

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
Faculté de Génie de la Construction
Département de Génie Mécanique



THESE DE DOCTORAT

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN MECANIQUE



Présentée par
BELLAHCENE Tassadit

**ETUDE DE LA NOCIVITE DES DEFAUTS DANS
LES CANALISATIONS SOUS
ENVIRONNEMENT HYDROGENE**

Membres du jury :

DJEBBAR Arezki	Professeur	UMMTO/Tizi Ouzou	Président
ABERKANE Meziane	Professeur	UMMTO/Tizi Ouzou	Rapporteur
AZARI Zitouni	Professeur	ENIM-France	Co-Rapporteur
AZOUAOUI Krimo	Professeur	USTHB/Alger	Examineur
BELOUCHRANI Md- Amine	Professeur	EMP /Bordj El Bahri	Examineur
BOUNAZEF Mokhtar	Professeur	UDL /Sidi Bel Abbes	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé grâce à une collaboration entre le Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux et Modélisation (LEC2M) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et le Laboratoire de Mécanique Biomécanique Polymères Structures (LaBPS) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz dans le cadre du Projet CMEP 07 MDU 720.

*Je remercie tout d'abord **M.ABERKANE Méziane**, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté d'assurer l'encadrement de ma thèse. Grâce à son soutien scientifique et moral et grâce à son aide, j'ai pu la mener à bien.*

*Ma gratitude et ma reconnaissance s'adressent à Monsieur le Professeur **Zitouni AZARI** qui a accepté de Codiriger cette thèse. Son enthousiasme, sa rigueur, ont été pour moi le stimulant nécessaire à l'achèvement de ce travail. Je le remercie pour la générosité avec laquelle il m'a consacré son temps.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à **M.DJEBBAR Arezki**, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou qui a accepté de présider mon jury de thèse.*

*Mes remerciements s'adressent également à **M.AZOUAOUI Krimo**, Professeur à l'Université Sciences et Technologie Houari Boumediène (USTHB) ; **M.BELOUCHRANI Med.El.Amine**, Professeur à l'Ecole Militaire Polytechnique de Bordj El Bahri ; **M.BOUNAZEF Mokhtar**, Professeur à l'université de Sidi Belabbas, pour avoir accepté de prendre sur leur temps afin d'assumer la charge des examinateurs. J'en suis particulièrement honorée.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **M.Julien CAPELLE**, Maître de conférences à l'ENIM, pour tout le mal qu'il s'est donné pour m'aider à réaliser ce travail.*

Je tiens à souligner qu'il m'a beaucoup apporté et que sans son aide cette thèse là n'aurait jamais vu le jour.

*Je remercie et j'exprime ma reconnaissance à **OULD OUALI Mohand**, Maître de conférences A à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou pour toute l'aide qu'il m'a apporté pour ses encouragements et ses précieux conseils.*

Et je remercie les responsables Algériens et Français du CMEP accord programme N° 07 MDU 720 et l'EGIDE pour le financement et l'organisation de la mobilité avec laquelle j'ai pu effectuer mes divers stages à l'ENIM Metz (France) dans les conditions les meilleures.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, et ma belle famille, pour leur soutien constant sans lequel ce travail n'aurait pas pu voir le jour.

Merci beaucoup.

TABLE DES MATIERES

Remerciements

Table des matières

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Notations

Introduction générale 15

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Fragilisation des aciers par l'hydrogène	22
I.1. Les différents modes d'obtention	22
I.2. Pénétration de l'hydrogène dans les aciers	24
I.2.1 Pénétration à partir d'un environnement gazeux	24
I.2.2 Pénétration à partir d'un environnement liquide	25
I.3. Mécanismes de transport de l'hydrogène	29
I.3.1. Diffusion interstitielle	29
I.3.2. Transport par les dislocations	29
I.3.3. Courts-circuits de diffusion	30
I.4. Mécanismes de piégeage	31
I.5. Les principaux modèles de fragilisation par l'hydrogène	34
I.5.1 Mécanisme basé sur la pression interne de l'hydrogène	34
I.5.2 Mécanismes basés sur la réduction de l'énergie de surface	35
I.5.3 Mécanismes basés sur la réduction des forces de cohésion	35
I.5.4 Mécanisme basé sur la structure électronique du métal	36
I.5.5 Formation d'hydrides métalliques et transformations de phases	36
I.5.6 Mécanismes basés sur les interactions « hydrogène déformation plastique »	36
I.5.6.1. Modèle de Stroh	37
I.5.6.2. Modèle de plasticité induite par l'hydrogène adsorbé – modèle de Lynch	37
I.5.6.3. Modèle de Galland	38
I.5.6.4. Modèle de la plasticité favorisée par la corrosion-modèle de Magnin	39
I.5.6.5. Modèle de la plasticité locale accrue par l'hydrogène absorbé (HELP)- modèle de Birnbaum	41
I.6. Modélisation de la concentration en hydrogène en fond d'entaille	43
I.7. Rôle des paramètres métallurgiques sur la fragilisation par l'hydrogène	45
I.7.1. Influence de la composition chimique	45
I.7.2. Influence de la résistance mécanique	46
I.7.3. Microstructure	47
I.7.4. Inclusions non-métalliques	47
I.8 Caractéristiques du faciès de rupture	48
II. Endommagement par fatigue et par fatigue –corrosion	50
II.1. Endommagement par corrosion	50
II.1.1. Principe de la corrosion électrochimique	51
II.2. Endommagement par fatigue	51

II.2.1. Courbes de Wöhler	51
II.2.2. Vitesse de propagation	53
II.3. Endommagement par Fatigue-Corrosion	54
II.3.1. Mécanismes de la fatigue-corrosion	54
II.3.1.1. Dissolution anodique (Slip dissolution model)	55
II.3.1.2. Fragilisation par l'hydrogène	55
II.3.2. Phénomènes de fissurations en milieu corrosif	56
II.3.2.1. La fatigue corrosion vraie	56
II.3.2.2. La fatigue par corrosion sous contrainte	57
II.3.2.3. Comportement mixte	57
II.3.3. Modèles de prévision de la vitesse de fissuration	58
II.3.3.1. Modèle de Wei et Landes	58
II.3.3.2. Modèle de Forman et Tomkins	58
II.3.3.3. Modèle de Nicholson	59
II.3.3.4. Modèle de Selines et Pelloux	49
III. Affectations des propriétés mécaniques des aciers sous hydrogène	60
III.1. Propriétés statiques	60
III.2. Propriétés dynamiques	63
III.3. Tenue en fatigue	64
<i>VI. Synthèse du chapitre I</i>	67

Chapitre II Matériau d'étude, machines et montages spécifiques

I. Matériau d'étude	70
II. Composition chimique et microstructure	71
III. Dureté Vickers (H_v)	73
IV. Taille du grain	74
IV.1. Méthode par comptage du nombre de grains	75
V. Fragilisation de l'acier API X70	76
V.2. Le moyen retenu	77
VI. Matériel utilisé	78
VI.1. Machines de tests	78
VI.2. Montages spécifiques	80
VI.3. Emission acoustique, capteurs et jauges	83
VII. Examen des Faciès de rupture	91
VII.1. Principe de base d'un MEB	92
<i>VII. Conclusion partielle du chapitre II</i>	96

Chapitre III Procédures expérimentales Résultats et discussions

I. Procédure d'endommagement par l'hydrogène électrolytique	98
II. Essais statiques : Influence de l'hydrogène sur la loi de comportement de l'acier API 5L X70	106
1. Réalisation d'essais	106
2. Résultats	109

3. Discussions	111
III. Effets de l'hydrogène sur la ténacité de l'acier API X70	111
IV. Essais de fatigue : Influence de l'hydrogène sur la durée de vie de l'acier API 5L X70	117
V. Loi de propagation sur des éprouvettes CT normalisées	121
VI. Examen des Faciès de rupture	123
<i>VII. Conclusion partielle du chapitre III</i>	128

Chapitre IV Qualification déterministe de la nocivité des défauts

I. Critère local de rupture en termes de contrainte (Approche volumétrique)	131
II. Qualification déterministe de la nocivité des défauts	133
II.1. Diagramme Intégrité Rupture (D.I.R)	133
II.2. Diagramme Intégrité Rupture Modifié (D.I.R.M)	138
III. Validation du cas étudié dans le Diagramme Intégrité Rupture Modifié	140
 <i>Conclusion générale</i>	 143
 <i>Références bibliographiques</i>	 147

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Données caractéristiques sur l'hydrogène	22
Tableau I.2 : Evolution des paramètres avec les conditions de chargement	27
Tableau I.3 : Influence de l'hydrogène sur la contrainte à rupture	61
Tableau I.4 : Composition chimique d'une solution NS4 (mg.l ⁻¹).	62
Tableau II.1: composition chimique de l'acier X70	71
Tableau II. 2 : Résultats de l'essai de dureté	73
Tableau II.3: Composition chimique de la solution NS ₄	77
Tableau II.4 : Principaux facteurs influençant le taux d'émission acoustique d'un matériau	84
Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques pour une éprouvette non sollicitée	105
Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques pour une éprouvette sollicitée	105
Tableau III.3: valeurs des concentrations maximales en hydrogène	106
Tableau III.4 : Différentes étapes nécessaires à la réalisation d'un essai de traction	109
Tableau III.5 : Influence de l'hydrogène sur les propriétés de traction de l'acier X70	110
Table III.6 : Coefficients de la loi de Ludwik pour l'acier API 5L X70 à l'air et sous hydrogène	111
Tableau III.7 : Influence de l'hydrogène sur la ténacité (K _{II}) de l'acier X70	114
Tableau III.8 : Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille à l'amorçage	116
Tableau III.9 : Etapes de préparation des échantillons pour les essais de fatigue	118
Tableau III.10 : Valeurs de R résultants du nombre de cycles à rupture pour les éprouvettes de références et celles sous hydrogène.	120
Tableau III.11 : Influence de l'amorçage sur la durée de vie pour les éprouvettes de référence	121
Tableau III.12 : Influence de l'amorçage sur la durée de vie pour les éprouvettes sous hydrogène	121
Tableau III.13 : Paramètres de la loi de Paris.	123
Tableau IV.1: Equations proposées pour le Diagramme Intégrité Rupture	135
Tableau IV.2 : Equations de la Ligne Intégrité Rupture pour un matériau ayant une courbe contrainte –déformation continue	136
Tableau IV.3: Récapitulatifs des valeurs de S _r et K _{p,r} .	141
Tableau IV.4 : Influence de l'hydrogène sur les coefficients de sécurité et de sûreté	142

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Rupture ductile d'un tuyau de diamètre moyen sous l'effet de la pression interne	15
Figure 2 : Causes de la rupture de pipelines en cours d'exploitation	15
Figure 3.a : Eclatement d'un pipeline	16
Figure 3.b : Effet sur l'environnement	16
Figure 4 : Contraintes s'exerçant sur un pipeline	17
Figure 5: Exemple d'un profil de pression de 20 jours d'un pipeline à produits liquides	18

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Evolution du ratio de la concentration d'hydrogène	28
Figure I.2 : Images obtenues par microscopie photoélectrochimique d'un échantillon d'acier X46 chargé en hydrogène, pour différents moments de flexion appliqués	30
Figure I.3 : Image de rupture intergranulaire d'un échantillon d'acier P420M, en corrosion sous contraintes	31
Figure I.4 : Image obtenue par microscopie photoélectrochimique de la zone proche d'une fissure	31
Figure I.5. Schématisation des sites de piégeage de l'hydrogène	32
Figure I.6 : Variation énergétique des sauts de diffusion	33
Figure I.7. : Schématisation de l'effet de l'adsorption sur les mécanismes de plasticité et de rupture dans le modèle de Lynch	38
Figure I.8 : Les étapes du processus du modèle de la plasticité favorisée par la corrosion d'après le modèle de Magnin	40
Figure I.9 : Cristallographie et direction de propagation des fissures sur un acier inoxydable austénitique en milieu chloruré	40
Figure I.10 : Influence de l'hydrogène sur la distance entre dislocations dans un acier austénitique 310S.	41
Figure I.11 : Influence de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations dans un acier austénitique 310S	42
Figure I.12:Schématisation du mécanisme HELP	43
Figure I.13. Exemples de faciès de rupture dus à l'hydrogène observés dans un acier à haute limite d'élasticité « quasi-clivage »	48
Figure I.14 : Résumé des processus d'endommagement lorsque le rôle de l'hydrogène est prépondérant	49
Figure I.15 : Aspects de corrosion	50
Figure I.16 : Diagramme d'endurance ou courbe de Wöhler	52
Figure I.17 : Schématisation des stades de propagation d'une fissure de fatigue	54
La figure I.18 : Les étapes de processus du mécanisme de la dissolution anodique	55
La figure I.19 : Les étapes de processus du mécanisme de la fragilisation par l'hydrogène	56

Figure I.20 : Différents types de comportement en fissuration par fatigue sous corrosion	57
Figure I.21 : Evolution de la contrainte à rupture avec la teneur en hydrogène	62
Figure I.22 : Courbe de traction d'un acier X52	63
Figure I.23 : Courbes intégrale J- Δa	64
Figure I.24 : Influence de l'hydrogène sur la vitesse de propagation da/dn dans un acier X42 pour $\Delta K = 10MPa m$	65
Figure I.25 : Influence de l'hydrogène sur le nombre de cycles d'initiation d'une fissure à partir d'une inclusion interne	66

Chapitre II Matériau d'étude, machines et montages spécifiques

Figure II.1 : Fabrication des tubes ; Formage en U (a), formage en O (b) et soudage (c)	70
Figure II.2 : Sens longitudinal et transverse du tube	70
Figure II.3 : Microstructure de l'acier X70 dans le sens transversal	71
Figure II.4 : Microstructure de l'acier X70 dans le sens longitudinal	72
Figure II.5 : Micrographies dans la section transversale du tuyau X70 ; zone du cordon de soudure	72
Figure II.6 : Profil de micro dureté Vickers dans une section transversale du tuyau X70	73
Figure II.7 : Méthode par comptage du nombre de grains	76
Figure II.8 : Electrodes de l'électrolyse	78
Figure II.9 : Machine de traction/compression INSTRON 1341	78
Figure II.10 : Machine de traction/compression INSTRON 5585H	79
Figure II.11 : Montage de flexion 3 points à l'air	80
Figure II.12 : Montage de flexion 3 points sous hydrogène	81
Figure II.13 : Cellule de chargement électrolytique	82
Figure II.14 : Montage pour éprouvettes CT	83
Figure II.15 : Sources susceptibles d'émettre pendant la corrosion sous contrainte	85
Figure II.16 : Paramètres d'émission acoustique déterminés sur une salve	86
Figure II.17 : Montage pour l'émission acoustique	87
Figure II.18 : Capteurs VS 150-M.	88
Figure II.19 : Capteurs Pico Z	88
Figure II.20 : Principe de détection des événements acoustiques	89
Figure II.21: Exemple de localisation des activités acoustiques sur l'éprouvette Tuile Romaine	89
Figure II.22 : Capteurs à lames	90
Figure II.23 : Jauge de propagation de fissure	90
Figure II.24 : Cellule d'électrolyse	91
Figure II.25 : Microscope électronique à balayage 6490W	92
Figure II.26 : Schéma d'un canon à électrons	93
Figure II.27 : Schéma de base d'un MEB	94
Figure II.28 : Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon.	95

Chapitre III Procédures expérimentales Résultats et discussions

Figure III.1: Electrode de travail	99
Figure III.2 : Courbe de polarisation de l'acier API X70	99
Figure III.3 : Eprouvette de chargement/ déchargement en hydrogène	100
Figure III.4 : Cellule de chargement électrochimique	101
Figure III.5 : Exemple de déchargement d'hydrogène sous potentiel anodique	102
Figure III.6 : Quantité d'hydrogène créée et absorbée par l'acier API 5L X70	103
Figure III.7 : Evolution de la concentration en hydrogène en fonction du temps de chargement.	104
Figure III.8 : Efficacité du chargement de l'acier API 5L X70	104
Figure III.9 : Evolution de la concentration en hydrogène en fonction du temps de chargement.	106
Figure III.10 : Géométrie des éprouvettes de traction	107
Figure III.11: Machine de traction/compression INSTRON 5585H	108
Figure III.12 : Essais de référence pour deux éprouvettes prélevées dans le même tuyau	110
Figure III.13 : Résultats des essais de traction	110
Figure III.14 : Eprouvette Tuile Romaine (sens d'extraction et dimension)	112
Figure III.15 : Eprouvette CT (sens d'extraction et dimension)	112
Figure III.16: Courbe charge-ouverture d'entaille d'une éprouvette CT	113
Figure III.17 : Détection de l'amorçage par émission acoustique.	115
Figure III.18 : Distance et contrainte effective	116
Figure III.19: Eprouvette tuile romaine	117
Figure III.20: Détection de l'amorçage de la fissure de fatigue	119
Figure III.21 : Courbe de Wöhler de l'acier API 5L X70	119
Figure III.22 : Courbes d'initiation en fatigue de l'acier API 5L X70	120
Figure III.23 : Eprouvette CT équipée d'une jauge de propagation de fissure	122
Figure III.24: Vitesse de propagation dans l'acier API 5L X70	123
Figure III.25: Faciès de rupture API 5LX70 à l'air pour différents grossissements	126
Figure III.26: Faciès de rupture API 5LX70 sous hydrogène pour différents grossissements	127

Chapitre IV Qualification déterministe de la nocivité des défauts

Figure IV.1 : Présentation schématique d'un critère local de rupture en termes de contrainte, cas d'une entaille	132
Figure IV.2 : Etats limites extrêmes	134
Figure IV.3 : Diagramme Intégrité Rupture	137
Figure IV.4: Définition du facteur de sécurité dans un Diagramme Intégrité Rupture	138
Figure IV.5 : Evolution du point de fonctionnement	141

NOTATIONS

<i>Notation</i>	<i>Signification</i>
A	Allongement
a	Longueur de la fissure
a ₀	Longueur initiale de la fissure
B	Epaisseur d'échantillon
C _H	Concentration en hydrogène
D	Diamètre
d _m	Taille moyenne du grain
E	Module de Young
E _{anodic}	Potentiel anodique
E _{cath}	Potentiel cathodique
F	Force appliquée
F _m	Force maximale
F _f	Constante de Faraday
G	Indice conventionnel de grosseur du grain
g	Grossissement
HV	Indice de dureté Vickers
h	Profondeur d'entaille
I _{cath}	Courant cathodique de polarisation
I _H	Courant anodique de polarisation
I _{réf}	Courant anodique de polarisation de référence
L	Longueur
K	Facteur d'Intensité de Contraintes
K _Q	Rapport de quantité d'hydrogène absorbée / celle créée
K _{1c}	Facteur d'intensité de contraintes critique (Ténacité)
K _{p,app}	Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille appliqué
K _{p,i}	Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille à l'amorçage
K _{p,r}	Rapport entre K _{p,app} et K _{p,i}
M	Numéro de l'image type

M_m	Masse molaire
m	Nombre de grains par unité d'aire d'une surface
N	Nombre de cycles à rupture
n	Exposant de la vitesse
$n_{\text{écr}}$	Coefficient d'écroutissage
n_1	Nombre de grains complètement à l'intérieur du cercle
n_2	Nombre de grains coupés par la circonférence
n_g	Nombre de grains dans la circonférence tracée
P_{pr}	Pression appliquée sur les parois intérieures du pipeline
Q_H^{ev}	Quantité d'hydrogène créée
Q_H^{abs}	Quantité d'hydrogène absorbée
$R_e, R_{p0.2}$	Limite d'élasticité
R_m	Résistance maximale
R_{σ}	Rapport de la contrainte minimale/ contrainte maximale
R_{int}	Rayon intérieur
R_{ext}	Rayon extérieur
r	Distance sur le ligament au fond d'entaille
S_r	Rapport entre $\sigma_{\theta\theta}$ et σ_0
t	Temps d'exposition
t_{tuyau}	Epaisseur du tuyau
W	Largeur d'échantillon
X_{eff}	Distance effective
X_m	Position de la contrainte maximale au fond d'entaille
χ	Gradient relatif de contrainte
ε	Déformation
v	Volume utile de l'éprouvette à charger en hydrogène
ν	Coefficient de Poisson
ξ	Paramètre d'adoucissement
ρ	Rayon d'entaille
σ	Contrainte
σ_0	Limite d'écoulement conventionnelle
σ_a	Amplitude de la contrainte
σ_D	Limite de fatigue
$\sigma_D(N_r)$	Limite d'endurance conventionnelle

σ_{eff}	Contrainte effective
σ_m	Contrainte moyenne
σ_N	Contrainte nominale
σ_{max}	Contrainte maximale
σ_s	Contrainte statique
$\sigma_{\theta\theta}$	Contrainte circonférentielle
τ	Temps de chargement en hydrogène
ψ	Angle d'entaille

Chapitre 0

*Introduction
générale*

L'augmentation de la demande d'énergies telles que le gaz et le pétrole nécessite de plus en plus la construction de nouvelles lignes de pipelines. En effet, ces derniers, sont devenus, ces 50 dernières années le moyen d'acheminement le moins coûteux et le plus sûr pour de grandes quantités d'énergies et sur des longues distances (plusieurs centaines voire plusieurs milliers de kilomètres).

Quel que soit l'endroit que le pipeline traverse (mer ou terre), ce dernier est toujours exposé aux risques d'endommagements (figure 1)

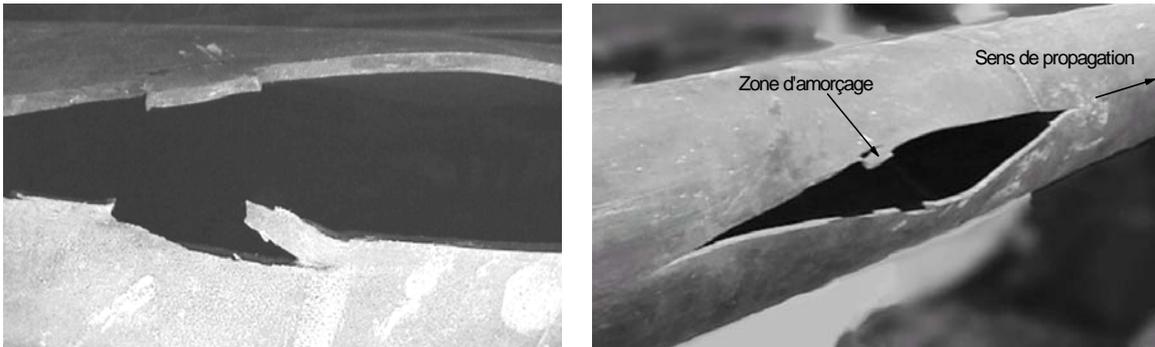


Figure 1 : Rupture ductile d'un tuyau de diamètre moyen sous l'effet de la pression interne [1]

Les causes de défaillance des canalisations sont de diverses natures. Elles peuvent se manifester soit par une rupture, soit par une fuite dans les conduites. Les défauts à l'origine de ces défaillances peuvent être classés suivant quatre grandes catégories :

- Les défauts de corrosion, causés par des piqûres de corrosion ou par des fissurations de corrosion sous contraintes
- Les défauts de type éraflures
- Les défauts de type enfoncement
- Les défauts dans les soudures

La plupart de ces défaillances sont causées par des piqûres de corrosion ou par des fissurations de corrosion sous contrainte mais, il ne faut pas négliger les agressions mécaniques extérieures. En effet, il arrive que les canalisations soient endommagées ou perforées accidentellement lors des travaux d'excavation par des engins de chantier.

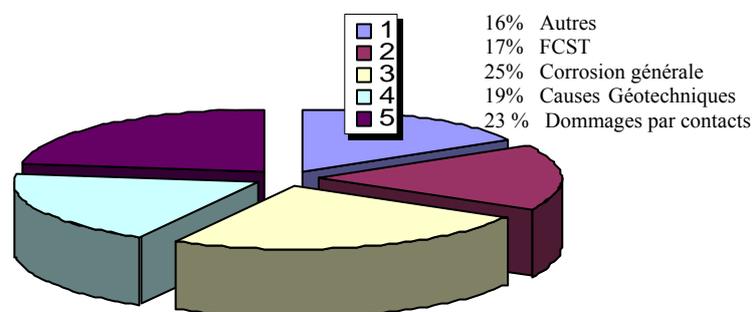


Figure 2 : Causes de la rupture de pipelines en cours d'exploitation [1].

