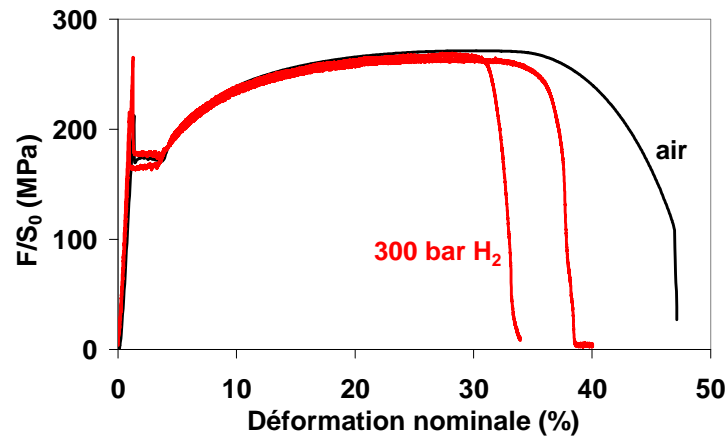


Figure III-48 : Courbes de traction des éprouvettes de traction lisses en fer armco rompues sous air (en noir) et sous 300 bar d'hydrogène (en rouge).

Gaz	R <sub>S</sub> (%)	I <sub>F</sub> <sup>RS</sup> (%)
air	93	
300 bar H <sub>2</sub>	40	57

Tableau III-16 : Evolution des réductions de section des éprouvettes en fer armco et calcul de l'indice de fragilisation I<sub>F</sub><sup>RS</sup>.

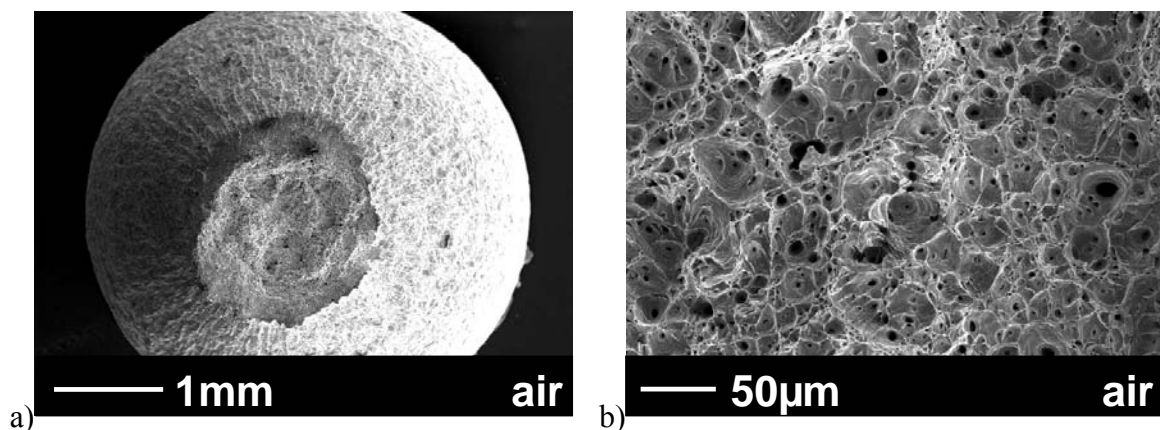


Figure III-49 : Faciès de rupture (a) d'une éprouvette de traction lisse en fer armco rompue sous air. L'observation détaillée du faciès (b) montre la présence de nombreuses cupules.

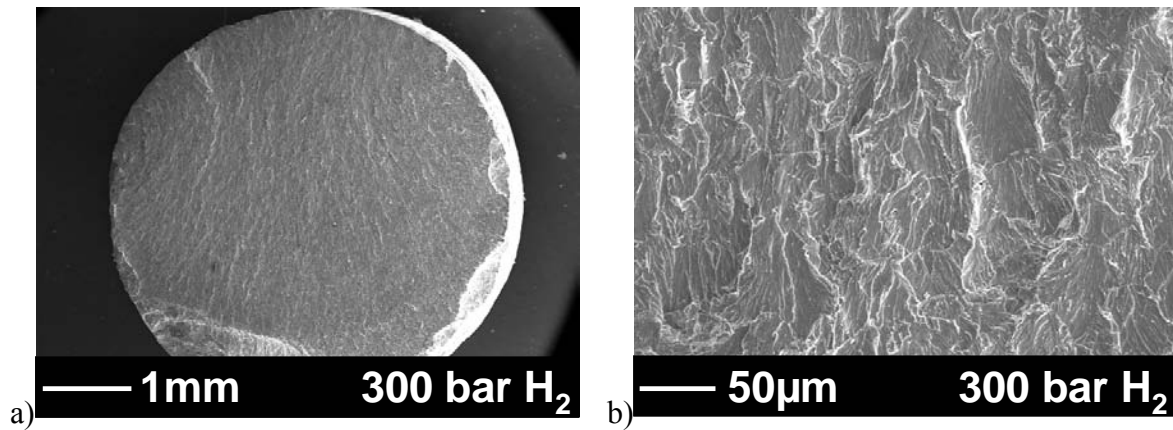


Figure III-50 : Faciès de rupture (a) d'une éprouvette de traction lisse en fer armco rompue sous 300 bar d'hydrogène. L'observation détaillée du faciès (b) montre une rupture de type quasi-clivage sans aucune cupule.

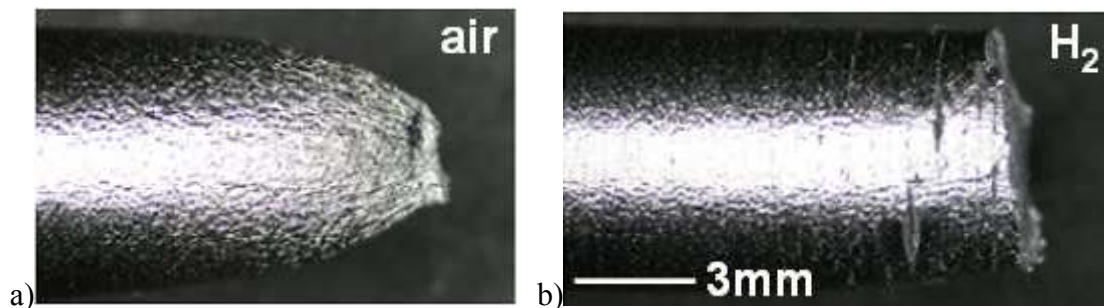


Figure III-51 : Surfaces latérales des éprouvettes de fer Armco rompues sous air (a) et sous 300 bar d'hydrogène (b).

### III.3.5.3 Comparaison de la FPH par voie gazeuse entre l'acier perlitique, le fer Armco et le X80

Après comparaison des courbes de traction sous 300 bar d'azote ou d'hydrogène du fer armco, de l'acier perlitique et de l'acier X80 (Figure III-52), nous observons que le comportement mécanique de l'acier ferrito-perlitique X80 est intermédiaire à ceux des deux matériaux modèles, et ce quel que soit le gaz d'essai. En revanche, le calcul des indices de fragilisation  $I_F^{RS}$  met en évidence que le X80 est plus sensible à l'hydrogène que le fer armco, qui est lui-même plus sensible que l'acier perlitique.

Notre analyse des faciès de rupture et des surfaces des éprouvettes met également en évidence que :

- Sous hydrogène, la modification du faciès de rupture du X80 est due aux phases ferritiques dans le matériau et à la présence d'interfaces de type ferrite/perlite. En effet, l'hydrogène n'induit pas de changement du faciès de rupture de l'acier perlitique, qui est déjà fragile sous air.
- Les fissures observées sur les surfaces des éprouvettes de X80 rompues sous hydrogène ne nécessitent pas la présence de perlite en surface pour s'amorcer.



Nous avons observé des fissures similaires sur la surface des éprouvettes de fer armco testées sous hydrogène. L'amorçage de ces fissures est donc probablement dû à la présence de défauts d'usinage en surface ou/et à tout autre défaut de type métallurgique (joints de grains...).

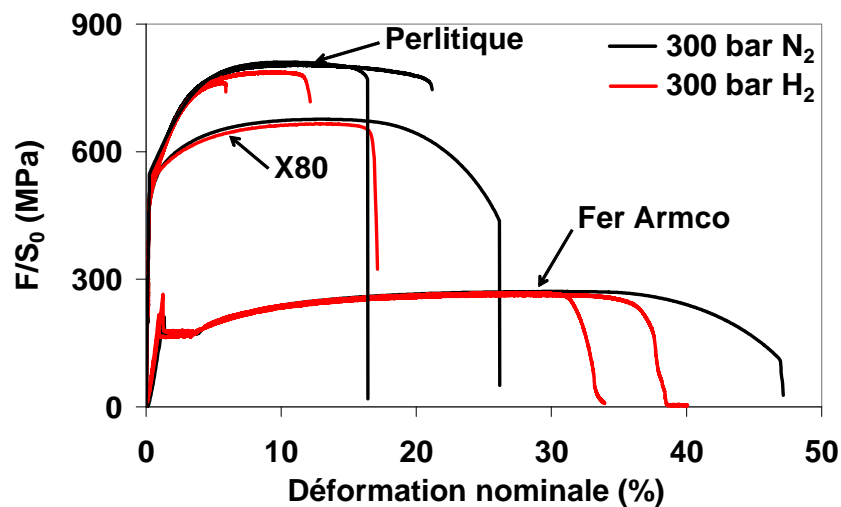


Figure III-52 : Comparaison des courbes de traction sous azote ou sous hydrogène du fer Armco, de l'acier perlitique et du X80.

### III.4 Conclusion et discussion

L'ensemble des essais sous pression d'hydrogène montre que l'acier X80 est sensible à l'hydrogène gazeux. Nous pouvons conclure, après étude du comportement mécanique de l'acier ferrito-perlitique X80 sous haute pression d'hydrogène ou d'azote, à température ambiante, que le matériau est sensible à la FPH. Celle-ci se traduit par une diminution de l'allongement à rupture et de la striction du matériau. Le faciès de rupture, ductile sous azote, est de type quasi-clivage sous hydrogène. Il est associé à l'apparition de fissures perpendiculaires à la direction de chargement et situées à la surface du matériau, ainsi qu'à une forte délamination. La limite d'élasticité et la contrainte à rupture sont similaires sous hydrogène et sous azote.

Nos résultats sont typiques de la FPH des aciers à haute limite d'élasticité [Hirth 1980], excepté en ce qui concerne la délamination et l'importance de l'indice de fragilisation (68 %). En effet, la comparaison entre les résultats des essais menés durant cette thèse et les travaux menés par Trasatti *et al.* [Trasatti 2005], Hardie *et al.* [Hardie 2006] et Cialone *et al.* [Cialone 1988] montre que le niveau de fragilisation atteint par l'acier X80 lors de nos essais est normal pour un chargement par voie cathodique, mais bien supérieur à celui habituellement constaté pour un chargement gazeux (Tableau III-17).

a)

Condition expérimentale [Trasatti 2005]	Vitesse de déplacement axial (mm/s)	$I_F^{RS}$ (%)
Traction sur éprouvette axisymétrique entaillée ( $\rho = 10$ mm) en X80 sous chargement cathodique (1 M $H_2SO_4$ , 22°C, 5 mA/cm <sup>2</sup> )	$5 \times 10^{-5}$	54
	$5 \times 10^{-6}$	50
	$5 \times 10^{-7}$	83

b)

Condition expérimentale [Hardie 2006]	Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_F^{RS}$ (%)
Traction sous air à $2,8 \times 10^{-5} s^{-1}$ sur éprouvette lisse axisymétrique en X80 après chargement de 15mm dans une solution de 0,5 M $H_2SO_4$ à 40°C	11	66
	44	68
	66	78

c)

Condition expérimentale [Cialone 1988]	$I_F^{RS}$ (%)
Traction sur éprouvette lisse axisymétrique en X70 sous 69 bar d'hydrogène à 20°C à $10^{-4} s^{-1}$ .	18

d)

Condition expérimentale [Thèse Moro 2009]	$I_F^{RS}$ (%)
Préchargement de 30mn sous 300 bar d'hydrogène à 20°C puis traction sur éprouvette lisse axisymétrique en X80 sous 300 bar d'hydrogène à 20°C à $5 \times 10^{-5} s^{-1}$ .	68
Préchargement de 30mn sous 300 bar d'hydrogène à 20°C puis traction sur éprouvette lisse axisymétrique entaillée ( $\rho = 10$ mm) en X80 sous 300 bar d'hydrogène à 20°C à $8,3 \times 10^{-3}$ mm/s	68

Tableau III-17 : Indices de fragilisation  $I_F^{RS}$  pour des aciers ferrito-perlitique X80 et X70 sous chargement cathodique ou gazeux.

L'analyse de nos résultats expérimentaux, couplés à des simulations de diffusion de l'hydrogène, ont montré que différentes populations d'hydrogène fragilisent conjointement le matériau.

La première population, qui correspond à l'hydrogène piégé et en surconcentration aux interfaces ferrite/perlite, provoque une décohésion de matériau, c'est-à-dire du délaminage, le long des alignements de perlite en induisant une diminution de l'énergie de cohésion de ces interfaces. Ce scénario est plausible car les interphases ferrite/cémentite sont des sites à haut pouvoir de piégeage : que ce soit par des mesures de TDS [Ramunni 2006], par de la micro-impression [Ohmisawa 2003] ou encore par l'étude de l'influence de la perlite sur la perméation dans un acier ferritique [Tau 1996], les études menées à ce sujet sont toutes arrivées à cette conclusion. La forte influence de la vitesse de déformation sur l'ampleur du délaminage constatée montre que le transport de l'hydrogène par les dislocations jusqu'aux interfaces est nécessaire pour engendrer une décohésion du matériau. Ce mode d'endommagement n'est toutefois pas critique dans nos conditions expérimentales du fait de l'orientation relative des éprouvettes et des plans de perlite : l'essai 30mn $H_2/N_2$  montre que le

délaminage ne s'accompagne ni d'une chute de l'allongement à rupture, ni d'une diminution de la striction du matériau.

La seconde population correspond à l'hydrogène adsorbé sur le matériau. Toutefois, si cette population est clairement identifiée, les moyens par lesquels elle provoque une fragilisation sont mal compris. Le modèle AIDE, développé par Lynch [Lynch 1979, Lynch 2007], donne des indications à ce sujet, comme nous l'avons vu au chapitre III.1.2.3. L'adsorption modifie profondément l'organisation des atomes de surface, et implique un changement des critères menant à l'émission de dislocations depuis la surface [Thomson 1986]. Il est alors plausible que la nucléation et l'émission de dislocations depuis la surface soit favorisée. Il en résulte la formation de micro-cavités en amont d'un défaut géométrique préexistant qui permet d'amorcer, puis de propager, une fissure. Comme nous l'avons expliqué précédemment, ce mécanisme permet d'interpréter l'influence de la pression d'hydrogène sur la FPH. Toutefois, Lynch montre que la perturbation des atomes de la surface suite à l'adsorption d'hydrogène se produit très rapidement [Lynch 2007]. Si on suppose que l'adsorption atteint rapidement un état stationnaire, ce que tendent à montrer nos résultats expérimentaux (essai 30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), alors ce modèle n'explique pas l'influence de la vitesse de déformation sur la FPH.

La troisième et dernière population mise en jeu correspond à l'hydrogène réticulaire et/ou piégé présent dans le matériau. Celle-ci permet d'expliquer l'influence de la pression d'hydrogène par une variation de la solubilité de l'hydrogène réticulaire, et de comprendre l'effet de la vitesse de déformation sur la fragilisation du matériau. Cette dernière influe en effet et sur la diffusion d'hydrogène dans le matériau, et sur son transport par les dislocations. Il est alors aisément compréhensible qu'aux fortes vitesses de déformation on constate une baisse de la FPH de l'acier X80. Toutefois, l'identification d'une ou plusieurs populations d'hydrogène en volume (réticulaire, faiblement ou fortement piégé) effectivement impliquées dans ce mode de fragilisation en permettrait une meilleure compréhension.

Ces trois populations d'hydrogène n'agissent toutefois pas avec la même ampleur en fonction des conditions de sollicitation du matériau. Ainsi, comme cela a été montré, dans nos conditions expérimentales le délaminage du matériau induit par l'hydrogène piégé aux interfaces ferrite/perlite n'est pas un mode d'endommagement critique de l'acier X80 alors que, sollicité perpendiculairement aux alignements perlitiques, celui-ci pourrait devenir crucial. De même, quand le matériau est déformé à forte vitesse, l'hydrogène adsorbé est majoritairement responsable de la FPH de l'acier X80 tandis que, à faible vitesse de déformation, l'hydrogène en volume accroît significativement la fragilisation du matériau.

Enfin, nous mettons en évidence, après étude comparative de la FPH du fer armco, d'un acier perlitique et de l'acier X80 que, dans ce dernier matériau, la ferrite est plus sensible à la fragilisation que la perlite. Cette dernière phase ne semble que peu influencée par l'hydrogène. Toutefois, les interfaces ferrite/perlite jouent un rôle important dans la fragilisation du X80, comme nous l'avons établi précédemment puisqu'elles piègent fortement l'hydrogène.

## **Chapitre IV.**

**Vers une meilleure compréhension des mécanismes de FPH via l'identification des populations d'hydrogène impliquées**



L'étude expérimentale de la FPH de l'acier X80, complétée par la simulation de la diffusion de l'hydrogène dans ce matériau, montre que plusieurs populations d'hydrogène fragilisent conjointement cet acier. Parmi celles-ci, l'hydrogène adsorbé semble jouer un rôle primordial.

Pour compléter la première partie de cette étude, nous avons effectué des travaux complémentaires afin de:

- Confirmer l'influence de l'hydrogène adsorbé sur les propriétés mécaniques de l'acier X80.
- Mettre au point un essai de type mécanique de la rupture, plus simple à mettre en œuvre que des essais de type CT sous pression d'hydrogène, et qui permette d'étudier la sensibilité à la FPH des aciers.

Tous les essais présentés dans ce chapitre ont été réalisés sur l'acier X80.

## ***IV.1 Résultats expérimentaux***

Comme cela a été montré dans le chapitre II, l'hydrogène se localise sur de multiples sites dans les métaux : dans les sites interstitiels, aux interphases, aux interfaces précipité/matrice, aux joints de grains, dans les atmosphères de Cottrell des dislocations.... Le présent chapitre a pour objectif d'identifier clairement si des populations autres que l'hydrogène adsorbé ont un rôle dans la fragilisation de l'acier X80 sous environnement hydrogène gazeux.

Pour ce faire, nous avons réalisé trois groupes d'essais :

- Des essais de traction avec changements d'atmosphères ( $H_2/N_2$  ou  $N_2/H_2$ ) en cours d'essai.
- Des essais de rupture de disque avec des changements rapides d'atmosphères ( $H_2/He$  ou  $He/H_2$ ) et d'importantes vitesses de montée en pression.
- Des essais de traction sous air sur des éprouvettes préchargées en hydrogène par voie cathodique.

En fonction de l'objectif des travaux présentés ici, qui vont notamment permettre d'étudier l'implication de l'hydrogène piégé dans la FPH de l'acier X80 sous environnement gazeux, il est nécessaire au préalable de préciser comment sont définies les populations d'hydrogène faiblement et fortement piégé.

### ***IV.1.1 Etude préliminaire : dépiégeage de l'hydrogène***

On considère un matériau initialement saturé en hydrogène et à température ambiante. L'hydrogène fortement piégé est arbitrairement défini dans le cadre de ces travaux comme l'hydrogène piégé dans les sites qui possèdent des énergies de piégeage  $\Delta W_B$  telles qu'au bout de 3 h sous atmosphère neutre, moins de 50 % de la quantité d'hydrogène initialement présente a désorbé. A l'inverse, l'hydrogène faiblement piégé est défini comme l'hydrogène

présent dans les pièges de basses énergies  $\Delta W_B$ , et dont plus de 50 % de la quantité d'hydrogène initialement piégé a désorbé au bout de 30 mn sous atmosphère neutre.

Nous avons choisi cette définition car elle permet de distinguer l'hydrogène qui désorbe en un temps (30 mn) qui est court à l'échelle humaine. Si cette population d'hydrogène est responsable de la FPH, alors une réversibilité rapide de la fragilisation du matériau sera mise en évidence. Au contraire, si c'est l'hydrogène fortement piégé qui induit majoritairement la FPH (désorption en un minimum de 3 h), la réversibilité de la fragilisation sera beaucoup plus longue à se mettre en place.

Concrètement, ces temps (30 mn et 3 h) ont été choisis car ils permettent d'étudier l'implication des différentes populations d'hydrogène dans la FPH en des temps raisonnables sur le plan expérimental.

La cinétique de dépiégeage de l'hydrogène présent dans des sites d'énergie  $\Delta W_B$  est décrite par l'équation (59) [Brass<sup>II</sup> M175]. Celle-ci suppose que :

- L'énergie d'activation de la diffusion, estimée à 10 kJ/mol dans un acier ferritique [Oriani 1970, Kiuch 1983, Wang 2005], est inférieure à l'énergie de piégeage  $\Delta W_B$ .
- Une fois un atome d'hydrogène dépiégé, la probabilité que celui-ci se repiège est très faible.

$$\frac{dQ_i}{dt} = (P_i - Q_i) \exp\left[\frac{-\Delta W_B}{RT}\right] \quad (59)$$

Avec :

$$\begin{array}{ll} Q_i & \text{Quantité d'hydrogène désorbé des pièges de type } i \text{ et d'énergie } \Delta W_B^i \text{ (at}_H/\text{m}^3) \\ P_i & \text{Concentration des pièges de type } i. \text{ Ici } P_i = \theta_T N_T \text{ (/m}^3) \end{array}$$

L'évolution temporelle de la quantité d'hydrogène  $Q_i$ , désorbée des pièges de type  $i$ , est exprimée par l'équation (60) :

$$Q_i = \theta_T N_T \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\Delta W_B^i}{RT}\right) \right] \quad (60)$$

Le calcul de l'intervalle de temps  $\Delta t$ , défini comme le temps minimal nécessaire pour, qu'à température ambiante, 50 % de la quantité d'hydrogène initialement présente dans des pièges d'énergie  $\Delta W_B$  ait désorbé, permet de classer les pièges par ordre d'importance (Tableau IV-1).

$\Delta W_B$ (kJ/mol)	$\Delta t$ (mn)	Energie de piégeage	Piège physique (acier ferritique)
15	5	faible	
16	8	faible	dislocations, joints de grains
19	28	faible	
23,5	180	forte	
40	152000	forte	lacune, coeur des dislocations, joints de grains

Tableau IV-1 : Evolution de  $\Delta t$  avec l'énergie de piégeage  $\Delta W_B$ .

Même si les résultats présentés dans ce tableau permettent de donner une idée de l'évolution du temps  $\Delta t$  nécessaire à l'hydrogène pour sortir d'un piège d'énergie  $\Delta W_B$ , ceux-ci sont cependant à prendre avec précaution. Tout d'abord, aucune donnée ne permet de vérifier la seconde hypothèse inhérente à la mise en place de l'équation (59). Il est d'ailleurs probable qu'une partie de l'hydrogène dépiégé diffuse dans le réseau cristallin du métal, tandis que l'autre se piège de nouveau sur des sites avoisinants.

De plus, la signification physique de ce classement est délicate. En effet, le Tableau II-3, qui présente les énergies de piégeage des différents sites dans les matériaux métalliques, montre que les valeurs de  $\Delta W_B$  déterminées expérimentalement varient fortement pour un même type de piège. Par exemple, l'énergie de piégeage d'une dislocation vis dans un acier ferritique est estimée à des valeurs comprises entre 20 et 30 kJ/mol [Ekkarut 2005, Kumnick 1980]. Le calcul de l'intervalle des valeurs de  $\Delta t$  correspondantes montre que celles-ci sont comprises entre 42 mn et 2500 mn. Il est donc difficile de définir précisément si un site de piégeage (dislocations, joints de grains...) est, à une température donnée, fort ou faible. Ainsi, dans la suite, on s'attachera davantage à définir une population d'hydrogène par son énergie de piégeage que par la définition physique exacte de son site de piégeage.

### *IV.1.2 Essais de traction avec changements d'atmosphères*

Nous avons réalisé des essais de traction avec changements d'atmosphères sur des éprouvettes axisymétriques entaillées avec  $\rho = 10$  mm. Cette géométrie d'éprouvette a été choisie car elle permet de localiser la rupture sans en changer les mécanismes par rapport à une éprouvette de traction lisse axisymétrique, et ainsi de faciliter l'analyse post-mortem des éprouvettes. Les indices de fragilisation  $I_F^{RS}$  sont en effet identiques (68 %) pour ces deux géométries d'éprouvette testées sous 300 bar d'hydrogène à température ambiante (chapitre III.2 et chapitre III.3.4).

Les essais de traction avec changements d'atmosphères ont été réalisés à 0,05 mm/mn et à température ambiante. Avant essai, chaque éprouvette a été polie manuellement au papier SiC grade 1200, nettoyée à l'éthanol, puis préchargée pendant 60 mn sous 300 bar d'hydrogène. Nous avons défini six protocoles :

- 1- Un essai de référence réalisé sous 2 bar d'azote, sans préchargement en hydrogène de l'éprouvette.
- 2- Un essai réalisé sous 300 bar d'hydrogène (essai noté H<sub>2</sub>).
- 3- Un essai débuté sous 300 bar d'hydrogène et arrêté au déplacement  $D_X$  correspondant à la croix noire représentée sur la Figure IV-1, qui est proche du déplacement à rupture sous hydrogène. L'éprouvette est alors partiellement déchargée mécaniquement, l'hydrogène est évacué de l'enceinte et l'éprouvette est maintenue pendant 3 heures sous 2 bar d'azote. La traction est ensuite redémarrée sous 2 bar d'azote (essai noté H<sub>2</sub>/3hN<sub>2</sub>).

Cet essai permet d'étudier la réversibilité à « long » terme de la FPH et met ainsi en évidence le rôle de l'hydrogène fortement piégé ( $\Delta W_B > 23,5$  kJ/mol) dans la FPH.

- 4- Un essai débuté sous 300 bar d'hydrogène et arrêté au déplacement  $D_X$ . L'éprouvette est partiellement déchargée et l'hydrogène est évacué, puis un palier de 30 minutes sous 2 bar d'azote est effectué. La traction est ensuite redémarrée sous 2 bar d'azote (essai noté H<sub>2</sub>/30mnN<sub>2</sub>).

- 5- Un essai démarré sous 300 bar d'hydrogène et stoppé à  $D_X$ . Après 8 minutes, temps nécessaire pour réaliser le changement d'atmosphère, la traction est redémarrée sous 2 bar d'azote (essai noté  $H_2/N_2$ ).
- 6- Un essai démarré sous 2 bar d'azote, sans préchargement en hydrogène de l'éprouvette. L'essai est stoppé au déplacement  $D_X$  (Figure IV-1) puis redémarré sous 300 bar d'hydrogène (essai noté  $N_2/H_2$ ).

L'objectif de ces essais est d'étudier la réversibilité de la FPH. Complétés par des simulations de la diffusion de l'hydrogène, les résultats expérimentaux obtenus renseignent sur les différentes populations d'hydrogène qui entraînent une fragilisation du matériau. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-1 et sur le Tableau IV-2. Les courbes de traction montrent que seuls les essais  $H_2$  et  $N_2/H_2$  présentent une chute similaire, et significative, de la ductilité de l'acier. Le calcul des indices de fragilisation  $I_F^{RS}$  montre également que seules ces éprouvettes témoignent d'une diminution notable de la striction du matériau. Les résultats des essais  $H_2/3hN_2$ ,  $H_2/30mnN_2$ , et  $H_2/N_2$ , montrent toutefois des signes de fragilisation : la ductilité du matériau est légèrement inférieure à celle de l'essai  $N_2$  et les indices de fragilisation  $I_F^{RS}$  calculés sont compris entre 19 % et 25 %. Il n'en reste pas moins que la FPH constatée pour ces derniers essais est très inférieure à celle observée pour les essais  $H_2$  et  $N_2/H_2$ .

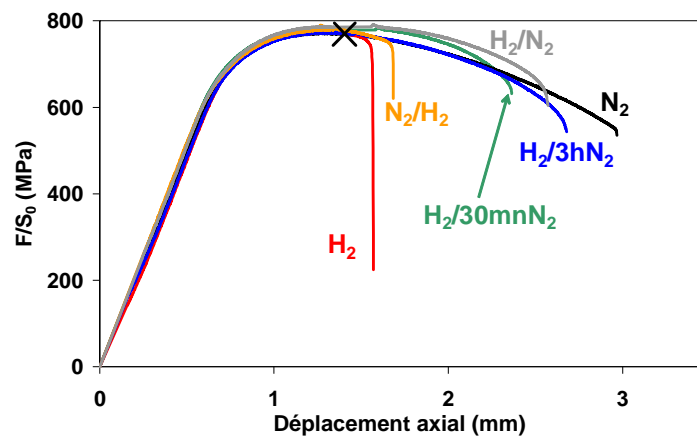


Figure IV-1 : Etude des mécanismes de FPH - Essais de traction sur AE  $\rho = 10$  mm avec changements d'atmosphères.

	$\Delta t_{H_2}$	$R_S$ (%)	$I_F^{RS}$ (%)	Délamination	Faciès de rupture
$N_2$		64		non	ductile
$H_2$	31 mn	20,5	68	oui	quasi-clivage
$N_2/H_2$	8 mn 30 s	25,8	60	oui	mixte (ductile/quasi-clivage)
$H_2/N_2$	29 mn	47,8	25	oui	mixte
$H_2/30mnN_2$	29 mn	48,1	25	oui	mixte
$H_2/3hN_2$	28 mn	55,1	19	oui	ductile

Tableau IV-2 : Evolution des déplacements à rupture et des strictions pour les éprouvettes AE  $\rho = 10$  mm soumises à des essais avec changements d'atmosphère.  $\Delta t_{H_2}$  indique le temps passé sous hydrogène, sans prendre en compte la durée du préchargement.

L'observation des faciès de rupture par MEB montre que :

- Les éprouvettes  $N_2$  et  $H_2/3hN_2$  ont un faciès de rupture ductile (Figure IV-2 et Figure IV-4).
- L'éprouvette  $H_2$  a un faciès de type quasi-clivage (Figure IV-3).
- Les éprouvette  $H_2/30mnN_2$  (Figure IV-5),  $H_2/N_2$  (Figure IV-6,) et  $N_2/H_2$  (Figure IV-7), sont ductiles au centre des éprouvettes et présentent du quasi-clivage sur leurs bords. L'épaisseur de la couronne de quasi-clivage est très faible (entre 20 et 100  $\mu m$ ) pour les essais  $H_2/30mnN_2$  et  $H_2/N_2$ , et plus importante (presque 1 mm) pour l'éprouvette  $N_2/H_2$ .

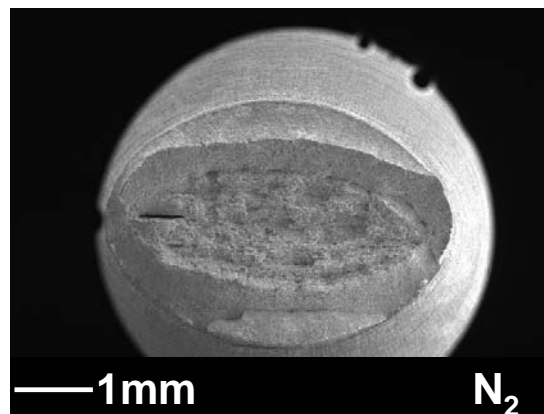


Figure IV-2 : Faciès de rupture ductile de l'éprouvette  $N_2$ .