Les problèmes d'amorçage des fissures de fatigue et les ruptures, émanant de concentrations de contraintes, sont à l'origine de plus de 90% des ruptures en service. La présence d'une discontinuité géométrique, telle une entaille, provoque l'affaiblissement de la résistance à la rupture de la canalisation. Elle réduit la section du tuyau en le rendant plus sensible à la pression de service et aux efforts causés par les mouvements des sols ; ensuite l'effet de l'amplification locale de la contrainte accroît exponentiellement la nocivité du défaut.

Ces accidents ont attiré l'attention sur l'importance de la gestion de l'intégrité des pipelines et gazoducs, dans un but de protéger les vies humaines et l'environnement, tout en assurant un transport continu sans interruption. Cet argument est donné pour justifier les politiques des pays à financer la recherche-développement en collaborations avec des organismes de recherche gouvernementaux et des groupes industriels dans le monde.

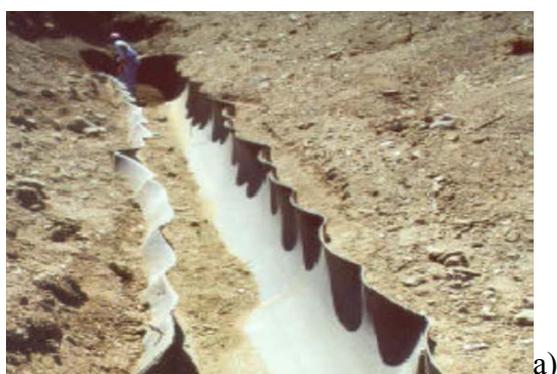


Figure 3.a : Eclatement d'un pipeline [2]



Figure 3.b : Effet sur l'environnement [2]

Parmi ces projets récents, le Programme **Naturalhy**, dont l'un des principaux objectifs est de favoriser l'amélioration continue de la sécurité publique, l'intégrité des pipelines et préparer les pays européens à une nouvelle source d'énergie : l'hydrogène. Le point fort de cette étude est l'utilisation du système étendu et existant de pipelines, servant au transport du gaz naturel. L'idée est de transporter conjointement le mélange d'hydrogène et gaz naturel.

La maîtrise du risque d'accidents des pipelines sous haute pression doit présenter un bon dossier de sécurité durant leurs années d'existence, allant de la façon dont les pipelines sont installés et exploités ; en passant par les mesures de sécurité prises par les personnes travaillant à proximité, jusqu'à des questions de type qui nous intéressent dans la présente thèse, à savoir l'étude de la nocivité des défauts des canalisations en acier API X70 sous environnement corrosif.

1. Sollicitation du réseau

Le contenu du gazoduc est sous pression. Cette pression constitue une source de contrainte s'exerçant sur la paroi de la conduite. Le sol, autour du pipeline, peut bouger et constitue une autre source de contrainte. Les procédés de fabrication des conduites, tel le soudage, peuvent introduire également des contraintes résiduelles.

Dans une conduite, les contraintes s'exercent dans deux directions (figure 4) circonférentiellement (contrainte dite circonférentielle) et longitudinalement (contrainte dite longitudinale ou axiale).

Les fissures de fatigue se forment de façon perpendiculaire à la direction de la contrainte principale de traction. Nous trouvons, le plus souvent, des fissures longitudinales car les contraintes circonférentielles sont les plus élevées; elles sont situées dans les zones de concentrations de contrainte axiale élevée.

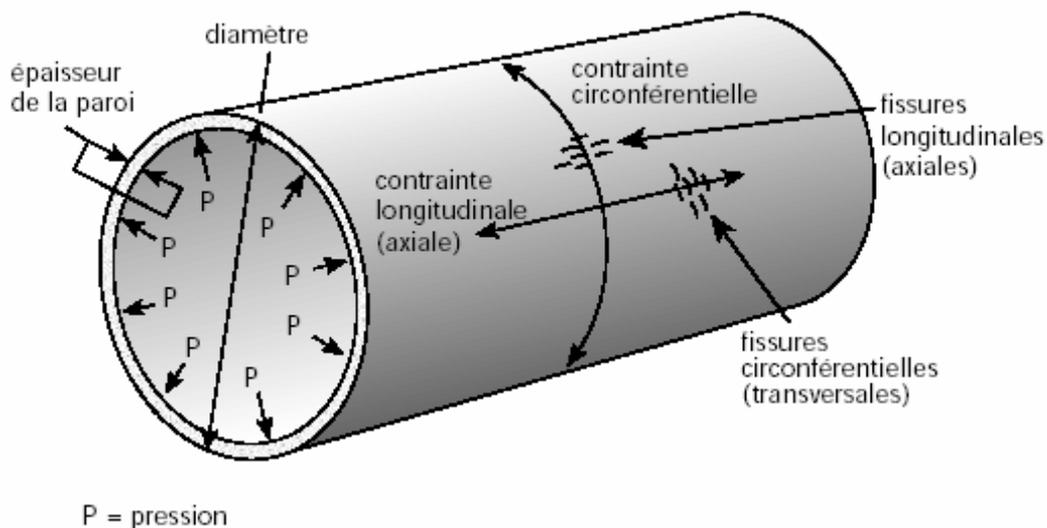


Figure 4 : Contraintes s'exerçant sur un pipeline [3].

Les différentes sources de contraintes circonférentielles sont :

- La pression interne de service est la composante de contrainte la plus importante,
- La fabrication de la conduite induit des contraintes résiduelles,
- La pression interne, s'exerçant sur une conduite ovalisée, donne une contrainte de flexion,
- Au niveau des soudures, ou associée à des stries, à des piqûres de corrosion, à des éraflures, nous avons naissance de concentration de contraintes,
- Les tassements et glissements de terrain induisent des contraintes secondaires,
- Les changements de températures le long de l'axe du gazoduc.

Pour les sources des contraintes longitudinales, nous citons :

- La pression interne de service donne une contrainte pouvant atteindre le tiers, voir la moitié de la contrainte circonférentielle,
- Les glissements de terrain et tassements de sol,
- La variation de température le long de l'axe du gazoduc.

2 Pression interne de service

La pression interne dans un pipeline fluctue continuellement. Elle varie en fonction du débit auquel le gaz est injecté dans le réseau et prélevé aux points de livraison en aval. Les exploitants de pipelines ne peuvent contrôler ces débits. Dans un pipeline à produits liquides, la pression fluctue davantage en fonction de l'état d'arrêt ou de la marche des pompes, et au gré des variations de la masse volumique du liquide pompé. La figure 5 montre le profil de pression de 20 jours d'un pipeline à produits liquides [1].

Pour bien caractériser la pression de service d'un pipeline (et donc les contraintes), il faut tenir compte de trois facteurs : (i) la pression maximale de service ; (ii) la plage de fluctuation de la pression et la pression minimale, environ de 22% de la pression maximale de service ; (iii) le taux de variation de la pression (variation quasi-instantanée dans certains cas, et s'étalant sur plusieurs jours dans d'autres) [1].

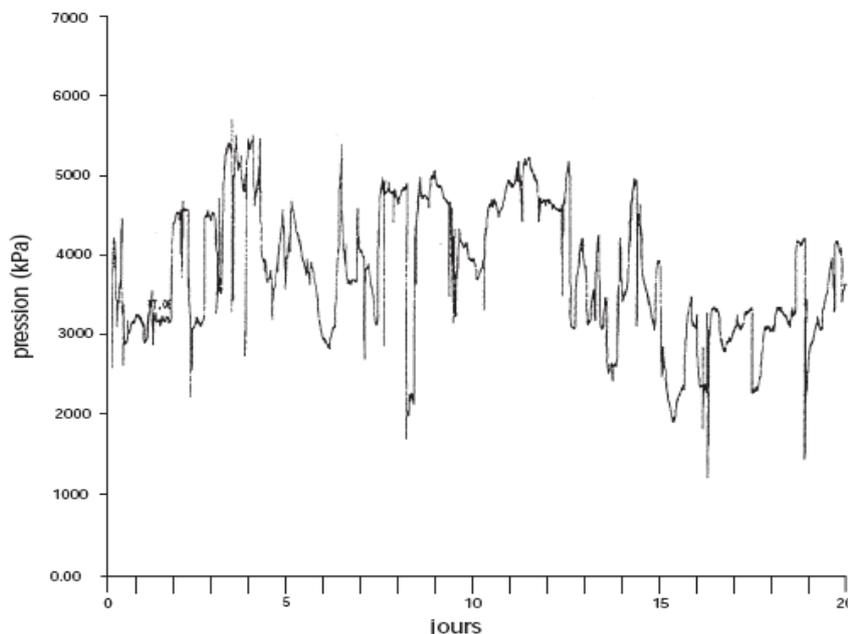


Figure 5: Exemple d'un profil de pression de 20 jours d'un pipeline à produits liquides [1].

Les fluctuations, couramment exprimées par le rapport R de la contrainte minimale à la contrainte maximale, sont mesurées le long de la circonférence. En général, dans un gazoduc, la pression minimale est de l'ordre de 85% de la pression maximale de service.

Dans le cadre de cette étude, le rapport de charge R , donné par l'industriel, est de $4/7$. Il caractérise le rapport de variation de la pression de service, pour une limite inférieure en pression de 40 bars. La limite supérieure en pression est de l'ordre de 70 bars.

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 X70. L'objectif est ici d'évaluer l'influence de l'hydrogène cathodique sur les propriétés mécaniques de ce matériau

Ce mémoire est articulé autour de **quatre chapitres** :

Le chapitre I présente une étude bibliographique générale sur la fragilisation des aciers par l'hydrogène. Cette partie s'articule autour de trois axes :

1. Une synthèse bibliographique relative aux questions d'adsorption, d'absorption, de diffusion, de transport et de piégeage de l'hydrogène dans les métaux. Les mécanismes et les modèles de fragilisations sont aussi présentés.
2. la fatigue-corrosion et les différents modèles des vitesses de fissurations existants.
3. Nous introduisons les états d'avancement des recherches scientifiques réalisées durant ses dernières années sur l'effet de l'hydrogène sur les aciers

Le chapitre II a comme objectif de présenter le matériau utilisé, les machines et les montages spécifiques utilisés pour les essais à l'air et sous hydrogène. Cette partie est focalisée sur :

- Le mode de fabrication de source (tuyau) qui possède un diamètre extérieur de 710 mm et une épaisseur de 12,7mm.
- La composition chimique et l'observation microstructurale de l'acier API X70, qui est ferrito-perlitique.
- La mesure de la taille de grains
- La mesure de la microdureté
- La présentation de la procédure d'endommagement par l'hydrogène cathodique dans la solution NS4.
- Les différents montages et machines utilisés

Le chapitre III est consacré à l'effet de l'hydrogène sur les caractéristiques mécaniques de l'acier API X70. Des essais de traction, ténacité et fatigue sont réalisés. Les résultats expérimentaux à l'air et sous hydrogène sont comparés. L'explication des différentes procédures de préparation des éprouvettes et du déroulement des essais réalisés, ainsi que l'analyse, l'interprétation et la discussion des résultats, sont présentés.

Le chapitre IV est consacré à déterminer la nocivité des défauts sous hydrogène. Le niveau de la dangerosité des défauts et la variation des facteurs de sécurité et de sûreté seront présentés par le Diagramme Intégrité Rupture Modifié (D.I.R.M.).

Une **conclusion générale** met l'accent sur les résultats les plus importants obtenus dans cette étude.

Chapitre I

*Etude
bibliographique*

I. Fragilisation des aciers par l'hydrogène

L'hydrogène est le plus petit des atomes ; son rayon atomique, du même ordre de grandeur que la taille des sites interstitiels du réseau métallique, lui permet d'entrer facilement en solution d'insertion dans le fer et les aciers. Les sites interstitiels privilégiés sont les sites tétraédriques pour la structure cubique centrée et octaédriques pour la structure cubique à faces centrées.

L'hydrogène ne se trouve dans l'atmosphère qu'à l'état de traces. Il est donc généré à partir des hydrocarbures (pétrole et ses dérivés) et de l'eau, et représente la fraction la plus légère de la molécule H₂O.

L'hydrogène est un gaz incolore, inodore et sans saveur, extrêmement inflammable, très léger et réagit facilement en présence d'autres substances chimiques. Le tableau I-1 présente quelques données caractéristiques de l'hydrogène.

Poids moléculaire	2,016 g/mol
Solubilité dans l'eau (1,013 bar et 0°C)	0,0214 vol/vol
Concentration dans l'air	0,00005 % vol
Température d'auto inflammation	560 °C
Masse volumique de la phase liquide (1,013 bar au point d'ébullition)	70,973 kg/m ³
Masse volumique du gaz (1,013 bar au point d'ébullition)	1,312 kg/m ³
Masse volumique de la phase gazeuse (1,013 bar et 15°C)	0,085 kg/m ³
Point de fusion	-259°C
Point d'ébullition (1,013 bar)	-252,8°C
Chaleur latente de vaporisation (1,013 bar au point d'ébullition)	454,3 kJ/kg
Chaleur latente de fusion (1,013 bar, au point triple)	58,158 kJ/kg
Viscosité (1,013 bar et 15°C)	0,0000865 Poise
Conductivité thermique (1,013 bar et 0°C)	168,35 mW/(m.K)
Facteur de compressibilité (en phase gazeuse à 1,013 bar et 15°C)	1,001

Tableau I-1 : Données caractéristiques sur l'hydrogène [4].

I.1. Les différents modes d'obtention [5]

L'hydrogène est un gaz tellement léger qu'il ne peut pas être retenu dans notre atmosphère. Encore plus léger que l'hélium qui gonfle les ballons. Impossible donc de trouver de l'hydrogène gazeux sur terre.

Et pourtant, l'atome d'hydrogène est le plus abondant dans l'univers. On le retrouve partout, mais jamais tout seul. Il est toujours associé à d'autres atomes.

Tout d'abord dans l'eau. La molécule d'eau est composée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène. Et de l'eau, on en trouve beaucoup : elle recouvre 70% de notre terre et constitue plus de 60% de notre corps!

Ensuite dans les hydrocarbures, qui comme leur nom l'indique, sont formés de carbone et d'hydrogène.

- **L'électrolyse de l'eau**

La réaction chimique, qui se produit lors de l'électrolyse de l'eau, est la réaction inverse à celle obtenue dans une pile. Il faut de l'eau très pure (dé-ionisée) pour éviter que les impuretés perturbent le fonctionnement de l'électrolyse. Typiquement, la cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (cathode et anode), d'un électrolyte et un générateur de courant. L'électrolyte peut être une membrane polymère échangeuse de protons ou une membrane céramique conductrice d'ions oxygène.

Dans le cas d'une membrane échangeuse de protons, nous avons les réactions suivantes:

- A l'anode, l'eau se dissocie en oxygène et en protons. Les électrons partent dans le circuit.



- A la cathode, les protons, passés à travers la membrane, se recombinent avec les électrons pour donner l'hydrogène.



Sous l'apport du courant, l'eau est dissociée en hydrogène et oxygène. Il est nécessaire d'apporter de l'énergie électrique, puisque l'enthalpie de dissociation de l'eau est de 285kJ/mol. Cela correspond à un potentiel théorique de 1,481 V à 25°C, mais en pratique nous sommes plutôt entre 1,7 à 2,3 V.

Actuellement, des électrolyseurs d'une puissance de 1 à 100 kW sont développés. Le principal inconvénient de cette méthode est sa dépendance à l'utilisation de l'énergie électrique (dont la production est polluante). Il faudrait donc lui coupler de l'électricité provenant de source non polluante : solaire, éolienne, ou hydroélectrique. Le coût de la production par électrolyse est élevé, de l'ordre de 3 euros par kilogramme (avec un prix moyen du kilowatt heure de 6 centimes d'euros en France).

- **Le craquage de l'eau**

Le nucléaire pourrait aussi permettre la production d'hydrogène. Depuis 5 ans, des réacteurs dits de 4ème génération sont à l'étude. Plus sûrs, ils devront aussi permettre de consommer moins de combustible nucléaire, produire moins de déchets mais également produire autre chose que de l'électricité : de l'hydrogène ou de l'eau de mer dessalée. On parle de rendements de l'ordre de 50 %.

Peu de pays (10 en tout) travaillent actuellement sur cette technologie, nous citons la France, les USA, le Japon, l'Argentine, le Brésil, Canada, Corée du Sud, Afrique du Sud, Suisse, Royaume-Uni. Il existe en tout 6 technologies : le réacteur à neutrons rapides (R.N.R.) refroidi soit par du sodium liquide, soit par un alliage de plomb liquide, ou encore par du gaz, le réacteur refroidi avec de l'eau supercritique, le réacteur à gaz à très haute température, et enfin le réacteur à sels fondus.

Le CEA a retenu en particulier le réacteur à gaz à haute température, soit 1100°C. Ce haut niveau de température permet de décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène par une réaction catalysée. Le Japon et les USA s'intéressent au système refroidi au sodium.

Néanmoins, cette technologie ne serait commercialement disponible que vers 2030-2040.

- **Le reformage à la vapeur**

Le gaz naturel et le charbon, brûlés à haute température, permettent d'obtenir de l'hydrogène. Cette opération, appelée reformage à la vapeur, est toutefois polluante puisqu'elle dégage du dioxyde de carbone, qui entre en compte dans l'effet de serre.

Avec le gaz naturel, le coût de production revient en moyenne à plus de 1 euro par kilogramme d'hydrogène, mais il augmente drastiquement lorsque l'on prend en compte les coûts de stockage du dioxyde de carbone (par piégeage au fond des océans ou dans la cavité souterraine ayant servi à l'extraction du pétrole ou du gaz).

- **La biomasse**

La biomasse (bois, cellulose, déchets, etc.) est quasiment illimitée et renouvelable.

Plusieurs méthodes existent actuellement :

- transformation en alcool (éthanol, méthanol) ou méthane suivi de reformage,
- pyrolyse et gazéification de la biomasse suivies de reformage.

La fermentation de la biomasse permet de produire une solution alcoolisée, dont on pourra ensuite obtenir après distillation du méthanol ou de l'éthanol. Un autre type de fermentation (anaérobie) permet d'obtenir du biogaz contenant essentiellement du méthane et du CO₂. Ceux-ci peuvent être ensuite reformés suivant les procédés vus précédemment.

Dans le cas de la gazéification de la biomasse, on sèche la biomasse, puis on la thermolyse à 600°C. On la fait réagir vers 1000°C avec de l'air ou de l'eau (reformage), et on élimine enfin les impuretés. De là, on obtient un gaz riche en H₂ et CO, que l'on peut utiliser directement pour produire de l'électricité, purifier pour en extraire H₂, ou transformer en méthanol. C'est un procédé dont la mise au point pourrait mettre encore 5 à 8 ans.

Son coût de production est supérieur à 2 euros par kilogramme.

- **Les produits organiques**

La bio photolyse permet à des organismes vivants (algues et bactéries) de casser les molécules d'eau en produisant de l'hydrogène. Actuellement, les rendements ne sont pas suffisamment élevés. Toutefois, en modifiant le matériel génétique de certaines bactéries, il serait possible d'optimiser leur rendement. Une autre voie vise à intégrer ces "capteurs vivants" sur des puces électroniques, symbole d'une convergence entre nanotechnologie et biotechnologie.

I.2. Pénétration de l'hydrogène dans les aciers

I.2.1 Pénétration à partir d'un environnement gazeux

L'absorption de l'hydrogène dans un métal nécessite la distribution de la molécule H₂ au contact de la surface. L'interaction « métal hydrogène » peut être représenté par les réactions suivantes [6]:





En faisant l'hypothèse d'une solution diluée et d'un taux de recouvrement faible, l'activité de l'hydrogène dissous s'exprime pour un domaine de température et de pression d'hydrogène donné, selon la loi de sieverts :

$$a(H_{ads}) = K \cdot [p(H_2)]^{1/2} \quad (I.6)$$

Où $p(H_2)$ est la pression d'hydrogène et K une grandeur fonction des constantes de vitesse des réactions citées ci-dessus.

Conformément à l'équilibre de la réaction de pénétration, la solubilité S est proportionnelle à l'activité $a(H_{ads})$, et peut s'exprimer, pour une solution diluée, sous la forme :

$$S = S_0 \cdot [p(H_2)]^{1/2} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_s}{kT}\right] \quad (I.7)$$

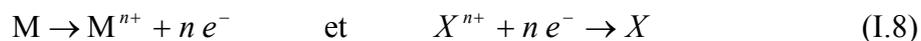
Où ΔH_s est l'enthalpie de dissolution ; $S_0 = \text{constante}$.

Cette expression illustre l'importance des deux paramètres : pression de l'hydrogène $p(H_2)$ et la température.

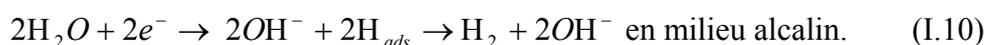
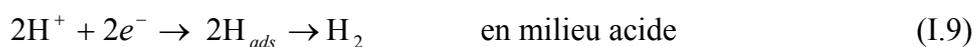
La présence d'impuretés dans l'atmosphère gazeuse est un autre paramètre très important. L'adsorption d'impuretés sur la surface peut se traduire à la fois par un blocage de certains sites d'adsorption (une diminution du taux de recouvrement) et par une modification de l'énergie de liaison $M - H_{ads}$; il en résulte une modification du mécanisme et/ou de la cinétique de pénétration de l'hydrogène.

I.2.2 Pénétration à partir d'un environnement liquide

Tout mécanisme de corrosion électrochimique implique l'existence, à l'interface « électrolyte électrode », de réactions anodique et cathodique couplées du type :



Or, dans tout environnement contenant de l'eau ou qui est source de cations H^+ (type d'environnement dans lequel la corrosion électrochimique est rencontrée dans la majorité des cas pratiques), la réaction cathodique a une très forte probabilité d'être une réaction conduisant au dégagement d'hydrogène à la surface de la cathode. Les deux réactions d'hydrogénation possibles dépendent de l'environnement, surtout de son pH. On aura alors globalement [7].



Les mécanismes de décharge cathodique de l'hydrogène ainsi que l'absorption d'hydrogène, qui leur est associée, dépendent de nombreux paramètres :

- Nature de l'électrolyte (pH, pureté, teneur en oxygène dissous, etc.)
- Nature et état structural du métal (courant d'échange, hétérogénéités chimique ou structurales sur la surface film superficiel, impuretés, défauts, etc.)
- Conditions de polarisation (densité de courant et surtout surtension d'hydrogène).

Nous nous limiterons ici à rappeler que dans le cas des milieux acides la décharge cathodique de l'hydrogène fait intervenir trois étapes principales, les deux dernières intervenant en parallèle [7].

- Le transfert de charge au travers de la double couche et l'adsorption chimique (réaction de Volmer).



- La recombinaison des atomes adsorbés conduisant au dégagement d'hydrogène gazeux :

⇒ Mécanisme physico-chimique (selon Tafel)



⇒ Mécanisme électrochimique (selon Heyrovsky)



- Et, en parallèle, la pénétration dans le métal :



Les vitesses relatives de chacune de ces étapes, conditionnent l'absorption d'hydrogène. Elles dépendent de trois paramètres principaux : taux de recouvrement en hydrogène adsorbé H_{ads} ; énergie d'adsorption ; surtension d'hydrogène sur la surface.

Si l'on évoque l'entrée d'hydrogène à partir d'un environnement liquide il faut remarquer le rôle primordial de certaines impuretés dans la solution [7]. Il y a des espèces qui augmentent la surtension de l'hydrogène et ralentissent la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire, favorisant ainsi la pénétration. On les appelle parfois des « poisons ». Ce sont des espèces inorganiques (H_2S , As_2O_3 , Hg_2Cl_2 , CO , CS_2 , KCN , KSCN), ainsi que certaines espèces organiques. Par contre, d'autres espèces, dans l'environnement liquident, diminuent la surtension de l'hydrogène et facilitent sa recombinaison. Ce sont certains groupes de molécules organiques contenant par exemple des radicaux $-\text{NH}$, $-\text{CH}$, $-\text{OH}$. Le rôle des impuretés contenues dans le métal, sera discuté dans la partie concernant les facteurs métallurgiques intervenant dans le processus de fragilisation des métaux par l'hydrogène.

Comparaison entre chargement gazeux et cathodique

L'étude d'un acier austénitique 316L chargé par voie cathodique ou gazeuse [8] 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 I.2, avec :

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

Voie de chargement	Conditions de chargement	$D_0 t \left[\left(\frac{e}{2} \right)^2 \right]$	R(%)	C_{tot}
Cathodique	0,1 M NaOH, 72h, 50 Ma / cm^2 , 95°C	0,069	28	130
	0,1 M NaOH, 144h, 50 Ma / cm^2 , 95°C	0,138	42	313
	0,1 M H ₂ SO ₄ , 50h, 50 Ma / cm^2 , 95°C	0,048	24	240
Gazeux	48h, 140 bar, 450°C	15	100	41
	48h, 180 bar, 600°C	69	100	51

Tableau I.2 : Evolution des paramètres avec les conditions de chargement [8]

Le paramètre sans dimension $D_0 t \left[\left(\frac{e}{2} \right)^2 \right]$ permet de représenter la forme du profil de concentration de l'hydrogène dans la demi-épaisseur $e/2$ de la plaque de 316 L. 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 supérieure quand le chargement est effectué par voie gazeuse, le paramètre $D_0 t \left[\left(\frac{e}{2} \right)^2 \right]$ indique au contraire une distribution homogène d'hydrogène dans le matériau.

La Figure I.1 présente l'évolution du profil de concentration en hydrogène, intrinsèquement liée au paramètre $D_0 t \left[\left(\frac{e}{2} \right)^2 \right]$, en fonction du mode de chargement dans la demi-épaisseur d'une plaque de 316 L. C_{01} et C_{02} 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 H₂ en surface est bien supérieure lors du chargement cathodique, par comparaison au chargement gazeux.

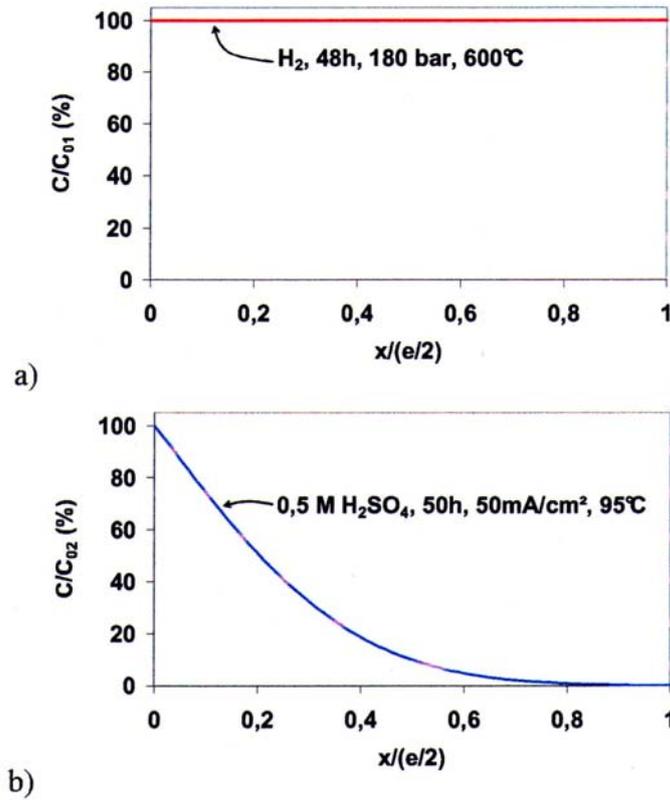


Figure I.1 : Evolution du ratio de la concentration d'hydrogène C dans le matériau sur la concentration d'hydrogène maximale C_0 pouvant être introduite lors d'un chargement gazeux (a) et cathodique (b) en fonction de la profondeur, désignée par x [8].

L'étude des profils de concentration présentés sur la Figure I.1 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 I-2). 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 cœur 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 I.2). 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 $D_0 t \left[\left(\frac{e}{2} \right)^2 \right]$, 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 I-2.

I.3. Mécanismes de transport de l'hydrogène

I.3.1. Diffusion interstitielle

Comme nous l'avons souligné, l'hydrogène se dissout sous forme atomique ou protonique dans le fer et les aciers, et se localise dans les sites cristallographiques les plus probables, tétraédriques ou octaédriques. La solubilité de l'hydrogène dépend de la structure de l'acier ; ainsi, elle est beaucoup plus importante dans l'austénite, réseau cubique à faces centrées (c.f.c), que dans la ferrite, réseau cubique centré (c.c).

Les phénomènes de diffusion, provoqués par un gradient de potentiel chimique, résultant soit d'une variation de la concentration en hydrogène, soit d'un gradient de contrainte ou encore d'un gradient de température. La diffusion est un phénomène thermiquement activé, la loi d'Arrhenius lie la température au coefficient de diffusion :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E_d}{RT}\right) \quad (\text{I.15})$$

Où D_0 : facteur de fréquence dépendent généralement du matériau et de la structure cristallographique $[m^2 \cdot s^{-1}]$

E_d : énergie d'activation de la diffusion $[J \cdot mol^{-1}]$

R : constante de gaz parfait ($R = 8,3 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

T : température $[K]$

Pour la diffusion d'hydrogène dans un système « fer a –H », les valeurs de ces constantes sont [9] : $D_0 1.10^{-7} m^2 s^{-1}$ et $E_d 13,4 KJ \cdot mol^{-1}$.

La diffusion interstitielle n'est pas le seul mode de transport de l'hydrogène dans le métal ; nous connaissons d'autres mécanismes, tels que le transport par les dislocations mobiles, ou les « courts-circuits de diffusion ».

I.3.2. Transport par les dislocations

Le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles intervient en général lors d'une déformation plastique locale (fond de fissure par exemple). Il existe un champ supplémentaire de contraintes autour des dislocations. Ce champ de contraintes y favorise l'accumulation des atomes. L'hydrogène est « accroché » (piégé) par la dislocation et la suit dans son mouvement.

Peu d'études ont permis à ce jour une mise en évidence directe de ce mécanisme ou une quantification de la cinétique et des quantités transportées dans les conditions usuelles de température.

Les premiers à suggérer que les interactions "hydrogène - dislocations" interviennent dans les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène sont Bastien et Azou [10].

Ce mécanisme, basé sur le fait que l'hydrogène sous forme de proton, pourrait être transporté par les dislocations et ainsi, contribuerait à la création d'une microfissure au niveau de l'empilement des dislocations. Ceci nécessite que les protons puissent suivre les dislocations en mouvement. Pour ce faire, il est impératif que la vitesse de diffusion des protons soit supérieure ou égale à la vitesse de déplacement des dislocations, résultats en accord avec les observations expérimentales réalisées.

La figure I.2 montre la concentration de l'hydrogène dans un échantillon d'acier X46 en flexion 3 points, pour différents moments de flexion appliqués. La zone de contraintes élevées (zone blanchie au milieu de l'échantillon) est fortement chargée en hydrogène. Les dislocations, en grand nombre dans cette zone, jouent le rôle de pièges pour l'hydrogène.

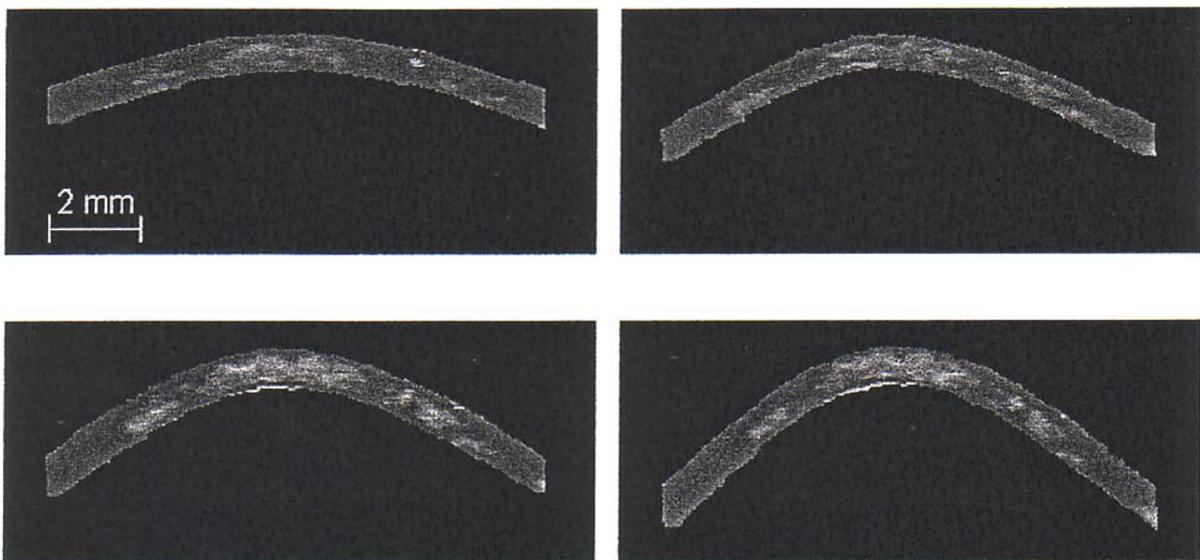


Figure I.2 : Images obtenues par microscopie photoélectrochimique d'un échantillon d'acier X46 chargé en hydrogène, pour différents moments de flexion appliqués [5].

I.3.3. Courts-circuits de diffusion

Les phénomènes de court-circuit de diffusion associés à la présence de défauts planaires (joints de grains) interviennent fréquemment sur le processus de diffusion de nombreux éléments interstitiels ou non. De tels effets ne sont pas observés pour l'hydrogène, lorsque son coefficient de diffusion réticulaire est très élevé. En revanche, des observations récentes montrent l'existence de phénomènes de diffusion préférentielle, le long de grains, dans certaines structures austénitiques stables (nickel ou aciers inoxydables), Figure I.3.

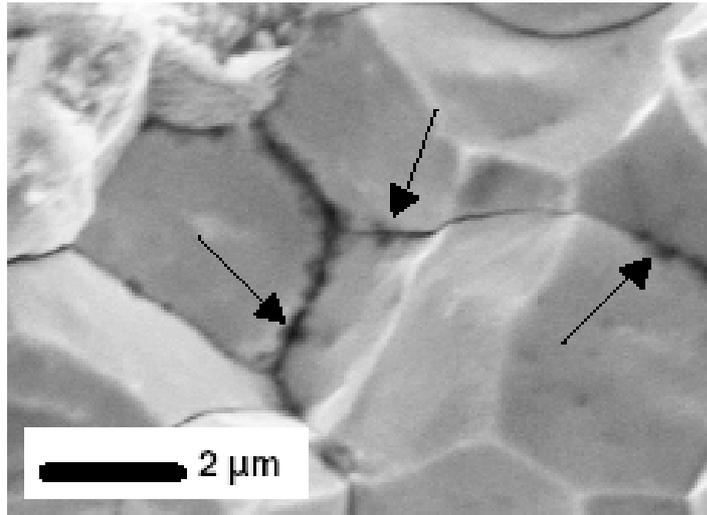


Figure I.3 : Image de rupture intergranulaire d'un échantillon d'acier P420M, en corrosion sous contraintes [5, 11].

La figure I.4 montre la ségrégation de l'hydrogène en pointe de fissure (zone de triaxialité de contraintes maximale).

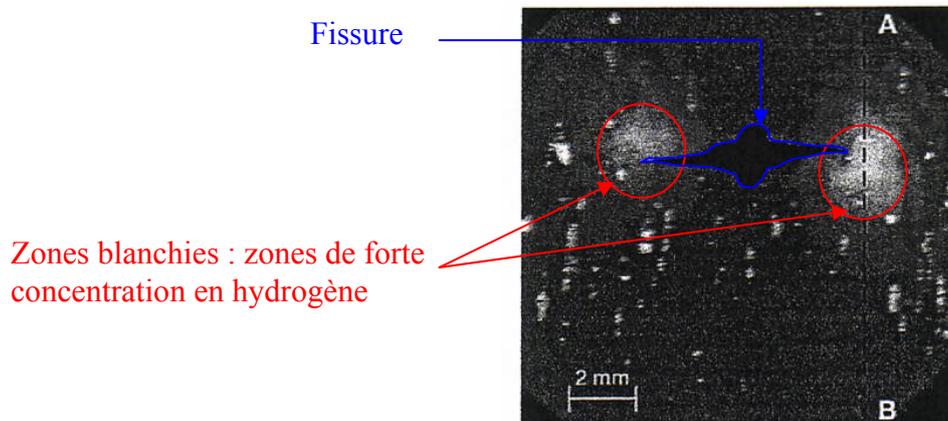


Figure I.4 : Image obtenue par microscopie photoélectrochimique de la zone proche d'une fissure (acier X46 chargé en H₂) [5, 12].

I.4. Mécanismes de piégeage

La diffusion de l'hydrogène dans les métaux est perturbée par la présence de défauts dans le réseau cristallin. Ces défauts ayant une énergie d'interaction avec l'hydrogène plus élevée que celle des sites interstitiels du réseau. Ils provoquent une localisation de l'hydrogène. On les appelle « pièges » de l'hydrogène. La probabilité d'en sortir est faible, et dépend de cette énergie d'interaction (figure I.5)

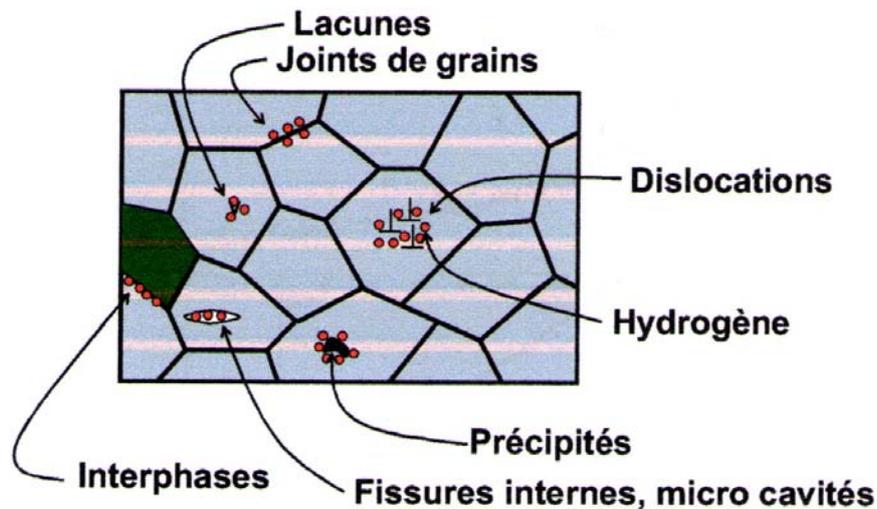


Figure I.5. Schématisation des sites de piégeage de l'hydrogène

Pressouyre [13] a donné deux raisons principales pour lesquelles la probabilité de saut est modifiée dans le réseau :

- La première tient à l'existence d'une force « poussant » l'hydrogène dans une direction préférentielle ; dans ce cas, la hauteur moyenne de saut reste inchangée, mais la probabilité pour l'atome de passer au-dessus de la barrière de potentiel est dissymétrique.
- La deuxième raison est liée à toute discontinuité physique du réseau, ce qui fait ici changer la hauteur moyenne de saut.

Le piégeage a pour origine l'existence d'une force de transport externe qui modifie la probabilité de saut dans une direction donnée ou d'une perturbation locale du réseau qui modifie la fréquence de saut.

Une classification des différents types de piégeage a été établie en fonction de :

- la localisation du piégeage (piégeage en volume ou sur la surface);
- son origine (interactions électronique, chimique ou élastique) ;
- l'existence ou non d'une interaction à longue distance entre le piège et l'atome interstitiel (pièges « attractif », « physique » ou « mixte ») ;
- la valeur de l'énergie d'interaction hydrogène-piège : une forte énergie d'interaction caractérise les pièges « irréversibles » à une température donnée, c'est-à-dire les sites au niveau desquels la probabilité de piégeage est quasi nulle. Pour un piège « réversible », d'énergie plus faible, il existe un équilibre entre les atomes d'hydrogène qui occupent le piège et les sites du réseau (la notion de piège « réversible » ou « irréversible » n'a de sens que pour une température donnée);
- la taille du piège qui peut être ponctuel (atome interstitiel, lacune...), linéaire (dislocation), plan (interface entre phases, joint de grains...) ou volumique (microporosité, fissure...).

La figure I.5 schématise des sites de piégeage de l'hydrogène

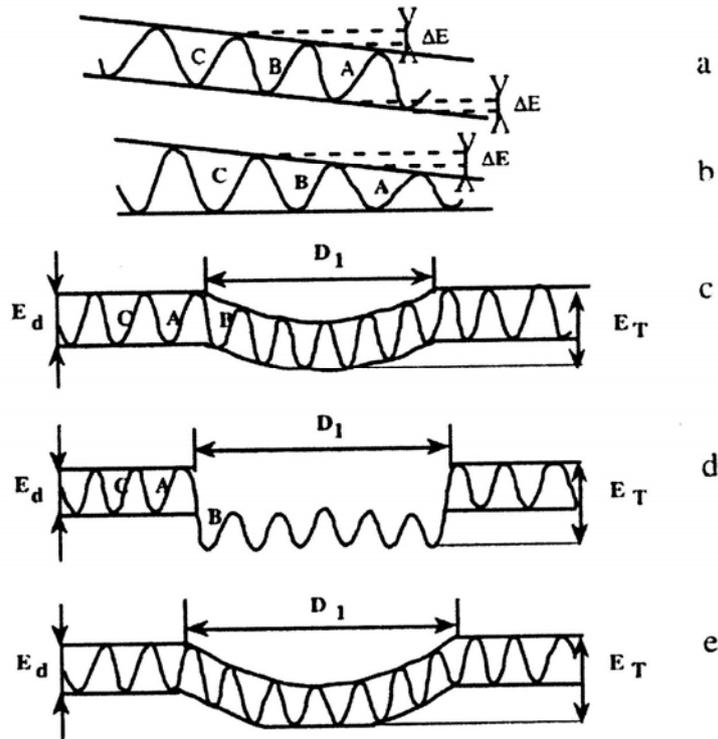


Figure I.6 : Variation énergétique des sauts de diffusion [13]

- | | |
|-----------------|---|
| Par existence : | a) d'une force agissant sur l'atome d'hydrogène |
| | b) de perturbations physiques du réseau |
| Par piégeage | c) piège attractif |
| | d) piège physique |
| | e) piège mixte. |

Ainsi, les pièges peuvent être identifiés en plusieurs catégories, Figure I.6.

a) piège attractif

Il résulte de l'existence de forces d'attraction pouvant maintenir en place un atome d'hydrogène dans un réseau. Elles ont quatre origines :

- Électronique : les forces d'attraction d'origine électronique ont lieu chaque fois qu'un défaut introduira un manque d'électrons
- Contraintes : les forces engendrées par les contraintes doivent leur origine à l'existence de zones de tension où la solubilité de l'hydrogène est plus grande
- Thermiques : les forces dues au gradient de température accroissent la solubilité de l'hydrogène avec l'augmentation de la température

- Gradient de potentiel chimique.

Il existe des pièges de taille atomique. Les éléments à gauche du fer dans la classification périodique, peuvent attirer l'hydrogène ainsi que les atomes de substitution de plus petite taille que le fer.

b) piège physique

Ce sont des discontinuités du réseau cristallin, où l'état énergétique est favorable pour y placer de l'hydrogène. C'est le cas par exemple des joints de grains incohérents, des interfaces « particules réseau », dislocations.

c) piège mixte

Ce sont des combinaisons de pièges attractifs et de pièges physiques comme les dislocations, avec le champ tridimensionnel de contraintes autour de chaque dislocation. La réversibilité ou irréversibilité du piège est liée à son énergie de dépiégeage : il est évident que les pièges où l'énergie de piégeage est égale à celle de dépiégeage sont des pièges réversibles, facilitant la probabilité pour l'hydrogène de s'échapper.

Les phénomènes de piégeage ont les effets suivants [7]:

- Augmenter la solubilité apparente de l'hydrogène ;
- Diminuer sa diffusivité apparente ;
- Introduire une éventuelle dépendance dans la cinétique de pénétration de l'hydrogène vis-à-vis de son activité sur la surface, non prévisible à partir des lois classiques de la diffusion ;
- Favoriser des phénomènes de concentration locale, origine des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.

I.5. Les principaux modèles de fragilisation par l'hydrogène

La plupart des méthodes ont été développées pour expliquer des cas concrets de fragilisation par l'hydrogène. Mais l'hétérogénéité des cas individuels fait que la plupart des théories existantes expliquent bien des dégradations spécifiques des aciers, et s'avèrent insuffisantes dans de nombreux autres cas. On ne peut prétendre l'existence d'une théorie universelle prenant en compte tous les cas de fragilisation par l'hydrogène. Nous décrivons successivement les types de mécanismes des principales théories suivantes :

- ⇒ Pression interne de l'hydrogène (Zapffe, Sims)
- ⇒ Théorie de l'énergie de surface (Petch)
- ⇒ Décohésion (Troiano, Oriani)
- ⇒ Structure électronique du métal (Fidelle)
- ⇒ Interactions « hydrogène déformation plastique » (Bastien, Azou, Lynch...)
- ⇒ Formation des hydrures ou transformation de phases (Birnbaum)

I.5.1 Mécanisme basé sur la pression interne de l'hydrogène

Ce mécanisme plus ancien, (Zapffe, 1940) [14] repose sur la recombinaison de l'hydrogène moléculaire sous forme gazeuse dans des défauts de la microstructure (cavités, joints de

grains, interfaces, etc.). La fissuration serait la conséquence de la présence des pressions élevées en hydrogène (>0,5 MPa). Ce mécanisme semble a priori séduisant pour expliquer les cas de fissurations internes, tels que cloquages ou fissures de ségrégations.

Le mécanisme de la pression interne présente néanmoins de nombreux points faibles :

- Il ne permet pas d'expliquer les ruptures et fissurations intervenant pour des faibles activités en hydrogène (hydrogène gazeux à la pression atmosphérique, protection cathodique) ;
- en présence d'une forte activité en hydrogène externe, la fissure devrait se propager jusqu'à la rupture finale (augmentation du facteur d'intensité de contrainte, lorsque la fissure se propage), cas rarement observé.

En résumé, il semble que ce mécanisme soit insuffisant pour expliquer tous les aspects de la fragilisation par l'hydrogène. Il n'en reste pas moins que des pressions internes élevées peuvent être créées dans un matériau, pour contribuer à la fissuration. Ces contraintes viennent s'ajouter aux contraintes appliquées ou résiduelles.

I.5.2 Mécanismes basés sur la réduction de l'énergie de surface

Petch est le premier à proposer ce type de mécanisme [15]. Il suggère que la fragilisation par l'hydrogène puisse s'expliquer par une réduction de l'énergie de surface due à l'hydrogène absorbé. Selon le modèle de Griffith de la rupture fragile dans le cas d'un matériau parfaitement élastique, la contrainte de rupture est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie de surface. Une diminution de l'énergie de surface doit donc conduire à une augmentation de la fragilité. Il existe plusieurs objections à l'encontre de ce type de mécanisme [16] :

- L'énergie de surface, caractérisant la rupture, est généralement nettement plus élevée que l'énergie de surface thermodynamique ne doit pas affecter de façon importante la contrainte de rupture.
- D'autres gaz, possédant des énergies d'adsorption plus élevées que l'hydrogène tels qu'O₂, N₂, H₂O, etc., devraient dans ces conditions avoir un effet fragilisant. Au contraire, il est admis que des traces d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'hydrogène réduisent les risques de fragilisation par l'hydrogène.

I.5.3 Mécanismes basés sur la réduction des forces de cohésion

Ce type de mécanisme est dérivé du concept introduit par Troiano [17] qui propose que l'hydrogène influence les ruptures des liaisons atomiques en pointe de fissure et agit ainsi sur les forces de cohésion inter atomique. Dans ce sens, ces mécanismes se rapprochent des mécanismes d'énergie de surface ; néanmoins, on suppose que l'hydrogène est absorbé dans le matériau. Ce modèle est à la base de la théorie de Oriani.[18].