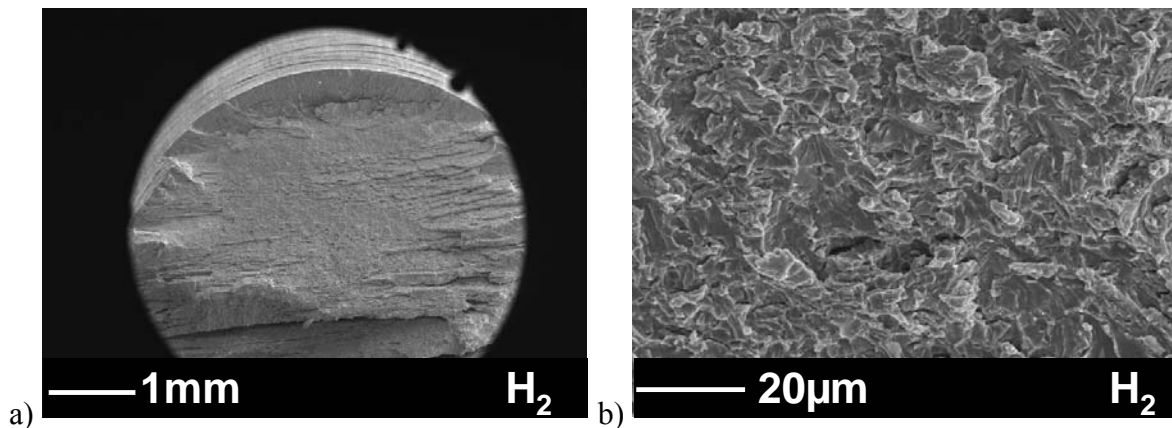


Figure IV-3 : Faciès de rupture de l'éprouvette  $H_2$  (a) qui présente du quasi-clivage (b).

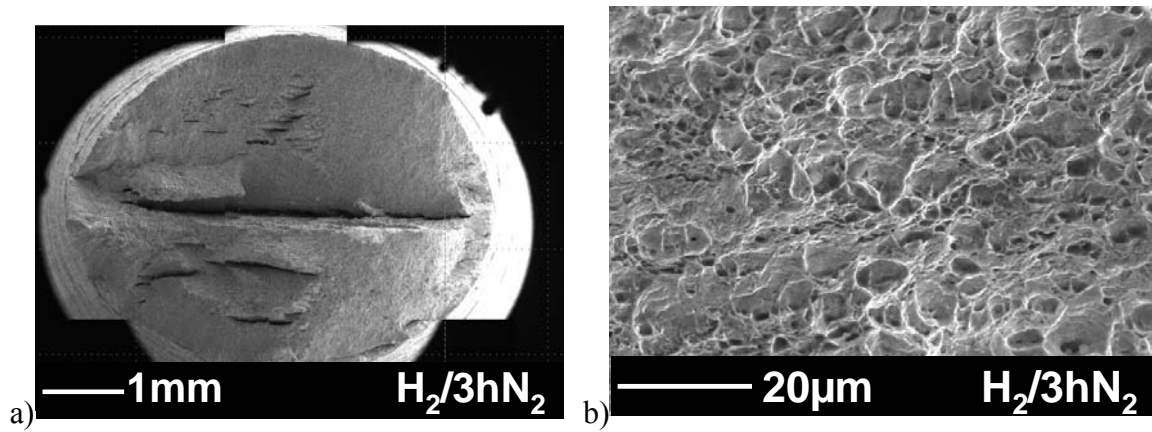


Figure IV-4 : Faciès de rupture de l'éprouvette H<sub>2</sub>/3hN<sub>2</sub> (a) qui est ductile (b).

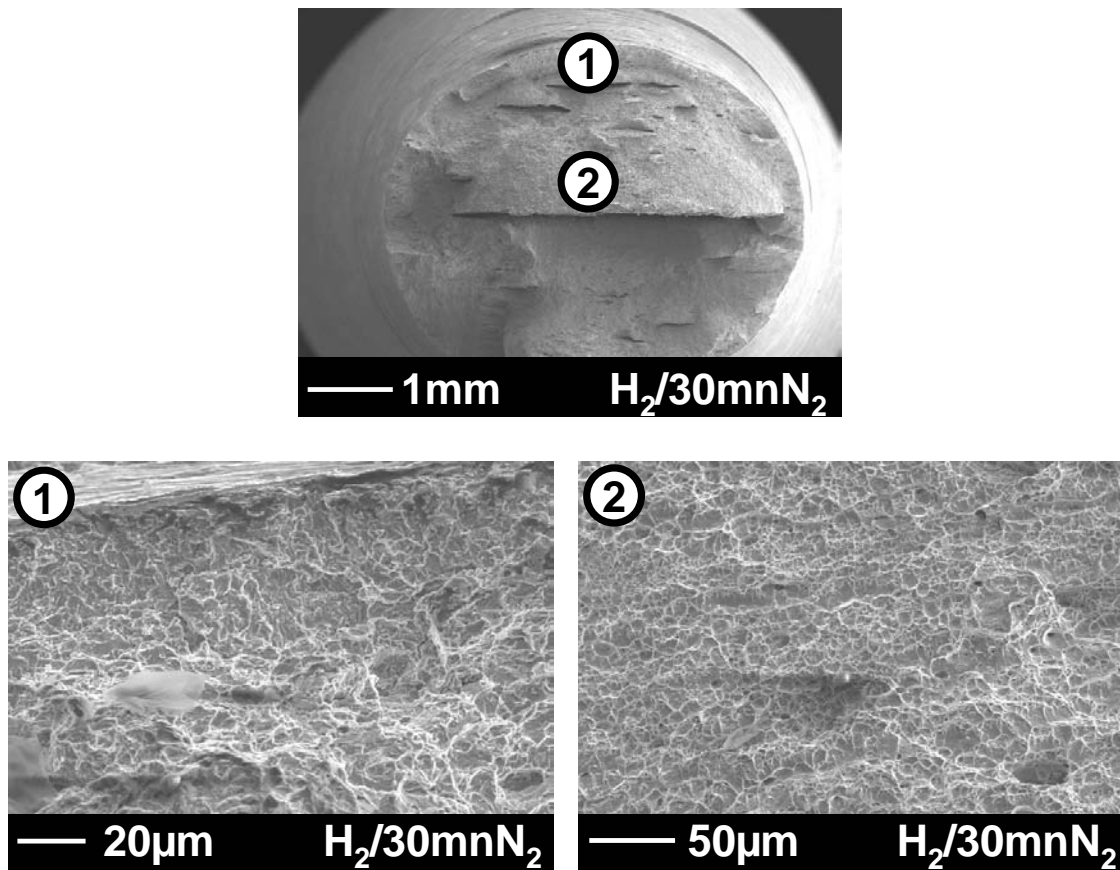


Figure IV-5 : Faciès de rupture mixte de l'éprouvette H<sub>2</sub>/30mnN<sub>2</sub> qui présente des zones ductiles (2) et de quasi-clivage (1).

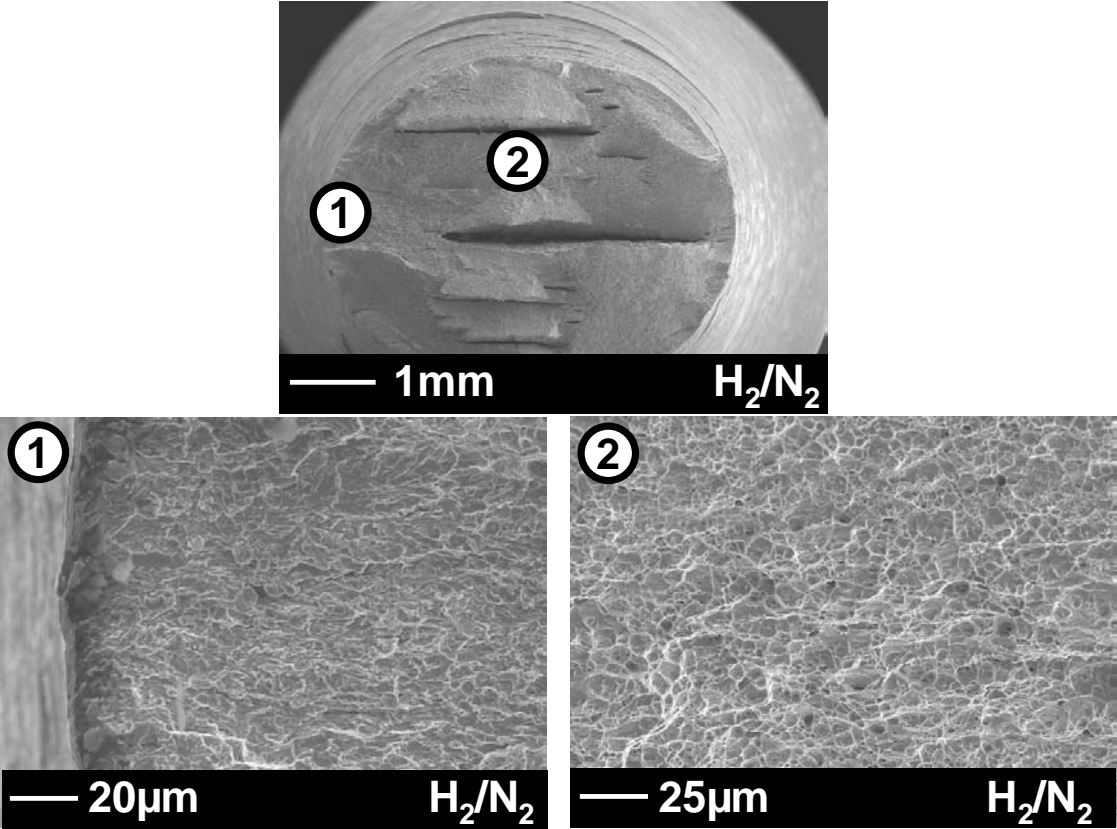


Figure IV-6 : Faciès de rupture mixte de l'éprouvette H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, qui présente des zones ductiles (2) et de quasi-clivage (1).

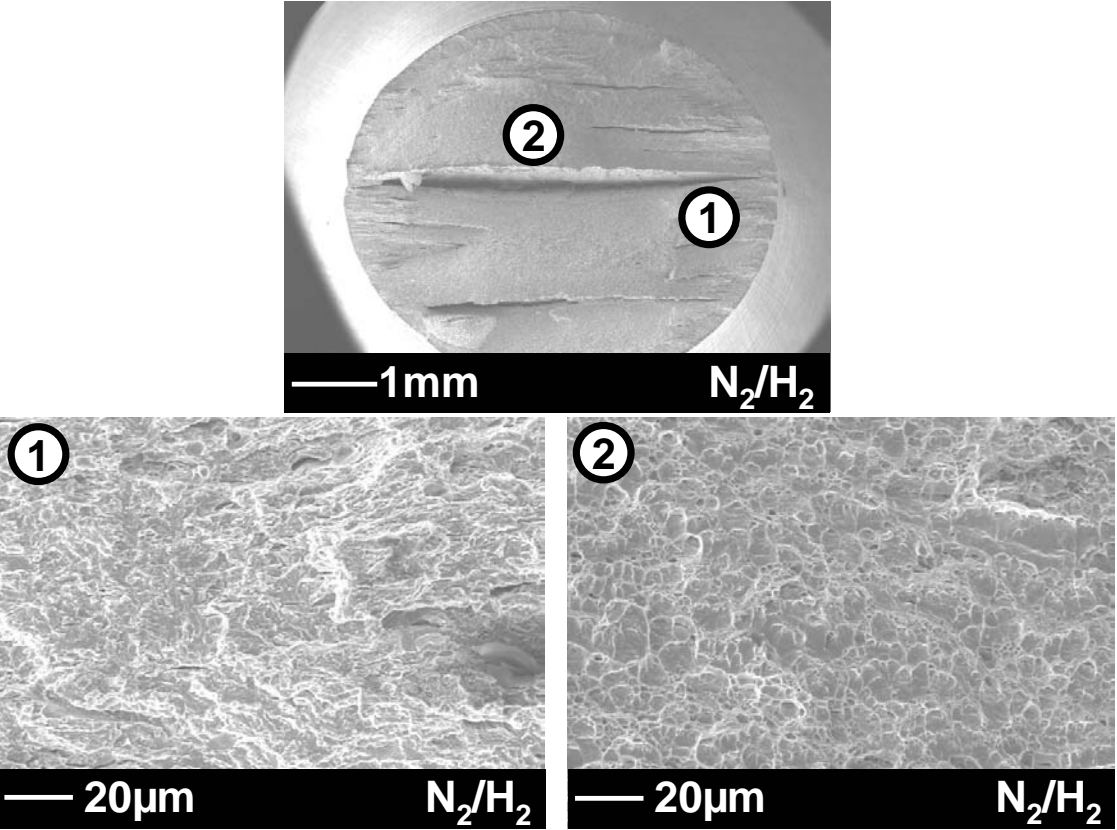


Figure IV-7 : Faciès de rupture mixte de l'éprouvette N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> qui présente des zones ductiles (2) et de quasi-clivage (1).

En accord avec les résultats présentés aux chapitres III.3.1 et III.3.2, l'étude des faciès de rupture met en évidence que toutes les éprouvettes qui ont été en contact avec l'hydrogène, même temporairement, présentent un endommagement par délamination.

Enfin, les surfaces latérales de ces mêmes éprouvettes montrent des fissures perpendiculaires à la direction de traction (Figure IV-8). On peut supposer que, pour les essais  $H_2/3hN_2$ ,  $H_2/30mnN_2$  et  $H_2/N_2$ , ces fissures se sont développées durant la première partie de la traction, qui est réalisée sous hydrogène. Une fois le passage sous azote effectué, ces fissures concentrent les contraintes et peuvent expliquer la rupture légèrement prématurée de ces éprouvettes par rapport à celle testée uniquement sous azote (essai  $N_2$ ).

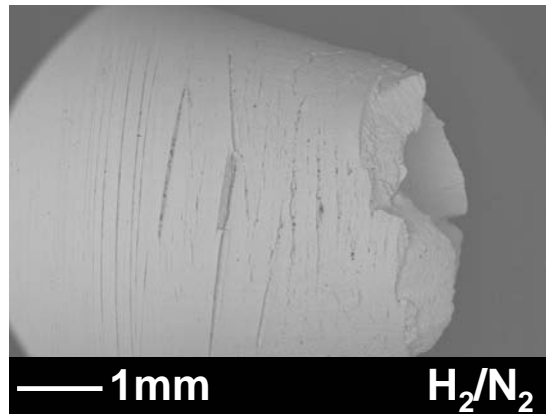
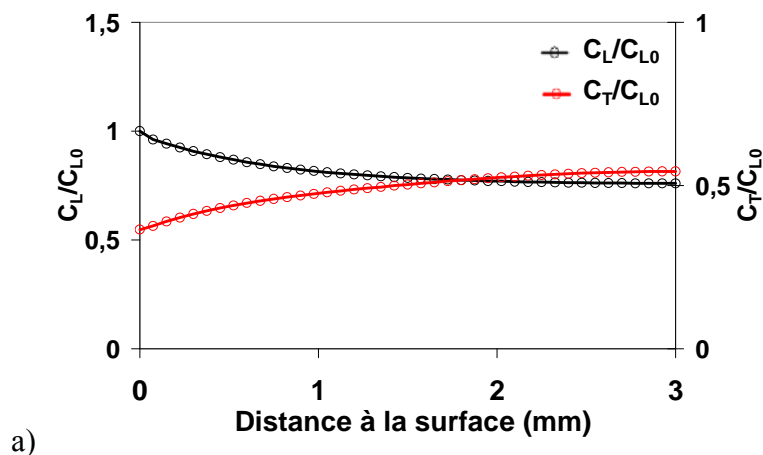
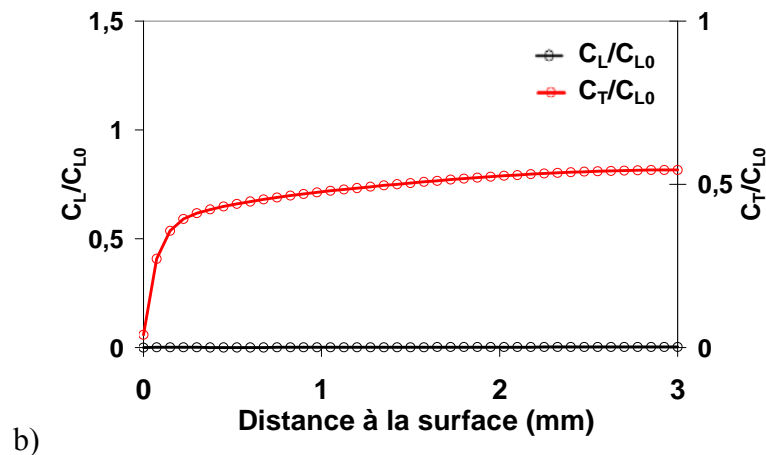


Figure IV-8 : Présence de fissures sur la surface de l'éprouvette  $H_2/N_2$ .

Pour mieux comprendre ces résultats expérimentaux, la simulation de l'essai  $H_2/3hN_2$  a été réalisée avec les paramètres suivants : un coefficient de diffusion réticulaire  $D_0$  égal à  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  et une énergie de piégeage  $\Delta W_B = 40 \text{ kJ/mol}$ . Sur la surface de l'éprouvette, une concentration d'hydrogène réticulaire  $C_{L0} = 4,5 \times 10^{-3} \text{ ppm}$  masse est imposée constamment. Celle-ci correspond à la solubilité de l'hydrogène réticulaire sous 300 bar et à température ambiante dans du fer alpha (équation (11)). On suppose qu'à l'instant  $t = 0 \text{ s}$ , qui correspond au début du préchargement, le matériau ne contient pas d'hydrogène. La Figure IV-9 présente alors l'évolution des concentrations d'hydrogène réticulaire,  $C_L$ , et fortement piégé,  $C_T$  ( $\Delta W_B = 40 \text{ kJ/mol}$ ), le long du rayon minimal de l'éprouvette en configuration non déformée, juste avant et après le palier de 3 heures sous 2 bar d'azote.







**Figure IV-9 : Concentrations d'hydrogène réticulaire  $C_L$  et fortement piégé  $C_T$  ( $\Delta W_B = 40$  kJ/mol) le long du rayon minimal de l'éprouvette  $H_2/3hN_2$  avant (a) et après (b) le palier de maintien de 3 heures sous 2 bar d'azote.**

Avant le maintien sous azote, les profils de  $C_L$  et de  $C_T$  sont assez similaires. Après le palier de 3 heures sous 2 bar d'azote, la concentration d'hydrogène réticulaire est quasiment nulle dans toute la section de l'éprouvette. Au contraire, le profil de  $C_T$  dans le matériau ( $d > 300$   $\mu\text{m}$ ) est pratiquement identique à celui déterminé avant le palier sous azote : l'hydrogène présent dans les pièges d'énergies supérieures ou égales à 40 kJ/mol n'a pas désorbé. La valeur de  $C_T$  à proximité de la surface ( $d < 300$   $\mu\text{m}$ ) a chuté mais reste non nulle.

Or, les résultats expérimentaux montrent que la courbe de traction de l'essai  $H_2/3hN_2$  ne présente pas de chute significative de la ductilité.

L'hydrogène fortement piégé ( $W_B > 40$  kJ/mol : cœur des dislocations, lacunes) n'est donc pas impliqué de manière significative dans la FPH de l'acier X80.

Cette conclusion rejoint celle émise par Coudreuse *et al.* [Coudreuse 1998] qui ont montré, lors de l'étude d'un acier 2,25 Cr - 1 Mo sous chargement gazeux ou en solution NACE saturée en  $H_2S$ , que seul l'hydrogène dit mobile, ou diffusible, c'est à dire réticulaire ou faiblement piégé, induit une fragilisation significative du matériau.

De plus, la simulation de l'essai  $H_2/30mnN_2$  présente des résultats très similaires à ceux observés pour l'essai  $H_2/3hN_2$ . Toutefois, la chute de  $C_T$  ( $\Delta W_B = 40$  kJ/mol), après le palier sous azote, est plus faible que celle constatée pour l'essai  $H_2/3hN_2$ . Comme l'essai  $H_2/30mnN_2$  ne montre pas de signe important de fragilisation, ceci confirme la conclusion précédente et prouve également que l'hydrogène pris dans des pièges d'énergies plus faibles n'est pas impliqué dans la FPH.

Les essais  $H_2/30mnN_2$  et  $H_2/3hN_2$  mettent donc en évidence une forte réversibilité de la FPH, qui est incompatible avec un effet fragilisant de l'hydrogène pris dans des pièges d'énergies supérieures à 19 kJ/mol. Les populations d'hydrogène adsorbé, réticulaire et/ou faiblement piégé ( $W_B \leq 19$  kJ/mol) sont donc les principaux responsables de la dégradation des propriétés mécaniques de l'acier X80 sous chargement gazeux et à température ambiante.

Ces résultats sont en contradiction avec le modèle HESIVE [Nagumo 2008] qui suppose une irréversibilité de la FPH. Il faut toutefois mentionner que les études expérimentales qui supportent le modèle HESIVE [Takai 2008] ont été réalisées sur du fer pur chargé par voie

cathodique. Or, dans le chapitre II.1.3, il a été montré que le mode de chargement (gazeux ou cathodique) influe sur la répartition de l'hydrogène dans le matériau ainsi sur sa teneur globale. Aussi, pour être en mesure de comparer le mode de chargement en hydrogène utilisé dans notre étude, et celui réalisé par Takai *et al.*, et de voir si ceux-ci sont équivalents, il serait nécessaire de connaître la concentration en hydrogène du fer pur chargé par voie cathodique qui a été utilisé par Takai *et al.* Il se peut qu'entre l'étude de Takai *et al.* et la nôtre, des teneurs en hydrogène très disparates aient été introduites dans le matériau, ce qui pourrait expliquer l'apparente contradiction des résultats obtenus.

Les résultats expérimentaux obtenus lors des essais  $H_2/3hN_2$  et  $H_2/30mnN_2$  sont, au contraire, compatibles avec les mécanismes HID et HELP. En effet, ces modèles de fragilisation désignent respectivement l'hydrogène réticulaire et faiblement piégé, présent dans les atmosphères de Cottrell des dislocations, comme potentiellement responsables de la FPH.

La simulation de l'essai  $H_2/N_2$  a également été réalisée et ceci avec des conditions initiales et aux limites identiques à celles explicitées précédemment. Toutefois, l'énergie de piégeage considérée dans ce cas est égale à 16 kJ/mol, ce qui correspond essentiellement à un piégeage dans l'atmosphère de Cottrell des dislocations dans des aciers ferritiques. La Figure IV-10 présente l'évolution de  $C_L$  et de  $C_T$  ( $\Delta W_B = 16$  kJ/mol), le long du rayon minimal de l'éprouvette, en configuration non déformée, juste avant et après le passage sous azote.

La comparaison entre la Figure IV-9 et la Figure IV-10 montre que le profil de  $C_L$ , avant le passage sous azote, est supérieur pour l'essai  $H_2/N_2$  par comparaison avec l'essai  $H_2/3hN_2$ . Cette différence provient très probablement de l'écart entre les énergies de piégeage considérées entre les deux simulations. Pour la simulation de l'essai  $H_2/3hN_2$ , on considère des pièges d'énergie deux fois et demi plus importante que pour la simulation de l'essai  $H_2/N_2$ . Or, la quantité d'hydrogène présente dans les pièges d'énergie  $\Delta W_B = 40$  kJ/mol est plus importante que celle prise dans les pièges d'énergie  $\Delta W_B = 16$  kJ/mol, en accord avec l'équation d'Oriani (équation (23)). Comme les cinétiques de diffusion de l'hydrogène réticulaires sont identiques entre les deux simulations, la valeur de  $C_L$  est inférieure quand  $\Delta W_B = 40$  kJ/mol.

Sur la Figure IV-10, la comparaison de  $C_T$  avant et après passage sous azote montre une diminution de sa valeur de près de 50 %. Cette évolution de la valeur de  $C_T$  rend difficile l'interprétation des résultats expérimentaux. Effectivement, ces derniers montrent une légère chute de l'allongement à rupture qui peut être due soit :

- Au fait que l'hydrogène faiblement piégé n'est pas impliqué pas dans la FPH de l'acier X80.
- A une trop forte chute de  $C_T$  dont la valeur n'est plus suffisante pour induire une fragilisation significative du matériau.

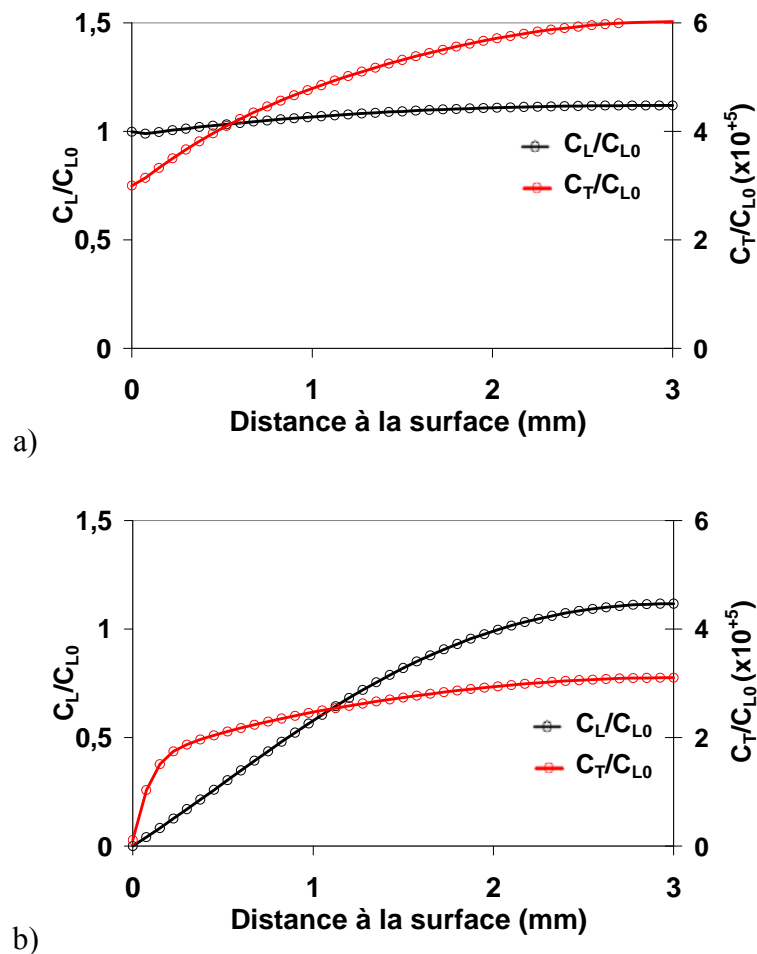


Figure IV-10 : Evolution de  $C_L$  et de  $C_T$  ( $\Delta W_B = 16$  kJ/mol) le long du rayon minimal de l'éprouvette  $H_2/N_2$  avant (a) et après (b) le passage sous azote, effectué en 8 mn. Le tracé est effectué en configuration non déformée.

Toujours pour affiner les interprétations, l'essai  $N_2/H_2$  a été simulé et cela avec des conditions initiales et aux limites identiques à celles présentées précédemment. La Figure IV-11 présente les profils de  $C_L$  et de  $C_T$  ( $\Delta W_B = 16$  kJ/mol), le long du rayon minimal de l'éprouvette en configuration non déformée, déterminés au moment de la rupture sous hydrogène. Les calculs ont été effectués pour deux valeurs du coefficient de diffusion réticulaire  $D_0$ , égales à  $2 \times 10^{-9}$   $m^2/s$  et  $2 \times 10^{-10}$   $m^2/s$ , usuellement considérées pour la diffusion de l'hydrogène dans un acier ferritique pur. Alors que, quand  $D_0$  est compris dans cette gamme de valeurs, il n'a que peu d'influence sur les simulations des essais  $H_2/3hN_2$  et  $H_2/N_2$ , il modifie fortement les résultats de la simulation de l'essai  $N_2/H_2$ , comme le met en évidence la Figure IV-11.

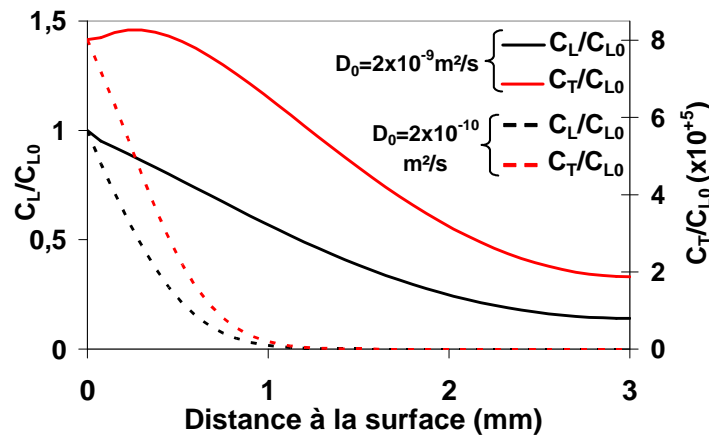
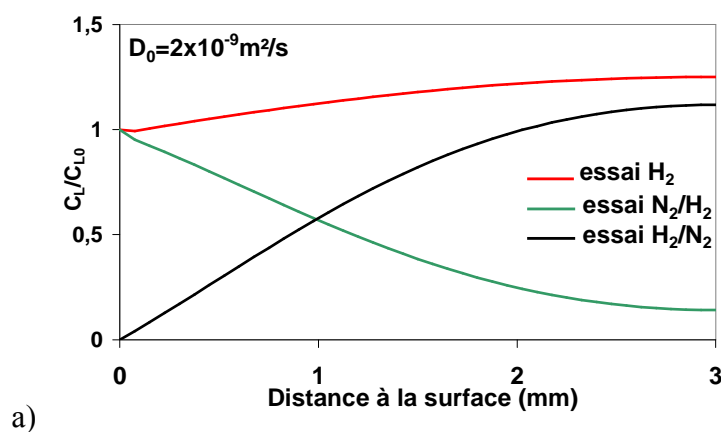


Figure IV-11 : Evolution des concentrations  $C_L$  et  $C_T$  ( $\Delta W_B = 16 \text{ kJ/mol}$ ) le long du rayon minimal de l'éprouvette  $N_2/H_2$  au moment de la rupture sous hydrogène, en configuration non déformée.

A faible vitesse de diffusion (pointillés rouges et noirs sur la Figure IV-11), les valeurs de  $C_L$  et de  $C_T$  sont fortes près de la surface, puis chutent rapidement. Dès 1 mm de profondeur, elles sont quasiment nulles. A forte vitesse de diffusion (traits pleins rouges et noirs sur la Figure IV-11), les valeurs de  $C_L$  et  $C_T$  en surface sont identiques à celles obtenues pour  $D_0 = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , en accord avec les conditions aux limites imposées. Puis, elles chutent dans la profondeur du matériau tout en restant supérieures à celles déterminées pour  $D_0 = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

La Figure IV-12 compare les évolutions de  $C_L$  et de  $C_T$  ( $\Delta W_B = 16 \text{ kJ/mol}$ ) pour les essais  $H_2$  et  $N_2/H_2$  au moment de la rupture sous hydrogène, et pour l'essai  $H_2/N_2$  juste après le passage sous azote. Pour les mêmes raisons que précédemment, les calculs ont été réalisés avec  $D_0 = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $D_0 = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .



a)

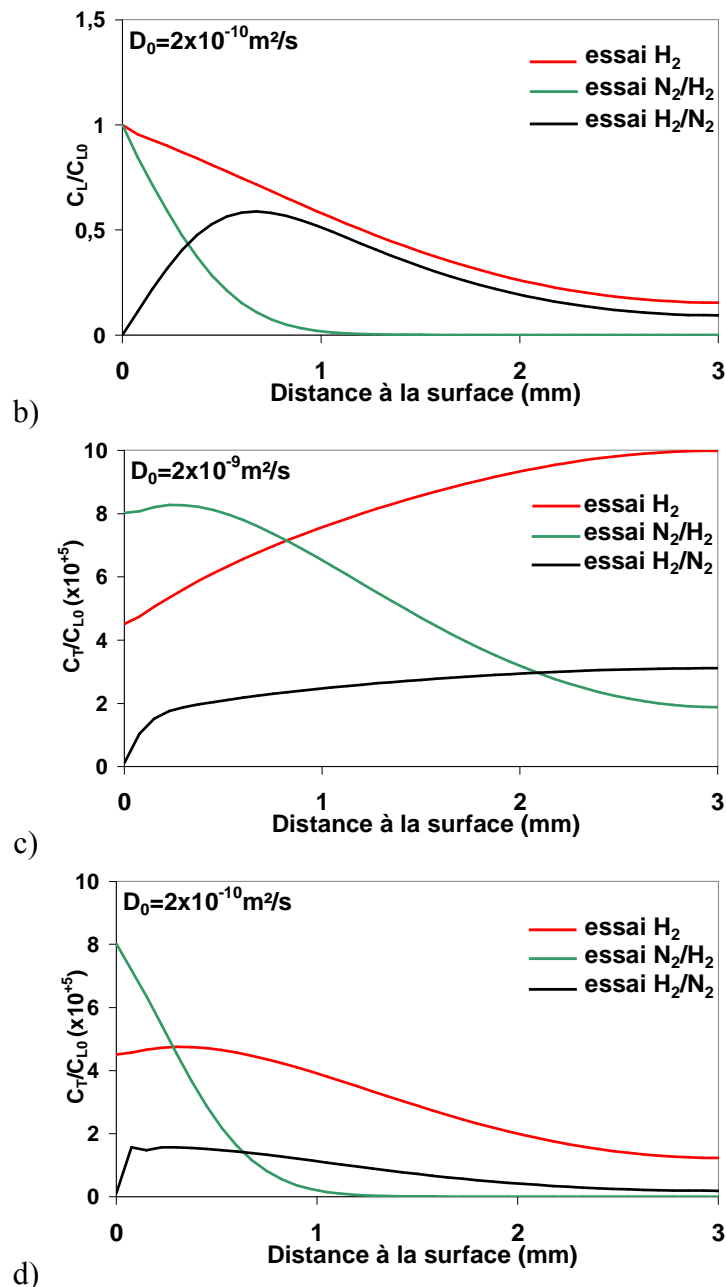


Figure IV-12 : Evolution des concentrations  $C_L$  (a et b) et  $C_T$  ( $\Delta W_B = 16 \text{ kJ/mol}$ ) (c et d) le long du rayon minimal de l'éprouvette pour les essais  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2/\text{H}_2$  en configuration non déformée pour  $D_0 = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (a et c) et pour  $D_0 = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (b et d).