L'hypothèse de base des mécanismes de décohésion est que la rupture fragile intervient quand les contraintes locales dépassent les contraintes de liaison inter atomique, et que la présence d'hydrogène soluble réduit ces forces de cohésion.

Ce mécanisme suppose des concentrations locales en hydrogène dissous élevées, dans le réseau, aux joints de grains, aux interfaces « matrice inclusions », précipités etc. Les pièges à hydrogène sont considérés comme des sites privilégiés d'enrichissement en hydrogène, mais le principal facteur d'enrichissement en hydrogène à la pointe d'une fissure résulte des concentrations de contraintes en traction (zones de tri axialité).

I.5.4 Mécanisme basé sur la structure électronique du métal

Fidelle [19] a montré une corrélation entre la sensibilité à la fragilisation des métaux par l'hydrogène et la structure électronique d'un métal, par l'analyse du tableau de Mendeleïev. Il a pu ainsi affecter à tous les métaux, en fonction des sources d'hydrogénation (atomique, moléculaire, hydrure, composé chimique gazeux tel que H₂O ou CH₄), un critère qualitatif de dégradation sûr, probable, improbable et impossible.

I.5.5 Formation d'hydrures métalliques et transformations de phases

Signalons que dans certains systèmes métalliques, il a été montré que la fragilisation par l'hydrogène résulte de la formation d'hydrures métalliques ou de phases fragiles et de la rupture fragile de ces phases [20]. La formation de ces phases fragiles est favorisée d'une part par la présence d'hydrogène, et d'autre part par l'existence d'un champ de contraintes en pointe de fissure.

Une des conditions nécessaires pour observer la fragilisation, par formation d'hydrures métalliques, est que la vitesse de formation des hydrures soit suffisante pour empêcher d'autres modes de déformation de se produire (pour des vitesses de déformation trop élevées, ou des températures trop basses, une rupture ductile peut se produire). Une autre condition, pour qu'il y ait fragilisation est que l'hydrure métallique soit une phase intrinsèquement fragile, ce qui est généralement le cas.

I.5.6 Mécanismes basés sur les interactions « hydrogène déformation plastique »

L'hydrogène peut interagir avec des dislocations. Le transport de l'hydrogène par les dislocations a reçu de nombreuses preuves expérimentales [21]. De même, il a pu être démontré que les dislocations pouvaient constituer des pièges pour l'hydrogène.

Bastien et Azou [22] ont été les premiers à suggérer que les interactions « hydrogène dislocations » interviennent dans les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène. Leur idée de base est que l'hydrogène, sous forme de proton, peut être transporté par les dislocations et contribue à la création d'une microfissure au niveau de l'empilement des dislocations.

Cette théorie exige que les protons puissent accompagner les dislocations en mouvement, ce qui implique que la vitesse de diffusion des protons soit supérieure ou égale à la vitesse de déplacement des dislocations. Ceci est en accord avec les observations expérimentales qui montrent au moins, dans le cas des aciers, que la fragilisation par l'hydrogène disparaît aux basses températures et aux grandes vitesses de déformation. Il a été montré ci-dessus que la déformation plastique pouvait agir sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. Inversement, on peut poser la question de l'influence de l'hydrogène sur la

déformation plastique. Dans le cas des alliages, cet effet de l'hydrogène sur la déformation plastique reste un sujet de discussion. Deux effets opposés ont été décrits dans la littérature dans le cas des alliages ferreux :

- ⇒ L'hydrogène conduirait à une diminution de la plasticité.
- ⇒ L'hydrogène conduirait à une diminution des contraintes d'écoulement.

Il semble que ces effets dépendent des conditions expérimentales. Kimura et Matsui [23] ont montré que selon la composition chimique de l'acier et selon la température, un durcissement ou un adoucissement pouvait être observé.

I.5.6.1. Modèle de Stroh

Stroh [24] a été le premier à suggérer que la fragilisation par l'hydrogène dans les aciers puisse s'expliquer par un durcissement en pointe de fissure dû à la présence d'hydrogène dissous. Dans ce modèle, l'hydrogène bloque le mouvement des dislocations et augmente la contrainte d'écoulement. La forte mobilité de l'hydrogène lui permettant de suivre la propagation de la fissure.

I.5.6.2. Modèle de plasticité induite par l'hydrogène adsorbé – modèle de Lynch

Beachem [25] prend le contre-pied du modèle précédent et suggère que l'enrichissement en hydrogène en pointe de fissure facilite les mécanismes de déformation plastique conduisant à la rupture du matériau. Les modes de rupture observés en fragilisation par l'hydrogène, inter granulaire, quasi clivage ou ductile, dépendent des conditions de déformations et de microstructure de matériau. On peut parler de plasticité induite par l'hydrogène.

Le modèle de Lynch [26] se rapproche du modèle de Beachem. Dans ce modèle, on suggère que l'adsorption de l'hydrogène sur la surface conduit à une diminution des contraintes nécessaires pour créer des dislocations. En conséquence, une localisation de la déformation plastique se produit. Ce modèle a été proposé à l'origine, dans le cas d'alliages d'aluminium, pour expliquer des phénomènes de fatigue-corrosion, corrosion sous contrainte ou corrosion par les métaux liquides. L'approche de Lynch est intéressante, dans la mesure où elle prend en compte les effets combinés d'une localisation de la déformation plastique et de l'endommagement.

L'adsorption en pointe de fissures d'espèces nocives dont l'hydrogène, réduit la cohésion et la résistance au cisaillement entre les atomes. Elle favorise l'émission de dislocation et le développement de fissures, selon le mécanisme de glissement alterné (figure I.7.a) :

- Les dislocations injectées à partir du fond de fissure sur les plans de glissement engendrent l'avancée Δa et l'ouverture de la fissure, (figure I.7 b) ;
- La formation de lacune induite par l'activation des sources de dislocations situées en avant de la fissure, accompagne le processus de glissement pour accommoder la plasticité en fond de fissure,

- La coalescence des lacunes en tête de fissure fait avancer cette fissure. La fissure se produit donc à l'échelle macroscopique, selon le plan bissecteur des plans de glissement D_1 et D_2 , (figure I.7.c).

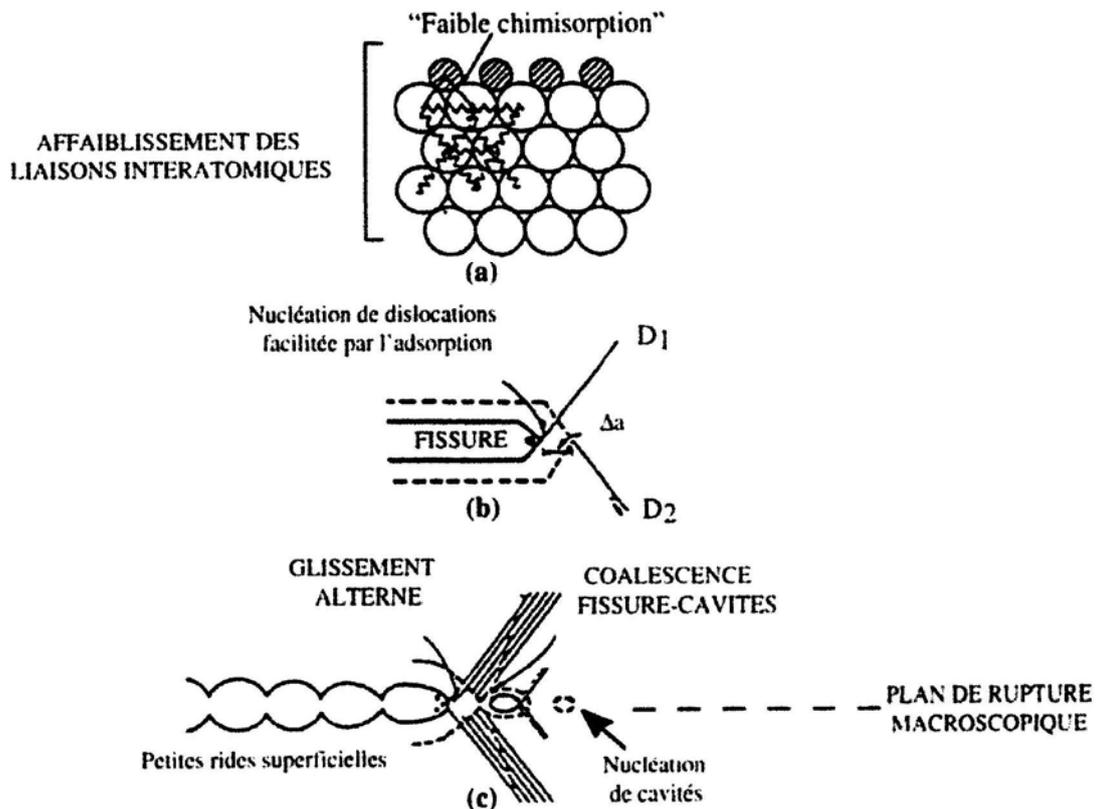


Figure I.7. : Schématisation de l'effet de l'adsorption sur les mécanismes de plasticité et de rupture dans le modèle de Lynch [26].

I.5.6.3. Modèle de Galland

Galland [27] suggère que l'enrichissement en hydrogène dans le matériau crée des dislocations facilement mobiles, libres, non ancrées par des atomes interstitiels (tel que le carbone dans les atmosphères de Cottrell des dislocations) et diminue ainsi la limite d'élasticité supérieure des aciers extra-doux. Pour un niveau de contrainte compris entre les limites d'élasticité supérieure et inférieure, il y a un passage spontané du domaine élastique au domaine plastique grâce aux mouvements faciles de ces dislocations, si l'hydrogénation est suffisante. L'interaction de ces dislocations mobiles avec l'hydrogène peut drainer une quantité importante d'hydrogène au voisinage d'obstacles dans la microstructure du métal, et provoquer ensuite une fissuration.

I.5.6.4. Modèle de la plasticité favorisée par la corrosion-modèle de Magnin

Le modèle de Magnin [28] est fondé sur un effet d'adoucissement par la corrosion en pointe de fissure, il prend en compte aussi la fragilisation par l'hydrogène liée à la plasticité.

Les étapes du processus sont les suivantes (figure I.8)

1. L'activation de sources de dislocations en pointe de fissure endommage le film protecteur et une dissolution localisée se produit sur les plans de glissement $\{111\}$
2. des lacunes et de l'hydrogène produits par les processus de dissolution diffusent le long de ce plan et y accroissent la mobilité des dislocations. La localisation sur un plan réduit l'émoussement de la fissure
3. les dislocations émises interagissent avec la forêt de dislocations formées par la déformation plastique antérieure. Il se forme donc deux zones : celle de la diffusion (plasticité accrue) près de la fissure et un autre durcie. Au-delà du fait de la différence de mobilité des dislocations, il se forme, à l'interface entre les deux zones qui peut être décrite comme un obstacle mobile, un empilement de dislocation où est transférée une part significative des contraintes de la pointe de fissure
4. le facteur d'intensité de contrainte peut atteindre la valeur critique K_{IC} (qui sera réduite par la présence d'hydrogène ségrégué sur les dislocations). Il peut être atteint en tête d'empilement et un embryon de fissure fragile va s'amorcer par une sorte de mécanisme de Stroh
5. du fait de la diminution par l'hydrogène de l'énergie de cohésion du plan de glissement, la fissure s'ouvre le long de ce plan sous l'effet de contraintes normales et des dislocations sont émises dans un plan de glissement symétrique, ce qui ressource la nouvelle fissure.

Ce processus est supposé produire des changements périodiques de plan de fissuration et des fissures en zig-zag à l'échelle du micromètre, selon l'orientation cristallographique, la fissure se produit selon des facettes (111), (110) ou (100) (figure I.9).

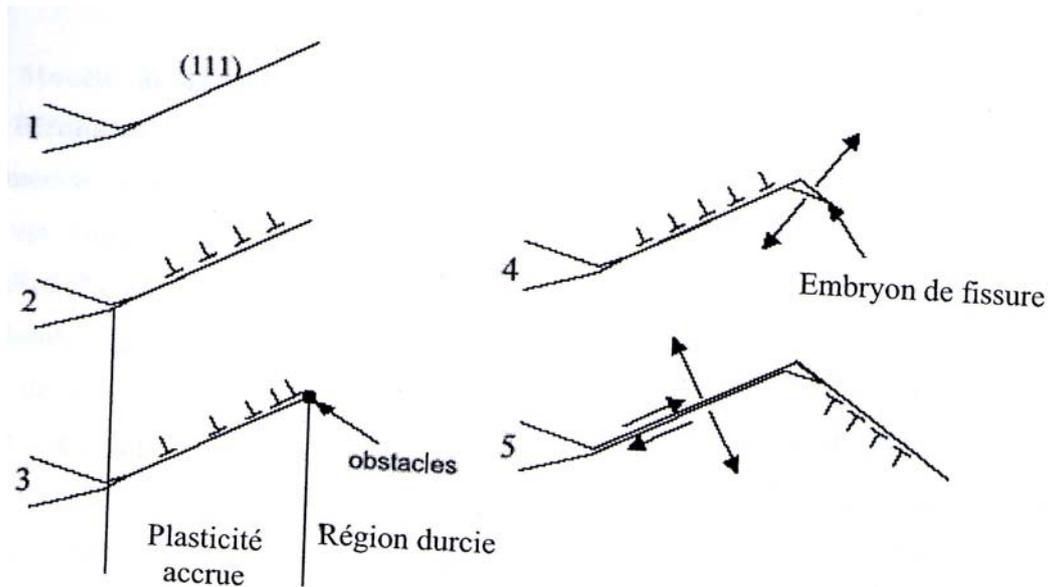


Figure I.8 : Les étapes du processus du modèle de la plasticité favorisée par la corrosion d'après le modèle de Magnin

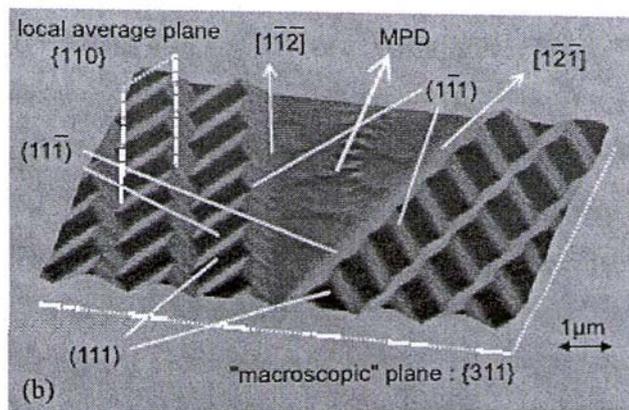


Figure I.9 : Cristallographie et direction de propagation des fissures sur un acier inoxydable austénitique en milieu chloruré (d'après Magnin)

Ce modèle, qui a été conçu pour la fissuration transgranulaire des structures c.f.c et notamment des aciers inoxydables dans un milieu chloruré, a été étendu à la fissuration intergranulaire ; le joint de grain peut devenir le chemin préférentiel de fissuration s'il fait avec la contrainte principale un angle voisin de 90° .

On notera que dans ce modèle, la dissolution joue un rôle fondamentale mais indirect en assurant une génération locale de lacunes et / ou d'hydrogène en pointe de fissure.

I.5.6.5. Modèle de la plasticité locale accrue par l'hydrogène absorbé (HELP)-modèle de Birnbaum

Ce modèle qu'on appelle en anglais «Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (HELP)» est initialement proposé par Beachem, puis il a été repris et développé par Birnbaum [20], ce mécanisme repose sur l'idée qu'un enrichissement par l'hydrogène en pointe de fissure augmente localement la déformation plastique. Donc l'idée de base de ce mécanisme de la plasticité locale accrue par l'hydrogène est que l'absorption locale d'hydrogène induit une baisse locale de la contrainte d'écoulement. Cette idée découle d'une observation par microscopie électronique en transmission (MET), qui indique que l'hydrogène augmente la mobilité des dislocations en diminuant leurs interactions avec les obstacles. Cette augmentation localisée de la plasticité qui en résulte conduirait à la rupture par un processus ductile très local d'un point de vue microscopique, alors que la déformation macroscopique totale reste faible. Ceci confère à la rupture d'un aspect « macroscopiquement fragile ».

Ainsi, Robertson [29] 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 I.10 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 I.11 montre un réarrangement des dislocations dans le matériau suite à l'introduction de 0,13 bar d'hydrogène dans le milieu.

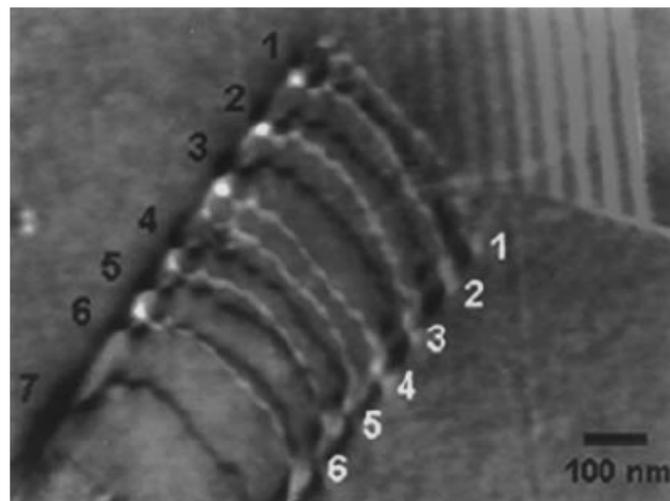


Figure I.10 : Influence de l'hydrogène sur la distance entre dislocations dans un acier austénitique 310S.

En noir les dislocations à l'état initial. En blanc les dislocations après introduction d'hydrogène dans l'atmosphère [29]. Tractions in situ MET

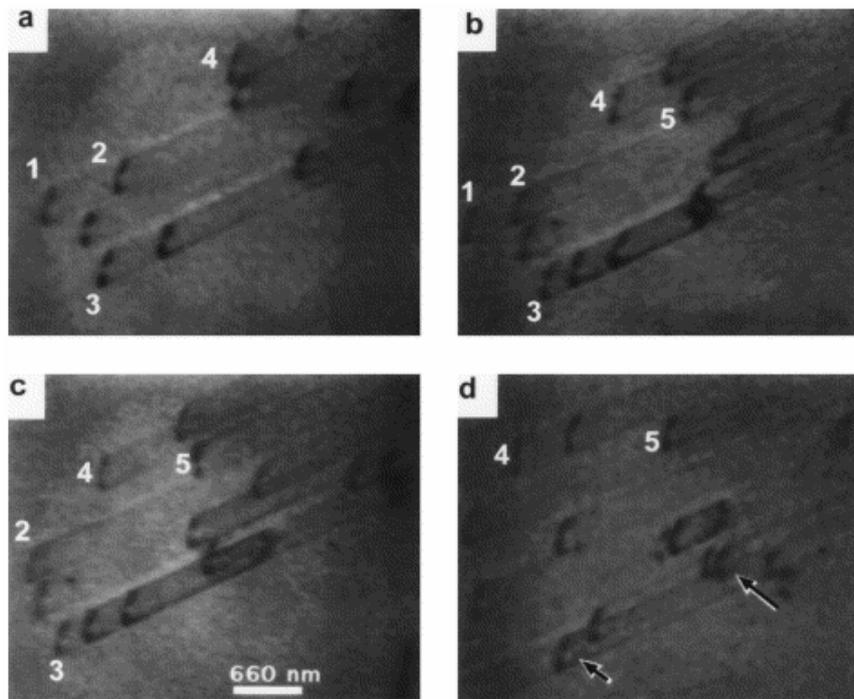


Figure I.11 : Influence de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations dans un acier austénitique 310S. Les numéros identifient les différentes dislocations et les flèches indiquent les nouvelles dislocations. (a) sous vide, (b), (c) et (d) après introduction de 0,13 bar d'hydrogène [29]. Tractions *in situ* MET.

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).

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 I.12. Ce mécanisme s'appuie principalement sur l'observation expérimentale du mouvement des dislocations lors d'essais de tractions MET *in situ* sous hydrogène.

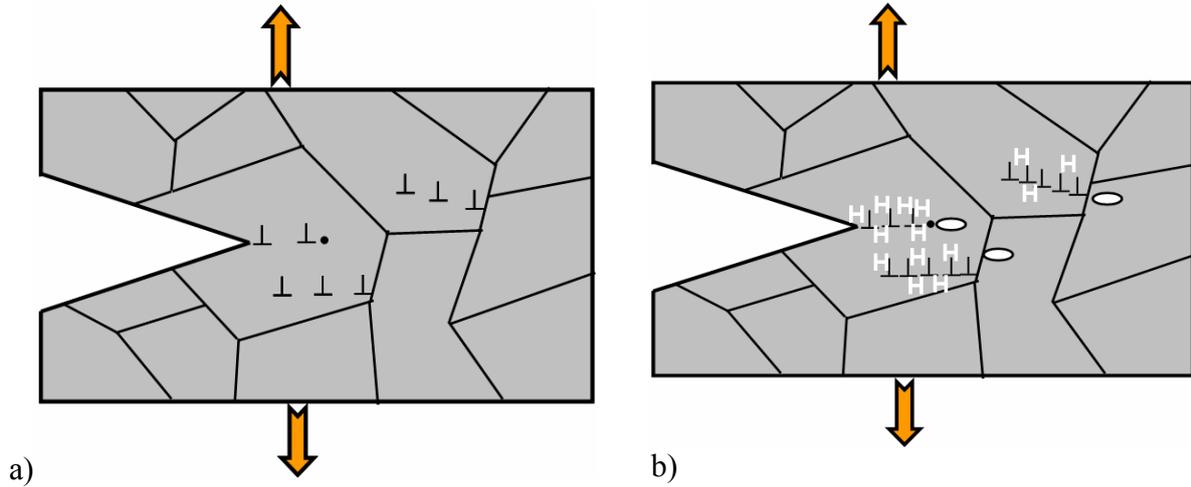


Figure I.12: Schématisation du mécanisme HELP: déformation sans (a) et avec hydrogène (b).

I.6. Modélisation de la concentration en hydrogène en fond d'entaille

La dissolution de l'hydrogène dans les métaux et les alliages réside, selon P. Sofronis [30, 31], dans le fait que les sites de piégeage interstitiel ou les sites de piégeage réversibles dus aux défauts de microstructures soient générés par déformation plastique sous forme de dislocations. Ces deux familles de sites sont toujours supposées être en équilibre, d'après la théorie d'Oriani [32] :

$$\frac{\theta_T}{1-\theta_T} = \frac{\theta_L}{1-\theta_L} \exp\left(\frac{W_B}{R\Theta}\right) \quad (\text{I.16})$$

θ_L et θ_T représentent respectivement le niveau d'occupation des sites interstitiels et des sites de piégeage, W_B l'énergie de liaison des pièges, R la constante universelle des gaz parfait ($8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et Θ la température absolue.

La concentration en hydrogène au niveau des sites de piégeages, notée C_T , est mesurée en atome d'hydrogène par unité de volume, et s'exprime par :

$$C_T = \theta_T \alpha N_T \quad (\text{I.17})$$

α : Correspond au nombre de sites par piège et N_T quantifie la densité de pièges mesurée en pièges par unité de volume. Cette densité de pièges est fonction de la déformation plastique locale calculée en déformation plastique effective, selon l'équation (I.18).

$$N_T = N_T(\epsilon_p) \quad (\text{I.18})$$

La concentration en hydrogène, contenue dans les sites interstitiels, se calcule selon le même principe que C_T et possède les mêmes unités :

$$C_L = \theta_L \beta N_L \quad (\text{I.19})$$

β Correspond au nombre de sites interstitiels par atome et N_L quantifie le nombre d'atomes par unité de volume. Ce dernier est défini à partir du nombre d'Avogadro ($N_A=6,0232 \times 10^{23}$ atomes par mole) et du volume molaire (V_M) :

$$N_L = \frac{N_A}{V_M} \quad (I.20)$$

La concentration en hydrogène dans les sites interstitiels est étudiée à l'équilibre, en tenant compte de la contrainte locale de Cauchy : σ_{ij}

Pour calculer cette concentration d'hydrogène à l'équilibre, il faut avoir recourt à la distribution de Fermi-Dirac, on obtient alors :

$$\frac{\theta_L}{1-\theta_L} = \frac{\theta_L^0}{1-\theta_L^0} K_L \quad (I.21)$$

θ_L^0 Caractérise l'occupation initiale des sites interstitiels, et est défini de la manière suivante :

$$\theta_L^0 = \frac{C_0}{\beta N_L} \quad (I.22)$$

C_0 : Est la concentration initiale.