L'analyse des profils de concentration de l'hydrogène réticulaire  $C_L$  (Figure IV-12 a et b) pour les essais  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2/\text{H}_2$  montre bien, qu'en accord avec les conditions aux limites imposées, les valeurs de  $C_L$  sont identiques en surface pour ces essais, et ce quelle que soit la valeur de  $D_0$ . Ces résultats sont cohérents car, aux moments où sont tracées ces courbes, une concentration d'hydrogène réticulaire  $C_{L0}$  est imposée dans les deux cas en surface.

De plus, la comparaison des résultats des simulations des essais  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2$  et  $\text{H}_2/\text{N}_2$  met en évidence que :

- En volume (à plus de 1 mm de profondeur), les valeurs de  $C_L$  sont proches pour les essais  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . La similitude des profils de  $C_L$  est d'autant plus grande que  $D_0$  est faible.

- L'essai  $N_2/H_2$  montre, à plus de 0,5 mm de profondeur, des valeurs de  $C_L$  très inférieures à celles déterminées pour les essais  $H_2$  et  $H_2/N_2$ .

La comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux des essais  $H_2$ ,  $N_2/H_2$ , et  $H_2/N_2$ , met en évidence que l'hydrogène réticulaire, présent dans le matériau à plus de 1 mm de profondeur, n'induit pas de fragilisation.

L'analyse des profils de concentration de l'hydrogène faiblement piégé  $C_T$  ( $\Delta W_B = 16$  kJ/mol) montre que, quelle que soit la valeur de  $D_0$ , les valeurs de  $C_T$  à plus de 1 mm de profondeur sont inférieures pour les essais  $N_2/H_2$  et  $H_2/N_2$ , par comparaison avec celles obtenues pour l'essai  $H_2$ .

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations, pour les essais  $H_2$ ,  $H_2/N_2$ , et  $N_2/H_2$ , met en évidence que la fragilisation ne nécessite pas la présence d'hydrogène faiblement piégé à plus de 1 mm de profondeur dans le matériau.

Au final, l'analyse conjointe des résultats expérimentaux pour les essais de traction avec changements d'atmosphères et des simulations de la diffusion d'hydrogène, met en évidence que :

La FPH de l'acier X80 sous atmosphère gazeuse est très rapidement réversible. L'hydrogène fortement piégé ( $\Delta W_B > 19$  kJ/mol) n'est donc pas impliqué dans la FPH, du moins de manière significative. De même, les populations d'hydrogène réticulaire et faiblement piégé, présentes à plus de 1 mm de la surface des éprouvettes, n'induisent pas de fragilisation de l'acier. La diffusion d'hydrogène en profondeur dans le matériau n'est donc pas nécessaire à l'apparition de la FPH.

### IV.1.3 Essais de rupture de disques

Les essais précédents montrent que la principale difficulté pour déterminer l'influence de l'hydrogène réticulaire et faiblement piégé ( $\Delta W_B < 16$  kJ/mol) sur la FPH est due au fait que ces deux populations désorbent très rapidement ce qui est incompatible avec le temps minimal nécessaire pour réaliser les changements d'atmosphère dans l'autoclave. Ce temps étant trop long (8 mn), des essais ont été réalisés sur une installation de rupture de disques. Développé par Fidelle dans les années 1980, cet essai a fait l'objet de nombreuses études [Fidelle 1980<sup>a</sup>, Fidelle 1980<sup>b</sup>, Fidelle 1982, Fidelle 1988]. Il permet de qualifier un matériau pour une application relative au stockage de l'hydrogène sous pression dans des bouteilles sans soudure (norme ISO 11114-4 :2008). La Figure IV-13 présente un plan en coupe du montage expérimental. Le principe de cet essai est d'encasturer un disque, constitué du matériau d'étude, et d'appliquer sur l'une de ses faces une pression croissante de gaz (hélium ou hydrogène) jusqu'à rupture du dit disque, qui se produit toujours au niveau de l'encastrement. Le rapport des pressions de rupture sous hélium,  $P_R^{He}$ , et sous hydrogène,  $P_R^{H_2}$ , définit un indice de fragilisation, noté  $I_F$ , explicité par l'équation (61). Le matériau est considéré valide pour une application relative au stockage d'hydrogène sous pression si et seulement si  $I_F$  est inférieur à 2. La FPH étant sensible à la vitesse de déformation, il est nécessaire de déterminer  $I_F$  pour une large gamme de vitesses de montée en pression des gaz et de se baser sur la plus forte valeur obtenue.

$$I_F = \frac{P_R^{He}}{P_R^{H_2}} \quad (61)$$

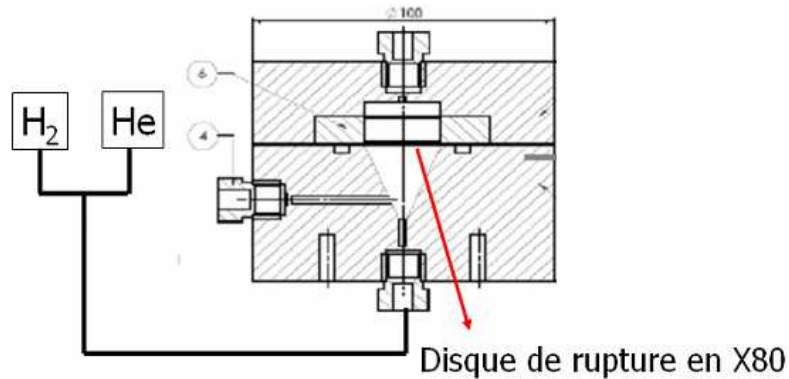


Figure IV-13 : Plan en coupe d'une cellule de rupture de disque.

Bien qu'empiriques, cette méthode d'essai et ce critère de qualification sont fréquemment utilisés. En effet, l'essai de rupture de disque est simple à mettre en oeuvre par comparaison avec les moyens à déployer pour réaliser des essais de traction sous environnement d'hydrogène gazeux à haute pression.

Pour une description complète de la méthode d'essai, le lecteur pourra utilement se reporter à la norme ISO 11114-4:2005, qui traite de la compatibilité des matériaux avec les contenus gazeux et des techniques d'essais de qualification.

Dans le cadre du projet ANR CATHY-GDF portant sur l'étude du transport d'hydrogène et effectué en collaboration avec GDF, Air Liquide, le CNRS/LIMPH et le CEA, l'acier X80 a fait l'objet d'une campagne d'essais de rupture menés sur une large gamme de vitesses de montée en pression (de 0,3 bar/mn à 1000 bar/mn). Le dispositif d'essai utilisé au CEA LITEN repère la rupture du disque, qui se produit systématiquement à l'encastrement, au moyen d'une vanne de laminage disposée en partie supérieure de la cellule. Celle-ci permet une détection rapide de la rupture et une détermination précise de la pression de rupture.

Afin de s'assurer de sa planéité et de son état de surface, avant essai chaque disque est poli au papier SiC grade 200 pendant 30 mn sur chacune de ses faces. Son épaisseur et sa rugosité sont alors mesurées. La dureté (HV30) est également déterminée afin de s'assurer de l'homogénéité du matériau.

Avant chaque essai, la cellule de rupture est inertée à l'azote pour obtenir une atmosphère non fragilisante, puis mise sous vide trois fois consécutives afin de s'assurer de la propreté du dispositif en terme d'oxygène et d'eau.

Une fois l'essai terminé, la pression de rupture obtenue est pondérée par la valeur théorique de l'épaisseur du disque et par celle effectivement mesurée, comme l'explique l'équation (62). Les Figure IV-14 (a) et Figure IV-14 (b) présentent respectivement l'évolution de la pression de rupture corrigée  $P_R^*$  et celle de l'indice de fragilisation  $I_F$  avec la vitesse de montée en pression du gaz.

$$P_R^* = P_R \times \frac{e_{théorique}}{e_{mesurée}} \quad (62)$$

Avec :

$P_R^*$	Pression de rupture corrigée	(bar)
$P_R$	Pression de rupture mesurée lors de l'essai	(bar)
$e_{théorique}$	Épaisseur théorique du disque, égale à 0,75mm	(mm)
$e_{mesurée}$	Épaisseur du disque mesurée après polissage	(mm)

Sous hélium, on observe que la valeur de  $P_R^*$  diminue très faiblement lorsque la vitesse de déformation augmente. En revanche, sous hydrogène, comme les pressions de rupture corrigées varient parfois fortement pour plusieurs essais réalisés dans les mêmes conditions, il est difficile de dire quelle est l'influence de la vitesse de montée en pression sur la valeur de  $P_R^*$ .

Le calcul des indices de fragilisation montre que  $I_F$  est inférieur à 2, excepté pour un point obtenu à très faible vitesse de montée en pression. Il ne sera pas discuté ici plus en détail de la qualification de l'acier X80 pour des applications relatives au stockage de l'hydrogène, ce point ne faisant pas l'objet de notre étude.

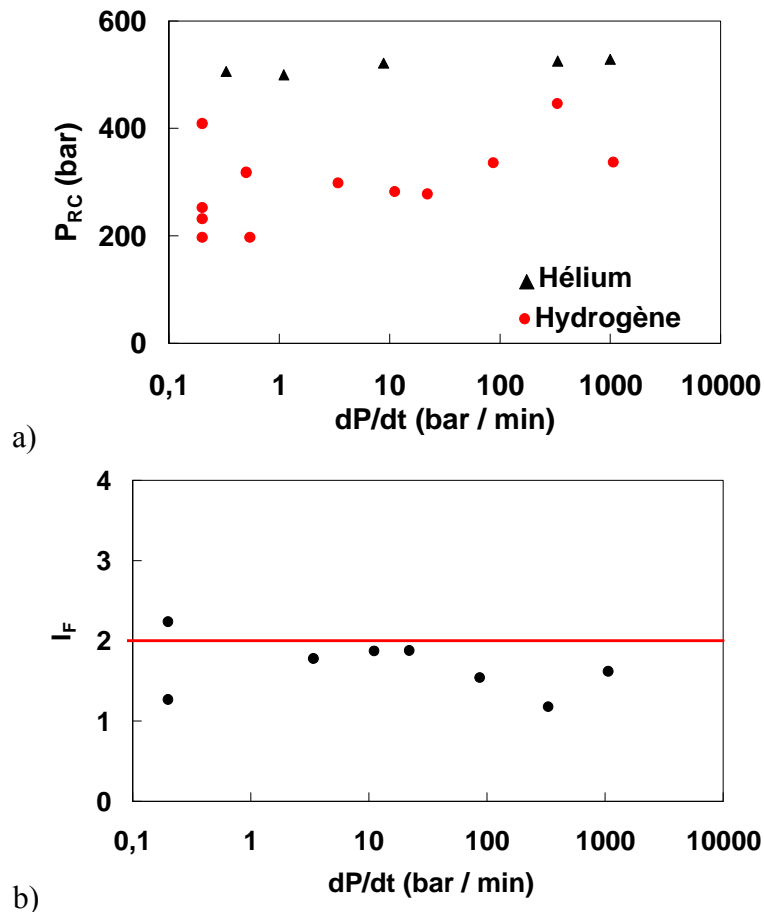


Figure IV-14 : Evolution des pressions de rupture corrigées sous hydrogène et sous hélium (a), et des indices de fragilisation (b), avec la vitesse de montée en pression.

Cette campagne d'essai montre que le dispositif de rupture de disque détecte bien la fragilisation de l'acier X80. Cependant, contrairement aux essais de traction sous 300 bar d'hydrogène (chapitre III.3.2), cette méthode d'essai ne met pas, ou peu, en évidence l'influence de la vitesse de déformation sur la FPH. Cependant, du fait de sa simplicité de mise en oeuvre et de sa souplesse (possibilité de changements rapides d'atmosphères durant les essais), ce dispositif d'essai a été utilisé pour confirmer l'influence de l'hydrogène adsorbé sur la FPH de l'acier X80 et pour mettre en évidence l'effet de l'hydrogène réticulaire et faiblement piégé ( $\Delta W_B = 16$  kJ/mol).

Pour ce faire, nous avons défini trois protocoles d'essais :

- Un essai sous hélium à 1000 bar/mn (noté He).



- Un essai sous hydrogène à 1000 bar/mn (noté H<sub>2</sub>).
- Un essai démarré sous hydrogène à une vitesse de montée en pression de 2 bar/mn, et stoppé à 250 bar. L'hydrogène est alors retiré de la cellule et remplacé par quelques bar d'hélium. Une durée de 2 mn s'écoule entre le moment où l'hydrogène est retiré de l'atmosphère, et celui où l'essai est redémarré sous hélium à 1000 bar/mn jusqu'à rupture du disque (essai noté H<sub>2</sub>/2mn/He).

Le Tableau IV-3 présente les résultats des essais et indique la durée d'exposition à l'hydrogène  $\Delta t_{H_2}$  pour chaque disque.

Essai	$\Delta t_{H_2}$	$P_R^*$ (bar)	$I_F$
He		529	
H <sub>2</sub>	20 s	337	1,6
H <sub>2</sub> /2mn/He	125 mn	560	1

Tableau IV-3 : Résultats des essais de rupture de disques.

L'indice de fragilisation de l'essai H<sub>2</sub> est comparable à ceux obtenus lors de la campagne d'essais précédente (Figure IV-14 b). Alors que le faciès du disque testé uniquement sous hélium (essai He) est entièrement ductile (Figure IV-15), celui du disque rompu sous hydrogène (essai H<sub>2</sub>) comporte deux parties (Figure IV-16). Sur le côté en contact avec l'hydrogène, il est de type quasi-clivage sur une profondeur d'environ 200  $\mu\text{m}$ , puis il est ductile sur le reste du faciès.

L'essai H<sub>2</sub>/2mn/He présente un indice de fragilisation égal à 1 qui montre que l'hydrogène n'a pas fragilisé le matériau. L'aspect uniformément ductile du faciès de rupture de ce disque (Figure IV-17) vient corroborer cette conclusion.

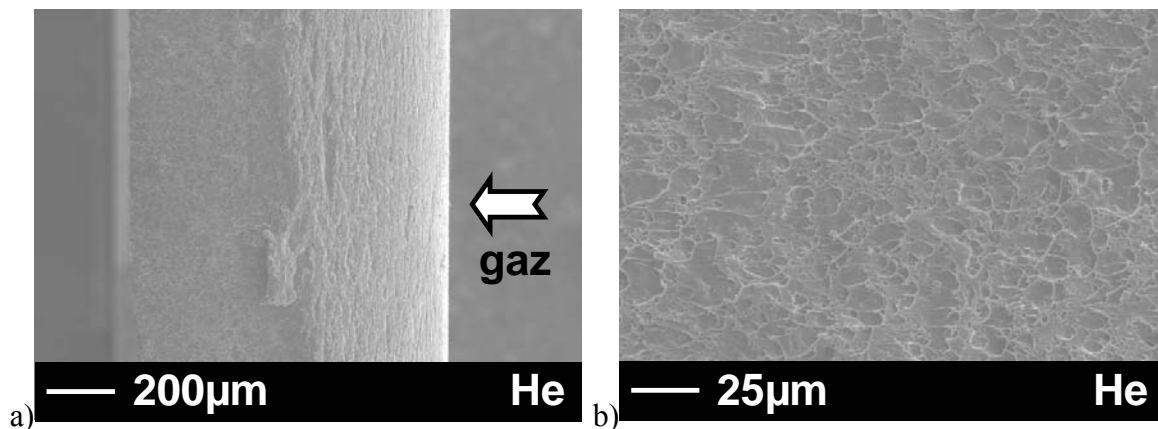


Figure IV-15 : Faciès de rupture du disque He. Vue globale (a) et détaillée (b).

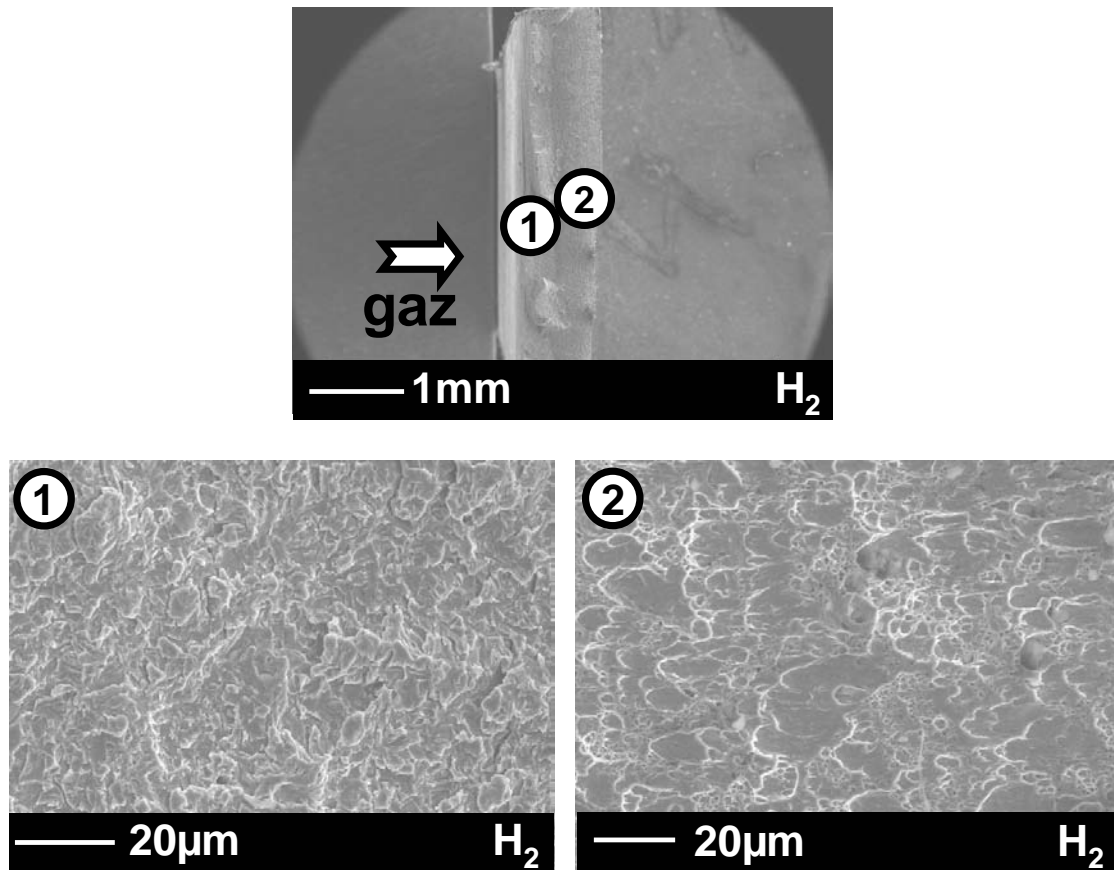


Figure IV-16 : Faciès de rupture du disque  $H_2$ .

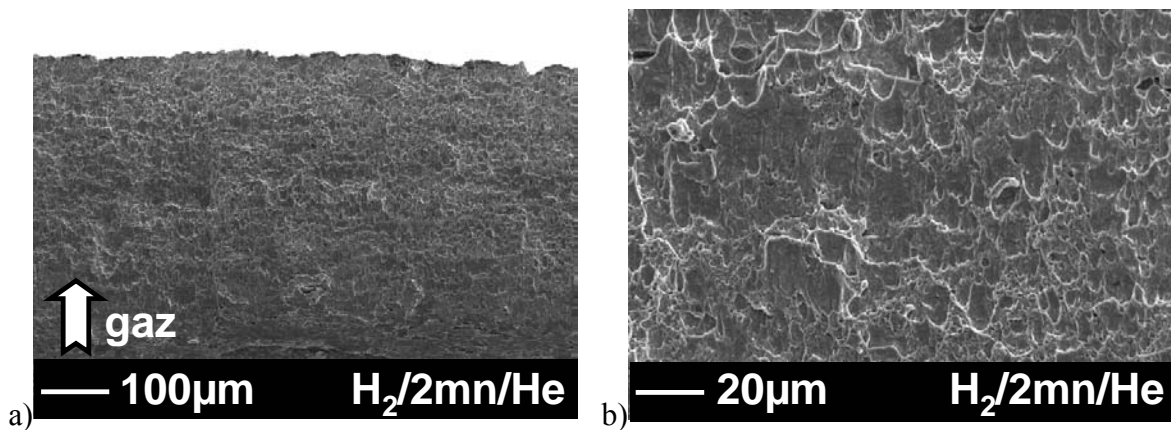


Figure IV-17 : Faciès de rupture du disque  $H_2/2mn/He$ . Vue globale (a) et détaillée (b).

Ces essais ont également été simulés afin d'analyser l'évolution des concentrations d'hydrogène  $C_L$  et  $C_T$  dans l'épaisseur du disque, au niveau de l'encastrement. Pour chaque essai, la simulation a été effectuée avec  $D_0 = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  puis avec  $D_0 = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  afin de quantifier l'influence du coefficient de diffusion réticulaire sur les profils des concentrations. Les conditions aux limites et les conditions initiales choisies sont les suivantes :

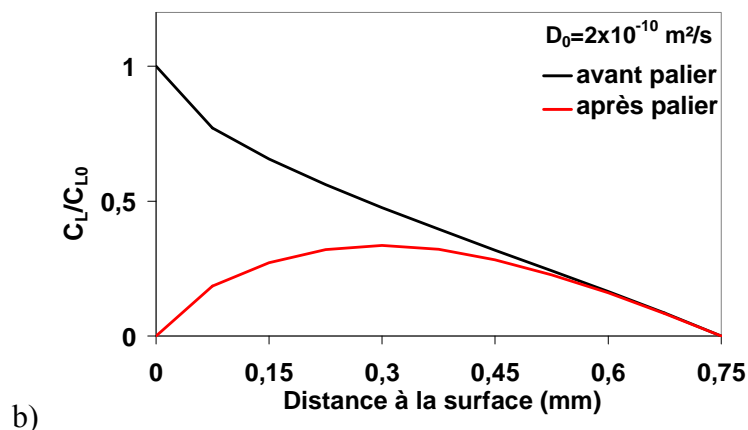
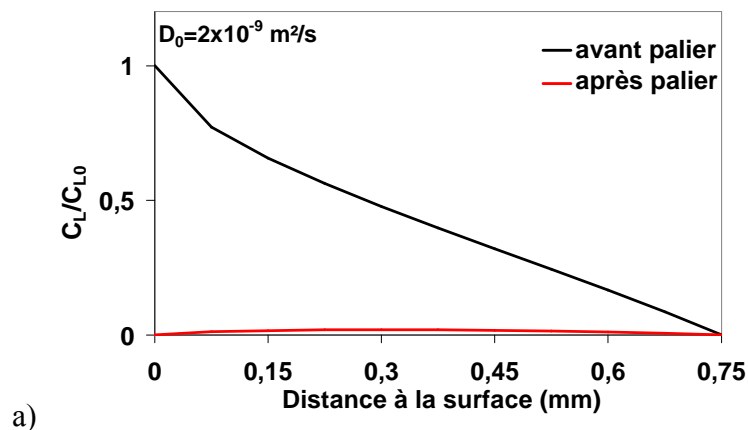
- A  $t = 0 \text{ s}$ , qui correspond au début de la montée en pression, on suppose que le matériau ne contient pas d'hydrogène.

- Sur la face du disque sous air, on impose une concentration d'hydrogène réticulaire nulle.
- Sur la face en contact avec le gaz, on impose une concentration  $C_L$  qui croît avec la pression d'hydrogène, en accord avec la loi de Sieverts (équation (11)).

Pour tous les profils présentés, le tracé est effectué en configuration non déformée à travers l'épaisseur du disque au niveau de l'encastrement. L'abscisse zéro représente la face du disque au contact de l'hydrogène tandis que l'abscisse 0,75 correspond à celle exposée à l'air.

La simulation de l'essai  $H_2/2mn/He$  montre que, quelle que soit la valeur de  $D_0$ , la concentration en hydrogène faiblement piégé  $C_T$  ( $\Delta W_B = 16$  kJ/mol) dans le volume du matériau ( $d > 75$   $\mu m$ ), avant et après le palier de maintien de 2 mn sous hélium, est très similaire (Figure IV-18 c et d). Or, le calcul de l'indice de fragilisation et l'observation du faciès de rupture montre que ce disque n'a pas été fragilisé. De plus, la simulation montre que, sous 250 bar de pression, le matériau a déjà plastifié sur toute l'épaisseur du disque au niveau de l'encastrement, comme le met en évidence la Figure IV-19. Ainsi, même combiné à la présence de plasticité, l'hydrogène présent en profondeur dans le matériau ne fragilise pas l'acier X80.

Lors de cet essai, la concentration d'hydrogène réticulaire subit une forte chute entre le début et la fin du palier de maintien sous hélium (Figure IV-18 a et b) qui ne permet pas de conclure quant à l'influence de cette population d'hydrogène sur la fragilisation du matériau.



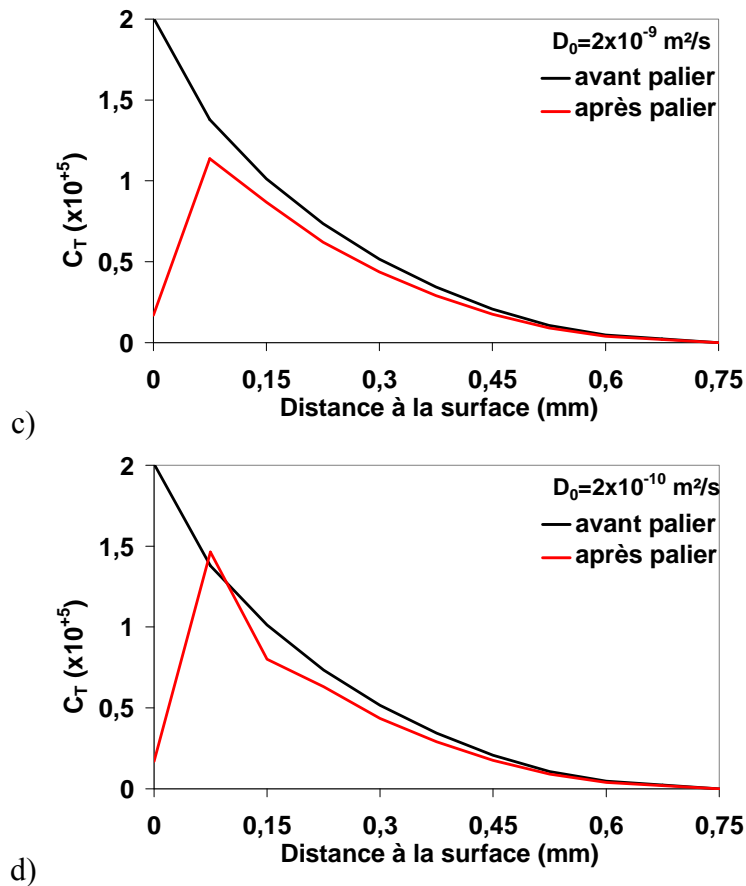


Figure IV-18 : Evolution des concentrations  $C_L$  et  $C_T$  ( $\Delta W_B = 16 \text{ kJ/mol}$ ) dans l'épaisseur du disque juste avant et après le palier de maintien de 2 mn sous hélium pour l'essai  $\text{H}_2/2\text{mn/He}$ .

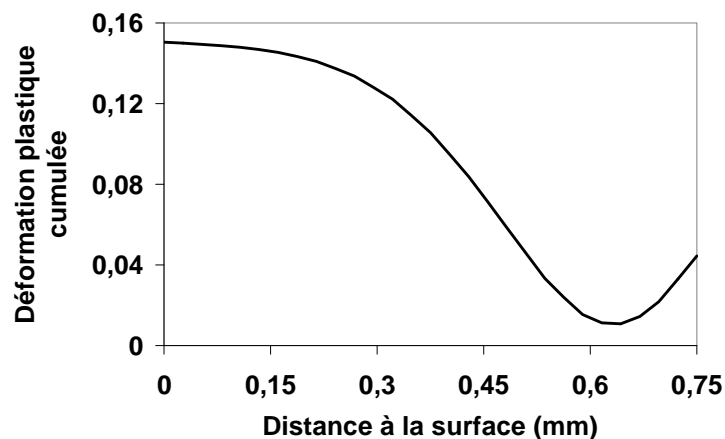


Figure IV-19 : Evolution de la déformation plastique cumulée dans l'épaisseur du disque, à l'encastrement, en configuration non déformée, sous une pression de 250 bar.

Les simulations des essais sous hydrogène à 1000 bar/mn et à 3,4 bar/mn (essai réalisé dans le cadre du projet ANR CATHY-GDF) sont respectivement présentées sur la Figure IV-20 et la Figure IV-21. Celles-ci montrent l'évolution de la concentration d'hydrogène réticulaire pour ces deux essais au moment de la rupture des disques sous hydrogène.

Alors que les résultats expérimentaux indiquent une fragilisation similaire pour les deux essais, les profils de  $C_L$  obtenus sont significativement différents. Pour les deux simulations, en surface, les valeurs de  $C_L$  sont similaires et égale à  $C_{L0}$ , en accord avec les conditions aux

limites imposées. Cependant, dès que l'on s'éloigne de la surface, le profil de  $C_L$  obtenu pour l'essai à 1000 bar/mn est très inférieur à celui pour l'essai à 3,4 bar/mn. Ce résultat est cohérent : l'essai effectué à 1000 bar/mn dure seulement 20 s tandis que celui réalisé à 3,4 bar/mn prend plus de 88 mn. Pour ce dernier essai, l'hydrogène a donc diffusé plus en profondeur dans le matériau que pour l'essai à 1000 bar/mn.

La comparaison des résultats expérimentaux et des simulations des essais de rupture de disques réalisés sous hydrogène à 3,4 bar/mn, à 1000 bar/mn, et de l'essai  $H_2/2m/He$ , met en évidence que :

La présence des populations d'hydrogène réticulaire et faiblement piégé ( $W_B < 16$  kJ/mol) à plus de 75  $\mu m$  de la surface au contact de l'hydrogène n'est pas nécessaire pour induire une fragilisation du matériau.

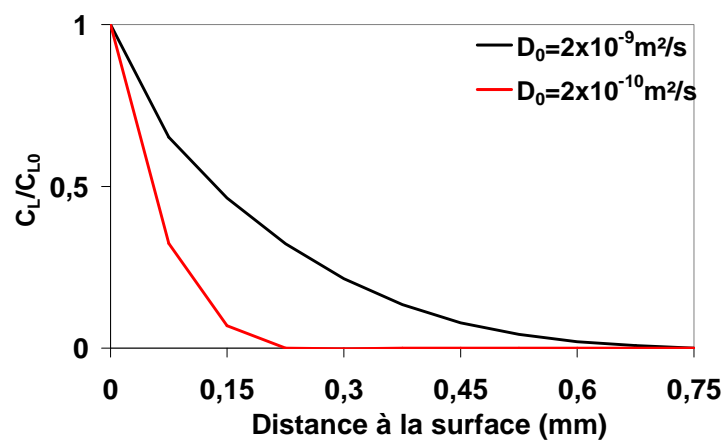


Figure IV-20 : Evolution de la concentration d'hydrogène réticulaire  $C_L$  dans l'épaisseur du disque au moment de la rupture pour l'essai  $H_2$  à 1000 bar/mn.

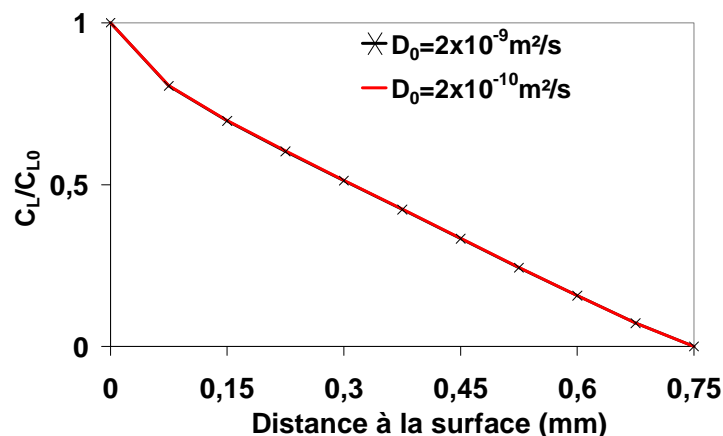


Figure IV-21 : Evolution de la concentration d'hydrogène réticulaire  $C_L$  dans l'épaisseur du disque au moment de la rupture pour l'essai sous hydrogène à 3,4 bar/mn.

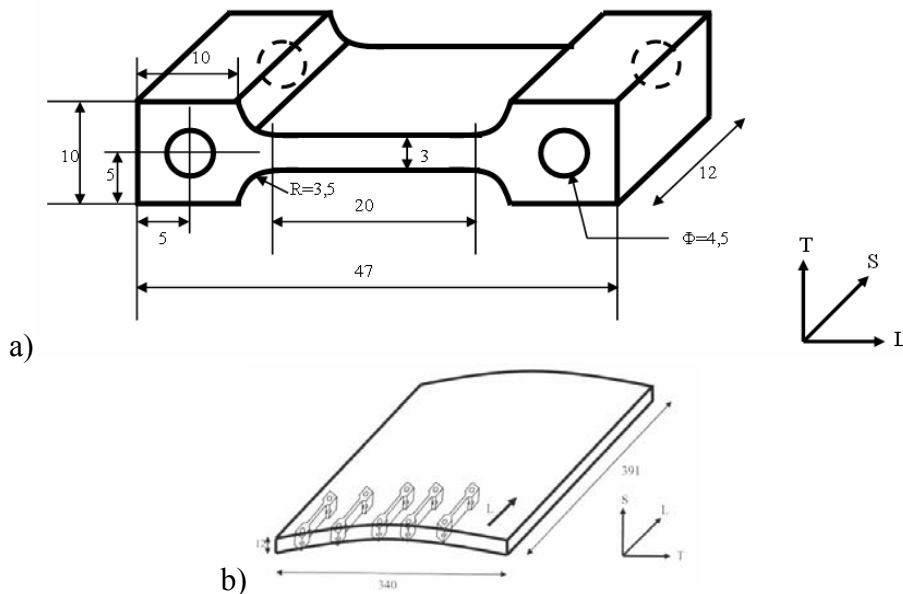
La corrélation des simulations et des essais de rupture de disques, effectués sous hydrogène pour différentes vitesses de montée en pression ou réalisés avec des changements d'atmosphères en cours d'essai, met en évidence que les populations d'hydrogène réticulaire et faiblement piégé ( $\Delta W_B = 16$  kJ/mol) agissent à proximité de la surface pour fragiliser le matériau. De plus, l'essai  $H_2/2mn/He$  confirme la forte réversibilité de la FPH, déjà observée

lors des résultats présentés dans le chapitre précédent, qui montrent que l'hydrogène fortement piégé ( $W_B > 16$  kJ/mol) n'intervient pas dans la FPH de l'acier X80.

#### ***IV.1.4 Endommagements et évolution des caractéristiques mécaniques de l'acier X80 chargé en hydrogène par voie cathodique***

Afin de préciser le rôle de l'hydrogène adsorbé dans la FPH, nous avons réalisé des essais de traction sous air, sur des éprouvettes chargées en hydrogène par voie cathodique. Contrairement au chargement par voie gazeuse, le chargement cathodique permet de s'affranchir de l'étape cinétiquement limitante de dissociation de la molécule  $H_2$ . De plus, il permet de réduire la couche d'oxyde en surface du métal, et donc d'assurer la pénétration d'hydrogène dans le matériau. Après chargement, des dosages en hydrogène par fusion (méthode identique à celle présentée dans le chapitre II.3.2) ont été effectués pour déterminer la teneur en hydrogène du matériau.

Des éprouvettes de traction, dont la géométrie est conforme au plan présenté sur la Figure IV-22 a, ont été prélevées dans le sens longitudinal du pipeline (Figure IV-22 b). Trois d'entre elles ont été chargées à 150 °C, pendant respectivement 4 h, 5 h, et 5 h 40 mn, dans un bain de sels fondus ( $NaHSO_4$  à 53,5% masse,  $KHSO_4$  à 46,5% masse). Les dosages en hydrogène ont montré, qu'après chargement, l'acier X80 chargé pendant 5 h contient 8,4 ppm masse d'hydrogène. L'ensemble des travaux présentés dans ce chapitre a été réalisé en collaboration avec G. Odemer et C. Larignon du CIRIMAT/ENSIACET à Toulouse.



**Figure IV-22 : Plan (a) et sens de prélèvement des éprouvettes dans le pipeline (b) en acier X80 pour les essais de traction sous air après chargement cathodique du matériau.**

Les résultats des dosages montrent que le protocole de chargement par voie cathodique permet effectivement à l'hydrogène de pénétrer dans le matériau. Toutefois, la comparaison entre ces résultats et ceux présentés dans le Tableau II-7, qui montrent l'évolution de la teneur en hydrogène du matériau avec la déformation plastique et le mode de chargement, met en évidence que le chargement par voie cathodique effectué ici n'est pas représentatif du

chargement par voie gazeuse usuellement utilisé lors de notre thèse. En effet, dans l'acier X80 non déformé et chargé pendant 1 heure sous 300 bar d'hydrogène à température ambiante, la teneur en hydrogène n'excède pas 0,66 ppm masse.

Le Tableau IV-3 présente les résultats des essais de traction, effectués sous air à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , sur des éprouvettes chargées ou exemptes d'hydrogène, ainsi que l'indice de fragilisation obtenu.

Eprouvette	E (GPa)	R <sub>e0,2%</sub> (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	A <sub>R</sub> (%)	I <sub>F</sub> <sup>RS</sup> (%)
non chargée	185	552	675	21	
non chargée	186	515	640	21	
non chargée	179	513	658	21	
chargée 4h	185	570	674	13,6	
chargée 5h	200	607	723	15	19
chargée 5h40mn	193	598	714	8	

Tableau IV-4 : Résultats des essais de tractions effectués sous air à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  sur des éprouvettes en acier X80 chargées ou non en hydrogène par voie cathodique.

On observe que la valeur de I<sub>F</sub><sup>RS</sup> obtenue pour l'éprouvette chargée pendant 5 h est comparable à celles présentées dans le Tableau IV-2, qui ont été déterminées pour les essais H<sub>2</sub>/3hN<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/30mnN<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Ces résultats montrent que, même lorsque la teneur en hydrogène du matériau est importante, quand la rupture intervient sous atmosphère neutre (ici azote ou air), le niveau de fragilisation est similaire et faible : l'acier X80 avec une teneur en hydrogène de 8,4 ppm masse n'est pas plus fragilisé que lorsqu'il contient moins de 2,6 ppm masse d'hydrogène (Tableau II-7). De plus, l'observation des faciès de rupture des éprouvettes non chargées (Figure IV-23) et chargées en hydrogène (Figure IV-24) montre, dans les deux cas, un faciès de rupture ductile.

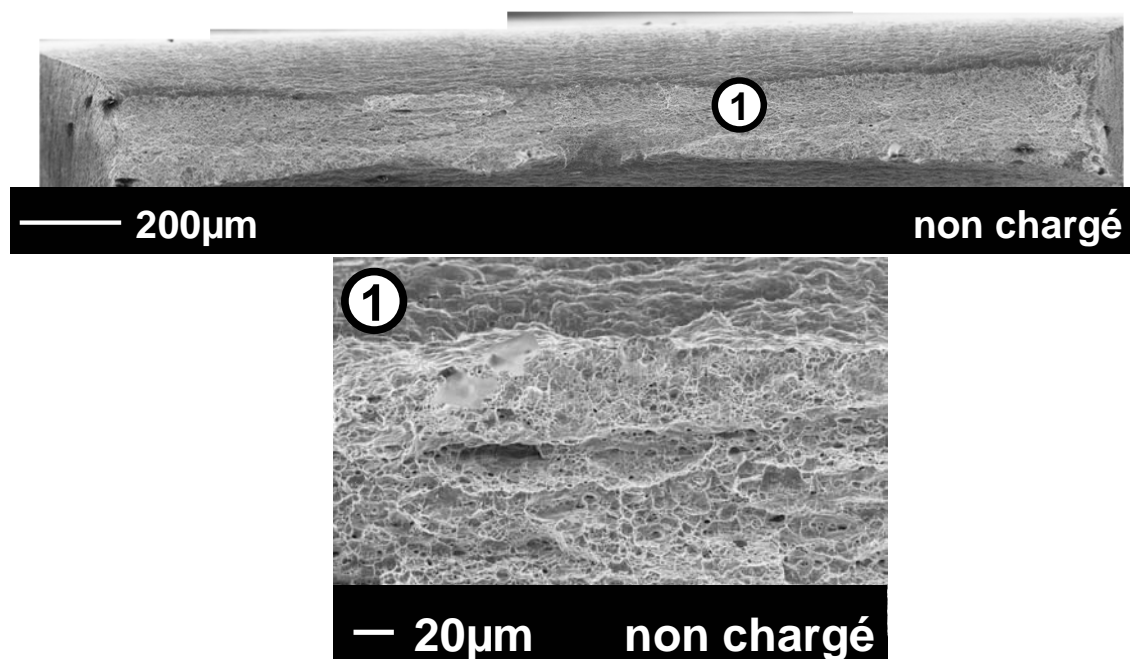


Figure IV-23 : Faciès de rupture d'une éprouvette non chargée.

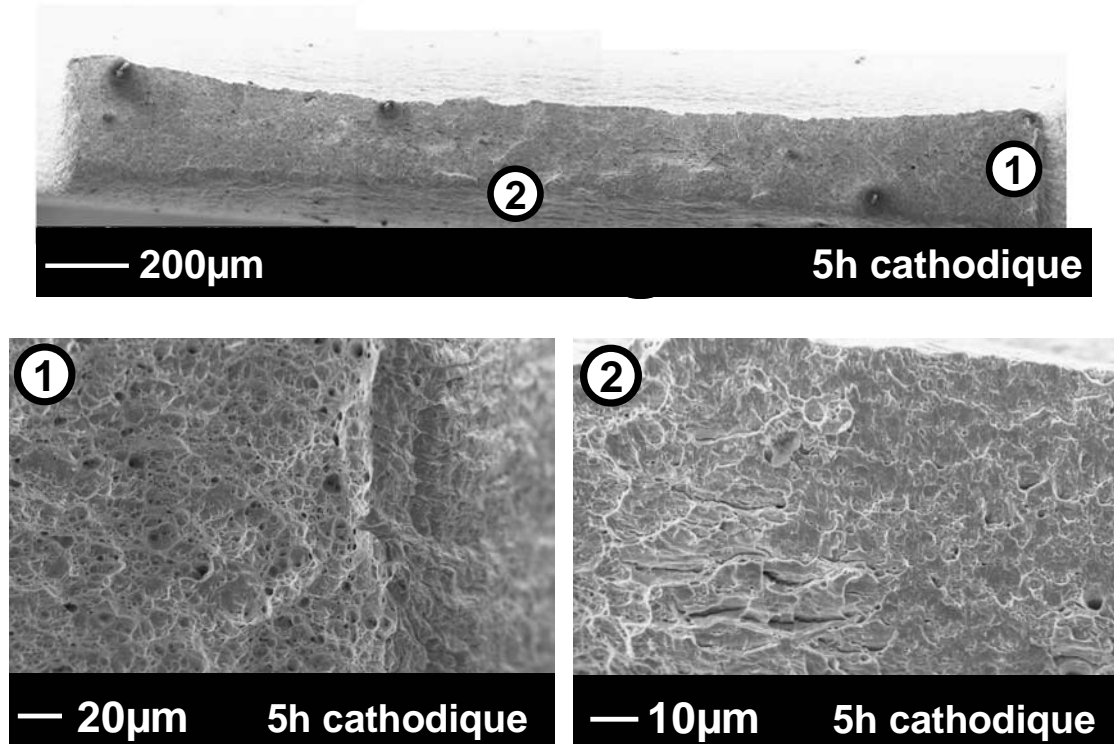


Figure IV-24 : Faciès de rupture d'une éprouvette chargée par voie cathodique pendant 5 heures.

La vitesse de déformation appliquée étant de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , la durée des essais de traction sur les éprouvettes chargées par voie cathodique est comprise entre 130 mn et 250 mn. Il est donc plausible que lors de la rupture de ces mêmes éprouvettes, il n'y est plus d'hydrogène réticulaire dans l'acier. L'observation des faciès de rupture ductiles des éprouvettes chargées en hydrogène met en évidence que l'apparition du quasi-clivage n'est pas le fait de l'hydrogène piégé dans le matériau, et ce même si sa concentration est forte. Les populations d'hydrogène adsorbé et/ou réticulaire sont donc responsables du changement du mode de rupture du matériau sous hydrogène et de l'apparition d'un faciès de type quasi-clivage. De plus, alors que l'éprouvette chargée par voie cathodique a une teneur en hydrogène quasiment égale à 4 fois celle déterminée sur des éprouvettes de traction préchargées par voie gazeuse et déformées sous 300 bar d'hydrogène (Tableau II-7), l'indice de fragilisation de cette dernière éprouvette ( $I_F^{RS} = 68 \%$ ) est très supérieur à celui déterminé ici ( $I_F^{RS} = 19 \%$ ).

Lorsque la déformation est réalisée sous atmosphère neutre, la teneur totale en hydrogène du matériau, quand elle est inférieure à environ 8 ppm masse, n'influe pas sur sa fragilisation. Ces résultats confirment la forte réversibilité de la FPH qui se traduit par une disparition très rapide de la fragilisation lorsque l'hydrogène est retiré de l'atmosphère. Ainsi, l'aspect inoffensif de l'hydrogène piégé est une nouvelle fois mise en évidence, tandis que l'effet fragilisant des populations d'hydrogène adsorbé et/ou réticulaire et faiblement piégé est confirmé.

Enfin, on observe un faible délaminage sur le matériau chargé (Figure IV-24 cliché 2), qui n'est pas présent sur l'éprouvette exempte d'hydrogène (Figure IV-23). Cette observation confirme les conclusions émises précédemment sur l'apparition du délaminage dans le matériau en présence d'hydrogène. Celui-ci diffuse dans l'acier et est transporté par les dislocations jusqu'aux interfaces ferrite/perlite où il se piège. Celles-ci sont alors sursaturées en hydrogène. Comme le chargement par voie cathodique induit une surconcentration



d'hydrogène dans le matériau, celui-ci ne se dépiège pas des interfaces. La déformation du matériau entraîne alors sa décohésion le long des alignements de perlite.

Au final, les essais de traction sur des éprouvettes en acier X80 préchargées en hydrogène par voie cathodique permettent de supporter les conclusions tirées des essais sous environnement gazeux avec changements d'atmosphère. Par contre, le préchargement en hydrogène de l'acier X80 par voie cathodique ne permet pas de reproduire fidèlement l'endommagement et la modification des propriétés mécaniques de ce matériau observé sous environnement hydrogène gazeux à haute pression. Pour l'étude de la FPH de l'acier X80 sous voie gazeuse, les équipements d'essais de traction sous autoclave, bien que très lourds, onéreux et complexes à mettre en place, ne peuvent pas, dans l'état, être substitués par un préchargement en hydrogène par voie cathodique du matériau. Pour ce faire, il serait nécessaire de revoir ces dernières conditions de préchargement afin d'obtenir un niveau de fragilisation plus représentatif de celui observé sous environnement hydrogène gazeux.

## ***IV.2 Développement d'un essai simple de mécanique de la rupture sous environnement hydrogène gazeux***

Les trois chapitres précédents ont montré que l'essai de traction sous hydrogène gazeux et/ou avec changements d'atmosphère est un outil approprié pour l'étude de la FPH. Cependant, de tels essais nécessitent l'installation d'un autoclave sur la machine de traction et imposent la prise de mesures de sécurité, lourdes et contraignantes, liées à l'utilisation d'hydrogène gazeux sous haute pression. La réalisation d'essais de traction sous air, après chargement cathodique, nécessite des moyens bien plus légers. Toutefois, comme il a été montré dans le chapitre précédent, ce type d'essai ne permet pas de se placer dans des conditions d'essai adéquates car il n'aboutit pas à une fragilisation significative du matériau du fait de l'absence d'hydrogène adsorbé.

L'essai de rupture de disque est donc une bonne alternative à l'essai de traction sous hydrogène gazeux car il est beaucoup plus simple à mettre en œuvre. L'importante souplesse de ce dispositif d'essai permet d'atteindre de fortes vitesses de montée en pression et de réaliser, durant les essais, des changements rapides d'atmosphères. Cependant, alors que cet essai est adapté pour la qualification industrielle d'acier pour le stockage de l'hydrogène, en raison de la localisation reproductible de la rupture à l'encastrement et de l'existence d'un critère de qualification qui, bien qu'empirique, a fait ses preuves, l'utilisation de ce dispositif dans une optique de recherche sur la FPH est malaisée et apporte peu de renseignements. Les essais de CT menés sous hydrogène [Cialone 1988, Kussmaul 1998, Xu 2005], qui montrent une forte chute de la ténacité des aciers, mettent en évidence que les zones présentant des défauts (fissures) sont très sensibles à la FPH. Ainsi, il semble nécessaire de disposer d'un essai de type mécanique de la rupture, simple à mettre en œuvre, qui permette l'étude de la FPH. Pour cela la base de l'essai de rupture de disque a été reprise, mais nous avons modifié la géométrie du disque de rupture afin de transformer cet essai, tel que défini par la norme ISO 11114-4, en un essai de type mécanique de la rupture.

### ***IV.2.1 Principe, dimensionnement et validation***

Afin de modifier l'essai de rupture de disque, et plus exactement d'optimiser la géométrie du disque, nous avons défini le cahier des charges suivant :

- Avoir un essai de type mécanique de la rupture pour lequel la rupture du disque ne soit plus localisée au niveau de l'encastrement. Pour cela, un ou plusieurs défauts géométriques (entaille) doivent être introduits sur le disque.
- La modification de l'essai doit essentiellement passer par une optimisation de la géométrie de disque, et ce afin de n'avoir que des changements mineurs à apporter à l'installation d'essai.

La géométrie que nous avons finalement mise au point est conforme au plan fourni en annexe A. Elle consiste en un disque d'épaisseur 1,5 mm qui comporte deux entailles circonférentielles, une sur chaque face. Alors que les deux rayons en fond d'entaille sont identiques (0,1 mm), et que leur taille est largement supérieure à la taille moyenne des grains de l'acier, l'épaisseur des ligaments est inférieure pour l'entaille supérieure comparé à l'entaille inférieure (voir schéma Figure IV-25 pour l'appellation des entailles). De plus, les disques ont été dimensionnés afin que les champs de contrainte hydrostatique en fond d'entaille soient toujours positifs (Figure IV-26), et ce quelle que soit la pression appliquée.

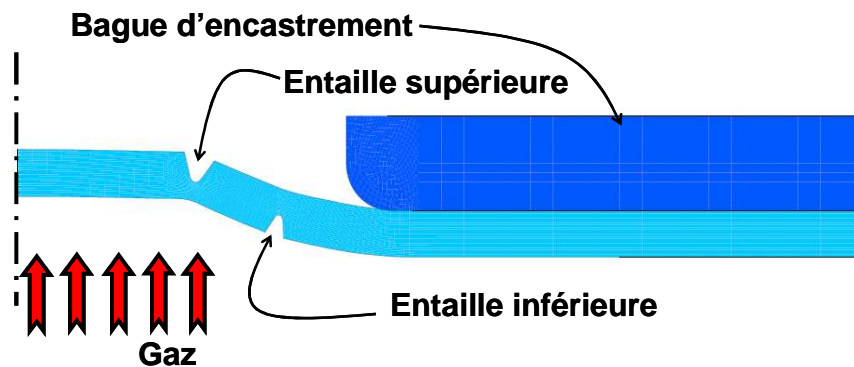
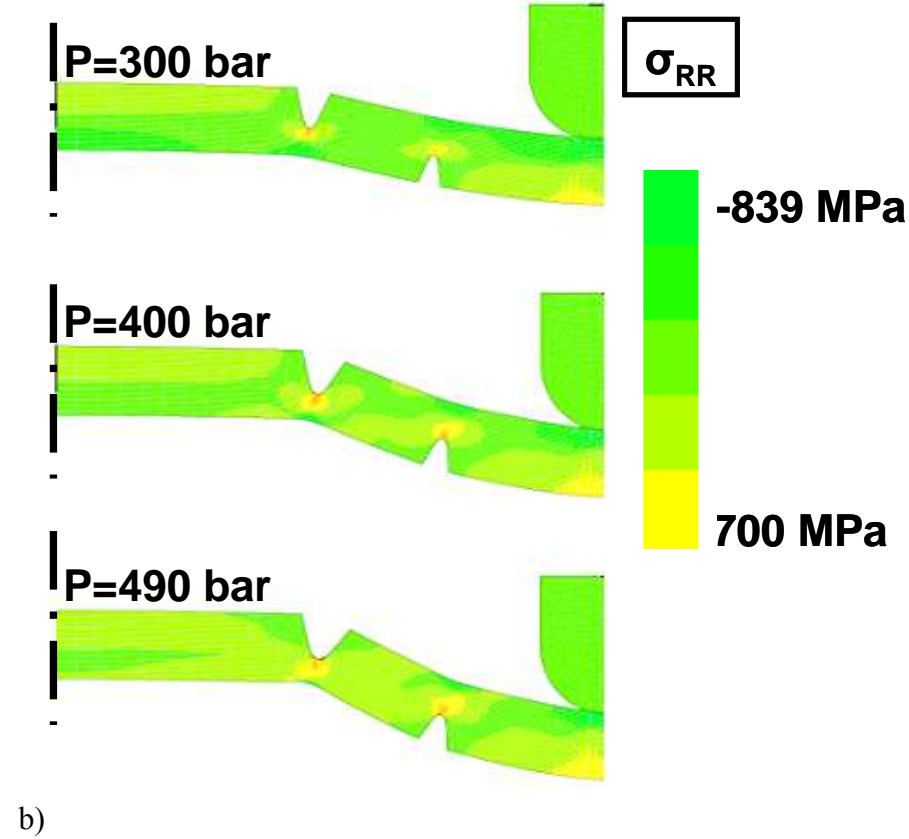
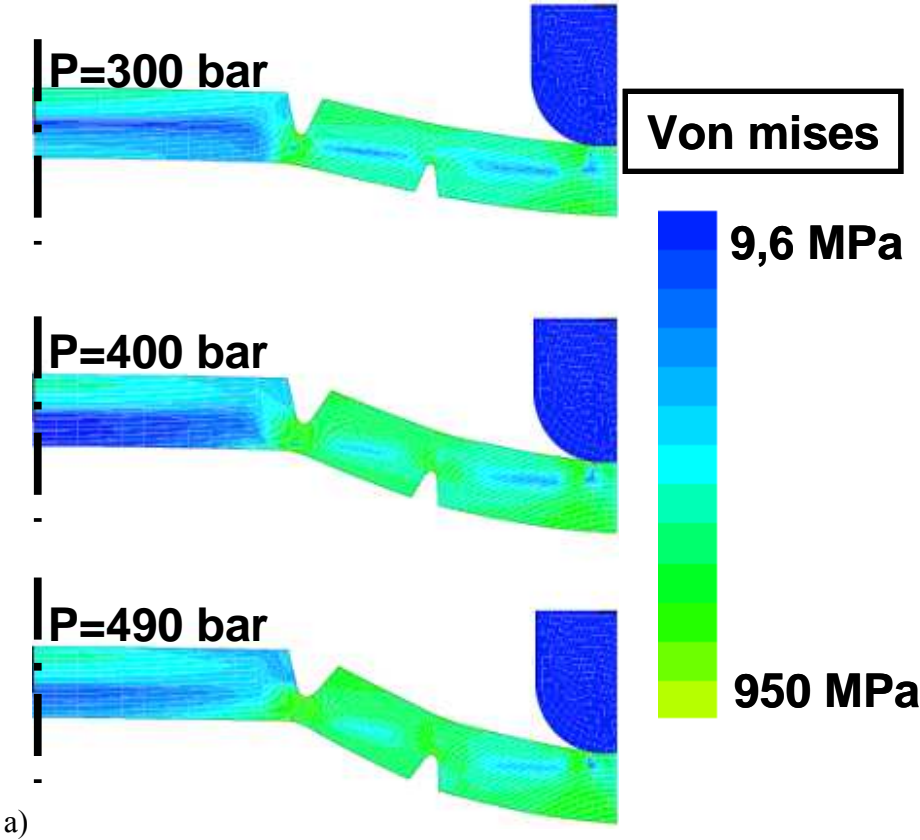
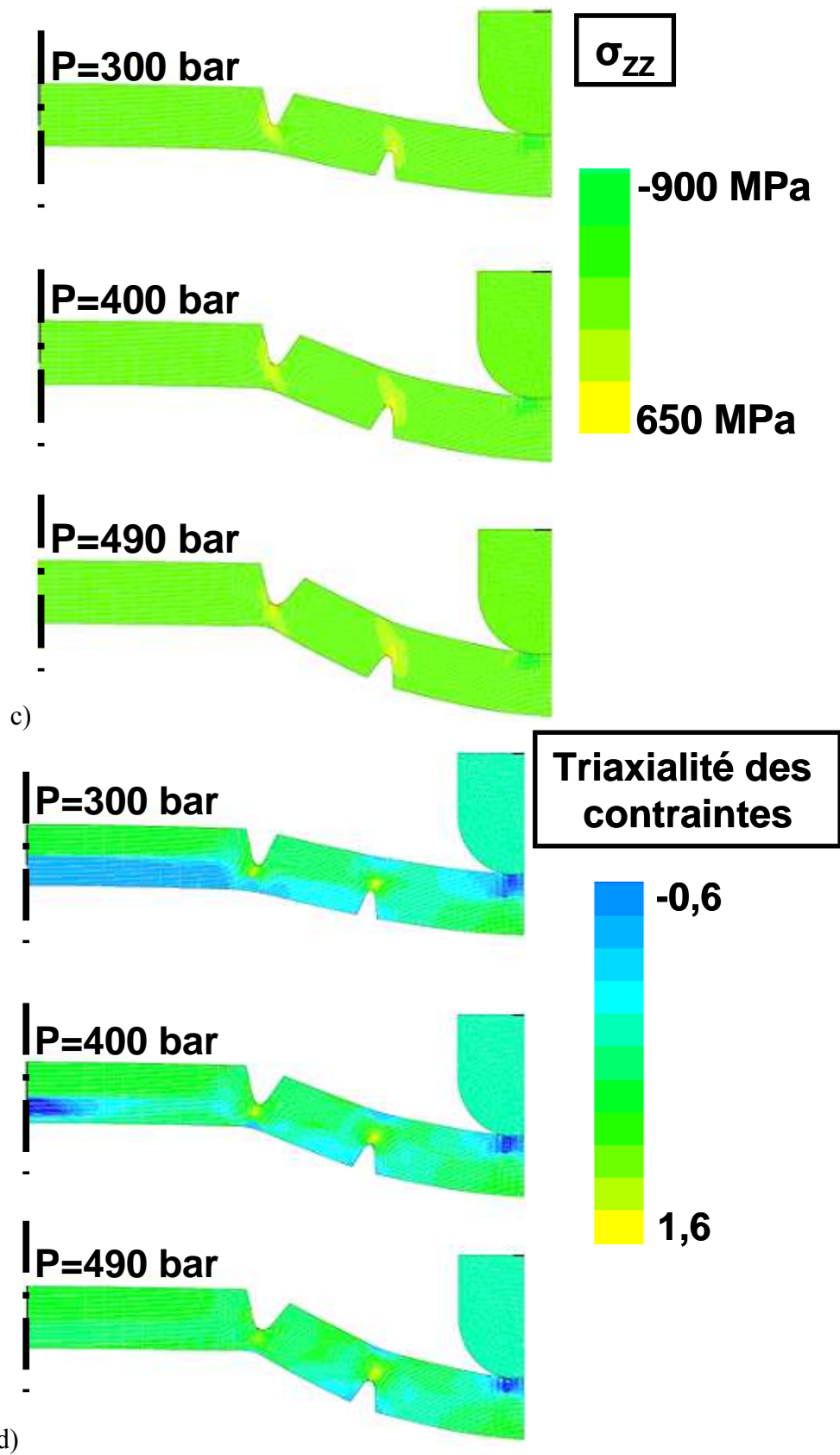


Figure IV-25 : Schématisation de l'essai de rupture de disque modifié.

Enfin, nous avons dimensionné le disque pour que, durant l'essai, les champs de contrainte et de déformation soient maximums au niveau de l'entaille supérieure (Figure IV-26). Sous hélium, cette dernière contrôle donc la rupture. Par contre, comme il a été montré précédemment que l'hydrogène adsorbé est majoritairement responsable de la FPH de l'acier X80 sous voie gazeuse, seule l'entaille inférieure devrait être fragilisée lors des essais sous hydrogène.

Nous avons également légèrement modifié la bague d'encastrement (voir plan annexe B) : son rayon a été augmenté pour diminuer les sollicitations mécaniques engendrées sur le disque au niveau de l'encastrement.