K_L ; correspond à la constante d'équilibre qui tient compte de l'interaction entre l'hydrogène et la contrainte :

$$K_L = \exp\left(\frac{\sigma_{kk} V_H}{3RT}\right) \quad (I.23)$$

V_H : représente le volume molaire partiel d'hydrogène dans la solution. De plus, il faut remarquer que la convention de sommation standard est ici utilisée pour éviter une répétition des indices dans la définition de la pression hydrostatique locale : σ_{kk} et que les effets de transition n'ont pas été pris en considération.

L'association des équations (I.16) et (I.21) permet d'obtenir la concentration totale en hydrogène, exprimée en atomes d'hydrogène par atome soluble. Elle est fonction de la contrainte hydrostatique et de la déformation plastique équivalente.

$$c = c_l + c_T = \beta [\theta_L(\sigma_{kk}) + \theta_{TL}(\sigma_{kk}, \varepsilon_p)] \quad (I.24)$$

Où :

$$c_L = \frac{C_L}{N_L} \quad (I.25) \quad \text{et} \quad c_T = \frac{C_T}{N_L} \quad (I.26)$$

Et :

$$\theta_L(\sigma_{kk}) = \frac{\theta_L^0 K_L(\sigma_{kk})}{(1 - \theta_L^0) + \theta_L^0 K_L(\sigma_{kk})} \quad (I.27)$$

$$\theta_{TL}(\sigma_{kk}, \varepsilon_p) = \frac{\alpha}{\beta} \frac{N_T(\varepsilon_p)}{N_L} \frac{K_T \theta_L(\sigma_{kk})}{1 - \theta_L(\sigma_{kk}) + K_T \theta_L(\sigma_{kk})} \quad (I.28)$$

Comme précisé précédemment, l'équation I.23 ne tient pas compte d'effets de transition, qui surviennent lorsque la concentration en hydrogène augmente dans les différents sites. Ce qui signifie que la concentration en hydrogène ne pourra être déterminée que si la pression hydrostatique et la déformation plastique équivalente sont calculées au préalable.

I.7. Rôle des paramètres métallurgiques sur la fragilisation par l'hydrogène

La résistance des aciers à la dégradation par l'hydrogène est fortement liée à certains facteurs métallurgiques comme la composition chimique, la résistance mécanique et surtout les caractéristiques microstructurales : types, fractions et répartition des phases structurales (ferrite, perlite, bainite, martensite et austénite). L'influence de la taille des grains est également étudiée [33]. Le type, la forme, la taille, la quantité et le genre de précipitation des particules de phases secondaires et des inclusions non-métalliques joue aussi un rôle très important.

I.7.1. Influence de la composition chimique

Le soufre et le phosphore apparaissent nettement comme des éléments néfastes vis à vis de la résistance à la FPH [34]. Dans les deux cas, il y a une forte capacité de ségrégation sur les joints de grains. Le rôle négatif de la teneur en soufre dans les inclusions non-métalliques, surtout dans les sulfures de manganèse, est aussi évident. Le phosphore peut significativement stabiliser la solution solide de fer α et freiner la recombinaison de l'hydrogène, donc faciliter son entrée dans l'acier [35]. Pour assurer une bonne résistance à la fragilisation par l'hydrogène, il faut que les teneurs en soufre et en phosphore soient les plus basses possibles.

Les autres éléments gênants sont l'oxygène, l'aluminium et éventuellement d'autres éléments générateurs d'inclusions non-métalliques. Pour des aciers utilisés en milieu contenant H₂S, il est recommandé que la teneur en oxygène ne dépasse pas 0,002% de masse [36]. Bernstein et Pressouyre [37] ont montré pour un acier contenant 3,5% de nickel qu'une corrélation existait entre la teneur en oxygène et l'indice de fragilisation par l'hydrogène (calculé comme la diminution relative de striction en présence de l'hydrogène) : plus la teneur en oxygène est élevée, plus l'acier est fragile en présence d'hydrogène. Les deux éléments essentiels dans les aciers, carbone et manganèse, sont aussi considérés comme des éléments néfastes car favorisant des ségrégations [38]. La présence de zones à

teneur en C et Mn élevée peut augmenter la trempabilité locale et donc provoquer des modifications structurales ainsi qu'une hausse locale de la dureté (niveau de résistance mécanique).

Chrome, molybdène et vanadium sont les éléments carburigènes qui généralement augmentent la résistance des aciers contre la fragilisation par l'hydrogène [39]. Son influence positive sur la résistance à la FPH est liée à son aptitude à former des carbures fins dispersés dans la microstructure, qui sont considérés comme des pièges bénéfiques pour l'hydrogène. Grâce à un pourcentage important d'interfaces «carbures – matrice », ces pièges peuvent absorber une quantité non négligeable de l'hydrogène. La teneur en hydrogène autour diminue, et donc la probabilité de piégeage de l'hydrogène dans les pièges potentiellement plus dangereux (inclusions non métalliques) s'abaisse. Il est évident que l'effet positif de ces éléments ne peut s'affirmer que dans le cas de traitement thermique correct.

La présence de 0,25-0,35% de cuivre diminue la susceptibilité des aciers au carbone à la fissuration en milieu contenant H₂S. L'effet bénéfique en est attribué à la formation d'un film protecteur de sulfure de cuivre sur la surface de l'acier. Ce film est dissous si le pH du milieu est inférieur à 4,5, ce qui signifie que dans ce cas (pH < 4,5), l'effet bénéfique de la teneur élevée en cuivre ne se manifeste pas [34].

Le silicium est généralement considéré comme un élément qui augmente plutôt la résistance des aciers à la FPH. L'addition de silicium se manifeste positivement aussi dans des milieux contenant H₂S [40]. On suppose que le silicium diminue la quantité d'hydrogène absorbé dans les aciers en diminuant fortement le coefficient de diffusion. Les inclusions de silicium (oxydes de silicium) sont considérées comme des inclusions moins néfastes du point de vue de l'initiation de défauts en présence d'hydrogène que par exemple les oxydes d'aluminium [34].

I.7.2. Influence de la résistance mécanique

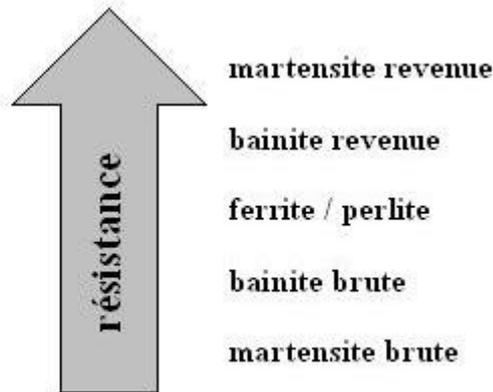
En ce qui concerne le rôle que joue le niveau de résistance mécanique dans le phénomène de FPH, il est généralement accepté que plus la résistance mécanique des aciers est élevée, plus ces aciers sont sensibles à la fragilisation par l'hydrogène. Il est typique pour ces aciers que la présence d'une quantité élevée d'hydrogène change le mode de rupture. Si, en absence d'hydrogène, on observe par exemple une rupture ductile sur les éprouvettes de traction, en présence d'hydrogène, il s'agira probablement soit de rupture fragile par clivage, soit de rupture intergranulaire [41,42]

Au contraire, dans le cas des aciers dont la résistance mécanique est moyenne ou plutôt faible, leur susceptibilité à la fragilisation par l'hydrogène est moins marquée et en plus, même en présence d'hydrogène, le mode de rupture peut rester inchangé, au moins d'un point de vue qualitatif. Pourtant les propriétés mécaniques, surtout les propriétés plastiques, peuvent être influencées par la présence de l'hydrogène.

D'après certains auteurs [43,44], dans le cas des aciers perlitiques, l'hydrogène accélère les trois stades de la rupture ductile, c'est-à-dire la nucléation, la croissance et la coalescence des cavités, tandis que selon d'autres, l'hydrogène ne modifie que le dernier stade qui est la coalescence des cavités [45].

I.7.3. Influence de la microstructure

Pour les principales phases de la microstructure des aciers, on peut établir, pour un niveau de propriétés mécaniques donné, le classement suivant des microstructures, par ordre croissante à la F.P.H [46] :



Dans le cas de la martensite et bainite revenue, on peut dire de façon simplifiée que la résistance des aciers à la fragilisation par l'hydrogène augmente avec la température croissante de revenu. Ce classement est justifié en considérant les concepts de piège et de concentration critique en hydrogène qui ont été déjà discutés.

La structure martensitique brute fait apparaître un niveau des contraintes résiduelles très élevé. De plus il s'agit d'une structure qui contient de nombreux défauts structuraux ce qui signifie que, d'une part la quantité absorbée de l'hydrogène peut être assez importante, et d'autre part que la concentration critique peut être facilement dépassée localement. Après revenu les contraintes résiduelles diminuent, au moins certains défauts disparaissent, et de plus les précipités formés pendant le revenu peuvent jouer un rôle de pièges bénéfiques pour l'hydrogène.

I.7.4. Inclusions non-métalliques

L'effet des inclusions non-métalliques sur la susceptibilité des aciers à la FPH fait l'objet de constantes études surtout dans les milieux contenant H_2S . Ici les inclusions non-métalliques représentent les sites privilégiés pour la nucléation des fissures. Le type des inclusions, leur forme, la taille, le nombre et le caractère de leur distribution sont les caractéristiques principales des inclusions non-métalliques et elles ont une influence primordiale dans le processus de fissuration en présence de l'hydrogène [16].

Quant à la forme des inclusions, celles allongées ou elliptiques sont considérées comme les plus dangereuses [16]. On suppose que, à cause des contraintes internes ou pendant la sollicitation mécanique externe, l'hydrogène qui était au début distribué de façon homogène le long de l'interface « inclusion – matrice » peut se redistribuer afin que sa concentration croisse aux extrémités des inclusions, là où la concentration critique est dépassée rapidement, ce qui provoque la nucléation des fissures.

Les grandes inclusions sont plus néfastes que les petites parce que la concentration de l'hydrogène dans le volume local entourant l'inclusion est plus grande, ce qui provoque une plus grande dilatation du réseau cristallin et augmente le niveau des contraintes résiduelles. Néanmoins, il faut prendre en considération que même en absence d'hydrogène, les inclusions les plus grandes peuvent aboutir à une nucléation prématurée des fissures, à cause d'une relaxation difficile des contraintes localement élevées existantes, comme conséquence de la sollicitation externe.

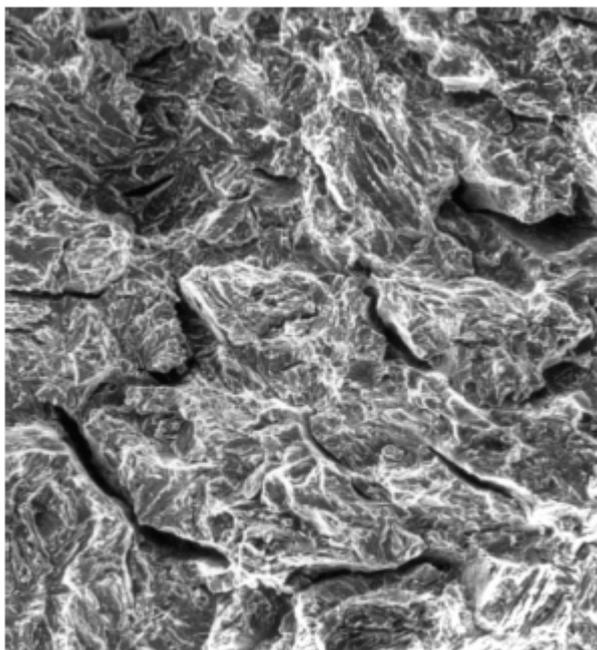
Quant au nombre des inclusions, il a été montré par plusieurs auteurs qu'on peut définir une fraction critique des inclusions où l'effet de l'hydrogène est le plus marquant [16].

I.8 Caractéristiques du faciès de rupture

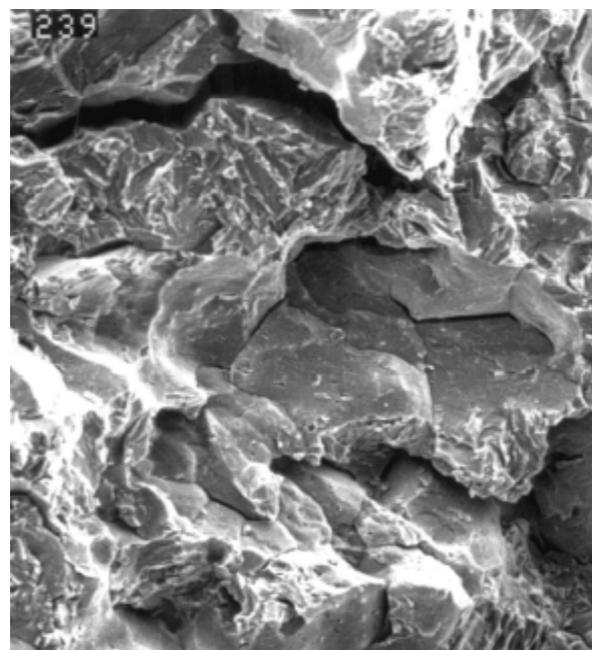
L'analyse fractographique des surfaces de rupture des pièces est souvent un moyen efficace permettant d'identifier l'origine d'une rupture. Les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène se manifestent par différents types de faciès qui peuvent coexister (figure I.13).

1. Faciès ductile à cupule

Ce type de faciès, qui ne se distingue pas d'une rupture ductile purement mécanique, s'observe généralement pour des conditions de fragilisation par l'hydrogène peu sévères. L'hydrogène a généralement pour effet de diminuer la taille des cupules.



« quasi-clivage »



« aspect mixte, quasi-clivage et intergranulaire »

Figure I.13. Exemples de faciès de rupture dus à l'hydrogène observés dans un acier à haute limite d'élasticité « quasi-clivage »

2. Rupture transgranulaire par quasi-clivage

Le terme de quasi-clivage est employé ici car, contrairement aux ruptures fragiles par clivage, les plans de décohésion ne présentent pas un aspect lisse. On note la présence de lignes à l'aspect ductile encore appelées rivières. Ce type de rupture est spécifique de la fragilisation par l'hydrogène dans les aciers de structure cubique centrée.

3. Rupture intergranulaire

La rupture intergranulaire n'est pas spécifique de la fragilisation par l'hydrogène et peut être observée dans d'autres situations (fragilité de revenu, corrosion sous contrainte...). Les conditions d'existence de ces différents modes de rupture dépendent des trois paramètres : contrainte, matériau et activité en hydrogène. En général, la fissuration intergranulaire se produit dans les conditions les plus sévères (matériau sensible, contraintes élevées, activité en hydrogène forte), le quasi-clivage se produisant dans les situations intermédiaires entre la rupture intergranulaire et la rupture ductile à cupules. Le mode de rupture dépendrait, pour un matériau donné, du couple concentration en hydrogène en pointe de défaut et facteur d'intensité de contrainte (K_I). Par ailleurs, une diminution de la taille de la zone plastique en pointe de fissure contribuerait à favoriser la fissuration intergranulaire.

Un résumé des processus d'endommagements, proposé par Coudreuse [46] est illustré sur la figure (I.14).

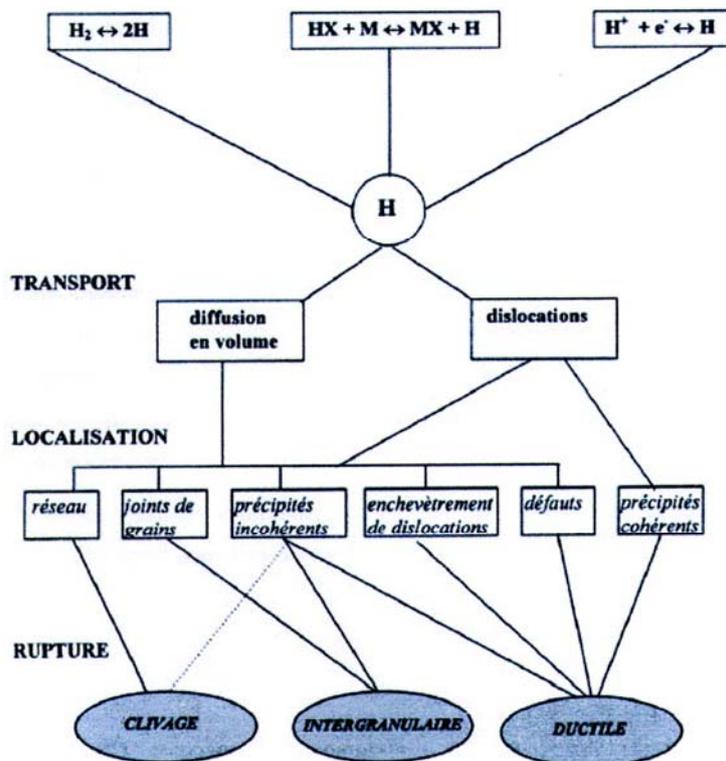


Figure I.14 : Résumé des processus d'endommagements lorsque le rôle de l'hydrogène est prépondérant [46]

II. Endommagement par fatigue et par fatigue –corrosion

La fatigue-corrosion dépend à la fois de paramètres, mécaniques et électrochimiques, ce qui conduit à des comportements complexes dépendants des processus dominants :

- les dommages mécaniques, essentiellement liés au nombre de cycles, sont dominants sous forte sollicitation mécanique et à fréquence élevée ;
- les dommages par corrosion, dépendants du temps, sont souvent dominants à sollicitation mécanique modérée et à faible fréquence.

II.1. Endommagement par corrosion

On appelle corrosion l'action destructive d'un métal sous l'effet de réactions chimique ou électrochimique avec le milieu ambiant. C'est un phénomène inévitable car les métaux ont toujours une certaine tendance à retourner à l'état primitif (oxyde, sulfure..) qui est le seul état stable. D'une manière générale, la corrosion se présente sous trois aspects :

- Corrosion uniforme : il y a attaque à la même vitesse de toute la surface du métal. Les dimensions sont réduites, mais les caractéristiques mécaniques du métal restent inchangées (Figure I.15a)
- Corrosion localisée : l'attaque se fait en certains points de la surface du métal par piqûres ou sillons. La perte de poids est relativement faible, mais les caractéristiques mécaniques sont sensiblement affectées (Figure I.15b)
- Corrosion inter granulaire : L'attaque se propage par cheminement le long des joints de grains. La perte de poids est très faible, mais les caractéristiques mécaniques sont gravement altérées par fissuration (Figure I.15c)

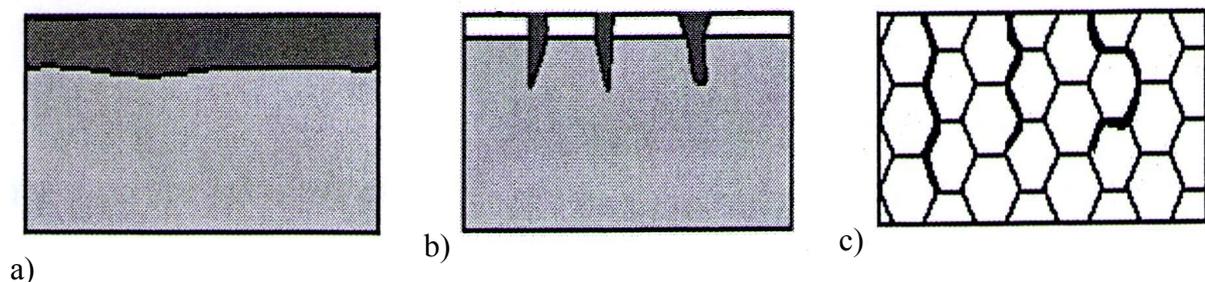


Figure I.15 : Aspects de corrosion

II.1.1. Principe de la corrosion électrochimique

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement.

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant :

$$i = i_o \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_o \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{I.29})$$

Où i_o : densité du courant d'échange
 η : Surtension d'activation
 β_a, β_c : Coefficients de Tafel

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler –Volmer [47]. Elle s'applique aux réactions d'électrodes dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charges à l'interface.

II.2. Endommagement par fatigue

On entend par fatigue ou endommagement par fatigue la modification des propriétés des matériaux consécutives à l'application de cycles d'efforts, cycles dont la répétition peut conduire à la ruine des pièces constituées avec ces matériaux. La capacité de résistance à la fatigue des pièces définit ce qu'on appelle la limite d'endurance [5]

II.2.1. Courbes de Wöhler [5]

Lorsqu'un matériau est soumis un grand nombre de fois à des amplitudes de contraintes cycliques, pour des niveaux de contrainte bien inférieurs à sa limite d'élasticité, l'endommagement par fatigue apparaît. La courbe donnant la durée de vie exprimée en nombre de cycles à rupture NR , portée en abscisse, en fonction de l'amplitude de la contrainte est appelée *courbe de Wöhler* ou *courbe d'endurance* (Figure I.16). Elle est déterminée à partir d'un lot d'éprouvettes où chacune est soumise à un effort périodique d'amplitude maximale $\Delta\sigma$ et de fréquence constante, la rupture se produisant au bout d'un nombre de cycles N_R . A chaque éprouvette correspond un point du plan $(\Delta\sigma, N_R)$. D'après la figure, la rupture est atteinte après un nombre de cycles qui croît quand la contrainte décroît. Les résultats des essais de fatigue sont répartis de façon statistique, de telle sorte que l'on puisse définir des courbes correspondant à des probabilités de rupture données selon l'amplitude de contrainte et le nombre de cycles.

Les essais classiques de détermination d'une courbe de Wöhler donnent une information globale sur l'endurance d'un matériau : amorçage d'une fissure de fatigue et sa propagation jusqu'à la rupture. Cette courbe peut généralement être décomposée en trois zones distinctes :

_ Zone I : Zone de *fatigue plastique oligocyclique*, qui correspond aux contraintes les plus élevées, supérieures à la limite d'élasticité du matériau. La rupture survient après un très petit nombre de cycles variant généralement de $\frac{1}{4}$ de cycle à environ 10^4 à 10^5 cycles. Dans cette zone, on observe très rapidement une déformation plastique importante suivie d'une rupture de l'éprouvette ;

_ Zone II : Zone de *fatigue ou d'endurance limitée*, où la rupture est atteinte après un nombre limité de cycles, nombre qui croît lorsque la contrainte décroît (compris entre 10^5 à 10^7 cycles environ). Cette zone peut être considérée comme linéaire en échelle semi logarithmique

_ Zone III : Zone d'*endurance illimitée ou zone de sécurité*, sous faible contrainte, pour laquelle la rupture ne se produit pas après un nombre donné de cycles (10^7 et même 10^8), supérieur à la durée de vie envisagée pour la pièce.

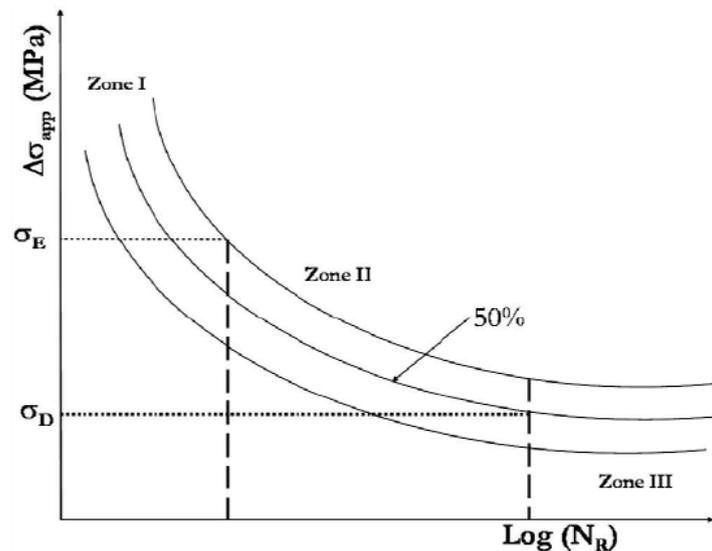


Figure I.16 : Diagramme d'endurance ou courbe de Wöhler.