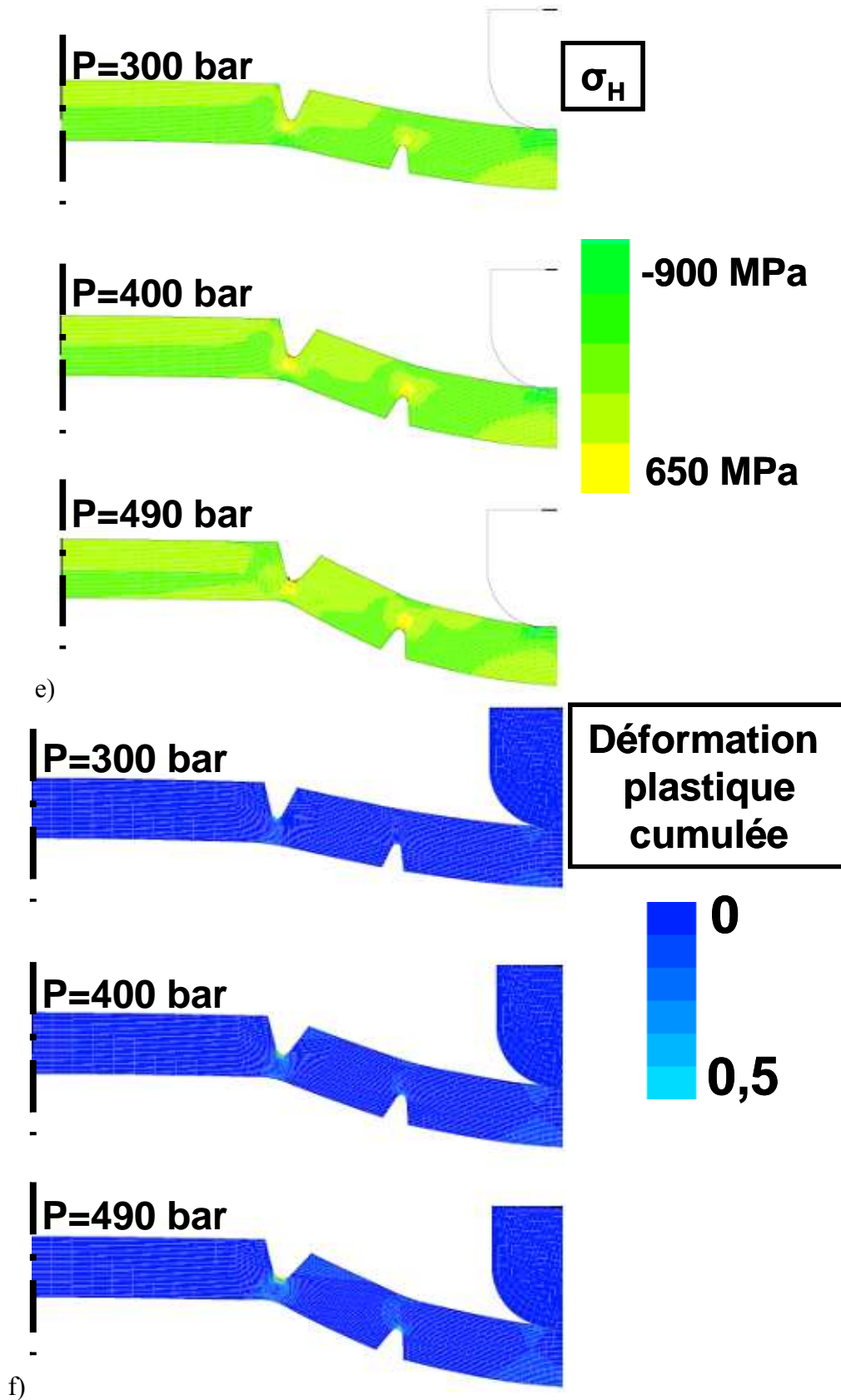


Figure IV-26 : Evolution des champs de contrainte et de déformation plastique avec la pression de gaz appliquée sur la face inférieure du disque modifié.

Afin de s'assurer de la reproductibilité des usinages des disques, et plus exactement de la conformité des rayons d'entaille par rapport au plan, nous avons réalisé des moulages des disques. La Figure IV-27 présente la dispersion des rayons en fonds d'entaille mesurés d'après les moulages. Nous avons ainsi vérifié que la dispersion est faible, et donc que les usinages des entailles sont conformes au plan fourni, et reproductibles, de disque en disque. Enfin, nous avons réalisé une étude paramétrique sous CAST3M afin de quantifier l'influence de la variation du rayon de fond d'entaille sur les champs mécaniques qui s'y développent à proximité. Celle-ci a montré que, dans la gamme de taille dans laquelle varie le rayon en fond d'entaille, les champs mécaniques ne subissent que peu de changements.

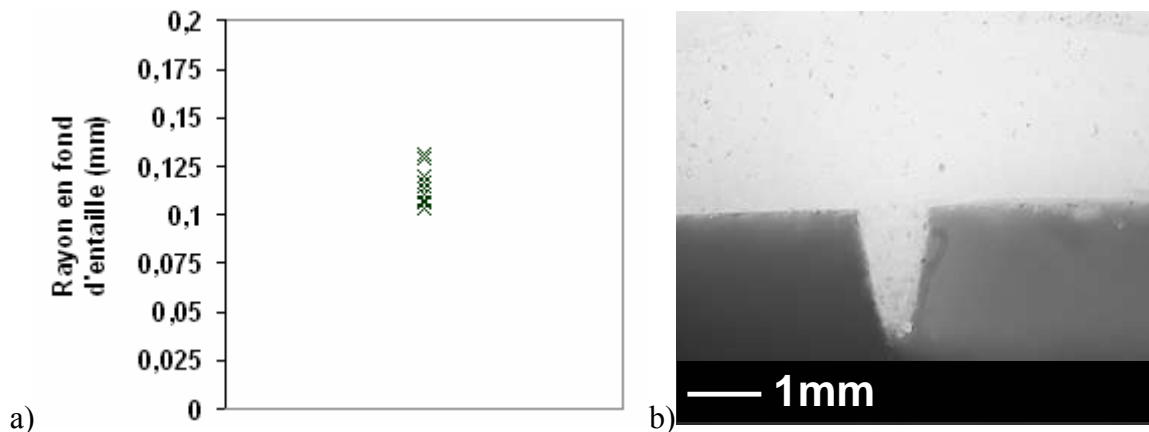


Figure IV-27 : Mesures et dispersion des rayons en fond d'entaille des disques à géométrie modifiée (a) et photo par microscopie optique d'une coupe d'un moulage de disque modifié, vue détaillée d'une entaille (b).

Avec cette nouvelle géométrie de disque, nous avons réalisé trois essais sous hélium et trois essais sous hydrogène pour une vitesse de montée en pression de 20 bar/mn. Avant essai, tous les disques ont été polis sur chaque face pendant 30 minutes au papier SiC grade 200 pour garantir leur planéité. Puis, ils ont été polis manuellement au papier SiC grade 1200 afin d'obtenir des états de surface comparables. La dureté de l'acier (HV30), et la rugosité de chaque disque, ont été mesurées pour s'assurer de l'homogénéité du matériau et de la reproductibilité de la préparation des disques. Enfin, ces derniers ont été nettoyés aux ultrasons pendant 5 minutes dans de l'éthanol, puis dans de l'acétone. L'observation visuelle des fonds d'entailles après le dernier nettoyage à l'acétone n'a pas révélé de trace d'oxydation de l'acier. Les résultats des essais de rupture sont présentés dans le Tableau IV-5. Il montre que la pression de rupture  $P_R$  des disques est significativement plus élevée sous hélium que sous hydrogène. De plus, sous hélium, la rupture intervient sur l'entaille supérieure (Figure IV-28 a) alors que, sous hydrogène, elle se produit sur l'entaille inférieure (Figure IV-28 b).

Gaz	$P_R$ (bar)	Localisation de la rupture
Hélium	487	Entaille supérieure
	500	
	516	
Hydrogène	335	Entaille inférieure
	296	
	392	

Tableau IV-5 : Résultats des essais de rupture de disque modifié réalisés sous hélium ou sous hydrogène à une vitesse de montée en pression de 20 bar/mn.

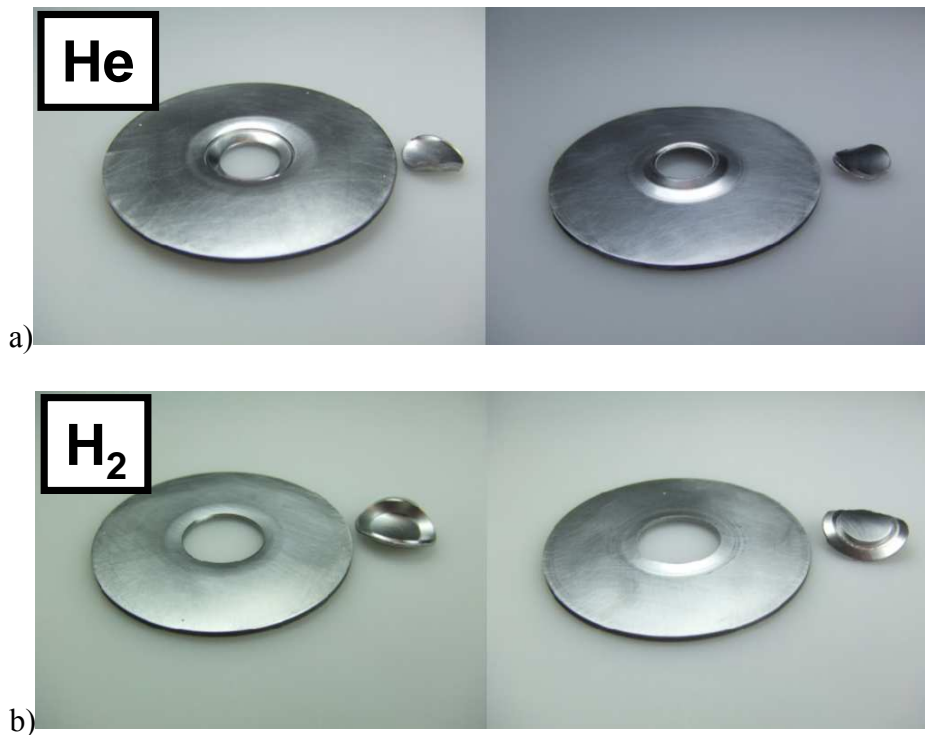


Figure IV-28 : Disques modifiés après rupture sous hélium (a) et sous hydrogène (b).

L'observation des faciès de rupture des disques rompus sous hélium met en évidence leur ductilité (Figure IV-29). Les faciès des disques testés sous hydrogène (Figure IV-30) présentent, quant à eux, deux zones distinctes et aisément différenciables à l'oeil nu. La première, située en partie inférieure du disque, en contact avec l'hydrogène (cliché 1 Figure IV-30), est de type quasi-clivage. La deuxième, située en partie supérieure du disque, en contact avec l'air (cliché 2 Figure IV-30), est ductile et montre les signes d'un arrachement. Il n'a pas été remarqué de corrélation entre la profondeur de la zone de quasi-clivage et l'évolution des champs de contrainte et de plasticité le long du ligament de l'entaille inférieure.

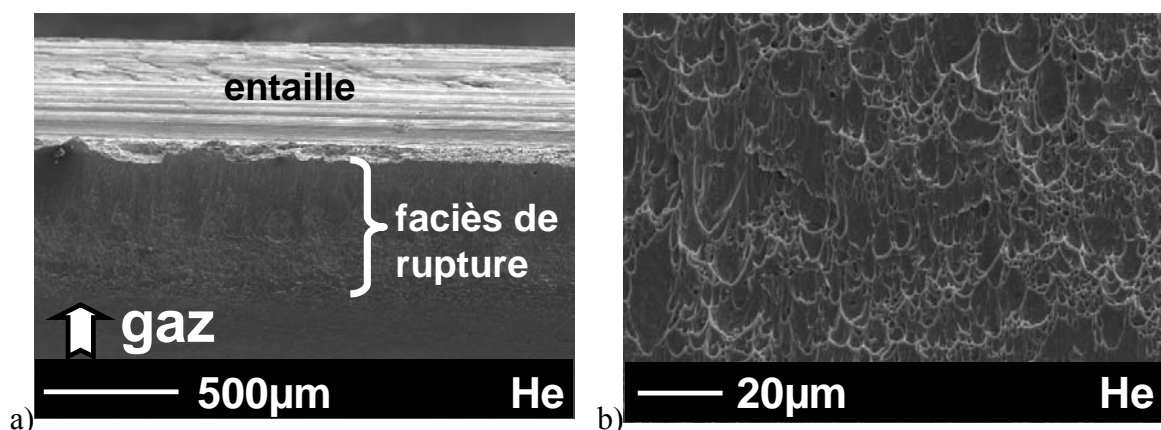


Figure IV-29 : Faciès de rupture d'un disque entaillé rompu sous hélium, au niveau de l'entaille supérieure. Vue globale (a) et détaillée (b).



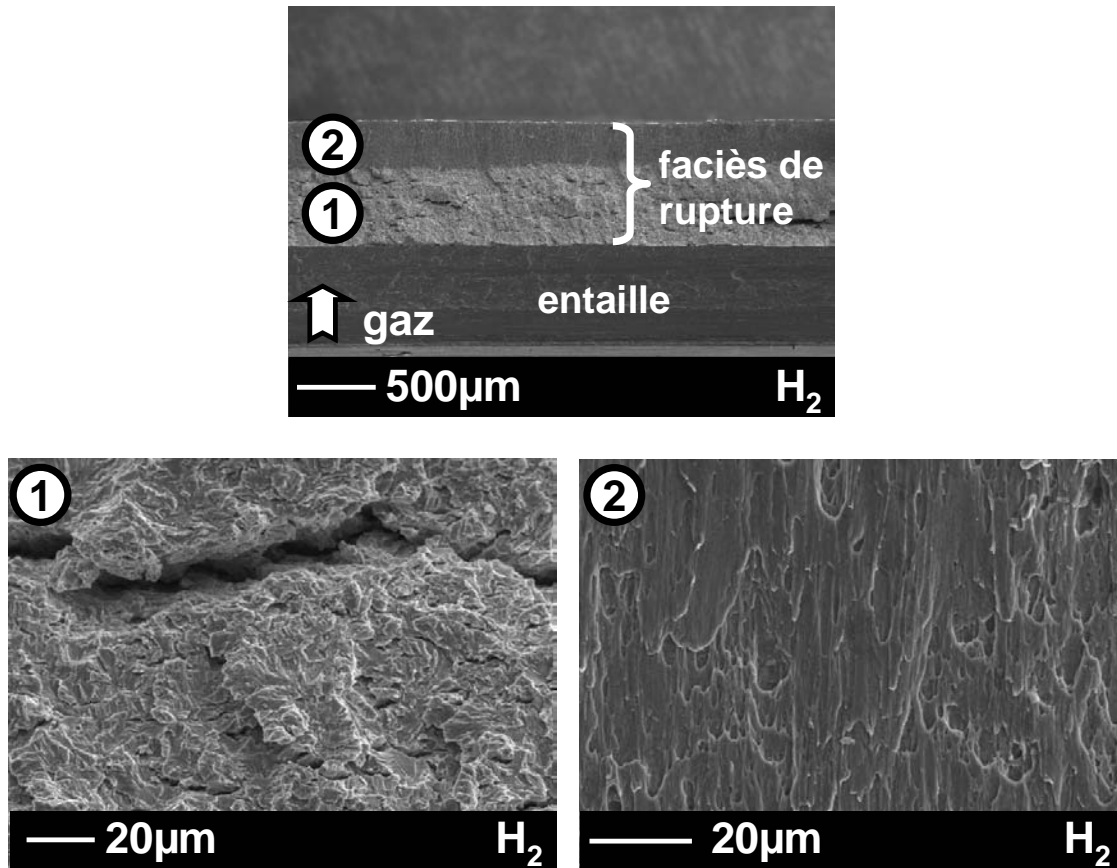


Figure IV-30 : Faciès de rupture d'un disque entaillé rompu sous hydrogène, au niveau de l'entaille inférieure.

Les résultats des essais de rupture, menés sur la nouvelle géométrie de disque, montrent que celle-ci répond au cahier des charges présenté en début de chapitre. La rupture, qui n'intervient plus à l'encastrement, est localisée soit sur l'entaille inférieure, soit sur l'entaille supérieure, en fonction du gaz utilisé (hydrogène ou hélium). La localisation de la rupture renseigne donc directement sur la sensibilité du matériau à la FPH.

Utilisé avec cette nouvelle géométrie de disque, l'essai de rupture semble prometteur pour l'étude de la FPH sous voie gazeuse. Cependant, comme il sera vu en fin de chapitre, de nombreux travaux restent nécessaires pour assurer le développement final de cet essai qui, en l'état, est très qualitatif : seule la localisation de la rupture et les observations par MEB des faciès de rupture fournissent des informations sur la FPH de l'acier X80, tandis que la valeur de la pression de rupture ne permet pas d'apporter de renseignements supplémentaires.

#### *IV.2.2 Etude de l'influence de l'hydrogène adsorbé*

L'essai de rupture a été utilisé avec la nouvelle géométrie de disque afin de confirmer les résultats expérimentaux et les conclusions présentées dans les chapitres précédents.

Pour ce faire, nous avons défini deux protocoles expérimentaux.

Le premier essai se déroule sous hydrogène à une vitesse de montée en pression de  $6,7 \times 10^{-2}$  bar/mn tandis que le second, également réalisé sous hydrogène, est effectué à 2400 bar/mn.

Ces essais jouent donc sur la vitesse de montée en pression, et ainsi sur la durée des essais. La vitesse de montée en pression de l'essai lent a été déterminée afin de permettre à l'hydrogène



de diffuser à travers l'épaisseur du disque pour atteindre l'entaille supérieure qui, pour rappel, est soumise à un champ de contrainte hydrostatique positif. Comme les champs de contrainte et de déformation sont maximums au niveau de cette entaille, si l'hydrogène en volume est majoritairement responsable de la FPH, alors pour l'essai sous hydrogène à  $6,7 \times 10^{-2}$  bar/mn, la rupture devrait être localisée sur l'entaille supérieure.

Avant essai, les disques ont été préparés selon le même protocole que celui indiqué dans le chapitre précédent. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-6 qui expose à la fois la pression de rupture  $P_R$ , sa localisation (entaille inférieure ou supérieure), ainsi que la durée de l'essai.

Gaz	dP/dt (bar/mn)	$P_R$ (bar)	Durée de l'essai	Lieu de rupture
H <sub>2</sub>	2400	416	10,4 s	entaille inférieure
	$6,7 \times 10^{-2}$	318	79 h 6 mn	entaille inférieure

**Tableau IV-6 : Résultats des essais de rupture, effectués sur la nouvelle géométrie de disque, sous hydrogène à 2400 bar/mn et à  $6,7 \times 10^{-2}$  bar/mn.**

Les résultats expérimentaux montrent que la valeur de  $P_R$  est significativement inférieure pour l'essai réalisé à  $6,7 \times 10^{-2}$  bar/mn mais que, quelle que soit la vitesse de montée en pression, la rupture est localisée sur l'entaille inférieure.

L'observation des faciès de rupture des disques rompus sous hydrogène à 2400 bar/mn (Figure IV-31) et à  $6,7 \times 10^{-2}$  bar/mn (Figure IV-32) montre que ceux-ci sont similaires. Comme précédemment (Figure IV-30), chaque faciès présente deux zones bien distinctes. Les parties inférieures des disques, au contact de l'hydrogène, montrent du quasi-clivage (clichés 1 sur les Figure IV-31 et Figure IV-32) tandis que les parties supérieures, au contact de l'air, sont ductiles (clichés 2 sur les Figure IV-31 et Figure IV-32). Les mesures des profondeurs des faciès de quasi-clivage sur chaque disque montrent que celles-ci sont égales à 420  $\mu\text{m}$  pour l'essai à 2400 bar/mn, et à 540  $\mu\text{m}$  pour l'essai à  $6,7 \times 10^{-2}$  bar/mn. Etant donné la différence importante de durée entre les deux essais, le faciès de quasi-clivage ne peut donc pas être induit par l'hydrogène présent dans le matériau.

L'observation des faciès de rupture des disques modifiés rompus sous hydrogène à  $6,7 \times 10^{-2}$  bar/mn et à 2400 bar/mn confirme que l'hydrogène adsorbé est responsable de l'apparition du faciès de type quasi-clivage.

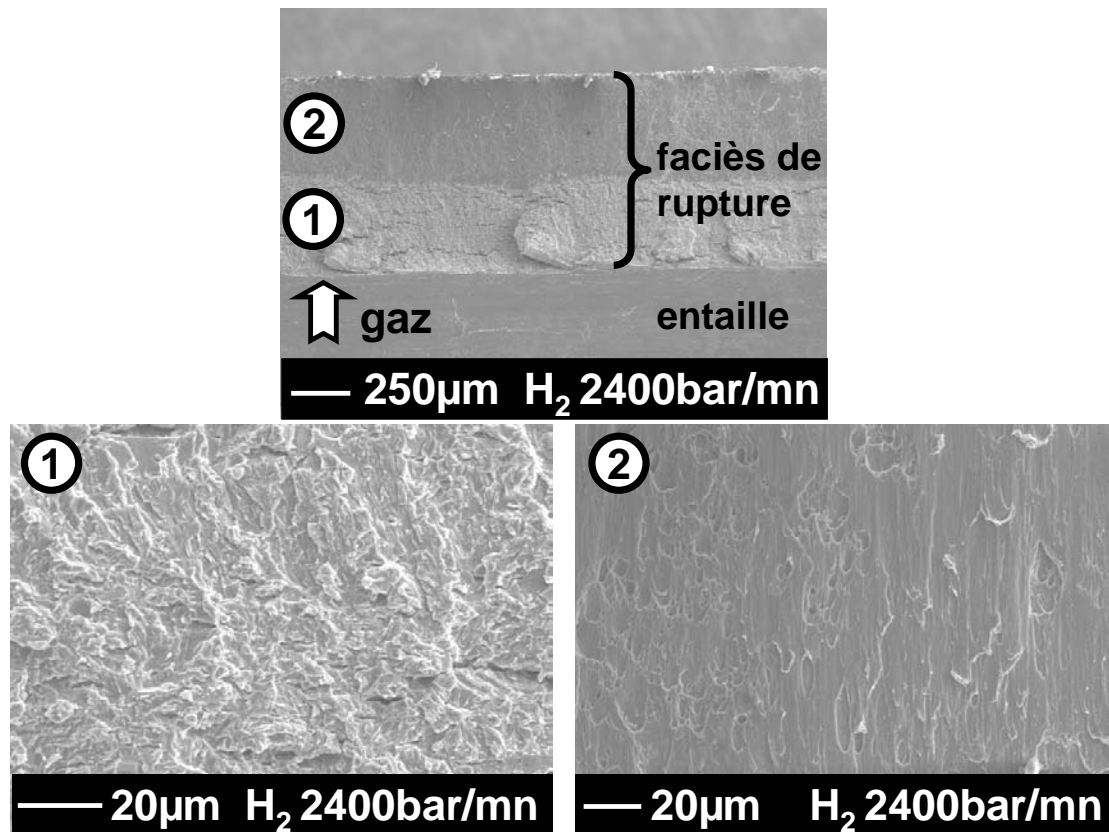


Figure IV-31 : Faciès de rupture du disques modifié rompu sous hydrogène à  $dP/dt = 2400 \text{ bar/mn}$ .

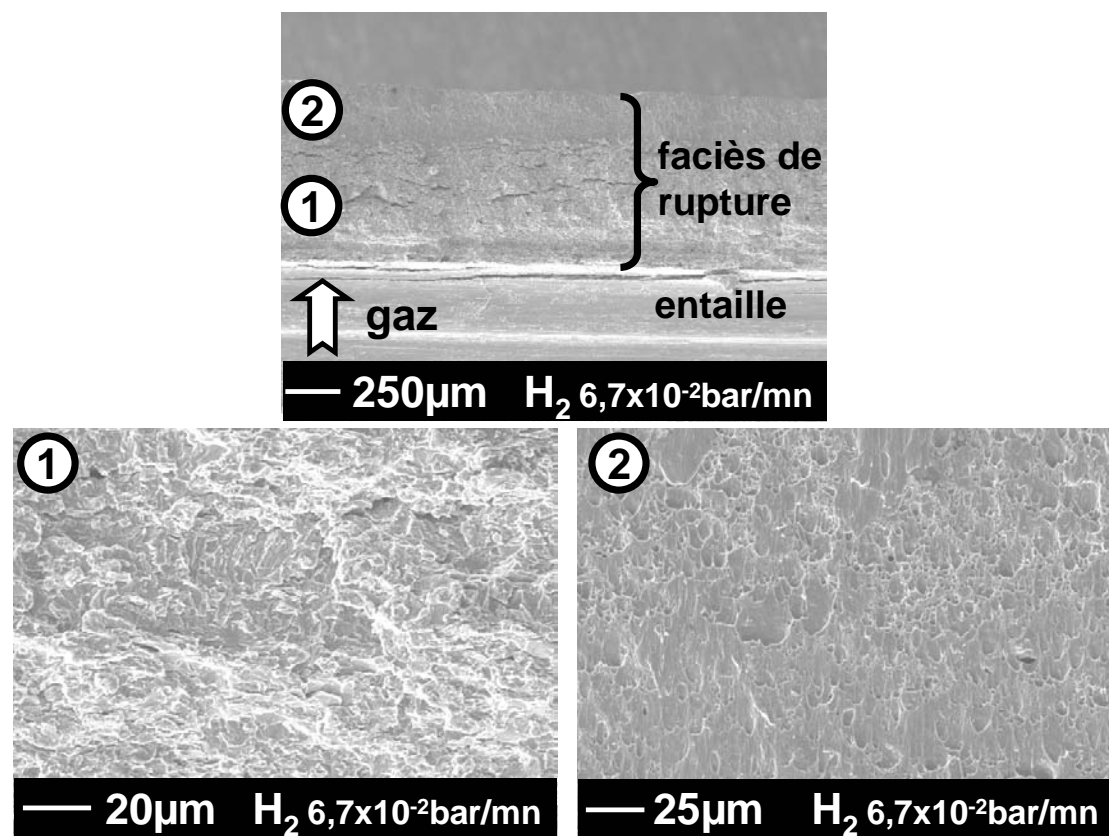


Figure IV-32 : Faciès de rupture du disques modifié rompu sous hydrogène à  $dP/dt = 6,7 \times 10^{-2} \text{ bar/mn}$ .

La simulation de ces deux essais a été réalisée avec  $D_0 = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . A l'instant  $t = 0 \text{ s}$ , qui correspond au début de la montée en pression, on suppose que le matériau ne contient pas d'hydrogène. Sur la face inférieure du disque, en contact avec l'hydrogène, on impose une concentration d'hydrogène réticulaire croissante qui évolue avec la montée en pression, en accord avec la loi de Sieverts (équation (11)). Sur la face supérieure du disque, qui est sous air, on impose une concentration d'hydrogène nulle.

Les résultats de ces simulations sont exposés de la Figure IV-34 à la Figure IV-39. Celles-ci présentent les évolutions des différentes populations d'hydrogène dans le matériau, le long des ligaments des deux entailles, en configuration non déformée et au moment de la rupture des disques. Comme schématisé sur la Figure IV-33, sur chaque graphique, l'abscisse  $d = 0 \text{ mm}$  correspond au fond de l'entaille pour laquelle le tracé des évolutions des concentrations d'hydrogène est réalisé. Afin de faciliter la lecture de ces figures, sur chacune d'elle, et pour chaque tracé, est indiqué le côté du ligament de l'entaille au contact de l'air et celui au contact de l'hydrogène.

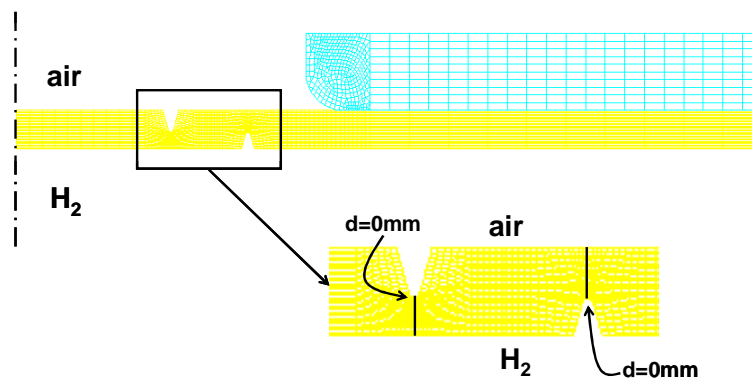


Figure IV-33 : Schématisation des ligaments des entailles sur le disque en configuration initiale.

La simulation de l'essai à  $6,7 \times 10^{-2} \text{ bar/mn}$  (Figure IV-34 à Figure IV-36) montre que :

- Les profils des concentrations d'hydrogène faiblement et fortement piégé ( $\Delta W_B$  respectivement égal à  $16 \text{ kJ/mol}$  et  $40 \text{ kJ/mol}$ ) ont des allures similaires qui sont indépendantes de l'énergie de piégeage considérée (Figure IV-34 et Figure IV-35).

Il est à noter que la simulation qui a été réalisée ici prend en compte l'existence simultanée de ces deux populations d'hydrogène, en supposant leur indépendance respective. La même simulation, effectuée uniquement avec  $W_B = 16 \text{ kJ/mol}$ , puis uniquement avec  $W_B = 40 \text{ kJ/mol}$ , a montré que, pour les conditions expérimentales présentes, ceci n'a qu'une influence négligeable sur les valeurs des concentrations d'hydrogène obtenues pour les différentes populations.

- Dès que l'on se trouve à plus de  $20 \mu\text{m}$  de la face inférieure du disque (face au contact de l'hydrogène), les concentrations d'hydrogène piégé (Figure IV-34 et Figure IV-35) sont maximales le long de l'entaille supérieure, comparé à l'entaille inférieure.
- Au fond des deux entailles, la concentration d'hydrogène réticulaire est supérieure au niveau de l'entaille inférieure par comparaison avec l'entaille supérieure. Ce résultat est cohérent avec les conditions aux limites. En effet, on impose une concentration d'hydrogène réticulaire croissante et non nulle sur la face inférieure du disque tandis que, sur sa face supérieure, on impose une valeur de  $C_L$  constamment égale à  $0 \text{ ppm}$  masse.

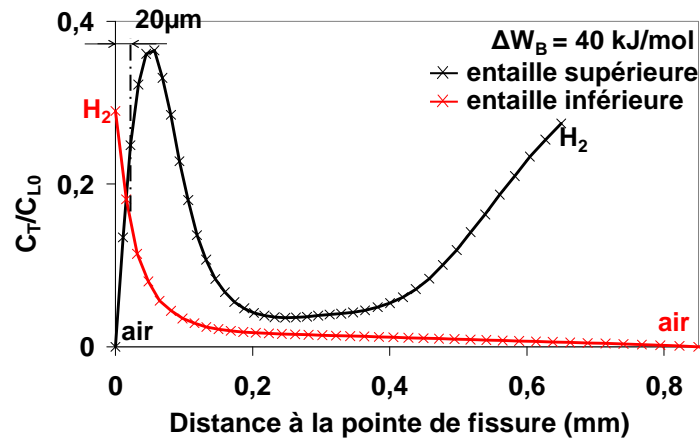


Figure IV-34 : Evolution de la concentration d'hydrogène fortement piégé ( $\Delta W_B = 40 \text{ kJ/mol}$ ) le long des ligaments des entailles pour l'essai sous hydrogène à  $6,7 \times 10^{-2} \text{ bar/mn}$ .

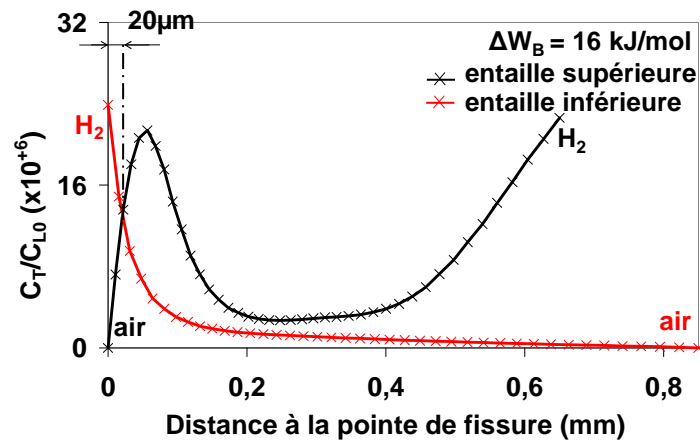


Figure IV-35 : Evolution de la concentration d'hydrogène faiblement piégé ( $\Delta W_B = 16 \text{ kJ/mol}$ ) le long des entailles pour l'essai sous hydrogène à  $6,7 \times 10^{-2} \text{ bar/mn}$ .

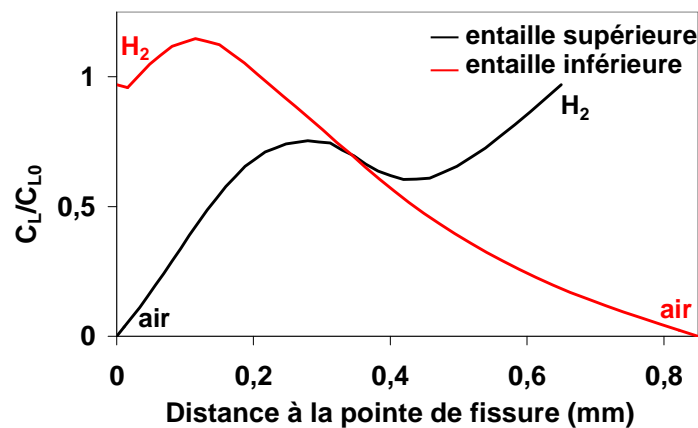


Figure IV-36 : Evolution de la concentration d'hydrogène réticulaire le long des ligaments des entailles pour l'essai sous hydrogène à  $6,7 \times 10^{-2} \text{ bar/mn}$ .

L'analyse des résultats de la simulation de l'essai à 2400 bar/mn montre que les évolutions des concentrations d'hydrogène, le long des ligaments des entailles, sont très différentes de celles observées pour l'essai à  $6,7 \times 10^{-2} \text{ bar/mn}$ . Pour l'essai à 2400 bar/mn, quelle que soit la population d'hydrogène étudiée on observe que les concentrations sont quasiment nulles à

plus de 200  $\mu\text{m}$  de la face du disque exposée à l'hydrogène. En effet, comme la vitesse de montée en pression appliquée est très importante, l'hydrogène ne dispose pas de suffisamment de temps pour diffuser en profondeur dans le matériau.

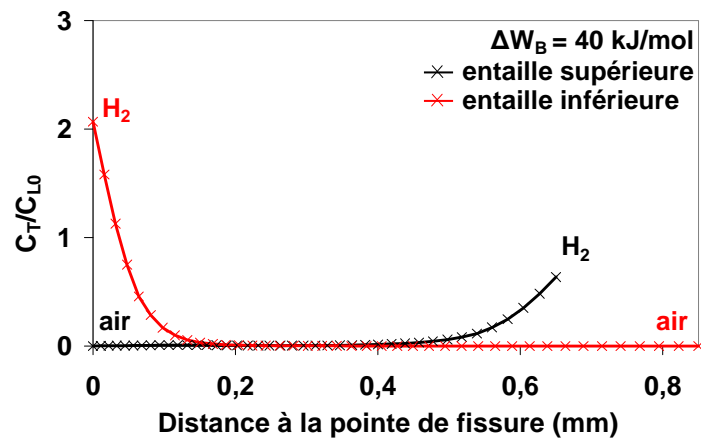


Figure IV-37 : Evolution de la concentration d'hydrogène fortement piégé ( $\Delta W_B = 40 \text{ kJ/mol}$ ) le long des ligaments des entailles pour l'essai sous hydrogène à 2400 bar/mn.

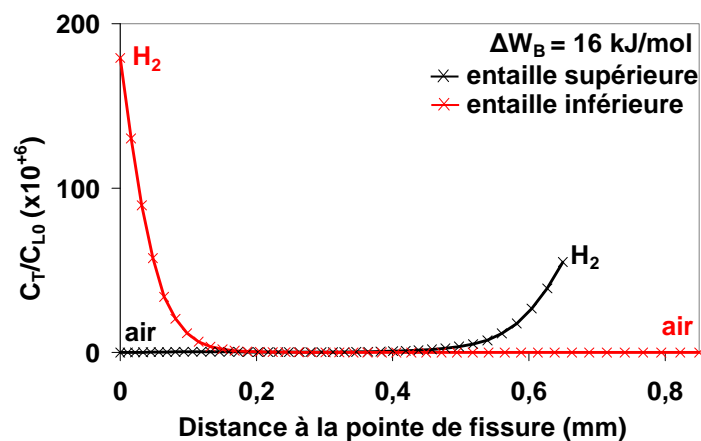


Figure IV-38 : Evolution de la concentration d'hydrogène faiblement piégé ( $\Delta W_B = 16 \text{ kJ/mol}$ ) le long des ligaments des entailles pour l'essai sous hydrogène à 2400 bar/mn.

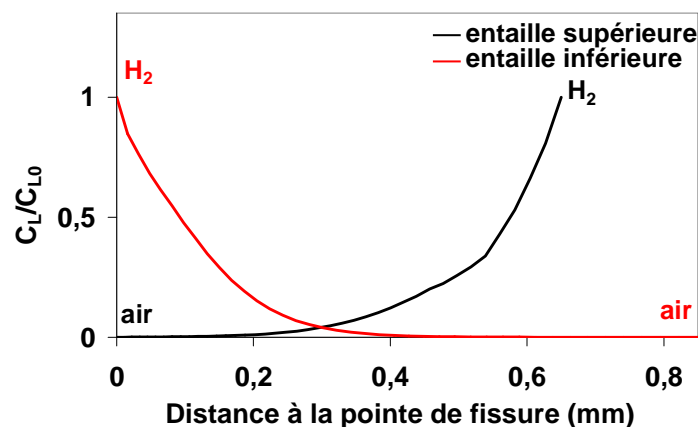


Figure IV-39 : Evolution de la concentration d'hydrogène réticulaire le long des ligaments des entailles pour l'essai sous hydrogène à 2400 bar/mn.

La confrontation des simulations et des résultats expérimentaux de ces deux essais permet de corroborer les conclusions issues des chapitres précédents.

En effet, alors que, à plus de 20  $\mu\text{m}$  de la face inférieure du disque, les concentrations d'hydrogène (réticulaire, faiblement et fortement piégé) sont très différentes entre les deux essais, la rupture est localisée dans tous les cas sur l'entaille inférieure. De plus, la Figure IV-34 montre que, à plus de 20  $\mu\text{m}$  de la face supérieure du disque, la concentration d'hydrogène fortement piégé ( $\Delta W_B = 40 \text{ kJ/mol}$ ) est supérieure au fond de l'entaille inférieure comparé au fond de l'entaille supérieure, mais que ceci n'induit pas un changement de la localisation de la rupture.

Les populations d'hydrogène réticulaire, faiblement et fortement piégé, présentes dans le matériau à plus de 20  $\mu\text{m}$  de la surface, ne sont pas impliquées dans la FPH de l'acier X80. En revanche, l'hydrogène adsorbé ou présent dans le matériau à proximité de la surface induit une fragilisation significative de l'acier X80.

Ces conclusions, identiques à celles issues des essais de traction sous hydrogène, permettent de confirmer l'intérêt de l'essai de rupture de disque modifié pour l'étude de la FPH sous voie gazeuse.

Cependant, afin de rendre cet essai exploitable, plusieurs points restent à explorer. Parmi ceux-ci, il est nécessaire d'étudier l'influence du matériau, et notamment de sa microstructure, sur la pertinence de cet essai. C'est le cas, par exemple, des aciers austénitiques. En effet, étant donné la différence de solubilité et de diffusivité de l'hydrogène par rapport aux aciers ferritiques, il n'est pas impossible que cet essai ne soit pas adapté à ce type de matériau.

De plus, cet essai ne permet pas, dans l'état, de fournir un paramètre critique et un critère associé pour permettre la qualification et le choix d'un matériau résistant à la FPH. Il pourrait être particulièrement intéressant de modifier la distance par rapport au centre du disque de l'entaille inférieure, afin de faire varier l'intensité des champs mécaniques qui se développent à proximité du fond de l'entaille. En effet, plus cette distance est importante, c'est à dire plus l'entaille inférieure se rapproche de l'encastrement, plus l'intensité des champs mécaniques à proximité s'intensifie. La modification de la localisation de l'entaille inférieure permettrait ainsi de déterminer pour quelle distance, sous hydrogène, la rupture passe de cette dernière entaille à l'entaille supérieure. L'analyse des champs mécaniques locaux pourrait alors permettre d'identifier un critère de rupture sous hydrogène.

Enfin, la corrélation entre l'analyse d'essais de mécanique de la rupture sur éprouvettes CT sous haute pression d'hydrogène à température ambiante, essais réalisés dans le cadre du programme CATHY-GDF, mais non présentés ici, et les essais de rupture de disques modifiés, pour ce qui concerne notamment la corrélation de l'analyse des champs mécaniques locaux, pourrait également permettre de tirer de ces derniers essais des indications sur l'évolution de la ténacité du matériau sous hydrogène. La simulation de l'essai de rupture de disque modifié, que nous avons réalisé sous CAST3M dans l'objectif de comparer la valeur de  $J$  atteinte sur l'entaille inférieure au moment de la rupture sous hydrogène avec la valeur de  $J_{0,2}$  déterminée par les essais de CT sur l'acier X80 sous environnement hydrogène gazeux, n'a pas été concluante en l'état. Cette étude devrait cependant être approfondie afin de permettre une meilleure corrélation de ces deux techniques d'essai.



## **Chapitre V.**

### **Discussion et conclusion**



## - Discussion -

Dans le contexte actuel de développement d'une nouvelle politique énergétique, l'étude de la fragilisation de l'acier X80 en environnement hydrogène gazeux à température ambiante est une nécessité du point de vue industriel. Cet acier est en effet pressenti comme étant potentiellement utilisable pour la construction de pipelines destinés au transport de l'hydrogène. Ainsi, la connaissance de son comportement mécanique et de ses modes d'endommagement sous hydrogène constitue un pré requis à son utilisation. Dans la présente étude, nous nous sommes donc attachés, d'une part, à évaluer la sensibilité de cet acier à la FPH en environnement hydrogène gazeux haute pression à température ambiante et, d'autre part, à comprendre les mécanismes d'endommagement, en termes d'amorçage comme de propagation, responsables de la dégradation du matériau sous hydrogène. Pour ce faire, nous avons corrélé nos résultats expérimentaux issus d'essais de traction et de rupture de disque sous hydrogène et/ou atmosphère neutre, pour différentes conditions expérimentales, à la simulation de la diffusion d'hydrogène couplée aux champs mécaniques. L'originalité principale de notre démarche a été de réaliser des essais avec changements d'atmosphères qui, complétés par les simulations de la diffusion de l'hydrogène, ont permis d'identifier les populations d'hydrogène majoritairement responsables de la fragilisation de l'acier X80. Ce travail a permis d'aboutir à la proposition de mécanismes de fragilisation sous hydrogène de ce matériau.

Commençons par résumer les principaux faits expérimentaux observés. La réalisation d'essais de traction sous 300 bar d'hydrogène, à température ambiante, et à une vitesse de déformation de  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a tout d'abord permis de montrer que l'acier X80 subit une fragilisation significative, qui se traduit notamment par une chute de son allongement à rupture ( $I_F^{AR} = 40 \%$ ) et par une diminution de sa striction ( $I_F^{RS} = 68 \%$ ). Ce résultat est remarquable en soi car, lorsque cette étude a débuté, peu de données étaient disponibles sur la FPH d'aciers ferritiques sous voie gazeuse. Les quelques études menées à ce sujet [Cialone 1988, Hofmann 1965] montraient, au contraire de nos résultats expérimentaux, une faible fragilisation de ces matériaux. Cependant, l'étude récente effectuée par PRAXAIR [Xu 2009] sur l'acier ASME SA-106 Grade B, de microstructure ferrito perlitique, montre que ce matériau présente une fragilisation importante ( $I_F^{RS} = 64 \%$ ) sous hydrogène gazeux à 250 bar et à température ambiante. Ces résultats sont en bonne adéquation avec nos observations et confirment la forte sensibilité à la FPH de ce type d'aciers en atmosphère gazeuse.

De plus, l'analyse des faciès de rupture des éprouvettes rompues sous hydrogène, associée aux métallographies, montre que, pour nos conditions expérimentales, l'hydrogène induit un fort endommagement de l'acier X80. Celui-ci se traduit tout d'abord par la présence, sur la surface des éprouvettes rompues sous hydrogène, de nombreuses fissures perpendiculaires à la direction de chargement (Figure V-1 a), fissures qui ne sont pas observables sous azote. Celles-ci sont visibles quelle que soit la vitesse de déformation, mais apparaissent seulement lorsque la pression d'hydrogène dépasse une valeur seuil comprise entre 1 bar et 50 bar. L'étude de deux matériaux modèles, un fer armco et un acier perlitique, a permis de montrer que l'amorçage de ces fissures dans l'acier X80 n'est pas relié à la présence de phases fragiles perlitiques (III.3.5.1) à proximité de la surface. En effet, sous hydrogène le fer armco présente également de nombreuses fissures de ce type (Figure V-1 b).

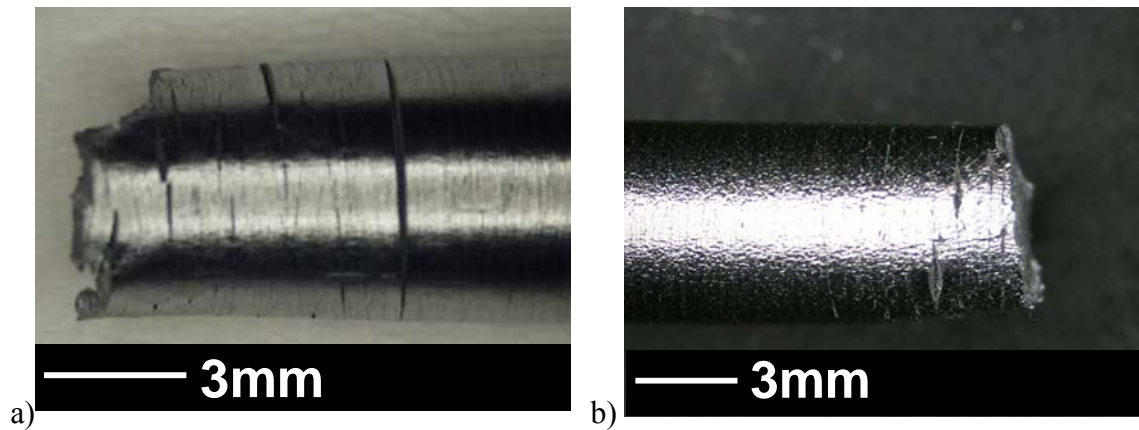


Figure V-1 : Fissures latérales sur des éprouvettes en acier X80 (a) et en fer armco (b) rompues sous 300 bar d'hydrogène à  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et à température ambiante.

L'endommagement de l'acier X80 sous hydrogène gazeux se traduit également par du délaminage, c'est à dire par une décohésion du matériau des interfaces ferrite/perlite (Figure V-2 et Figure V-3), qui n'apparaît pas sous azote. Cet endommagement apparaît dès que le matériau est mis au contact avec l'hydrogène, et lorsque il est sollicité dans une gamme particulière de vitesse de déformation, comme nous allons le voir.

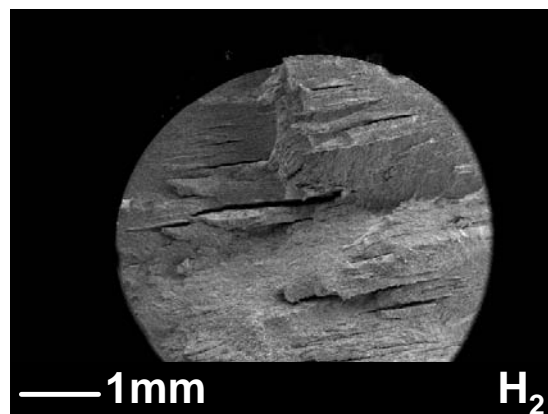


Figure V-2 : Faciès de rupture d'une éprouvette de traction lisse axisymétrique rompue sous 300 bar d'hydrogène, à température ambiante, et à  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  - Observation du délaminage.

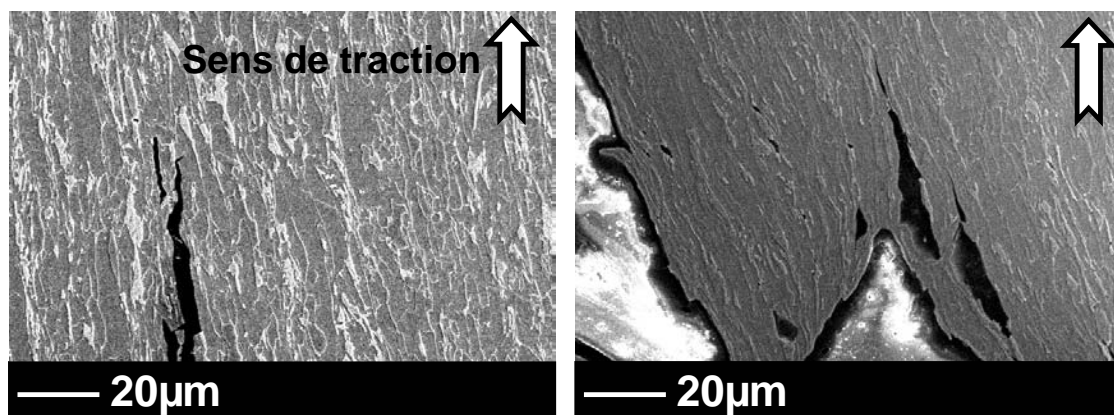


Figure V-3 : Métallographies issues de coupes longitudinales d'éprouvettes de traction lisses axisymétriques en acier X80 rompues sous 300 bar d'hydrogène, à température ambiante et à une vitesse de déformation de  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  - Décohésion aux interfaces ferrite/perlite.

Alors que l'influence de la pression d'hydrogène sur le délaminage peut être décrite et expliquée aisément, puisque ce dernier est peu présent sous 1 bar puis augmente avec  $P_{H_2}$  jusqu'à atteindre un seuil pour une pression d'hydrogène comprise entre 1 bar et 50 bar, l'influence de la vitesse de déformation sur ce même mode d'endommagement est plus complexe. Peu important à faible et à forte vitesse de déformation (c'est-à-dire à  $5,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  et  $0,55 \text{ s}^{-1}$ ), le délaminage est très marqué et évolue peu pour des vitesses comprises entre  $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Enfin, on observe qu'un fort taux de triaxialité des contraintes favorise ce mode d'endommagement. L'aspect biphasé ferrite/perlite de l'acier, associé à l'orientation caractéristique des plans perlitiques causée par le laminage des tôles, joue un rôle important dans l'apparition de cet endommagement. En effet, les faciès de rupture des éprouvettes de traction lisses axisymétriques en fer armco et en acier perlitique ne présentent pas de délaminage.

Enfin, l'observation des faciès de rupture des éprouvettes de traction lisses axisymétriques rompues sous hydrogène montre que ceux-ci présentent deux zones. La première, orientée à  $90^\circ$  par rapport à la direction de chargement, est de type quasi-clivage tandis que la seconde, orientée à  $40^\circ/45^\circ$  par rapport à cette même direction, est ductile (Figure V-5). En ce qui concerne la zone ductile en particulier, on note que, sous hydrogène, les cupules sont plus grandes (une dizaine de microns de diamètre), plus aplaties et plus allongées que celles observées sur les faciès des éprouvettes rompues sous azote, qui mesurent environ  $5 \mu\text{m}$  de diamètre (Figure V-4).

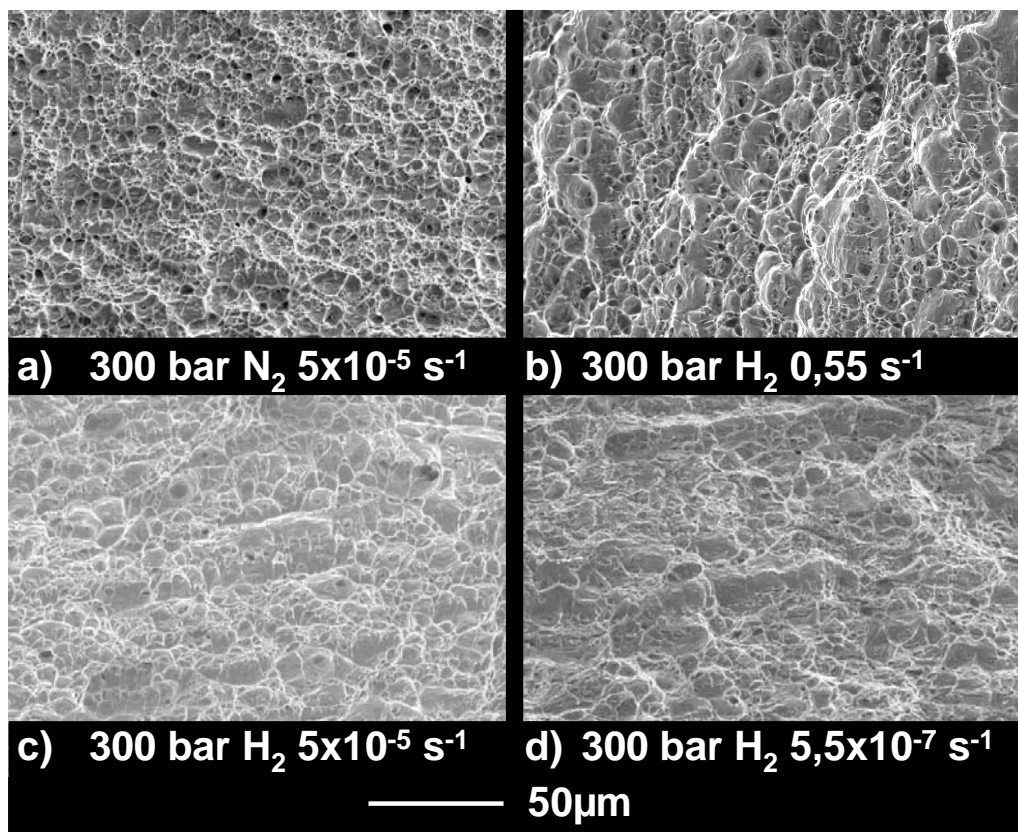


Figure V-4 : Comparaison des faciès de rupture ductiles entre les éprouvettes rompues sous 300 bar d'azote (a) ou d'hydrogène (b, c et d).

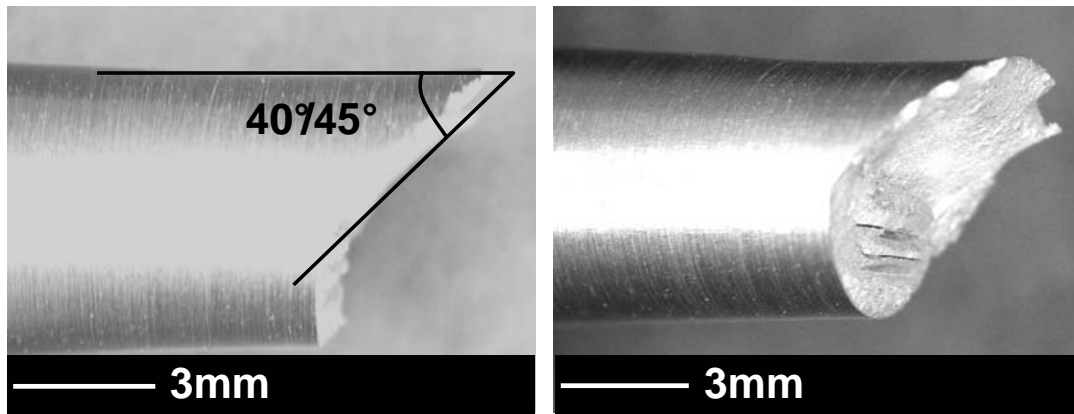


Figure V-5 : Surface de rupture d'une éprouvette de traction lisse axisymétrique rompue sous 300 bar d'hydrogène à température ambiante et à une vitesse de déformation de  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Nos résultats expérimentaux mettent en évidence que, quelle que soit la vitesse de déformation (le matériau ne possède qu'un très faible comportement visqueux à température ambiante, c.f. Tableau III-9), l'acier X80 présente des lois de comportement mécanique comparables avec des valeurs de la limite d'élasticité  $Re_{0,2}$ , du module d'Young  $E$ , et de la contrainte à rupture  $\sigma_R$  de l'acier X80 similaires sous hydrogène et sous atmosphère neutre. On note toutefois, comme cela a été mentionné précédemment, une chute de l'allongement à rupture et de la striction du matériau sous hydrogène. Les différents essais réalisés ont également montré que cette fragilisation apparaît à partir d'une pression d'hydrogène seuil comprise entre 1 bar et 50 bar et que, sous 300 bar d'hydrogène, elle croît lorsque la vitesse de déformation diminue, et décroît lorsqu'elle augmente. Toutefois, et cela même à forte vitesse de déformation ( $0,55 \text{ s}^{-1}$ ), on observe toujours sous 300 bar d'hydrogène la présence de fissures sur la surface des éprouvettes, ainsi qu'un faciès de rupture présentant des zones de quasi-clivage. Les aires des surfaces de ces dernières zones évoluent cependant avec la vitesse de déformation, comme nous le verrons ultérieurement.

L'étude de la FPH du fer armco et d'un acier perlitique ne montre également pas d'influence de l'hydrogène sur les valeurs de  $Re_{0,2}$ ,  $E$ , et  $\sigma_R$  de ces matériaux. En revanche, elle confirme que l'hydrogène provoque une chute significative de l'allongement à rupture des deux phases présentes dans l'acier X80, associée à une réduction de la striction : les valeurs des indices  $I_F^{AR}$  et  $I_F^{RS}$  sont respectivement égales à 53 % et 44 % pour l'acier perlitique, et à 28 % et 57 % pour le fer armco.

Ces résultats diffèrent de ceux présentés par Matsui *et al.* [Matsui 1979<sup>a</sup>, Matsui 1979<sup>b</sup>] et Asano *et al.* [Asano 1976, Asano 1978]. Ces auteurs ont étudié le comportement mécanique du fer pur sous chargement cathodique *in situ*, soit dans une solution de 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , avec ajout de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , à 10A/m<sup>2</sup> pour Asano *et al.*, soit dans une solution de 0,1M  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$  avec ajout de  $\text{NaAsO}_2$  à 20A/m<sup>2</sup> pour Matsui *et al.*. A température ambiante, et pour des vitesses de déformation égales à  $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour Asano *et al.* et à  $8,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  pour Matsui *et al.*, ces auteurs montrent une modification des propriétés mécaniques du fer pur sous hydrogène, qui se traduit respectivement par un durcissement et un adoucissement, et mettent notamment en exergue l'influence de la densité de courant imposée sur les résultats obtenus. Les différences entre nos résultats expérimentaux, ceux de Matsui *et al.*, et ceux d'Asano *et al.* mettent en évidence l'importance du mode de chargement en hydrogène. Le chargement par voie cathodique, qui permet d'obtenir une forte fugacité de l'hydrogène en surface, peut provoquer un endommagement irréversible du matériau, et peut également permettre d'obtenir une forte concentration d'hydrogène à proximité de la surface. Au contraire, pour nos conditions expérimentales, la concentration totale d'hydrogène  $C_{\text{tot}}$  dans le matériau est faible.

En effet, nous avons montré au moyen de dosages en hydrogène sur des échantillons en fer armco déformés sous 300 bar d'hydrogène, à température ambiante, et à  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (résultats présentés dans l'annexe E), que la valeur de  $C_{\text{tot}}$  n'excède pas 2 ppm masse dans le matériau déformé à 12 %.

Pour interpréter cet ensemble de résultats expérimentaux, en terme de compréhension des mécanismes d'amorçage, de propagation, de rupture, et d'endommagement du matériau sous hydrogène, nous avons de plus réalisé des essais de traction et de rupture de disques avec changements d'atmosphères (hydrogène/azote ou azote/hydrogène) plus ou moins rapides. En corrélant les résultats de ces essais avec les simulations de la diffusion de l'hydrogène couplée aux champs mécaniques, issue d'un modèle développé par Krom [Krom 1998, Krom 1999] que nous avons implanté et validé sous CAST3M, nous avons mis en évidence que seules quelques populations d'hydrogène participent à la fragilisation du matériau, tandis que d'autres sont "inoffensives". Les conclusions tirées de ces travaux nous permettent finalement de proposer les mécanismes d'amorçage, de propagation, et d'endommagement décrits dans les pages qui suivent pour expliquer la fragilisation de l'acier X80 sous hydrogène gazeux à haute pression et à température ambiante.

La compréhension de l'amorçage des fissures sous hydrogène découle essentiellement de deux observations. Tout d'abord, la présence de fissures latérales en surface des éprouvettes, observables par simple examen optique des éprouvettes de traction lisses axisymétriques rompues sous hydrogène, et par l'analyse MEB de coupes longitudinales de ces mêmes éprouvettes (Figure V-6), montre que l'amorçage se fait depuis la surface. De plus, la réalisation d'essais de traction et de rupture de disques avec changements d'atmosphères en cours d'essai a mis en évidence que la FPH est très rapidement réversible (en moins de 20 s), et qu'elle se produit de façon quasi instantanée dès l'introduction d'hydrogène dans l'atmosphère, alors même que celui-ci n'a pas diffusé dans le matériau. Les simulations de ces essais permettent de conclure que l'hydrogène fortement piégé ( $W_B > 40 \text{ kJ/mol}$ ), et l'hydrogène diffusible présent dans le matériau loin de la surface, n'ont pas un effet majeur sur l'endommagement du matériau. Autrement dit, la présence de ces seules populations d'hydrogène ne fragilisent pas le matériau. L'aspect inoffensif de l'hydrogène fortement piégé avait, quant à lui, déjà été observé par Coudreuse *et al.* [Coudreuse 1998]. Au contraire, les essais réalisés lors de travail montrent le rôle crucial de l'hydrogène adsorbé à la surface de l'acier. Par sa seule présence, cette population d'hydrogène suffit à fragiliser significativement le matériau.

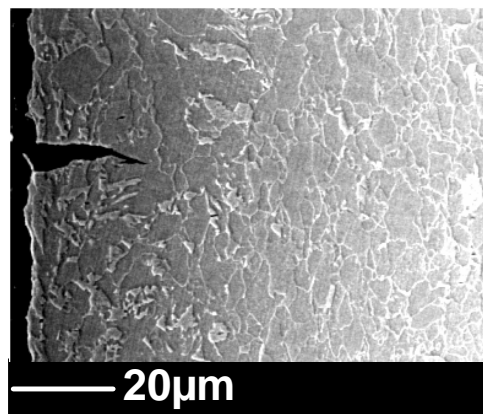


Figure V-6 : Coupe longitudinale d'une éprouvette de traction lisse axisymétrique en acier X80.

Ainsi, l'adsorption d'hydrogène, phénomène rapide [Lynch 2007], perturbe l'organisation des premières couches atomiques, et provoque une reconstruction de la surface qui se traduit par un réarrangement de ses atomes vers l'obtention d'un profil thermodynamiquement stable (énergie libre minimale). L'adsorption d'hydrogène entraîne alors une diminution de l'énergie de surface  $\gamma_s$ , qui caractérise l'énergie à fournir au système pour un accroissement d'aire  $dA$  de sa surface. La contrainte de clivage  $\sigma_c$  qui, en première approximation, est essentiellement fonction de  $\gamma_s$  (équation (63)), diminue donc sous hydrogène. L'adsorption d'hydrogène provoque, en surface, l'apparition d'une couche fragile, qui permet l'amorçage par un mécanisme de type clivage. Le faciès de rupture des éprouvettes rompues sous hydrogène, et l'orientation de leurs fissures en surface, qui sont perpendiculaires à la direction de chargement, corrobore cette proposition.

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E\gamma_s}{b}} \quad (63)$$

Avec :

E	Module d'Young du métal	(Pa)
b	Distance interatomique d'équilibre	(m)
$\gamma_s$	Energie de surface	(J/m <sup>2</sup> )

Afin d'illustrer ce phénomène, il est possible de réaliser un parallèle avec la fissuration périodique de couches d'oxyde à la surface des aciers, comme la Figure V-7 le schématise. Les couches d'oxyde étant fragiles à température ambiante, la déformation de leur substrat métallique entraîne leur rupture, visible sous forme de fissures périodiques en surface (Figure V-7 c). De plus, il convient de mentionner que la distance moyenne entre ces fissures est d'autant plus faible que la déformation plastique du substrat est importante. De manière analogue, la déformation macroscopique de l'acier X80, de comportement ductile, provoque la rupture périodique de la couche de matériau fragilisée par l'adsorption d'hydrogène via un mécanisme de type clivage (Figure V-7 d).