Dans de nombreux cas, on peut tracer une branche asymptotique horizontale à la courbe de Wöhler : l'asymptote étant appelée *limite d'endurance* ou limite de fatigue et notée σ_D . Par contre, dans certains cas, par exemple lorsqu'il y a simultanément fatigue et corrosion, il ne semble pas y avoir d'asymptote horizontale. On définit alors une limite conventionnelle d'endurance comme la valeur de la contrainte maximale qui ne conduit pas à la rupture avant un nombre de cycles fixé (par exemple 10^7 cycles).

Diverses expressions ont été proposées depuis les deux siècles derniers pour rendre compte de la forme de la courbe de Wöhler. La plus ancienne expression proposée par Wöhler en 1870, s'écrit :

$$\text{Log}N_R = a_w - b_w \sigma \quad (\text{I.30})$$

Où a_w et b_w sont des constantes déterminées expérimentalement

Basquin a proposé en 1910 une relation de la forme :

$$\text{Log}N_R = a_b - b_b \text{Log}\sigma \quad (\text{I.31})$$

Ce qui sous une autre forme s'écrit :

$$N_R \sigma^{b_b} = A_b = C^{te} \quad (\text{I.32})$$

Dans ces relations, on assimile la zone II à une droite (endurance limitée) qui ne tend pas vers une limite σ_D lorsque N_R augmente pour décrire la zone III.

II.2.2. Vitesse de propagation [48]

La mécanique de la rupture permet d'étudier quantitativement les stades de propagation lente et brutale des fissures. Expérimentalement, de nombreux auteurs ont trouvé que la vitesse de fissuration pouvait s'écrire selon la relation de Paris [48]:

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^m \quad (\text{I.33})$$

Avec :

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} \quad (\text{I.34})$$

Où C et m sont des coefficients caractéristiques du matériau étudié. Ils sont obtenus par le biais d'essais de traction à sollicitation cyclique réalisés sur des éprouvettes CT normalisées. Pour des matériaux métalliques courants, la valeur de m est comprise entre 2 et 5. K_{\max} et K_{\min} , sont respectivement, la valeur maximale et minimale du Facteur d'Intensité de Contraintes.

La relation proposée par Paris [48], permet un calcul simple de prédiction du temps de propagation, mais ne tient pas compte de l'influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques présentés précédemment. De plus, elle ne donne aucun renseignement sur le comportement de la fissure dans le domaine de la rupture (figure I.17, Zone III) ou au niveau du seuil de non fissuration (figure I.17, Zone I). Dans la zone I, cette relation surestime la vitesse de propagation réelle, et dans la zone III, elle en donne une valeur beaucoup trop faible.

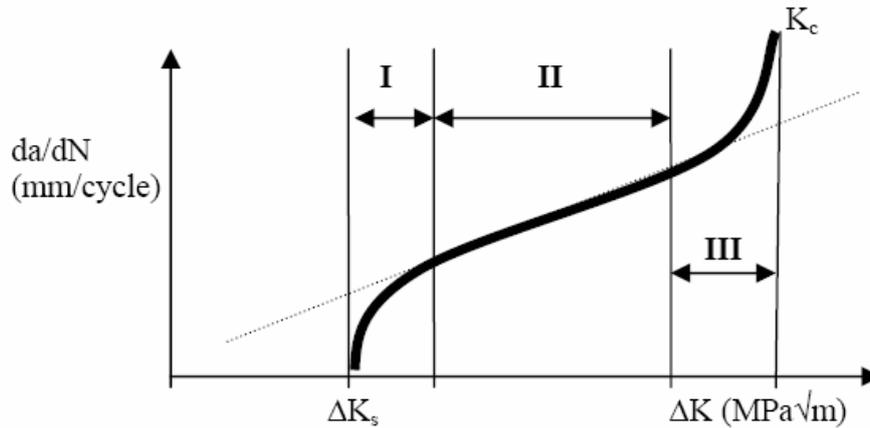


Figure I.17 : Schématisation des stades de propagation d'une fissure de fatigue.

Il est important de souligner qu'un certain nombre d'auteurs ont montré l'intérêt de ces deux états limites.

L'état limite nommé ΔK_s , figure I.17, correspond au seuil en deçà duquel, la propagation de la fissure ne pourra se faire. Dans la norme AFNOR [49], ce seuil peut être défini comme étant la valeur asymptotique de ΔK pour laquelle da/dN tend vers 0. Il est conventionnellement obtenu comme étant la valeur de ΔK qui correspond à une vitesse de propagation de fissure de 10^{-7} mm/cycle.

II.3. Endommagement par Fatigue-Corrosion

L'action combinée de la corrosion et de contraintes statiques et dynamiques est susceptible d'entraîner la rupture brutale et souvent catastrophique d'une pièce métallique.

Ce phénomène est appelé corrosion sous contrainte dans le cas d'un chargement en mode statique, ou fatigue –corrosion lorsque la pièce est soumise à des sollicitations cycliques.

La fatigue-corrosion dépend à la fois de paramètres, mécaniques et électrochimiques, ce qui conduit à des comportements complexes dépendants des processus dominants :

- les dommages mécaniques, essentiellement liés au nombre de cycles, sont dominants sous forte sollicitation mécanique et à fréquence élevée ;
- les dommages par corrosion, dépendants du temps, sont souvent dominants à sollicitation mécanique modérée et à faible fréquence.
-

II.3.1. Mécanismes de la fatigue-corrosion

En général, le mécanisme de la fatigue-corrosion implique en l'occurrence simple ou mutuelle de phénomène de la « fragilisation par l'hydrogène » ou de la « dissolution anodique » [50].

La fragilisation par l'hydrogène peut être divisée en cinq mécanismes (vu dans les paragraphes précédents) : pression, décohésion, adsorption, déformation plastique et formation d'hydrures.

II.3.1.1. Dissolution anodique (Slip dissolution model) [50]

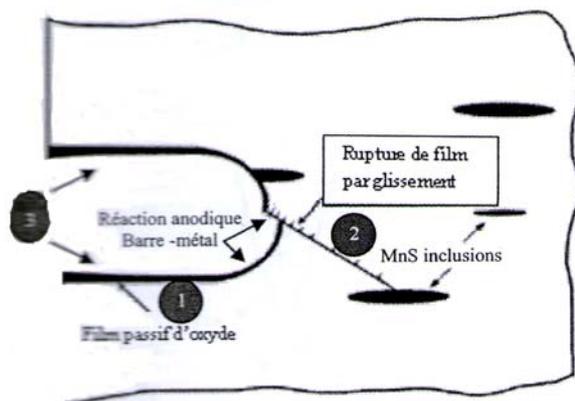
La dissolution anodique est désignée généralement par la dissolution active, ou bien la rupture du film de surface (Slip dissolution model).

C'est un modèle qui suppose que la propagation des fissures soit uniquement due à la dissolution (ou à l'oxydation) du matériau en pointe de fissure, sans l'intervention d'aucune sorte de rupture mécanique. Le métal de base est supposé protégé par un film et la sollicitation mécanique (constante ou cyclique) provoque, en pointe de fissure, des déformations plastiques qui détruisent ou endommagent périodiquement le film protecteur. Il s'ensuit une accélération locale de la vitesse moyenne de dissolution qui provoque la propagation de la fissure par enlèvement de matière.

Ainsi la vitesse de fissuration est-elle gouvernée par deux paramètres :

- L'aptitude du matériau à se repasser, qui détermine le dommage élémentaire provoqué par chaque dépassivation :
- La vitesse de déformation en pointe de fissure, qui détermine la fréquence de l'endommagement du film.

La figure I.18 présente les étapes de ce processus de la dissolution anodique



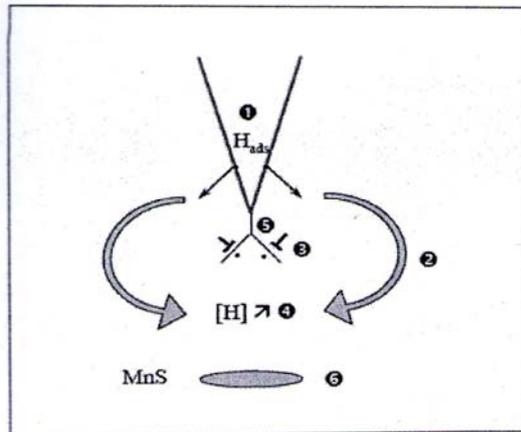
1. Les murs et le bout de la fissure sont passifs,
2. Le film passif au bout de la fissure se rompt par la déformation plastique,
3. Une autre surface fraîchement créée réagit avec l'environnement sera repassivée complètement jusqu'à la région de bout de la fissure par réaction anodique,

La figure I.18 : Les étapes de processus du mécanisme de la dissolution anodique

II.3.1.2. Fragilisation par l'hydrogène

Dans la fatigue-corrosion, l'hydrogène se produit par les réactions du milieu avec le matériau. Cet hydrogène est adsorbé tout d'abord sur la surface du métal, puis transporté par diffusion dans la région fortement sollicitée (zone plastique), où se localise

l'endommagement. La (Figure I.19) illustre les divers processus qui pourraient être impliqués dans ce type de mécanisme par fatigue-corrosion. [51].



1. Adsorption de H sur la surface de métal,
2. Diffusion de l'hydrogène, y diffuse préférentiellement du fait de la forte contrainte hydrostatique,
3. H- plasticité interaction « transport »,
4. Le potentiel chimique de H affecté par les contraintes hydrostatiques (augmentation locale de la concentration critique d'hydrogène),
5. Rupture fragile
6. Effets métallurgiques des inclusions: MnS
 - > Piégeage d'hydrogène
 - > Dissolution (chimique).

La figure I.19 : Les étapes de processus du mécanisme de la fragilisation par l'hydrogène

II.3.2. Phénomènes de fissurations en milieu corrosif

L'utilisation du facteur d'intensité des contraintes K_I permet l'étude quantitative du phénomène de fissuration sous charge statique en présence d'un milieu corrosif.

L'étude de la corrosion sous contrainte d'aciers à haute résistance a permis à Brown [53] de mettre en évidence une valeur critique du facteur K_I , K_{ISCC} (K_I Stress Corrosion Cracking). Cette valeur correspond au seuil en dessous duquel une fissure de fatigue ne se propage plus sous charge statique.

Le paramètre K_{ISCC} permet de distinguer :

- La « fatigue corrosion vraie » qui se produit pour un niveau de contraintes inférieur à K_{ISCC}
- La fatigue par corrosion sous contraintes, lorsque le niveau de contraintes est supérieur à K_{ISCC}

Ceci d'après le modèle proposé par Austen et Walker [52].

II.3.2.1. La fatigue corrosion vraie

Elle caractérise le comportement des vitesses de fissuration obtenues en fatigue dans un milieu agressif. On assimilera à ce cas l'action combinée d'une sollicitation cyclique, et de l'agression du milieu environnant.

Ce comportement (figure I.20.a) est limité aux valeurs du coefficient d'intensité de contrainte inférieures à K_{ISCC} [53]. Il concerne les matériaux qui ne se corrodent pas sous l'effet d'une contrainte statique, ces derniers ayant une valeur de K_{ISCC} supérieures à celle du K_{IC} , ceci est notamment le cas des aciers à basse limite élastique.

Il est possible de différencier la fatigue corrosion vraie de la fatigue en milieu inerte à l'aide des valeurs expérimentales de C et m, provenant de l'équation de Paris.

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^m \quad (I.35)$$

Les valeurs de la pente m peuvent se caractériser sur les courbes de fissuration, par des portions rectilignes qui sont soit convergentes, soit divergentes, ou mêmes parallèles, à celles rencontrées dans le milieu inerte (Figure I.20.a)

II.3.2.2. La fatigue par corrosion sous contrainte

On considère dans ce cas, que la fissuration par fatigue en milieu agressif est un phénomène de corrosion sous contrainte statique, qui se répète à chaque cycle (figure I.20.b), le coefficient d'intensité de contrainte devient supérieur à K_{ISCC} ($K_{max} > K_{ISCC}$)

Sur la courbe de fissuration, elle se traduit par un « saut » suivi d'un plateau de vitesse.

II.3.2.3. Comportement mixte

Les couples « matériau-environnement » qui présentent simultanément les deux types de comportement sont le plus souvent rencontrés. Le premier intervient principalement lorsque le coefficient d'intensité des contraintes K_{max} reste inférieur à K_{ISCC} , le second dès que celui-ci dépasse K_{ISCC} (figure I.20.c).

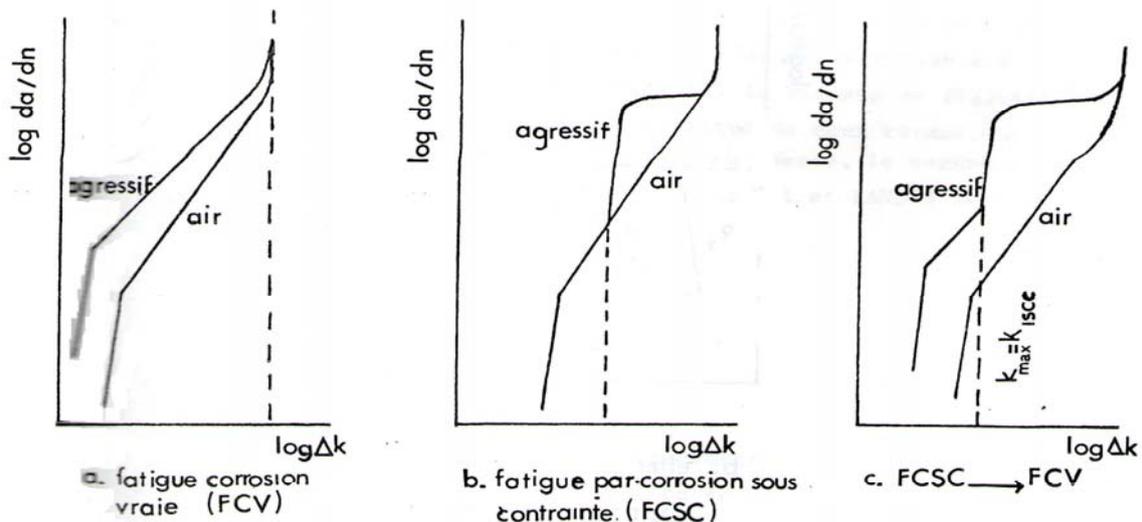


Figure I.20 : Différents types de comportement en fissuration par fatigue sous corrosion

II.3.3. Modèles de prévision de la vitesse de fissuration

II.3.3.1. Modèle de Wei et Landes [54]

Ces deux auteurs ont considéré que la fatigue corrosion était due à deux processus : l'un purement mécanique, l'autre attribuable à la corrosion sous contrainte. Ils considèrent la vitesse de fissuration en fatigue corrosion comme la somme algébrique de deux termes. Le premier correspond à la fissuration dans un milieu inerte, le second à la corrosion sous contrainte. Le modèle d'addition de Wei et Landes se traduit par :

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{FC} = \left(\frac{da}{dN}\right)_F + \left(\frac{da}{dN}\right)_{CSC} \quad (I.36)$$

F : fatigue en milieu inerte.

Ce modèle très simple n'a malheureusement été employé qu'avec un succès très limité. En effet, si l'on se place à un niveau de contrainte inférieur à K_{ISCC} , il n'y a pas de fissuration par corrosion sous contrainte, et par conséquent le terme $\left(\frac{da}{dN}\right)_{CSC}$ est nul.

D'après ce modèle, la vitesse de fissuration en fatigue corrosion doit être égale à celle correspondant au milieu inerte. Or il est bien connu, que certains matériaux, qui ne sont pas sujets à la fatigue corrosion sous contrainte, le sont en revanche, à la fatigue corrosion. De plus, les paramètres extrinsèques au matériau (R, fréquence f, contrainte moyenne) ne sont pas pris en considération. De ce point de vue, l'équation (I.37) qui tient compte de la fréquence, constitue une représentation améliorée du modèle de Wei et Landes.

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{FC} = f \left(\frac{da}{dN}\right)_F + \left(\frac{da}{dt}\right)_{CSC} \quad (I.37)$$

f : fréquence de l'essai

Lorsque la fréquence de l'essai décroît, la durée d'exposition dans le milieu agressif augmente, et par conséquent le terme $\left(\frac{da}{dt}\right)_{CSC}$ doit être favorisé. Un tel comportement a été observé sur des aciers à haute résistance [55].

II.3.3.2. Modèle de Forman et Tomkins [56]

Ces deux auteurs ont proposé une loi qui s'écrit :

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{FC} = C \frac{\Delta K^3}{(1-R)K_C - \Delta K} \quad (I.38)$$

Elle prédit assez bien le début de la région III, mais ne traduit pas assez la transition des régions I à II. Les vitesses sont surestimées aux faibles valeurs de ΔK , et aux valeurs élevées de R.

II.3.3.3. Modèle de Nicholson [57]

Nicholson a présenté une loi qui s'énonce de la façon suivante :

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{FC} = C(1-R)^m \left(\frac{\Delta K - \Delta K_t}{(1-R)K_C - \Delta K}\right)^m \quad (I.39)$$

Cette loi nécessite la détermination d'un nouveau paramètre ΔK_t , seuil de non fissuration en milieu inerte. Elle est approximative à deux titres.

- Elle n'admet pas d'effets de R sur ΔK_t
- Elle prévoit une influence de R sur les vitesses de fissuration dans la région I, ce qui est contraire à certain résultat expérimental, en particulier sur les aciers au nickel.

II.3.3.4. Modèle de Selines et Pelloux [58]

Selines et Pelloux ont montré dans le cas d'alliages d'aluminium testés dans l'eau salée, que la vitesse de fissuration pouvait s'exprimer grâce au modèle de Wei et Landes, à condition de faire intervenir le temps de mise en charge dans la composante relative à la fissuration par corrosion sous contrainte. Ils proposent pour expression de

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CSC} :$$

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CSC} = f(\Delta K) \cdot \Delta t^{0,1} \quad (I.40)$$

Les différents modèles proposés pour décrire les vitesses de fissuration en fatigue corrosion ont mis en évidence l'influence :

- De la fréquence sur le terme $\left(\frac{da}{dN}\right)_{CSC}$
- Du temps de mise en charge, et de maintien en charge qui sont reliés à la forme du chargement et à sa fréquence.

Chacun des modèles envisagés est en général adapté à un type particulier de matériau, et n'intègre pas tous les phénomènes en présence au cours d'un essai de fatigue corrosion. Aucun des modèles proposés ne fait apparaître à la fois : l'effet du milieu, le mode de chargement et la fréquence.

III. Affectations 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. Les recherches effectuées 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.

III.1. Propriétés statiques

Ductilité et striction

L'hydrogène diminue la ductilité et la striction des aciers comme l'illustrent les travaux menés par Hardie *et al.* [59], Trasatti *et al.* [60] et Cialone *et al.* [61] sur des aciers ferritiques à haute limite d'élasticité pour pipeline.

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.* [59]
- Du mode de chargement en hydrogène : le chargement par voie cathodique induit une fragilisation plus importante que par voie gazeuse.
- De la composition chimique de l'acier : lors de l'étude de huit aciers austénitiques de type CrNi chargés cathodiquement (1 M H₂ SO₄ + 125 mg/L NaAsO₂, 48 h, 20 °C, 25 mA/cm²), Gavriljuk *et al.* [62] montrent que la chute de ductilité observée diffère parmi ces huit matériaux.

Limite d'élasticité

La synthèse bibliographique effectuée par Girardin [63] 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.* [64] 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 $\dot{\varepsilon}$ 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 CH₃-OH-H₂O-H₂SO₄ sous 20 mA/cm² à 200 K, le matériau présente un adoucissement lorsque l'essai est réalisé à 8,3x10⁻⁵ s⁻¹. Le même essai effectué à 1,67x10⁻³ s⁻¹ ne montre plus d'effet de l'hydrogène sur la limite d'élasticité.
- 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 [59,65], l'hydrogène n'induit aucune modification de la limite d'élasticité dans les aciers ferritiques.

Contrainte à rupture σ_R

L'étude réalisée par Hofmann *et al.* [66] 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 σ_R (Tableau I.3.) par rapport aux valeurs mesurées sous air.

	σ_R sous air (MPa)	σ_R sous H ₂ (MPa)
Fer Armco	350	330
Acier 0,22%C	489	489
Acier 0,45%C	662	662

Tableau I.3 : Influence de l'hydrogène sur la contrainte à rupture

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 [60] montre que σ_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.

Il ressort de ces deux études [60,66] 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.* [67] montrent que les aciers 304 et 310S chargés cathodiquement se fragilisent différemment. Dans un premier temps, σ_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 I.21)

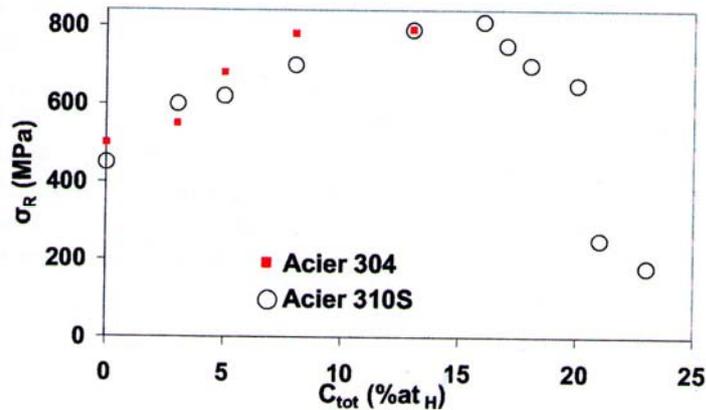


Figure I.21 : Evolution de la contrainte à rupture avec la teneur en hydrogène [67]

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.

Selon Sofronis [68], en présence d'hydrogène, la limite d'élasticité augmente légèrement avec la concentration en hydrogène. Il propose une évolution linéaire de la limite d'élasticité σ_y avec la concentration en hydrogène :

$$\sigma_{y(c)} = \left[\left(\xi - 1 \right) \cdot \frac{C_H}{C_{H0}} \right] \cdot \sigma_{y,0} \quad \text{pour } \sigma_{y(c)} \geq \eta \sigma_{y,0} \quad (\text{I.41})$$

$$\sigma_{y(c)} = \eta \sigma_{y,0} \quad \text{pour } \sigma_{y(c)} < \eta \sigma_{y,0}$$

ξ est le paramètre d'adoucissement, η une variable comprise entre 0 et 1, C_{H0} la concentration initiale en hydrogène, et $\sigma_{y,0}$ la limite d'élasticité pour une concentration d'hydrogène nulle.

L'essai de traction, figure I.22, a été réalisé en présence d'hydrogène électrolytique créé à partir de l'électrolyse d'une solution standard appelée : Natural Soil 4 (NS4), Tableau I.4

KCl	NaHCO ₃	CaCl ₂ ·2H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O
122	483	181	131

Tableau I.4 : Composition chimique d'une solution NS4 (mg.l⁻¹).

L'examen de la courbe de traction, figure I.22, permet de conclure sur le fait que la limite d'élasticité ne serait que peu affectée par la présence d'hydrogène. Seule la déformation à la rupture est fortement diminuée sous l'action de l'hydrogène.

La rupture se produit, à l'air, pour un allongement d'environ 28%, alors que sous une plus forte concentration en hydrogène, essai à un potentiel de -1700mV_{SCE}, elle apparaît pour un allongement de 3,5%.

Comme le montre la courbe de traction, figure I.22, la résistance ultime varie très peu. Elle passe de 550 MPa, sous atmosphère habituelle (air), à 470 MPa sous une forte concentration en hydrogène. En se contentant d'utiliser cet acier, dans son domaine élastique (comme prévu pour ce type d'utilisation), cette diminution de la résistance ultime ne devrait pas avoir d'effet sur la tenue de la structure.

Pour conclure, on peut dire que l'hydrogène n'a aucun effet sur la limite d'élasticité de l'acier X52.