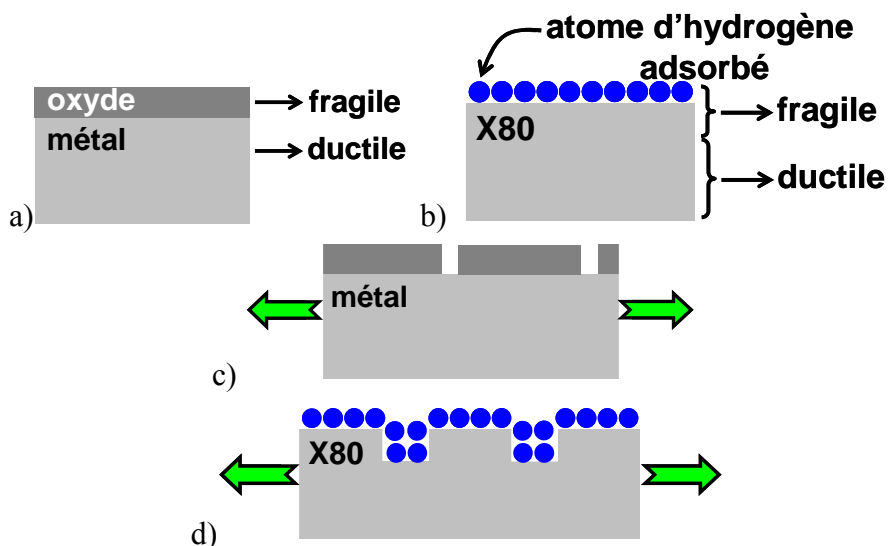
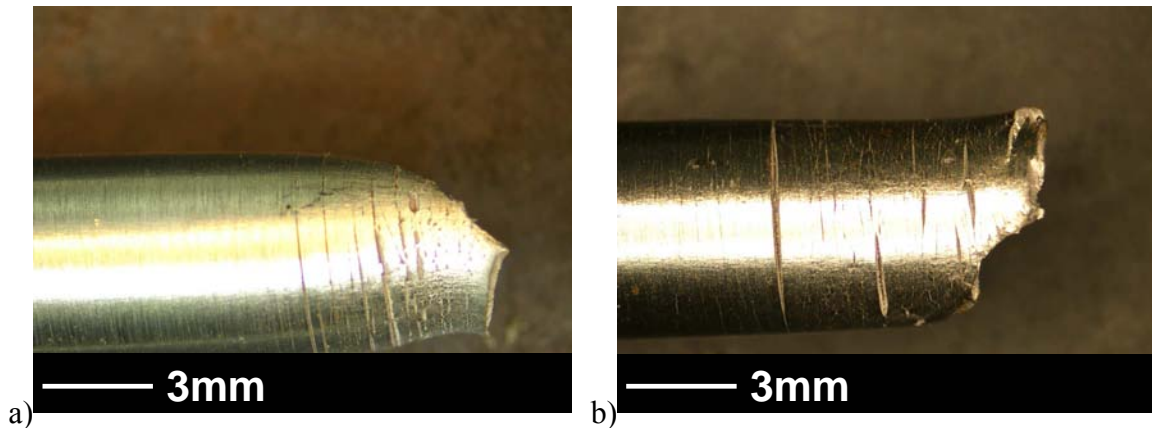


Figure V-7 : Schématisation de la fissuration périodique d'une couche d'oxyde fragile sur un substrat métallique ductile (a et c) et de l'acier X80 fragilisé par l'adsorption d'hydrogène (b et d), avant déformation (a et b) et après déformation (c et d).



Ce scénario est corroboré par l'observation, sur la surface des éprouvettes de traction lisses axisymétriques en acier X80 rompues sous 300 bar d'hydrogène, d'une diminution de l'espacement entre ces fissures dans la zone de forte striction. De plus, on note que, pour les essais effectués sous hydrogène à forte vitesse de déformation, pour lesquels une fragilisation plus faible et donc une striction plus importante est observée (Figure V-8 a), cet espacement est encore réduit par rapport à celui observé sur les éprouvettes rompues sous hydrogène à faible vitesse de déformation, pour lesquels on note une forte fragilisation et donc une faible striction (Figure V-8 b). Ceci nous conduit à penser que l'amorçage des fissures sous hydrogène est gouverné par la déformation plastique : l'amorçage se produit lorsque, localement, la déformation plastique cumulée atteint une valeur seuil.



**Figure V-8 : Diminution de l'espacement entre les fissures en surface lorsque la vitesse de déformation augmente, donc la striction. Eprouvettes de traction lisses axisymétriques rompues, sous 300 bar d'hydrogène, à  $0,55 \text{ s}^{-1}$  (a) et à  $2,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (b).**

Compte tenu de l'ensemble de nos résultats, les conclusions issues des observations du mouvement des dislocations lors d'essais de traction MET *in situ* sur un acier austénitique 310s, et sur un aluminium de haute pureté (99,999% Al), sous des pressions d'hydrogène comprises entre 0 bar et 0,13 bar [Ferreira 1998, Robertson 2001], peuvent être rediscutées. Celles-ci montrent notamment que l'introduction d'hydrogène dans l'environnement permet de diminuer la distance entre deux dislocations. De même, à partir d'étude MET *in situ*, Robertson *et al.* [Robertson 2009] mettent en évidence que, pour les c.c. et les c.f.c., l'hydrogène provoque une augmentation de la vitesse des dislocations lorsque celles-ci sont déjà en mouvement, ou permet de les mettre en mouvement lorsqu'elles sont immobiles : ces conclusions méritent également d'être révisitées. Effectivement, nos résultats expérimentaux montrent tout d'abord que, sous 1 bar d'hydrogène, on n'observe pas de fragilisation significative de l'acier X80 : l'analyse post-mortem de l'éprouvette rompue sous une telle atmosphère montre que son faciès de rupture est uniformément ductile, et que son indice de fragilisation  $I_F^{RS}$  est nul (chapitre III.3.3). Il est surprenant qu'au niveau microscopique, c'est-à-dire par MET *in situ*, on observe un effet de l'hydrogène sur les dislocations pour une très faible pression d'hydrogène et qu'au niveau macroscopique, c'est-à-dire au moyen d'essais de traction, on ne remarque pas de FPH pour une pression de 1 bar, soit 7 fois la pression d'hydrogène présente lors des essais MET *in situ*. De plus, l'augmentation de la mobilité des dislocations sous hydrogène observée au MET peut être expliquée par une diminution de l'énergie de surface du matériau. Comme les dislocations observées par MET sont ancrées à la surface du matériau, une diminution de la valeur de  $\gamma_s$  diminue leur force d'ancrage et facilite ainsi leur mouvement: leur mobilité est accrue. Enfin, le rapprochement des dislocations

présentes dans un empilement lors de l'introduction d'hydrogène dans l'environnement peut être expliqué comme précédemment par une chute de la valeur de  $\gamma_s$ .

Pour ce qui concerne la compréhension des mécanismes de propagation et de rupture, l'analyse des faciès de rupture a constitué une source d'information précieuse. Cette étape de l'endommagement - propagation et rupture - se produit en deux phases distinctes, comme le mettent en évidence les faciès des éprouvettes rompues sous hydrogène qui présentent deux zones distinctes. La première zone, orientée à  $90^\circ$  par rapport à la direction de chargement, de type quasi-clivage, correspond à la propagation d'une des fissures amorcée depuis la surface. Comme précédemment, l'aspect fragile de la rupture, associé à la très forte réversibilité de la FPH, nous amène à supposer que l'hydrogène adsorbé est majoritairement responsable de la propagation aisée, car il engendre une diminution de l'énergie de surface. Cependant, en supposant que les cinétiques d'adsorption sont rapides, hypothèse confortée par l'observation d'un délaminage sur l'éprouvette 30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (chapitre III.3.1), alors la seule influence de l'hydrogène adsorbé ne permet pas d'expliquer l'augmentation de la FPH constatée aux faibles vitesses de déformation (chapitre III.3.2).

Sous hydrogène, on observe tout d'abord que l'aire de la surface de rupture de type quasi-clivage diminue avec la vitesse de déformation (Figure V-9).

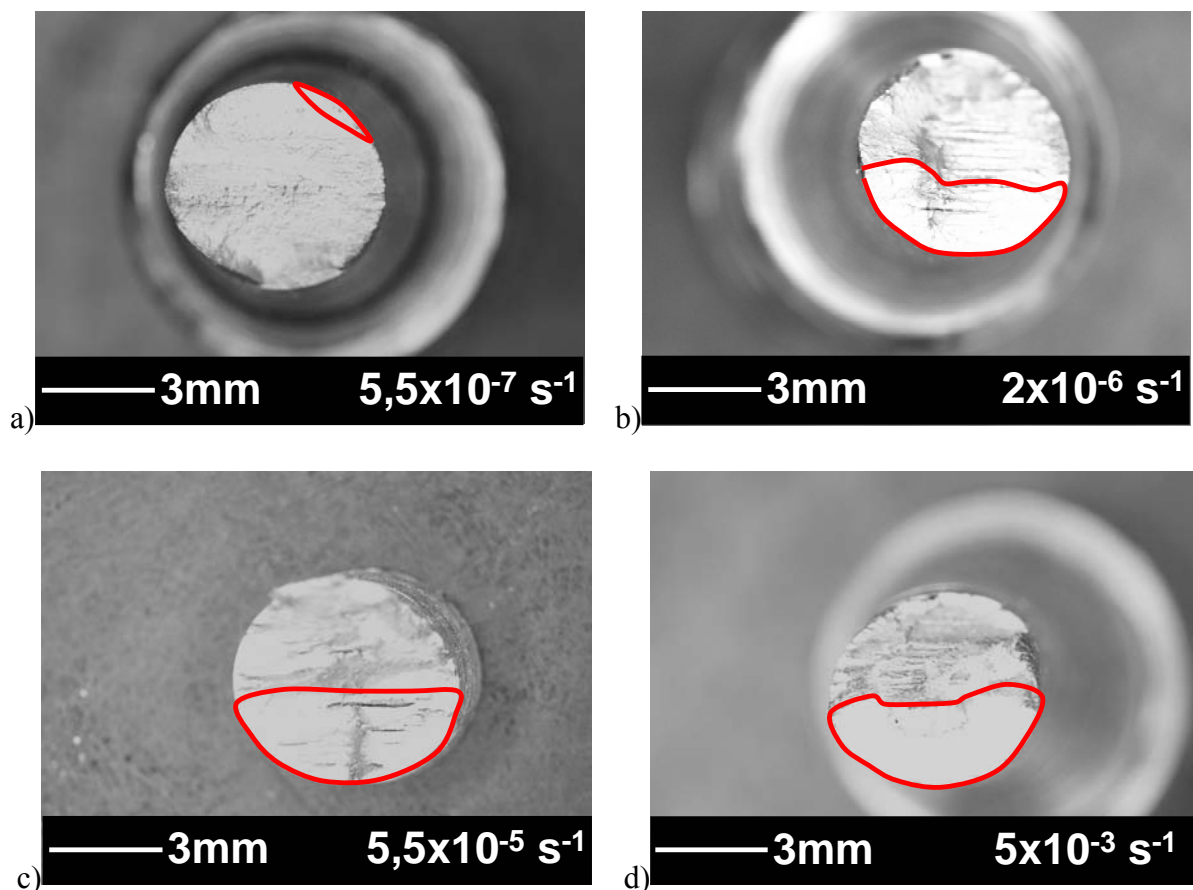


Figure V-9 : Evolution de la taille des zones des surfaces de rupture de type quasi-clivage (entourées en rouge sur les clichés) sur des éprouvettes de traction lisses axisymétriques rompues sous 300 bar d'hydrogène à des vitesses de déformation de  $5,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  (a),  $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (b),  $5,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (c) et  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (d).



De plus, les essais de CT, menés dans le cadre du projet ANR CATHY-GDF, et réalisés pour l'acier X80 à température ambiante et sous 300 bar d'hydrogène ou d'azote, montrent une forte chute du taux de restitution d'énergie  $J_{0,2}$  sous hydrogène. Celui-ci passe de 250 kJ/m<sup>2</sup> sous azote à 30 kJ/m<sup>2</sup> sous hydrogène. Ces deux observations permettent de supposer que la rupture finale, qui correspond à la zone ductile du faciès de rupture, orientée à 40°/45° par rapport à la direction de chargement, se produit par instabilité plastique. L'occurrence de celle-ci est très probablement facilitée par la présence d'hydrogène en forte concentration dans le matériau, hypothèse qui peut être mise en relation avec les effets de vitesse sur la FPH. Ainsi, à faible vitesse de déformation, l'hydrogène dispose de suffisamment de temps pour diffuser dans le matériau. En pointe de fissure, où se développe une importante contrainte hydrostatique positive et, éventuellement, de la plasticité, la concentration totale en hydrogène sera plus importante que celle qui serait atteinte à forte vitesse de déformation). Il est ainsi cohérent de supposer que la diminution de la valeur de  $J_{0,2}$  est plus importante pour des faibles vitesses de déformation, par comparaison avec des fortes vitesses de déformation et que, en conséquence, l'apparition de l'instabilité entraînant la rupture finale de l'éprouvette se produit pour une fissure de clivage de plus faible taille, ce que l'on constate bien expérimentalement (Figure V-9).

Enfin, l'observation des faciès de rupture des éprouvettes de traction axisymétriques, lisses ou entaillées, testées sous hydrogène met en évidence que celui-ci induit une autre forme d'endommagement de l'acier X80, qui se traduit notamment par sa décohésion aux interfaces ferrite/perlite. Comme cela a été expliqué au début de cette discussion, cet endommagement est influencé par la vitesse de déformation, la triaxialité des contraintes, la pression d'hydrogène, la microstructure du matériau et notamment par son anisotropie (la perlite est sous forme de bandes dans le matériau). Les résultats obtenus permettent de conclure que le délaminage de l'acier X80 est provoqué par la surconcentration de l'hydrogène aux interfaces ferrite/perlite. Effectivement, lorsque les flux d'hydrogène dans le matériau, qu'il s'agisse de la diffusion de cet élément en réseau ou de son transport par les dislocations, sont assez importants, et que l'hydrogène ne dispose pas de suffisamment de temps pour sortir des pièges que sont les interfaces ferrite/perlite, il y a alors une surconcentration d'hydrogène à ces interfaces. Ainsi, alors que l'on observe effectivement un fort délaminage de l'acier X80 pour les essais de traction sous hydrogène réalisés à des vitesses de déformation comprises entre  $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , pour les essais effectués à  $0,55 \text{ s}^{-1}$  et à  $5,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , le matériau ne présente n'est que faiblement endommagé de la sorte. La surconcentration d'hydrogène aux interfaces induit une diminution de l'énergie de cohésion de ces interfaces et provoque un délaminage du matériau. De même, selon ce scénario, un fort taux de triaxialité des contraintes, qui implique l'existence d'une contrainte radiale positive, exacerberait le délaminage de l'acier X80, ce que l'on constate bien sur le plan expérimental. Au final, cette hypothèse semble donc bien pertinente. Pour finir, notons que, même si ce mode d'endommagement ne suffit pas à lui seul pour fragiliser significativement le matériau dans le cadre de nos essais (chapitre III.3.1), il est fort probable qu'il devienne de première importance lors d'une sollicitation mécanique du matériau sous hydrogène et perpendiculaire aux plans perlitiques.

L'ensemble des résultats obtenus lors de ce travail met donc en évidence que l'acier X80 est sensible à la FPH en atmosphère gazeuse sous 300 bar et à température ambiante. La corrélation entre les résultats expérimentaux et les simulations de la diffusion d'hydrogène a notamment montré le caractère fortement fragilisant de l'hydrogène adsorbé, et "l'innocuité" de l'hydrogène fortement piégé. Ceci se traduit, dans les faits, par une forte réversibilité de la FPH et par son apparition immédiate dès la mise en contact du matériau avec l'hydrogène.

## - Conclusion -

La Fragilisation par Hydrogène est à l'origine de la dégradation de certains équipements au contact de l'hydrogène. Bien que ce phénomène soit complexe et, à l'heure actuelle, difficile à prédire et à prévenir, la compréhension des mécanismes sous-jacents est un enjeu industriel majeur pour le développement d'une économie énergétique basée sur l'hydrogène, ce qui justifie la multiplicité des études menées sur le sujet.

Dans ce contexte, l'objectif de notre étude était, d'une part, d'étudier la sensibilité à l'hydrogène en atmosphère gazeuse à haute pression à température ambiante d'un acier HLE de grade API X80, envisagé pour la construction de pipelines pour le transport de l'hydrogène et, d'autre part, de comprendre les mécanismes impliqués dans la FPH.

Notre approche a consisté à confronter nos résultats expérimentaux à ceux issus des simulations de la diffusion d'hydrogène couplée aux champs mécaniques, pour identifier les populations d'hydrogène présentes dans le matériau lors de sa fragilisation. L'aspect original de cette démarche repose sur la réalisation d'essais avec changements d'atmosphères, de type hydrogène/(azote/hélium) ou (azote/hélium)/hydrogène. Les résultats ainsi obtenus, complétés par des analyses post-mortem des éprouvettes, ont ainsi permis de déterminer les populations d'hydrogène impliquées dans la fragilisation de l'acier X80, de microstructure ferrito-perlitique.

Cette étude a comporté principalement trois phases.

La première a consisté à estimer la quantité d'hydrogène, et sa localisation, dans le matériau soumis à un chargement mécanique. Pour ce faire, un modèle de diffusion de l'hydrogène couplé aux champs mécaniques a été implanté et validé dans le code de calcul par éléments finis CAST3M. Ce travail a nécessité, au préalable, la réalisation de dosages hydrogène sur l'acier X80 déformé sous 300 bar d'hydrogène (chapitre II.3.2). Ces résultats ont permis de renseigner le modèle de diffusion en déterminant l'expression de la fonction  $N_T(\epsilon_p)$  qui représente l'évolution, dans le matériau, de la densité de piège  $N_T$  avec la déformation plastique  $\epsilon_p$ .

La seconde phase, essentiellement expérimentale, a permis de mettre en évidence la sensibilité de l'acier X80 à la FPH en atmosphère gazeuse à haute pression et à température ambiante. Cette étude, effectuée aux moyens d'essais de traction et de rupture de disques, a montré que la microstructure du matériau et que certains paramètres expérimentaux (la vitesse de déformation, la pression d'hydrogène, et la triaxialité des contraintes) sont des paramètres de premier ordre intervenant dans la FPH de l'acier X80 en environnement hydrogène gazeux.

Cette étude a également permis, via la réalisation d'essais de traction et de rupture de disques avec changements d'atmosphère, de montrer que la FPH est très fortement réversible et que son apparition est immédiate dès la mise en contact du matériau avec l'hydrogène. Le rôle important que joue l'hydrogène adsorbé dans la FPH et, au contraire, l'aspect "inoffensif" de l'hydrogène fortement piégé ( $W_B > 40$  kJ/mol) ont été mis en évidence. La rupture prématurée de l'acier X80 en environnement hydrogène gazeux à température ambiante a été expliquée par la diminution de son énergie de surface provoquée par l'adsorption d'hydrogène. Celle-ci provoque l'apparition d'une couche fragile près de la surface du matériau, à partir de laquelle il y a amorçage d'une fissure selon un mécanisme comparable à celui expliquant la rupture périodique d'une couche d'oxyde développée en surface d'un substrat métallique ductile. La propagation de ces fissures, facilitée par une faible énergie de surface, se produit par un mécanisme de type clivage jusqu'au moment où il y a apparition d'une instabilité,

probablement due à un dépassement local de la ténacité du matériau. La rupture finale se produit alors brutalement et ductilement.

Finalement, nos résultats ont montré que l'hydrogène présent en surconcentration aux interfaces ferrite/perlite provoque leurs décohésions. Cet endommagement, qui s'accroît en cas de forte triaxialité des contraintes, est à considérer avec précaution. Bien que, dans, nos conditions expérimentales, il ne suffise pas à lui seul à provoquer une fragilisation significative du matériau (voir résultats de l'essai 30mnH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), cela ne signifie pas que, pour une sollicitation mécanique différente, par exemple perpendiculaire aux plans perlitiques, cet endommagement ne suffirait pas à provoquer la rupture prématurée du matériau.

Les travaux présentés dans ce mémoire pourraient utilement être complétés sur plusieurs points. Tout d'abord, étant donné le rôle majeur de l'hydrogène adsorbé dans la FPH de l'acier X80 sous voie gazeuse, il serait profitable de s'intéresser de plus près aux mécanismes et aux cinétiques d'adsorption de l'hydrogène à la surface de l'acier. La réalisation d'autoradiographies tritium sur l'acier X80 permettrait également de conforter l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène piégé en surconcentration aux interfaces ferrite/perlite induit un délaminage du matériau. Enfin, l'essai de rupture de disques à géométries modifiées mérite d'être développé plus amplement afin de le valider pour d'autres types d'aciers, et d'en faire un essai de mécanique de la rupture permettant éventuellement la mise en place d'un critère de rupture sous hydrogène gazeux.

Du point de vue industriel, nos résultats montrent que l'acier X80 est à utiliser avec précaution dans le cadre d'applications hydrogène. En raison de la différence entre les sollicitations mécaniques appliquées au matériau durant notre étude, et celles qui sont effectivement subies lorsque l'acier est sous la forme d'un pipeline avec une pression interne de gaz, la qualification de l'acier X80 pour la fabrication de pipelines pour le transport de l'hydrogène gazeux nécessiterait la réalisation de nouveaux essais mécaniques, sous hydrogène gazeux, dans des conditions expérimentales plus proches de celles effectivement rencontrées par l'acier X80 d'un pipeline. Toutefois, comme il a été montré que l'hydrogène provoque une chute de l'énergie de surface, qui se traduit notamment par une baisse de près de 88 % de sa résistance à la propagation de fissure, quantifiée par l'intégrale J, il est fort probable que l'endommagement d'un pipeline en acier X80 en service soit très problématique. En effet, en cas d'amorçage, provoqué par exemple par l'application d'un choc externe (coup de pelleuse...) provoquant la formation d'une fissure dans l'épaisseur de la paroi du pipeline, la propagation de celle-ci ne nécessiterait qu'un très faible apport énergétique, et serait donc aisée. Cependant, les essais de rupture de disques réalisés sur les disques à géométrie modifiée montrent que, si l'endommagement se traduit seulement par la plastification du matériau sur la face externe du pipeline, il est très probable que cela n'entraîne pas de rupture de la structure. Lors de l'essai de rupture de disque modifié, réalisé sous hydrogène à une vitesse de montée en pression très lente ( $6,7 \times 10^{-2}$  bar/mn, chapitre IV.2.2) afin de permettre à l'hydrogène de diffuser jusqu'à l'entaille supérieure, le disque rompt toujours au niveau de l'entaille inférieure, en contact avec l'hydrogène, alors même que les champs de contrainte et de déformation plastique sont supérieurs près de l'entaille supérieure qui, elle, est au contact de l'air.





## - Références bibliographiques -

Abraham D.P., Altstetter C.J. "The effect of hydrogen on the yield and flow stress of an austenitic steel." Metallurgical and Materials Transactions 26A (1995): 2849-2858.

Asano S., Otsuka R. "The lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel." Scripta Metallurgica 10 (1976): 1015-1020.

Asano S., Otsuka R. "Further discussion on the lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel." Scripta Metallurgica 12 (1978): 287-288.

Association Française de l'Hydrogène (AFH2) "Situation mondiale de l'énergie." Mémento de l'Hydrogène fiche 2.1 (2007).

Association Française de l'Hydrogène (AFH2) "Etude technico-économique prospective sur le coût de l'Hydrogène." Memento de l'Hydrogène fiche 10 (2006).

Beachem C.D. "A new model for hydrogen assisted cracking (Hydrogen Embrittlement)." Metallurgical Transactions 3 (1972): 437-451.

Bhat U.V., Lloyd H.K. "Effect of cold-work on hydrogen in steel." Journal of the iron institute Section IV (1950): 382-394.

Birnbaum H.K. "Mechanisms of hydrogen related fracture of metals."

Birnbaum H.K., Sofronis P. "Hydrogen-Enhanced Localised Plasticity - A mechanism of hydrogen related fracture." Materials Science Engineering A176 (1994): 191-202.

Birnbaum H.K., Robertson I.M., Sofronis P., Teter D. "Mechanisms of hydrogen related fracture - a review." Proceedings of Corrosion-Deformation Interactions, France, Nice, European Federation of Corrosion Publications 21 paper n°18 (1996): 172-195.

Birnbaum H.K., Sofronis P. "The effect of hydrogen on dislocation dynamics." Engineering Fracture Mechanics 68 (2001): 671-692.

Birnbaum H.K., Sofronis P. "The effect of hydrogen on dislocation dynamics." Engineering Fracture Mechanics 68 (2001): 671-692.

Brass A.M., Chêne J. "Hydrogen-deformation interactions in iron and nickel base alloys." Second International Conference on Corrosion - Deformation Interactions, ed. T. Magnin, The Institute of Materials for the European Federation of Corrosion 21 (1996): 196-205.

Brass A.M., Chêne J. "Rôle des interfaces et des dislocations sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux métalliques." Journal de Physique 9 (1999): 165-171.

Brass A.M., Chêne J. "Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequence on the tensile properties." Corrosion Science 48 (2006): 3222-3242.

- Brass<sup>TI</sup> A.M., Chêne J., Coudreuse L. "*Fragilisation des aciers par l'hydrogène : étude et prévention*" Technique de l'Ingénieur M175.
- Brass<sup>TI</sup> A.M., Chêne J., Coudreuse L. "*Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes.*" Techniques de l'Ingénieur M176.
- Brown L.M., Tholen A.R. Disc. Faraday Soc. 38 (1964):38 .
- Cech J. "*Solaire photovoltaïque : vers la parité avec les coûts de production des énergies conventionnelles.*" Renouvelle - L'actualité des énergies durables webmag n°15 (juin 2009) : 6-7.
- Chen H., Ngoc Cong T., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y. "*Progress in electrical energy storage system: A critical review.*" Progress in Natural Science 19 (2009): 291-312.
- Chêne J., Ovejero Garcia J., Paes de Oliveira C., Aucouturier M., Lacombe P. "*Localisation microstructurale de l'hydrogène cathodique dans les alliages Fe-Ni-C, Fe-Ni et Fe-Cr-Ni martensitiques ou austénitiques, étudiée par autoradiographie à haute résolution.*" Journal de Microscopie et de Spectroscopie Electroniques 4 (1979): 37-50.
- Chêne J., Brass A.M. "*Hydrogen transport by mobile dislocations in nickel base superalloys single crystals.*" Scripta Materialia 40n°5 (1999): 537-542.
- Cialone H.J., Holbrook J.H. "*Sensitivity of steels to degradation in gaseous hydrogen.*" Hydrogen embrittlement : prevention and control ASTM STP 962 ; L.Raymond Ed. (1988): 134-152.
- Coudreuse L., Bocquet P., Cheviet A. "*Hydrogen trapping in Cr-Mo steels for hydroprocessing reactors.*" PVP 239/MPC 33, Serviceability of petroleum process and power equipment, ASME 1992.
- Coudreuse L., Neumann P. "*Application des critères de mécanique de la rupture aux matériaux ductiles chargés en hydrogène.*" Recherche Technique Acier, Commission Européenne EUR 17872 Fr, ISBN 92-828-2347-4 (1998).
- Darken L.S, Smith R.P "*Behavior of hydrogen in steel during and after cathodic immersion in acid.*" Corrosion 5 (1949): 1-16.
- Dick A. "Contribution to the metallurgy of copper." Phil. Magazine
- Donovan J.A. "*Accelerated evolution of hydrogen from metals during plastic deformation.*" Metallurgical Transactions A7 (1976): 1677-1683.
- Durand-Charre M. "*La microstructure des aciers et des fontes - Génèse et interprétation.*" Ed. Sirpe (2003) ISBN 2-906-643-27-0.
- Ekkarut V. "*Numerical simulation of hydrogen assisted cracking in supermartensitic stainless steel welds.*" Thèse de l'Université de Hamburg, 2005.

- Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Cross C.E., Boellinghaus T. "Hydrogen trapping in  $\beta$ -21S titanium alloy." Materials Science and Engineering A421 (2006): 200-207.
- Eschbach H.L., Gross F., Schulien S. "Permeability measurements with gaseous hydrogen for various steels" Vacuum 13 (1963): 543-547.
- Ferreira P.J., Robertson I.M., Birnbaum H.K. "Influence of hydrogne on the stacking-fault energy of an austenitic stainless steel." Materials Science Forum 207-209 (1996): 93-96.
- Ferreira P.J., Robertson I.M., Birnbaum H.K. "Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminium." Acta Materialia 47n°10 (1999): 2991-2998.
- Fidelle J.P., Arnoult-Laurent R., Pressouyre G. "Investigation of hydrogen embrittlement with disc pressure test." Transactions of the Japan Institute of Metals 21 (1980<sup>a</sup>): 505-508.
- Fidelle J.P., Criqui B., Arnoult-Laurent R., Broudeur R. "Nature, importance, caractères de la fragilisation par l'hydrogène externe (FPHE)." Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Congress on hydrogen in metals, France, Paris (1980<sup>b</sup>): 1-8.
- Fidelle J.P. "On disk pressure selection of materials and hydrogen environments." Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Hydrogen Conference on current solutions to hydrogen embrittlement problems in steels, USA, Washington DC (1982): 449-453.
- Fidelle J.P. "The present status on the disk pressure test for hydrogen embrittlement." Hydrogen embrittlement: prevention and control ASTM STP62, L. Raymon Ed. (1988): 153-172.
- François D., Pineau A., Zaoui A. "Comportement mécanique des matériaux - Viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact." Ed. Hermès, Paris, 1993. ISBN 2-86601-348-4.
- Gaudy G. "Les perspectives énergétiques de la France à l'horizon 2010-2020." Rapport de l'avis du Conseil Economique et Social (23-24 Fevrier 1999).
- Gavriljuk V.G., Shivanyuk V.N., Foct J. "Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels." Acta Materialia 51 (2003): 1293-1305.
- Georgiev J.S, Anestiev L.A. "Influence of the surface processes on the hydrogen permation through ferritic steel and amorphous Fe40Ni40Mo4B16 alloy specimens." Journal of Nuclear Materials 249 (1997): 133-141.
- Girardin G. "Interactions hydrogène-plasticité dans le nickel et ses alliages." Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne et de l'Université Jean Monnet de St Etienne pour l'obtention du grade de Docteur en Science et Génie des Matériaux, 12 Mars 2004.
- Hadjipaschalis I., Pollikkas A., Efthimiou V. "Overview of current and future energy storage for electric power applications." Renewable and Sustainable Energy Review 13 (2009): 1513-1522.



Hardie D., Charles E.A., Lopez A.H. "Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels." Corrosion Science 48 (2006): 4378-4385.

Hill M.L., Johnson E.W. "Hydrogen in cold worked iron-carbon alloys and the mechanisms of hydrogen embrittlement." Transactions of the metallurgical society of AIME 215 (1959): 717-724.

Hirth J.P. "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel." Metallurgical Transactions 11A (1980) : 861-890.

Hofmann W., Rauls W. "Ductility of steel under the influence of external high pressure hydrogen (Hydrogen Embrittlement of plain steel and Armco Iron)." Welding Journal Research Supplement 44 (1965): 225-230.

Ibrahim H., Ilinca A., Perron J. "Energy storage systems - Characteristics and comparisons." Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008): 1221-1250.

Itoh G., Haramura N., Ihara T. "Behavior of hydrogen in an  $Ni_3Al$  compound investigated by means of hydrogen microprint technique." Intermetallics 8 (2000): 599-603.

Kalwa C. "High strength steel pipes : new developments and applications." Onshore Pipeline Conference (10/11 June 2002), Houston, Texas, USA.

Kiuchi K., McLellan R.B. "The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron." Acta Metallica 31n°7 (1983): 961-983.

Krom A.H.M. "Numerical modelling of hydrogen transport in steel" Mémoire de thèse, Delft Univeristy (1998).

Krom A.H.M., Koers R.W.J., Bakker A. "Hydrogen transport near a blunting crack tip." Journal of the Mechanics and Physics of Solids 47 (1999): 971-992.