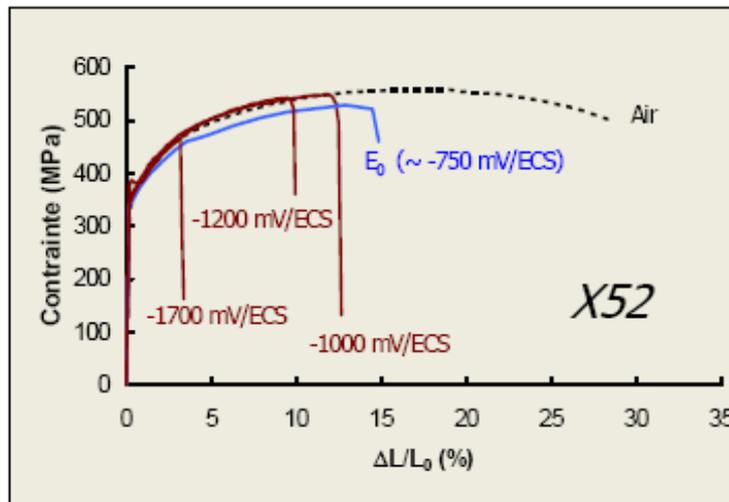


Figure I.22 : Courbe de traction d'un acier X52 [69].

III.2. Propriétés dynamiques

Les études menées mettent en évidence une forte diminution de la ténacité des aciers sous hydrogène. Kussmaul et al. [70] montrent que la ténacité de l'acier ferritique 15MnNi 6 3 chute de 69 % sous 90 bars d'hydrogène. Cialone et al. [61] présentent des résultats semblables sur un acier ferrito-perlitique X42 sous 69 bars d'hydrogène. L'étude effectuée par Xu [71], sur un acier X80 en environnement hydrogène gazeux, montre que la ténacité du matériau passe de 245 kJ/m² sous air à 85 kJ/m² sous 34 bar d'hydrogène.

La ténacité continue de chuter lorsque la pression d'hydrogène augmente, jusqu'à atteindre 50 kJ/m² sous 275 bars d'hydrogène.

Un rapport [72], sur un accident de gazoduc de transport de gaz naturel en X52, a entraîné l'étude de la ténacité résiduelle des restes du pipeline, par essais de Charpy. Il en ressort que l'acier avait une très médiocre résilience et une transition ductile/fragile comprise entre +30°C et +40°C.

Du point d'origine de la rupture, le gaz accumulé a formé une grosse cloque d'hydrogène bombée vers l'intérieure.

Les essais ont permis de chiffrer les valeurs d'énergie absorbée. Elles sont au alentour de 7 à 14 J, sur une plage de températures de -5°C à +20°C. Alors que la norme à laquelle était soumise la canalisation (CSA Z245.4-M1979) prévoit que l'acier doit posséder une valeur

d'énergie absorbée d'au moins 20 J à -45°C, lors d'un essai de résilience Charpy (avec une entaille en V).

Pour comparaison, on trouve une énergie Charpy de 80J pour un acier X70, lors d'un essai à 70°C sur une machine d'une capacité de 450J [73], et de 70J pour un acier X52 à - 40°C pour le même type d'essai [74].

La forte concentration en hydrogène dans la zone de la cloque serait donc à l'origine de la chute de la résilience de l'acier.

Coudreuse et Prasad [75, 76] ont étudié l'action de l'hydrogène sur la ténacité de différents types d'aciers. Ils ont montré que la ténacité diminue sous atmosphère chargée en hydrogène, figure I.23 (a), et que plus l'acier possède une faible limite d'élasticité plus l'influence de l'hydrogène sur sa ténacité est prononcée.

Les courbes J- Δa , figure I.23 (b), ont été effectuées sur un acier aux caractéristiques mécaniques proches de celles du X52, l'acier 15MnNi 6 3, dans diverses atmosphères, sous une pression de 90 bars et à température ambiante du laboratoire. La ténacité $J_{0,2}$ de cet acier est de 51kJ/m².

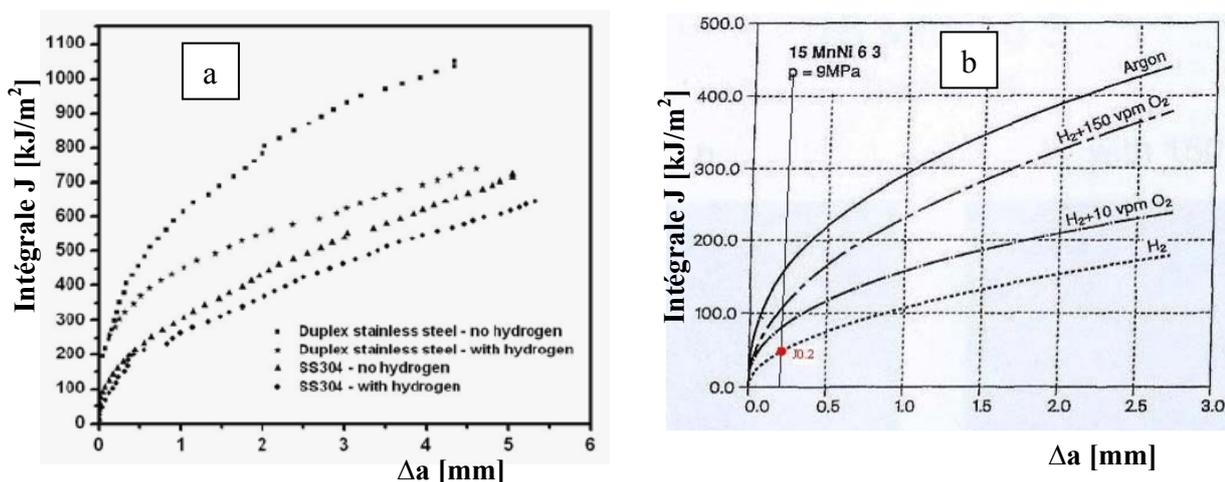


Figure I-23 : Courbes intégrale J- Δa :
a) Deux types d'acier inoxydable, avec ou sans hydrogène [76],
b) Acier 15MnNi63, dans diverses atmosphères [70].

Sachant que la pression à l'intérieur des pipelines en acier X52, varie entre 40 et 70 bars, les valeurs précédentes ne doivent que très peu différer de celles obtenues lors d'un essai sur un acier X52.

La diminution de la ténacité confère au matériau une plus grande facilité à la propagation des fissures, puisque l'énergie dépensée pour réaliser cette propagation, décroît fortement.

III.3.Tenue en fatigue

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. [61] mettent en évidence que, à ΔK 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 I.24) au dessus d'un seuil de R de 0,5.

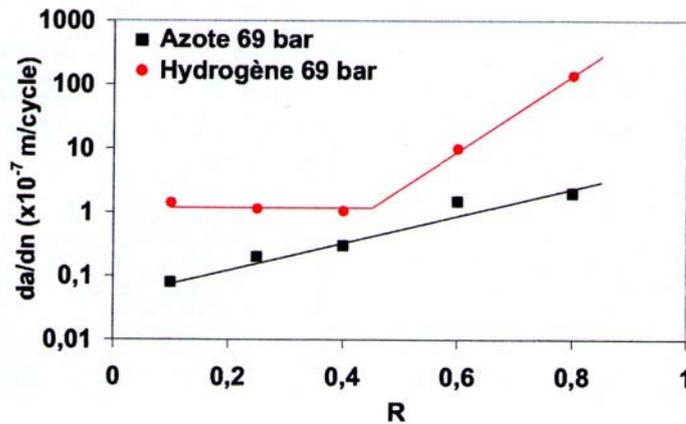


Figure I.24 : Influence de l'hydrogène sur la vitesse de propagation da/dn dans un acier X42 pour $\Delta K = 10 MPa m$ [61].

Fang et al. [77] ont étudié la rupture des pipelines, par NNpHSCC (Near-Neutral pH Stress Corrosion Cracking). Ils distinguent deux différents mécanismes pour la propagation des fissures. Avant le seuil, de l'ordre de 0,5 à 0,6 mm de profondeur, la déformation plastique, facilitée par la dissolution, provoque l'initiation des piqûres de corrosion.

Après ce seuil, l'hydrogène est seul responsable de la croissance ultérieure des fissures pointues. Ces fissures causent un risque important pour l'intégrité du pipeline. En dépassant le seuil de corrosion en fatigue, les fissures se développent beaucoup plus rapidement, conduisant même à la rupture de pipeline.

Pendant la longue période de la croissance d'une fissure, l'initiation de cavité apparait dans la première phase (déformation plastique), et la propagation grave due à l'hydrogène consomme la majorité de la vie de pipeline.

La propagation des fissures sous l'hydrogène est fragile. Elle a lieu le long d'interfaces des grains et / ou sous-grains [78]. La fissure croît d'une manière instable, elle s'accompagne souvent par des branches ou déviations, résultant d'un taux de croissance relativement important.

Nakatanil et al. [79] ont étudié l'influence de l'hydrogène irréversible sur la fatigue d'un fil en acier avec un diamètre de 1.8 mm, Figure I.25. On remarque que la durée de vie d'initiation d'une fissure est diminuée par l'hydrogène irréversible.

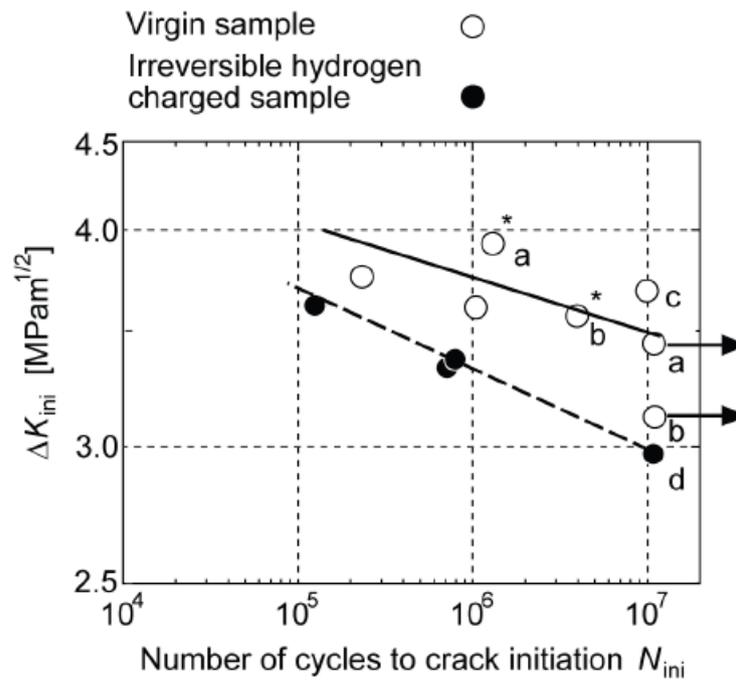


Figure I.25 : Influence de l'hydrogène sur le nombre de cycles d'initiation d'une fissure à partir d'une inclusion interne, La remarque * indique que la fissure a été initiée, pour la 1^{ère} fois, au niveau des contraintes élevées [79].

VI. Synthèse du chapitre I

Les pipelines conçus pour transporter des dérivés pétroliers, souffrent de différents types d'endommagement liés aux nombreux facteurs : environnement, produit, conditions de service, ...etc.

Dans cette étude, nous nous intéressons à l'endommagement local, d'une structure entaillée en acier API 5L X70 par hydrogène.

L'étude bibliographique est établie en trois axes principaux :

- Pénétration de l'hydrogène dans les aciers

L'adsorption et l'absorption d'hydrogène à partir d'un environnement gazeux nécessitent la dissociation de la molécule H_2 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 permettent 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

Dans les matériaux métalliques, l'hydrogène peut être présent soit en réseau, dans les sites interstitiels, soit dans les pièges qui sont essentiellement constitués par les défauts microstructuraux des matériaux (précipités, cavités, lacunes...), les joints de grains, les interphases et les dislocations.

- Endommagement par fatigue et fatigue corrosion

La fatigue-corrosion dépend à la fois de paramètres, mécaniques et électrochimiques, ce qui conduit à des comportements complexes dépendants des processus dominants :

- les dommages mécaniques, essentiellement liés au nombre de cycles, sont dominants sous forte sollicitation mécanique et à fréquence élevée ;
- les dommages par corrosion, dépendants du temps, sont souvent dominants à sollicitation mécanique modérée et à faible fréquence.

- Affectation des propriétés mécaniques

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

- Une variation de la limite d'élasticité et de l'écrouissage 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.

Pour la suite de ce travail, on se focalisera sur les points suivants :

- Caractériser l'endommagement de l'acier API 5L X70 par hydrogène cathodique dans la solution NS4;
- Etudier l'évolution des propriétés mécaniques du matériau sous sollicitations statique de et fatigue ;
- Détermination de la nocivité des défauts par le Diagramme Intégrité Rupture Modifié.

Chapitre II

*Matériau d'étude,
machines et
montages spécifiques*

I. Matériau d'étude

Le matériau étudié est un acier à haute limite d'élasticité de grade API X70 utilisé pour la construction de pipelines. Il est réceptionné sous la forme d'un tronçon de pipeline de diamètre 710 mm, d'épaisseur 12,7 mm. Les conventions d'orientation utilisées sont présentées Figure II-1. La mise en forme du tronçon, réalisée 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 extenseur mécanique de forme circulaire est inséré à l'intérieur du tronçon et en assure la mise en forme.

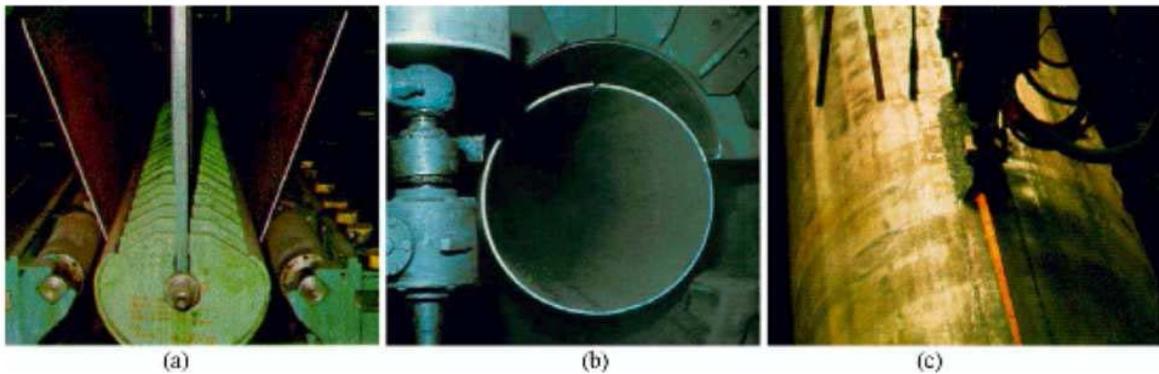


Figure II.1 : Fabrication des tubes ; Formage en U (a), formage en O (b) et soudage (c)

Les essais mécaniques sont réalisés sur des éprouvettes en acier API 5L X70 prélevées dans un tuyau dans les deux sens, Figure II-2:

- Sens longitudinal (L)
- Sens transverse (T)

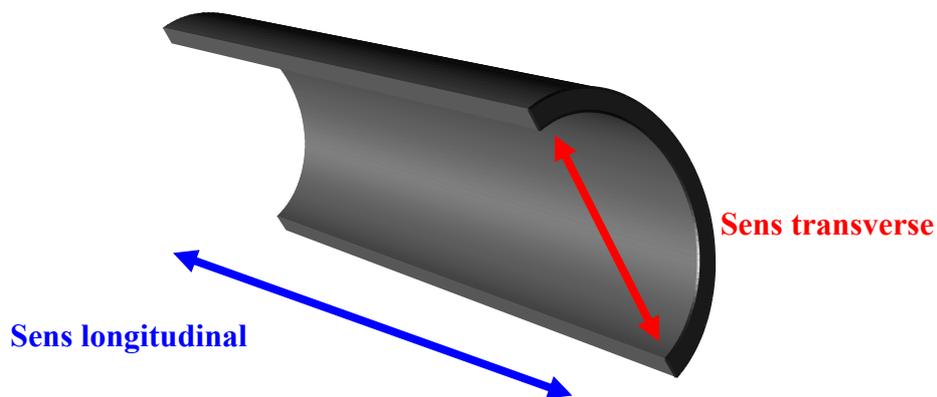


Figure II.2 : Sens longitudinal et transverse du tube.

II. Composition chimique et microstructure

Cet acier possède une composition chimique suivante (tableau II.1)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu
0,125	0,27	1,68	0,012	0,005	0,051	0,04	0,021	0,038	0,045

Nb	Ti	Ca	B
0,033	0,003	0,0009	<0,0003

Tableau II.1: composition chimique de l'acier X70

Il s'agit d'un acier à structure ferrito-perlitique.

Afin de réaliser l'étude microstructurale de ce matériau par examen micrographique, nous avons effectué des prélèvements suivants les directions transverse et longitudinale. Les prélèvements sont effectués avec soin et sans échauffement, puis chaque échantillon découpé est enrobé dans de la bakélite, poli à l'aide des papiers abrasifs de plus en plus fins, suivi d'un polissage à la pâte diamantée de 6 et 3 μ m. L'analyse micrographique de l'acier X70 réalisée à l'aide d'un microscope optique a été effectuée après attaque chimique au réactif Nital (95% alcool+5% acide nitrique). Les microstructures obtenues sont les suivantes :

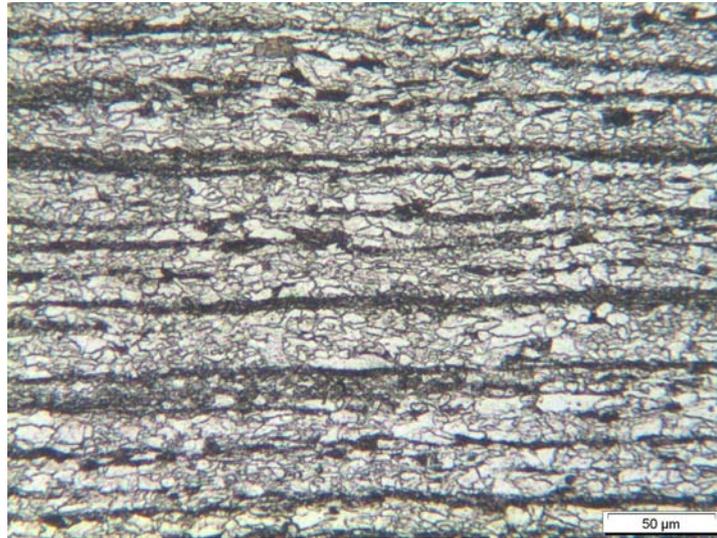


Figure II.3 : Microstructure de l'acier X70 dans le sens transversal

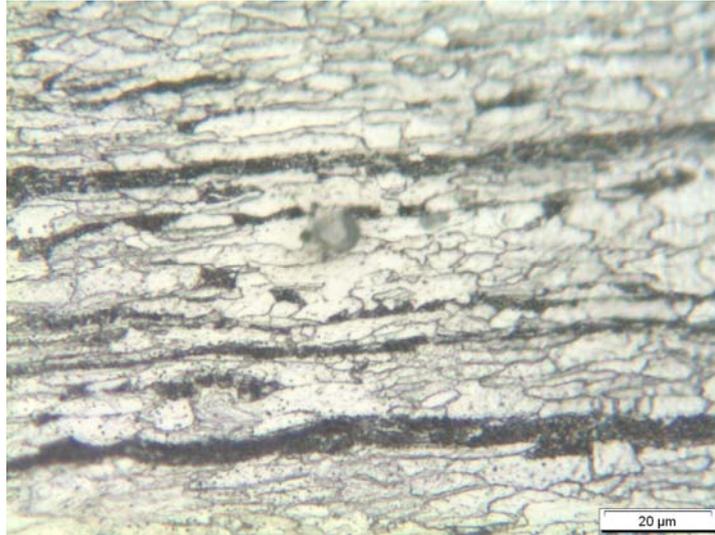


Figure II. 4 : Microstructure de l'acier X70 dans le sens longitudinal

Ces microstructures se composent essentiellement de grains de ferrite polygonaux (blanc) et de perlite (foncé) organisés en bandes. Ces types de microstructure sont engendrées par la ségrégation des éléments Mn et P lors du laminage ; elles sont courantes pour les aciers X70.

Une coupe transversale dans le plan perpendiculaire à l'axe du tube est réalisée, afin d'examiner l'évolution de la microstructure dans la zone du cordon de soudure

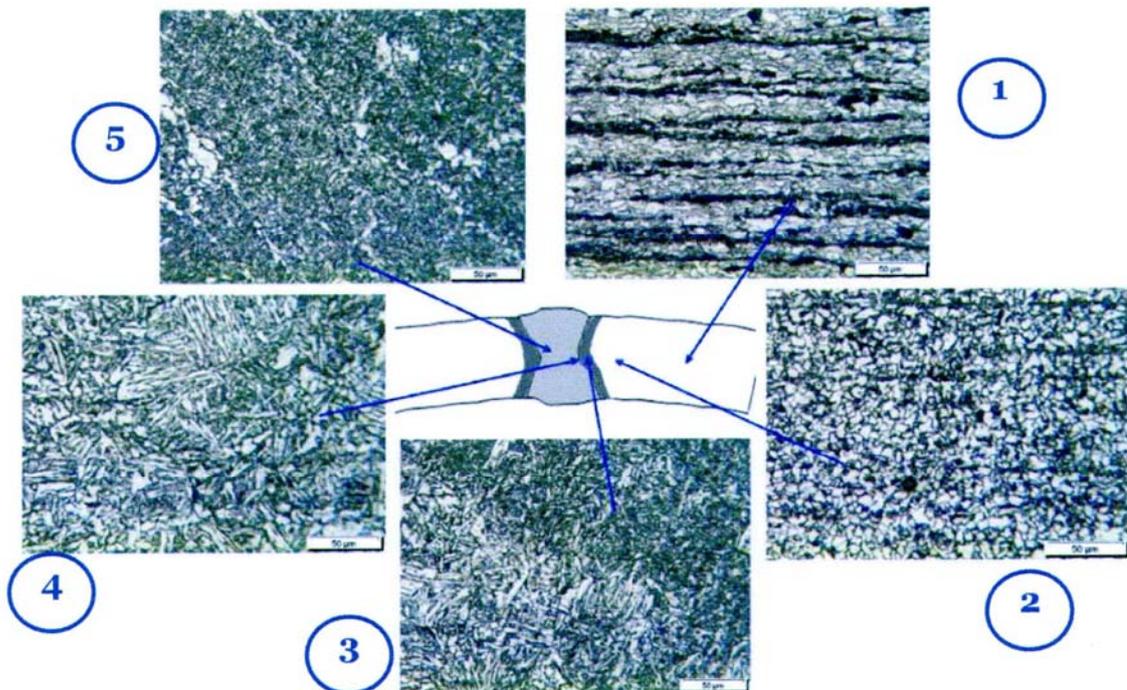


Figure II.5 : Micrographies dans la section transversale du tuyau X70 ; zone du cordon de soudure

- (1) Structure organisée en bandes de ferrite et de perlite, engendré par le laminage A chaud et les traitements thermiques postérieurs-Dureté moyenne = 215HV- ferrite bainitique
- (2) Organisation plus homogène des grains à l'approche du cordon de soudure. Proche de la zone affectée thermiquement (ZAT) : recristallisation
- (3)-(4) ZAT- Zone de transition dans la morphologie et la taille des grains
Présence de ferrite aciculaire apparaissant sous forme d'aiguilles
- (5) Métal d'apport- Dureté moyenne HV 265

Les microstructures obtenues sont en accord avec un nombre de travaux orientés vers l'analyse de la microstructure [80], [81].