Kumnick A.J., Johnson A.H. "Deep trapping states for hydrogen in deformed iron." Acta Metallica 28 (1980): 33-39.

Kussmaul K., Deimel P., Fische H., Sattler E. "Fracture mechanical behavior of the steel 15MnNi 6 3 in Argon and in high pressure hydrogen gas with admixtures of oxygen." International Journal of Hydrogen Energy 23n°7 (1998): 577-582.

Lam P.S. "Gaseous hydrogen effects on the mechanical properties of carbon and low alloy steels." WSRC-TR-2006-00119 Rev.1 (2006): 1:30.

Lam P.S., Sindelar R.L., Adams T.M. "Literature survey of gaseous hydrogen effects on the mechanical properties of carbon and low alloy steels." Proceedings of Pressure Vessel and Piping Division Conference, USA (2007): 1-17.

Lapasset G., Laurent J.P., Aucouturier M., Lacombe P. "Relation entre la localisation de l'hydrogène, mise en évidence par autoradiographie à haut pouvoir de résolution, et les mécanismes de piégeage dans le fer et l'acier maraging." Congrès International "L'hydrogène dans les matériaux" (Paris 1972): 108-113.

Lynch S.P. "*Mechanisms of hydrogen-assisted cracking.*" Metals Forum 2n°3 (1979): 189-200.

Lynch S.P. "*Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking.*" Proceedings of NACE International, paper n° 07493 (2007): 1-55.

Luu T. T. "*Déchirure ductile des aciers à haute résistance pour gazoducs (X100).*" Thèse de l'Ecole des Mines de Paris pour l'obtention du grade de docteur en Sciences des Métiers de l'Ingénieur, 24 novembre 2006.

Ma Q., Luo L., Wang R.Z., Sauce G. "*A review on trnsportation of heat energy over long distance: Exploratory development.*" Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009): 1532-1540.

Matsui H., Kimura H., Moruya S. "*The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron - I - Softening and hardening of hugh purity iron by hydrogen charging during tensile deformation.*" Materials Science and Engineering 40 (1979<sup>a</sup>): 207-216.

Matsui H., Kimura H., Moruya S. "*The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron - III - The dependance of softening on specimen size and charging current density.*" Materials Science and Engineering 40 (1979<sup>b</sup>): 227-234.

Mazabraud P. "*Le stockage sous pression.*" Les clés du CEA n°50-51 (2005): 58-59.

Moro I., Briottet L., Lemoine P., Andrieu E. "*Comportement d'un acier à haute limite d'élasticité de grade API X80 pour la fabrication de pipelines en environnement hydrogène gazeux.*" Proceedings of Journées Annuelles SF2M (19 Juin 2008), Paris.

Moysan I. "*Les hydrures.*" Les clés du CEA n°50-51 (2005): 59-60.

Nagumo M., Ohta K., Saitoh H. "*Deformation induced defects in iron revealed by thermal desorption spectropt of tritium.*" Scripta Matarialia 40n°3 (1999<sup>a</sup>): 313-319.

Nagumo M., Takai K., Okuda N. "*Nature of hydrogen trapping sites in steels induced by plastic deformation.*" Journal of Alloys and Compounds 293 (1999<sup>b</sup>): 310-316.

Nagumo M. "*Hydrogen related failure of steels - a new aspect.*" Materials Science and Technology 20 (2004): 940-950.

Ohmisawa T., Uchiyama S., Nagumo M. "*Detection of hydrogen trap distribution in steel using a microprint technique.*" Journal of Alloys and Compounds 356 (2003): 290-294.

Oriani R.A. "*The diffusion and trapping of hydrogen in steel.*" Acta Metallurgica 18 (1970): 147-157.

Otsuka T., Tanabe T. "*Hydrogen diffusion and trapping process around MnS precipitates in  $\alpha$ Fe examined by tritium autoradiography.*" Journal of Alloys and Compounds 446 (2007): 655-659.

Pressouyre G.M., Bernstein I.M. "A quantitative analysis of hydrogen trapping." Metallurgical Transactions 9A (1978): 1571-1580.

Ramunni V.P., De Paiva Coelho T., De Miranda P.E.V, "Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel." Materials Science and Engineering A435 (2006): 504-514.

Robertson I.M. "The effect of hydrogen on dislocation dynamics." Engineering Fracture Mechanics 68 (2001): 671-692.

Robertson I.M., Lillig D., Ferreira P.J. "Revealing the fundamental process controlling hydrogen embrittlement." Effects of hydrogen on materials - Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference (2009): 22-37.

Rytirova L. "Etude de la dégradation par l'hydrogène des aciers microalliés et duplex. Influence de la microstructure." Thèse de l'Ecole Centrale de Paris, 2006.

Sofronis P., McMeeking R.M. "Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip." Journal of the Mechanics and Physics of Solids 37n°3 (1989): 317-350.

Stroe M.E. "Hydrogen embrittlement of ferrous materials." Thèse de l'Université Libre de Bruxelles, 2006.

Taha A., Sofronis P. "A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement." Engineering Fracture Mechanics 68 (2001): 803-837.

Takai K., Shoda H., Suzuki H., Nagumo M. "Lattice defects dominating hydrogen-related failure of materials." Acta Materialia 56 Issue 18 (2008): 5158-5167.

Taketomi S., Matsumoto R., Miyazaki N. "Atomistic study of hydrogen distribution and diffusion around a  $\{112\}\langle 111 \rangle$  edge dislocation in alpha iron." Acta Materialia 56 (2008): 3761-3769.

Tau L., Chan S.L.I "Effect of ferrite/pearlite alignments on the hydrogen permeation in a AISI 4130 steel." Materials Letters 29 (1996): 143-174.

Thomson R., Chuang T.J., Lin I.H. "The role of surface stress in fracture." Acta Metallurgica 34 (1986): 1133-1143.

Tien J.K., Thompson A.W., Bernstein I.M, Richards R.J. "Hydrogen transport by dislocations." Metallurgical Transactions 7A (1976): 821-828.

Tracey D.M. "Finite element solutions for crack-tip behavior in small-scale yielding." Journal of Engineering Materials Techniques 98 (1976): 146-151.

Trasatti S.P., Sivieri E., Mazza F. "Susceptibility of a X80 to hydrogen embrittlement." Materials and Corrosion 56 n°2 (2005): 111-117.

Troiano A.R. "The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals." Transactions of the ASM 52 (1959): 54-80.

Ulmer D.G., Altstetter C.J. "Hydrogen-induced strain localization and failure of austenitic stainless steels at high hydrogen concentrations." Acta Metallica 39n°6 (1991): 1237-1248.

Wang M., Akiyama E., Tsuzaki K. "Effect of hydrogen and stress concentration on the notch tensile strength of AISI 4135 steel." Materials Science and Engineering A398 (2005): 37-46.

Wang M., Akiyama E., Tsuzaki K. "Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test." Corrosion Science 49 (2007): 4081-4097.

Xu K. "Evaluation of API 5L X80 in high pressure hydrogen gas." ASTM G1.06, Hydrogen Embrittlement Workshop, (8 nov. 2005).

Xu K., Rana M. "Tensile and fracture properties of carbon and low alloy steels in high pressure hydrogen." Effects of hydrogen on materials - Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference (2009): 349-326.

Yamazaki T., Ikeshoji T.T., Suzumura A., Naito T. "Effect of oxide film on the reduction of hydrogen permeation rate in stainless steel." JSME International Journal A49n°1 (2006): 58-62.

Yen S.K., Huang I.B. "Critical hydrogen concentration for hydrogen-induced blistering on AISI 430 stainless steel." Materials Chemistry and Physics 80 (2003):662-666.

Zhang T., Chu W.Y., Gao K.W., Qiao L.J. "Study of correlation between hydrogen-induced stress and hydrogen embrittlement." Materials Science and Engineering A347 (2003): 291-299.

Zouev Y., Podgornova I.V., Sagaragze V.V. "Visualization of tritium distribution by autoradiography technique." Fusion Engineering and Design 49 (2000): 971-976.



## - Annexes -

### ○ *Annexe A : Equation d'équilibre d'Oriani*

La constante d'équilibre  $K$  d'Oriani, qui traduit l'équilibre local entre la concentration d'hydrogène réticulaire  $C_L$  et la concentration d'hydrogène piégé  $C_T$ , s'exprime en fonction des activités respectives  $a_L$  et  $a_T$  de ces deux populations d'hydrogène sous la forme :

$$K = \frac{a_T}{a_L} \quad (64)$$

Or, les activités s'expriment à partir des taux d'occupation du réseau  $\theta_L$  et des pièges  $\theta_T$  par l'équation :

$$a_i = \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} \quad (65)$$

Avec  $a_i$  pouvant désigner  $a_L$  et  $a_T$ .

Dans un fer alpha, la densité de sites interstitiels  $N_L$  du réseau est estimée à  $8,46 \times 10^{+28}$  sites/m<sup>3</sup> [Krom 1999] tandis que la solubilité de l'hydrogène réticulaire dans le même matériau, à température ambiante et sous 300 bar d'hydrogène, est de  $2,08 \times 10^{+21}$  at<sub>H</sub>/m<sup>3</sup>. On considère que le taux d'occupation du réseau est quasiment nulle. L'expression de  $a_L$  devient donc alors :

$$a_L = \theta_L \quad (66)$$

Par conséquent, la constante d'équilibre d'Oriani s'écrit, dans ces conditions, sous la forme :

$$K = \frac{\theta_T}{(1 - \theta_T)\theta_L} \quad (67)$$

La variation de la concentration d'hydrogène réticulaire  $C_L$  avec la concentration d'hydrogène piégé  $C_T$  peut s'écrire, à partir de la densité de pièges  $N_T$ , selon l'équation :

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_L} = \frac{N_T \partial \theta_T}{N_L \partial \theta_L} \quad (68)$$

L'équation (67) permet d'exprimer le terme  $\frac{\partial \theta_T}{\partial \theta_L}$  en fonction de  $K$  et de  $\theta_L$  :

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial \theta_L} = \frac{K}{(1 + K\theta_L)^2} \quad (69)$$

Par conséquent, l'équation (68) peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_L} = \frac{N_T}{N_L} \times \frac{K}{(1 + K\theta_L)^2} = \frac{N_T}{N_L \theta_L} \times \frac{K\theta_L}{(1 + K\theta_L)} \times \frac{1}{(1 + K\theta_L)} \quad (70)$$

L'expression de la constante d'équilibre K permet alors d'écrire :

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_L} = \frac{N_T \theta_T}{N_L \theta_L} \times \frac{1}{(1 + K\theta_L)} \quad (71)$$

Or, le dernier terme de cette l'équation (71) est lui même égal à :

$$\frac{1}{(1 + K\theta_L)} = 1 - \frac{K\theta_L}{(1 + K\theta_L)} = 1 - \theta_T \quad (72)$$

D'où l'équation (73), qui permet d'exprimer les variations respectives des concentrations d'hydrogène réticulaire et piégé :

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_L} = \frac{N_T}{N_L} \times \frac{\theta_T}{\theta_L (1 - \theta_T)} \times (1 - \theta_T)^2 \quad (73)$$

○ **Annexe B : Equation de diffusion de l'hydrogène**

Le potentiel chimique de l'hydrogène en réseau  $\mu_L$ , en présence d'un champ de contrainte hydrostatique  $\sigma_H$ , est décrit par l'équation [Krom 1999] :

$$\mu_L = \mu_L^0 + RT \ln\left(\frac{C_L}{N_L}\right) - V_H \sigma_H \quad (74)$$

Avec :

$N_L$	La densité de sites interstitiels du réseau susceptibles d'être occupés par l'hydrogène	(sites/m <sup>3</sup> )
$V_H$	Le volume molaire partiel de l'hydrogène	(2x10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> dans du fer alpha)
$T$	La température	(K)
$R$	La constante molaire des gaz	(J/K/mol)
$\mu_L^0$	le potentiel chimique de référence de l'hydrogène	

Or, le flux d'hydrogène dans le réseau du métal s'exprime, à partir de la mobilité de l'hydrogène réticulaire  $M_L$ , par :

$$\vec{j} = -M_L C_L \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_L) \quad (75)$$

Or, l'écriture de la conservation de la masse, permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C_{\text{tot}} dV + \iint \vec{j} \cdot \vec{n} ds = 0 \quad (76)$$

Sachant que la concentration d'hydrogène totale  $C_{\text{tot}}$  est égale à la somme de la concentration d'hydrogène réticulaire  $C_L$  et piégé  $C_T$ , et en utilisant le théorème de la divergence, alors l'équation précédente devient :

$$\iiint_V \left[ \frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}) \right] dV = 0 \quad (77)$$

D'où :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}) = 0 \quad (78)$$

Or, la concentration d'hydrogène piégé  $C_T$  dépend de la concentration d'hydrogène réticulaire  $C_L$ , via l'équilibre d'Oriani, et de la densité de pièges  $N_T$ , qui dépend elle même de la déformation plastique  $\varepsilon_p$ . La dérivée temporelle de  $C_T$  s'exprime donc par :



$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \frac{\partial C_T}{\partial C_L} \times \frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial N_T} \times \frac{\partial N_T}{\partial \epsilon_p} \times \dot{\epsilon}_p \quad (79)$$

A partir de l'équation d'équilibre d'Oriani, et en supposant que le coefficient d'équilibre  $K$  est très largement supérieur à 1, hypothèse plausible car il a été montré que  $\theta_L$  tend vers zéro, alors on peut écrire :

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_L} = \frac{C_T(1-\theta_T)}{C_L} \quad (80)$$

La combinaison des équations (74), (75), (78) et (80) permet d'écrire :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{C_T(1-\theta_T)}{C_L} \times \frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial N_T} \times \frac{\partial N_T}{\partial \epsilon_p} \times \dot{\epsilon}_p - D_0 \Delta C_L + \frac{D_0 V_H}{RT} \operatorname{div} [C_L \overrightarrow{\operatorname{grad}}(\sigma_H)] = 0 \quad (81)$$

Avec  $D_0$  le coefficient de diffusion de l'hydrogène réticulaire qui est exprimé à partir de la mobilité  $M_L$  de l'hydrogène en réseau, de la constante molaire des gaz  $R$ , et de la température  $T$ , sous la forme :

$$D_0 = M_L RT \quad (82)$$

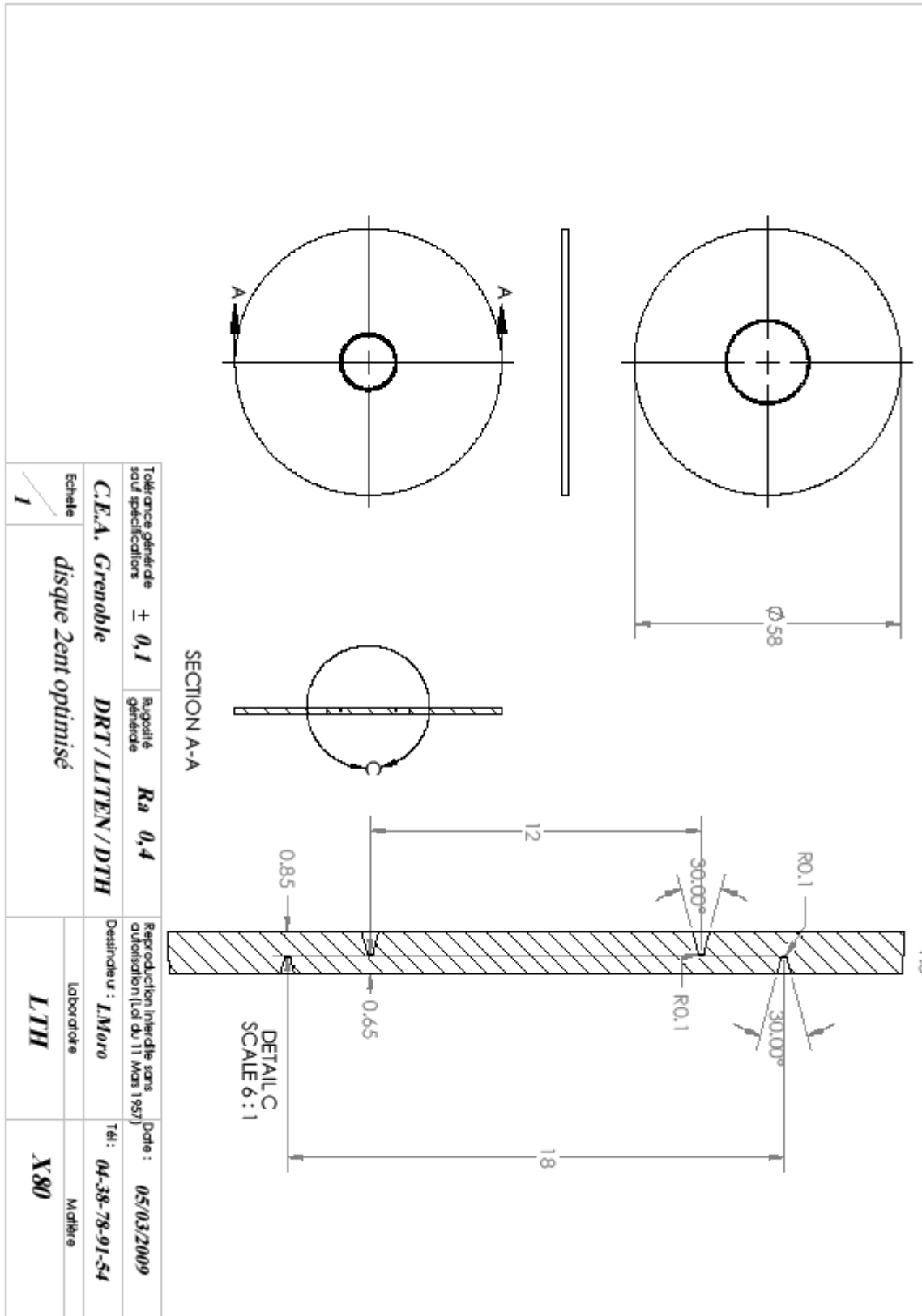
On définit le coefficient de diffusion effectif  $D_{\text{eff}}$  comme le rapport du coefficient de diffusion réticulaire par la dérivée de la concentration totale d'hydrogène par la concentration d'hydrogène réticulaire  $C_L$  :

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_0}{1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}} = \frac{D_0}{1 + \frac{C_T(1-\theta_T)}{C_L}} \quad (83)$$

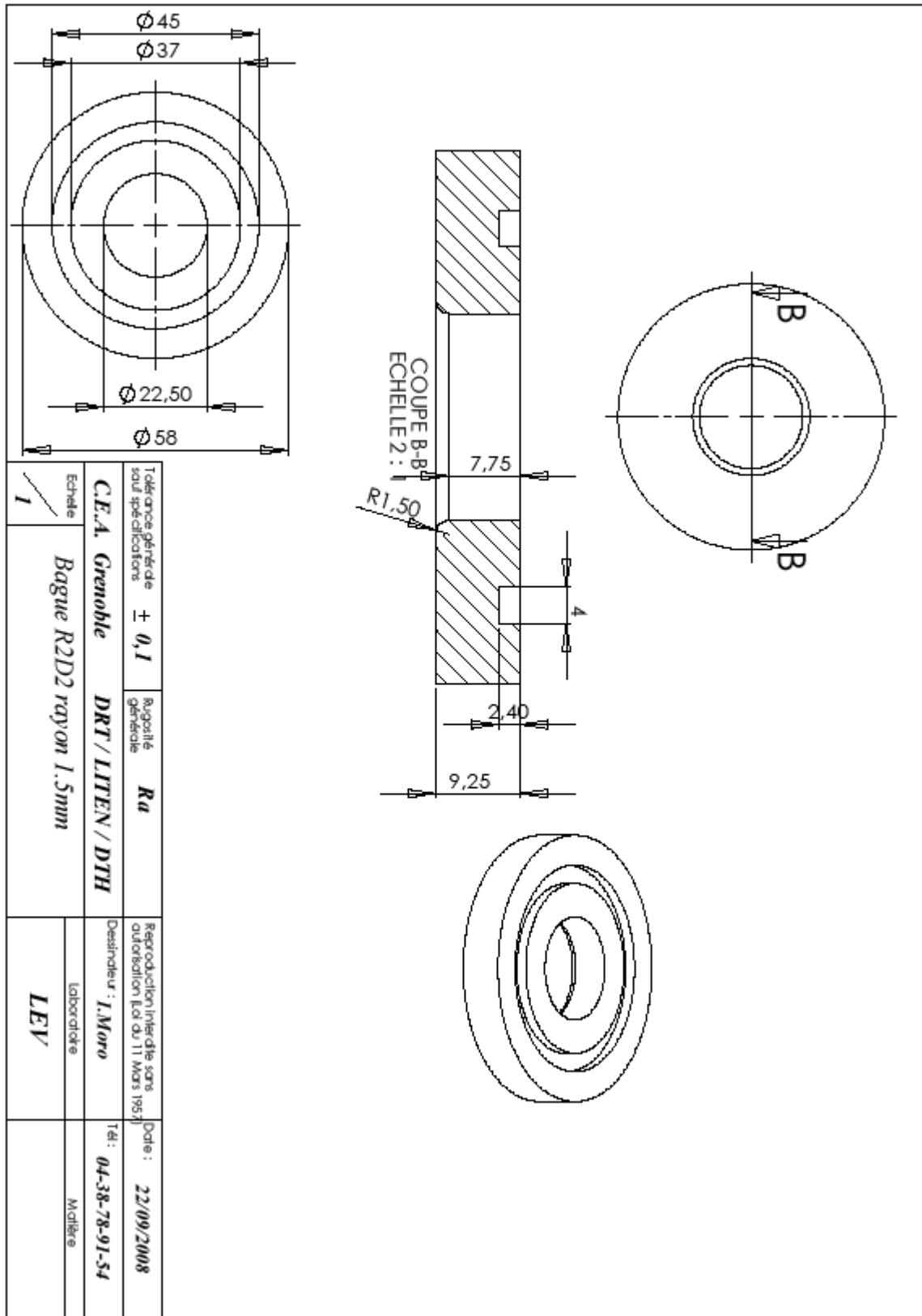
L'équation de diffusion de l'hydrogène en présence d'un champ de contrainte de contrainte hydrostatique et de déformation plastique, s'écrit donc :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_{\text{eff}} \Delta C_L - \frac{D_{\text{eff}} V_H}{RT} \operatorname{div} [C_L \overrightarrow{\operatorname{grad}}(\sigma_H)] - \frac{D_{\text{eff}}}{D_0} \times \theta_T \times \frac{\partial N_T}{\partial \epsilon_p} \times \dot{\epsilon}_p \quad (84)$$

○ *Annexe C : Plan du disque de rupture à géométrie modifiée*



○ *Annexe D : Plan de la bague d'encastrement modifiée*



○ **Annexe E : Dosages hydrogène sur le fer armco déformé sous 300 bar d'hydrogène**

Comme pour l'acier X80, des dosages hydrogène ont été réalisés sur des échantillons provenant d'éprouvettes en fer armco (dont le plan est présenté sur la Figure II-5) déformées sous 300 bar d'hydrogène à  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et à température ambiante qui ont, après traction, été stockées dans de l'azote liquide pour limiter la désorption de l'hydrogène. Avant dosage, les parties utiles des éprouvettes ont été tronçonnées afin d'en extraire 4 échantillons de tailles similaires. Ces derniers ont alors été polis au papier SiC grade 1200 afin de leur garantir un état de surface optimal, et ainsi d'éviter d'éventuels artéfacts lors des dosages en hydrogène. A noter que les traction ont été effectuées au CEA Grenoble et les dosages au CEA Saclay, dans le laboratoire du LECA, en collaboration avec J. Chêne.

Quatre lots d'échantillons en fer armco ont été analysés. Le premier comporte des échantillons non déformés et non exposés à l'hydrogène, afin de connaître la concentration initiale d'hydrogène dans le matériau, tandis que les trois restants correspondent respectivement à des échantillons déformés à 3 %, 6 % et 12 % sous 300 bar d'hydrogène. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau - annexe E - 1 et sur la Figure - annexe E - 1.

n° échantillon	$\varepsilon_p$ (%)	Chargement hydrogène	$C_{tot}$ ( $\times 10^{+24} \text{ at}_H/\text{m}^3$ )	$C_{tot}$ (ppm masse)	$C_{tot}$ moyen (ppm masse)	Ecart type (ppm masse)
1	0	Aucun	6,2	1,3	0,9	0,3
2			4,2	0,9		
3			4	0,9		
4			2,3	0,5		
5			3,4	0,8		
6			4,6	1		
1	3	300 bar, 20°C	13,4	2,9	2,5	0,5
2			11,8	2,5		
3			10,2	2,2		
4			8,8	1,9		
5			14,9	3,2		
1	6	300 bar, 20°C	9,3	2	2,3	0,5
2			14	2,9		
3			9,1	1,9		
4			11	2,3		
1	12	300 bar, 20°C	13,3	2,8	2,9	0,1
2			13,6	2,9		
3			13,2	2,8		
4			13,9	3		

Tableau - annexe E - 1 : Evolution de la concentration totale d'hydrogène dans du fer armco déformé sous 300 bar d'hydrogène à température ambiante et à une vitesse de déformation de  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

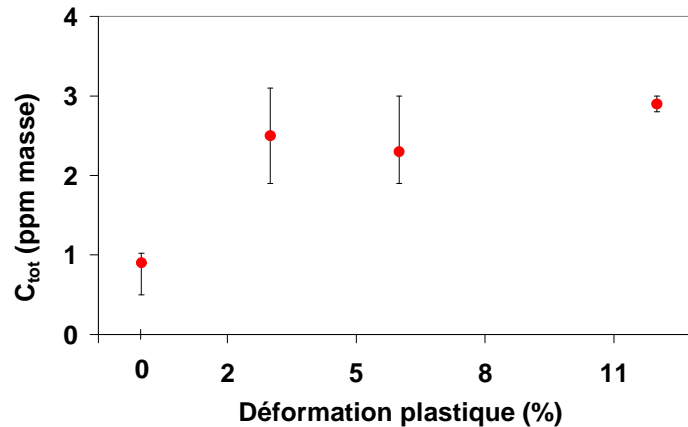


Figure - annexe E - 1 : Evolution de de la concentration totale d'hydrogène  $C_{tot}$  dans le fer armco avec la déformation plastique.

Grâce aux dosages effectués sur le matériau non déformé et non chargé en hydrogène, la valeur de  $C_{ini}$  est évaluée à 0,9 ppm masse. Comme il n'a pas été réalisé de dosages dans le matériau non déformé mais chargé en hydrogène, la valeur de  $C_{pp}$  ne peut être que supputée. Comme pour l'acier X80 elle avait été déterminée expérimentalement, et s'était avérée négligeable, on supposera ici qu'elle l'est également. Ainsi, la concentration d'hydrogène piégé peut être déterminée simplement par la relation (85).

$$C_T = C_{tot} - C_{ini} \quad (85)$$

L'évolution avec la déformation plastique de la concentration d'hydrogène piégé dans le fer armco est présentée dans le Tableau - annexe E - 2.

$\varepsilon_p$ (%)	Exposition	$C_T$ (ppm masse)	$C_T$ ( $\times 10^{+24}$ at <sub>H</sub> /m <sup>3</sup> )
0	aucune	0,0	0,0
3	300 bar H <sub>2</sub> , 20°C	1,6	7,5
6		1,4	6,6
12		2	9,4

Tableau - annexe E - 2 : Evolution de la concentration d'hydrogène piégé  $C_T$  avec la déformation plastique dans le fer armco.

On observe que  $C_T$  augmente avec la déformation, mais semble rapidement saturer dès que la déformation plastique commence à apparaître : les valeurs de  $C_T$  obtenues à 3 % et 12 % de déformation plastique sont assez similaires.

La Figure - annexe E - 2 compare l'évolution de la concentration totale d'hydrogène avec la déformation plastique dans l'acier X80 et dans le fer armco avec des résultats issus de la littérature [Yien 2003, Bath 1950, Darken 1949, Hill 1959].

On observe peu de différences entre nos résultats obtenus sur l'acier X80 et sur le fer armco. Comme noté précédemment, on note une augmentation plus importante de  $C_{tot}$  à faible taux de déformation plastique (3 %) dans le fer armco par comparaison avec l'acier X80. En revanche, pour 6 % et 12 % de déformation plastique, les valeurs de  $C_T$  obtenue pour les deux matériaux sont très semblables.

Enfin, ces résultats sont en bon accord avec ceux issus de la littérature.

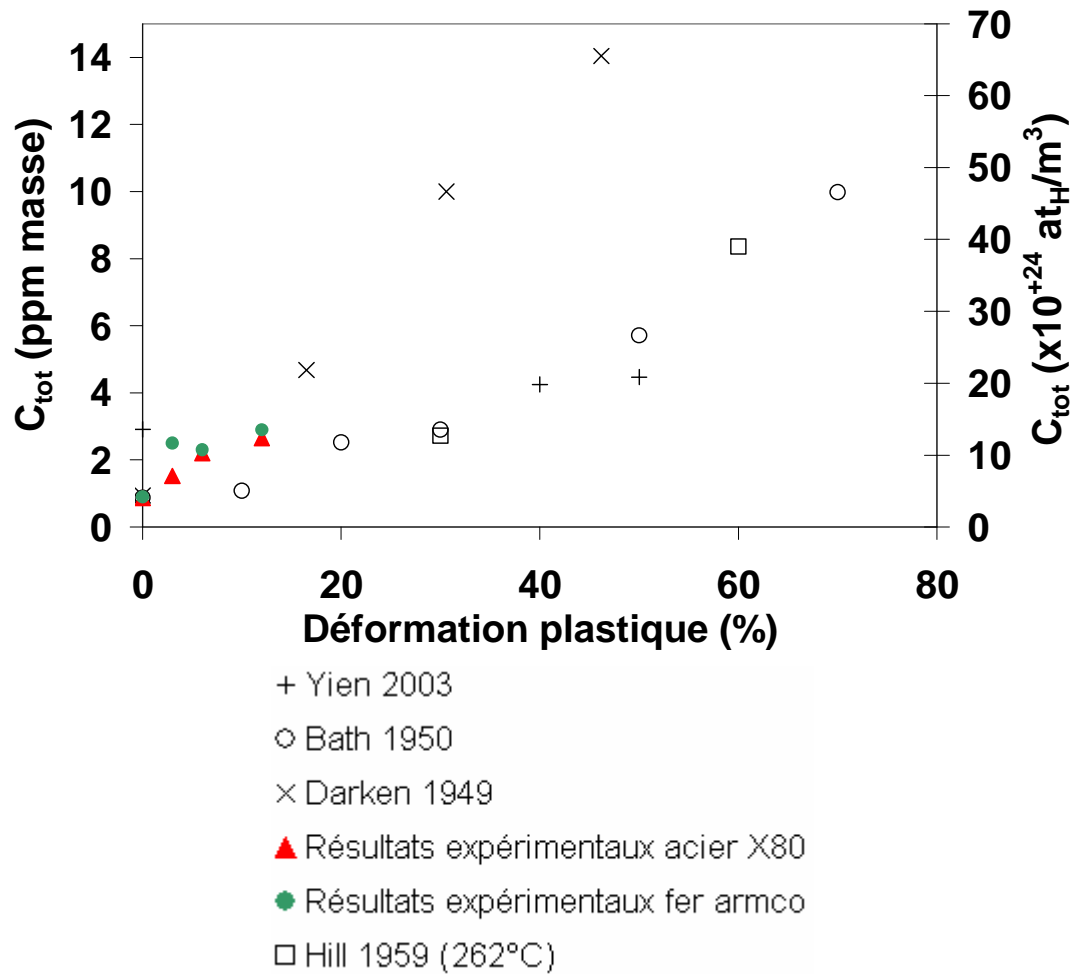


Figure - annexe E - 2 : Résultats expérimentaux présentant l'évolution de  $C_{tot}$  avec  $\epsilon_p$  dans l'acier X80 et dans le fer armco. Pour comparaison, les résultats obtenus dans le cadre d'études antérieures [Yien 2003, Bath 1950, Darken 1949, Hill 1959] portant sur des aciers ferrito-perlitique sont reportés.