III. Dureté Vickers (H_v)

Les mesures de la dureté Vickers (H_v) avec une charge de 10 Kgf sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

Dureté H_v	Sens longitudinal	Sens transversal
	210	218

Tableau II. 2 : Résultats de l'essai de dureté

Le diagramme suivant est obtenu lors d'un déplacement à pas constant de 0.5 mm hors de la ZAT puis par pas de 0.25 mm à l'approche du cordon de soudure

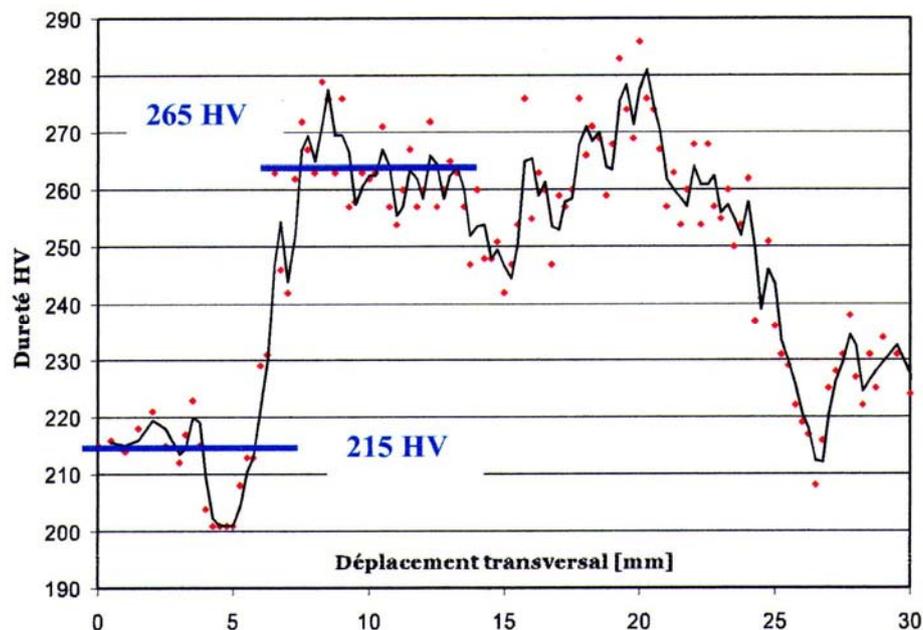


Figure II.6 : Profil de micro dureté Vickers dans une section transversale du tuyau X70

On constate que la dureté moyenne du matériau situé loin des cordons de soudure s'élève à 215HV. Cette valeur est selon [81] plutôt à rapprocher de la dureté de la ferrite bainitique qui s'élève à 220 voir 230HV.

Le profil de dureté mesuré à travers la soudure évolue en « M » ; cette mesure est reproduite sur plusieurs échantillons, ce qui nous amène aux conclusions suivantes :

- Il existe une variation de la dureté au voisinage et à l'intérieur du cordon de soudure ;
- Il est très probable qu'il existe des contraintes résiduelles ;
- Les champs de contraintes et de déformations dans cette partie du tube sont inégalement répartis

IV. Taille du grain

Le volume moyen des cristaux peut être caractérisé par différentes grandeurs conventionnelles déduites de l'observation d'une coupe plane du matériau préparé pour faire apparaître les contours des sections des cristaux par le plan de coupe.

Les méthodes de détermination de ces grandeurs sont purement géométriques. Il en résulte qu'elles sont absolument indépendantes du métal ou de l'alliage considéré.

Ces grandeurs conventionnelles sont :

- Le nombre de grains par unité d'aire de la surface de l'éprouvette (m) : l'unité d'aire est le millimètre carré ;
- L'aire moyenne du grain (a_{moy}) en millimètres carrés :

$$a_{moy} = 1/m \quad (II.1)$$

- La taille moyenne du grain (d_m) ou diamètre moyen du grain :

$$d_m = \sqrt{a_{moy}} = 1/\sqrt{m} \quad (II.2)$$

- L'indice conventionnel de grosseur de grain (G) : nombre sans dimension relié à m par une relation mathématique et des règles d'application pouvant différer d'un métal à l'autre.

Les grains mis en évidence par attaque métallographique et projection sur le verre dépoli d'un microscope optique. Nous pouvons utiliser cette image ou travailler sur une épreuve photographique de l'image.

Trois méthodes peuvent être alors utilisées :

- Méthode par comptage du nombre de grains ;
- Méthode par comparaison avec des images types ;
- Méthode par mesure directe.

Pour évaluer la taille du grain de notre acier, nous avons opté pour la méthode de comptage du nombre de grains

IV.1. Méthode par comptage du nombre de grains

Le grossissement est choisi de telle sorte que le nombre minimal de grains soit 50, Figure II.7. Pour un grossissement linéaire g , la superficie de l'éprouvette correspondant à l'aire du cercle est :

$$S_{\text{sup}} = \frac{5000}{g} \quad \text{en mm}^2 \quad (\text{II.3})$$

En traçant un cercle d'un diamètre de 79.8 mm (5000 mm² de surface), nous avons réalisé les calculs suivants :

- Le nombre de grains dans la circonférence tracée :

$$n_g = n_1 + \frac{n_2}{2} \quad (\text{II.4})$$

Où, n_1 : Nombre de grains complètement à l'intérieur ;

n_2 : Nombre de grains coupés par la circonférence (arrondi au nombre supérieur si n_2 est impair).

- Le nombre de grains par unité d'aire de la surface est donné par l'équation :

$$m = 2 \times \left(\frac{g}{100} \right)^2 \times n_g \quad (\text{II.5})$$

- La taille moyenne du grain (d_m) ou diamètre moyen du grain :

$$d_m = \frac{1000}{\sqrt{m}} \quad (\text{en micromètres}) \quad (\text{II.6})$$

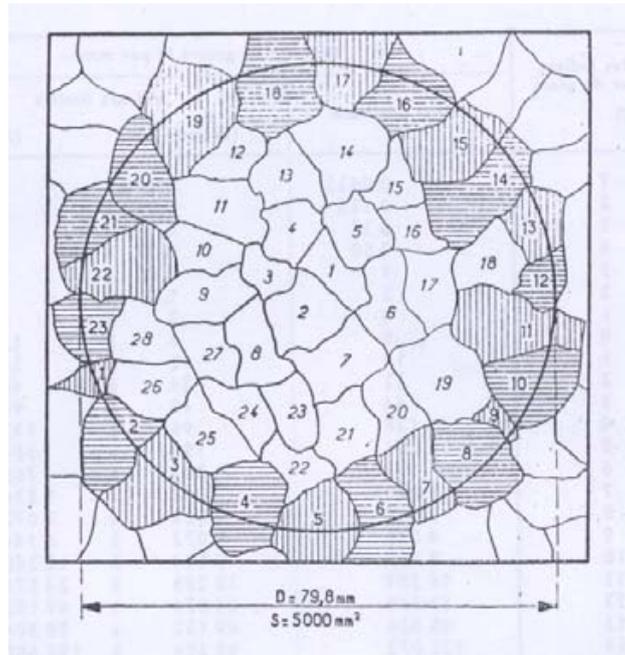


Figure II.7 : Méthode par comptage du nombre de grains.

L'emploi de cette technique nous a conduit à déterminer une taille de grains de 5,3 μm .

V. Fragilisation de l'acier API X70

Afin d'étudier la sensibilité de l'acier API X70 à la FPH, nous avons réalisé des essais de traction, de ténacité et de fatigue sur des éprouvettes plates et tuiles romaines prélevées sur des pipes fournis par Gaz de France.

V.1. Obtention de l'hydrogène pour les essais

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, l'hydrogène se trouve soit sous son état gazeux, soit recombinaison avec d'autres atomes sous divers états (hydrocarbures, eau, métaux,...).

Pour réaliser des essais incluant l'effet de l'hydrogène, deux méthodes sont envisageables,

La première consiste à utiliser l'hydrogène sous sa forme gazeuse, et la seconde sous sa forme liquide. Les essais sous hydrogène gazeux sont les plus proches de la réalité. Il est possible d'obtenir de l'hydrogène gazeux, comme bon nombre d'autres gaz, dans des bouteilles sous pression.

Le problème majeur de cette méthode, réside dans le fait que l'utilisation de gaz dans des réservoirs sous pression est soumise à un certain nombre de règles de sécurité. Il est indispensable d'obtenir les autorisations d'exploitation délivrées par la DRIRE (Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) [82].

La seconde méthode consiste en un chargement électrolytique en milieu aqueux. A température ambiante et jusqu'à 80°C [83], elle permet de dissocier la molécule d'eau en ces

deux atomes constitutifs : l'oxygène et l'hydrogène, et d'introduire ainsi l'hydrogène au niveau de l'électrode de travail, qui pour nous, sera l'éprouvette à charger.

L'avantage premier de cette technique est lié au fait qu'elle ne soit pas soumise aux mêmes réglementations que la première. Le second point positif est dû à la possibilité d'utiliser de l'eau comme électrolyte, mais toute autre solution aqueuse peut être employée. Ceci permet de coupler l'effet de l'hydrogène et l'effet de corrosion.

V.2. Le moyen retenu

Dans un souci de gain de temps, nous nous sommes orientés vers le chargement en hydrogène électrolytique.

Pour effectuer une électrolyse, il est nécessaire d'avoir une source de courant extérieure permettant d'effectuer une réaction de transfert d'électrons. Un potentiostat sera donc utilisé comme source de courant. Il assure, électroniquement, la régulation du courant pour obtenir le potentiel fixé.

La réalisation d'une électrolyse nécessite l'utilisation de trois électrodes, Figure II.8:

- Electrode de référence au Calomel saturé : permet la mesure du potentiel de la réaction,
- Electrode auxiliaire : en acier inoxydable (platine), permet la mesure du courant,
- Electrode travail : correspond à l'échantillon.

Les essais sous hydrogène électrolytique seront réalisés dans une solution électrolytique standard : NS4 (Natural Soil 4), dont les caractéristiques sont données dans le tableau II-3.

Composé chimique	Formule	Composition mg/l
Chlorure de potassium	KCl	122
Sodium hydrogencarbonate	Na HCO ₃	483
Chlorure de calcium dihydraté	CaCl ₂ , 2H ₂ O	181
Sulfate de magnésium heptahydraté	MgSO ₄ , 7H ₂ O	131

Tableau II.3: Composition chimique de la solution NS₄

Le pH de notre solution est automatiquement régulé entre 6,6 et 6,8. Ces valeurs correspondent au pH de la terre, qui entoure les pipelines (environ 6,7). Pour maintenir constante cette valeur, durant nos essais, nous introduisons un bullage discontinu de dioxyde de carbone (CO₂), par le biais d'une vanne proportionnelle commandée à l'aide d'un automate PID.

L'électrolyse de la solution aqueuse produisant de l'oxygène, un bullage continu d'azote (N₂) est assuré, ce qui a pour but de désaérer la solution électrolytique.

La cellule de chargement en hydrogène électrolytique et ses différents composants sont présentés sur les figures II.12 et II.13.

A chaque fois que nous aurons recours à un chargement électrolytique, nous utiliserons les paramètres définis précédemment, quel que soit le type d'essai à réaliser : Chargement en hydrogène d'éprouvette de traction ou fatigue en flexion 3 points sur des éprouvettes tuiles romaines.

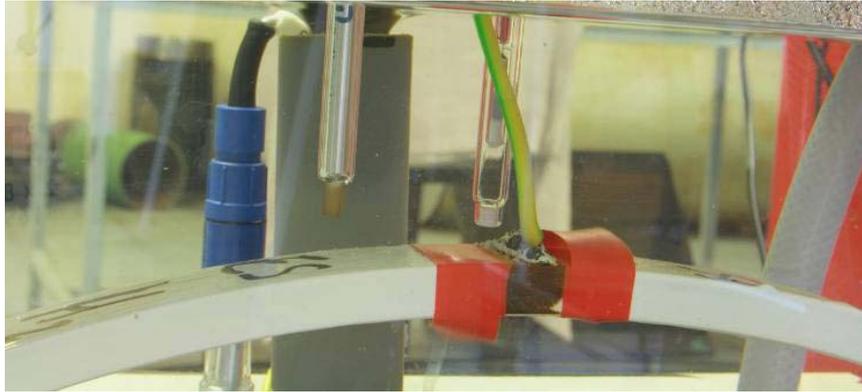


Figure II.8 : Electrodes de l'électrolyse.

VI. Matériel utilisé

VI.1. Machines de tests

- Essais sur éprouvettes Tuiles Romaines et CT :



Figure II.9 : Machine de traction/compression INSTRON 1341.

La machine utilisée, pour ces différents essais, est une machine de traction/compression hydraulique : INSTRON modèle 1341, figure II.9. Trois cellules de charge Dynacell sont utilisées sur cette machine. La première a une capacité dynamique de ± 100 kN, la seconde de ± 25 kN et la dernière de ± 10 kN. Les différents essais réalisés, nécessitant des plages de capacités différentes, nous avons eu recours à ces trois types de cellules, car elles ont des plages d'utilisation préférentielles. Il faut toujours appliquer des charges supérieures à 1% de la capacité maximale de la cellule.

- Essais de traction normalisés :

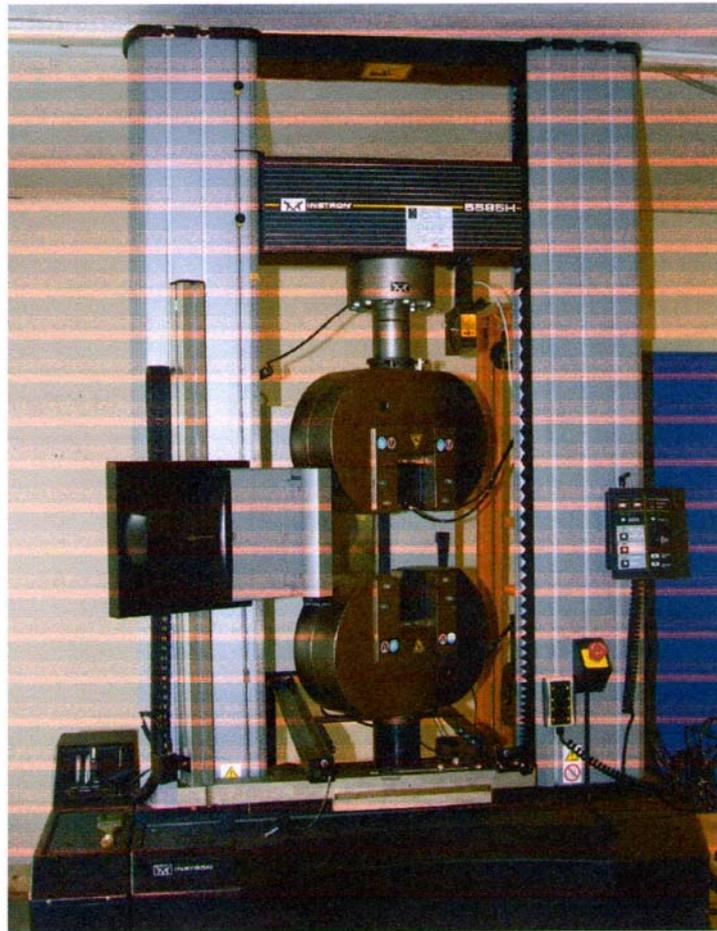


Figure II.10 : Machine de traction/compression INSTRON 5585H.

Une machine électrique de traction statique, figure II.10, de capacité ± 250 kN, a été utilisée pour la réalisation des essais de caractérisation normalisé du matériau (module de Young, limite d'élasticité, résistance ultime, allongement à rupture,...).

Cette machine est équipée de mors pneumatiques permettant la sollicitation d'éprouvettes plates d'épaisseur allant de quelques dixièmes de millimètre à 15mm. Le suivi de la déformation longitudinale et transversale est assuré par un extensomètre vidéo

VI.2. Montages spécifiques

- **Montage de flexion 3 points pour essais de référence à l'air :**

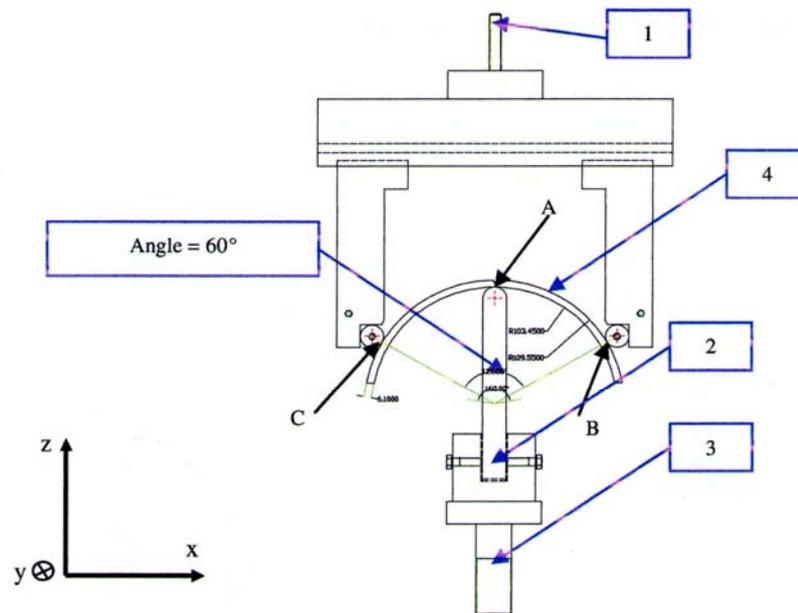


Figure II.11 : Montage de flexion 3 points à l'air.

La transmission de l'effort appliqué par le vérin hydraulique de la machine de traction/compression se fait par l'intermédiaire de la pièce 3, figure II.11. La pièce 2, montée dans la pièce rainurée 3, a sa partie inférieure arrondie (arc avec un grand rayon de courbure), ce qui permet d'avoir un degré de liberté en rotation autour de l'axe x. Ceci permet d'assurer que le contact entre le cylindre (positionné sur la pièce 2) et l'éprouvette 4 est bien linéaire. Une fois le contact établi, trois vis de pression fixées dans la pièce 3 assurent le maintien dans la position souhaitée. La flexion 3 points est réalisée avec un contact mobile (point A) et deux contacts fixes (points B et C).

La mesure de l'effort appliqué est assurée par une cellule de charge dynamique placée entre la traverse fixe de la machine et la pièce 1 du montage.

- **Montage de flexion 3 points pour essais de fatigue sous hydrogène électrolytique :**

Pour les essais sous hydrogène, une cellule en plexiglas, figure II.12, est ajoutée par rapport à la configuration précédente. La fonction première, de cette cellule, est de permettre l'immersion de l'éprouvette dans une solution électrolytique durant les essais.

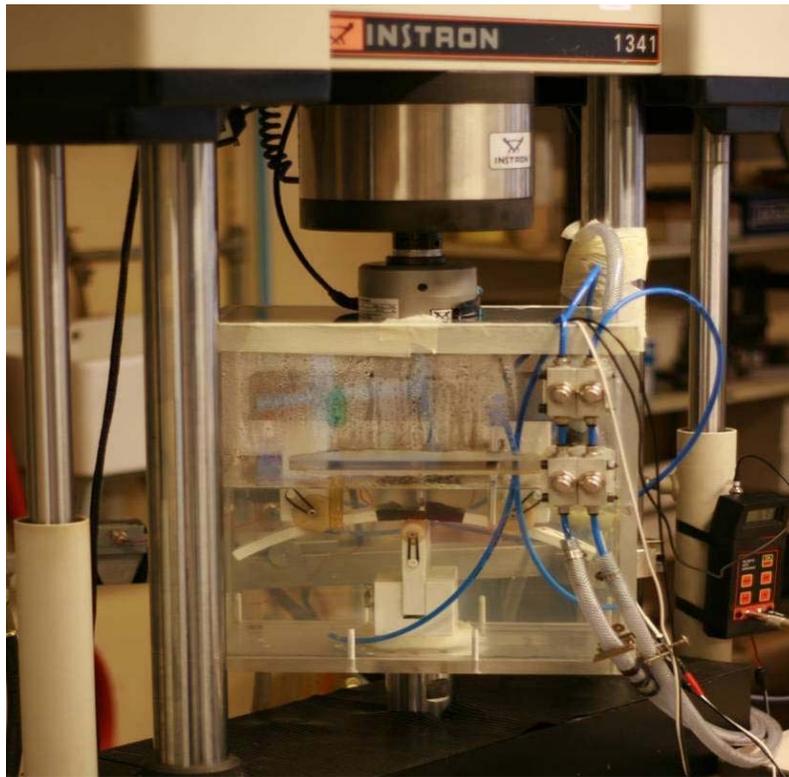


Figure II.12 : Montage de flexion 3 points sous hydrogène.

- **Cellule de chargement sous hydrogène électrolytique pour les essais statiques :**

Comme il est possible de le voir, figure II.13, la cellule se compose de 3 parties. Un premier bac d'homogénéisation, le plus volumineux, où le pH et la présence en oxygène sont contrôlés, et deux autres bacs, plus petits, qui sont superposés sur ce dernier. Ces deux bacs donnent la possibilité de charger simultanément 2 éprouvettes identiques, et de doubler le nombre de points obtenus par essais.

Comme pour la cellule de chargement utilisée pour les essais de flexion 3 points en fatigue, une pompe fait circuler la solution électrolytique de bac en bac, dans un souci d'homogénéisation.

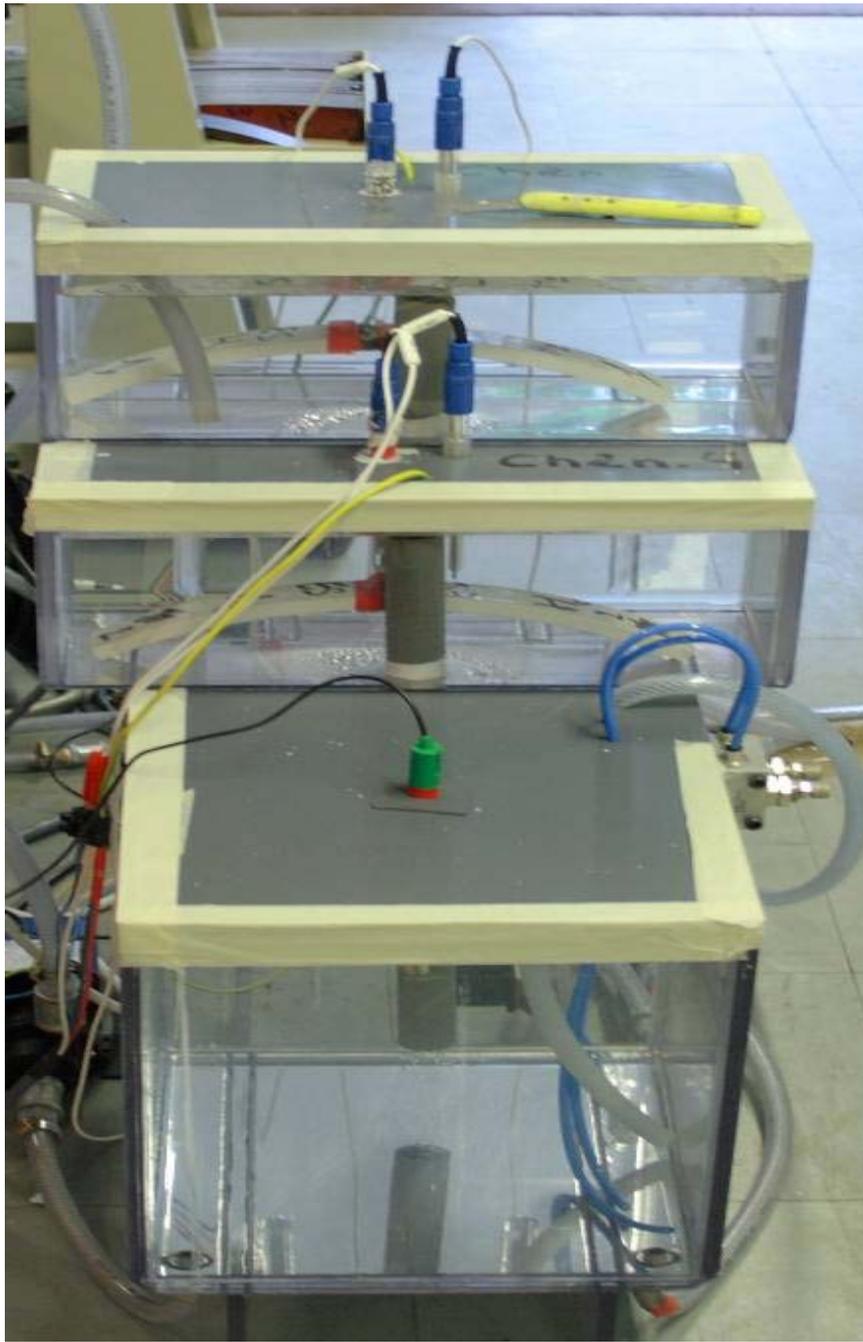


Figure II.13 : Cellule de chargement électrolytique.

- **Montage de sollicitation pour éprouvettes CT normalisées :**

Le montage, Figure II.14, est réalisé en suivant les directives données par les deux normes françaises relatives aux essais de détermination du Facteur d'Intensité de Contraintes et à la détermination de l'écartement à fond de fissure.

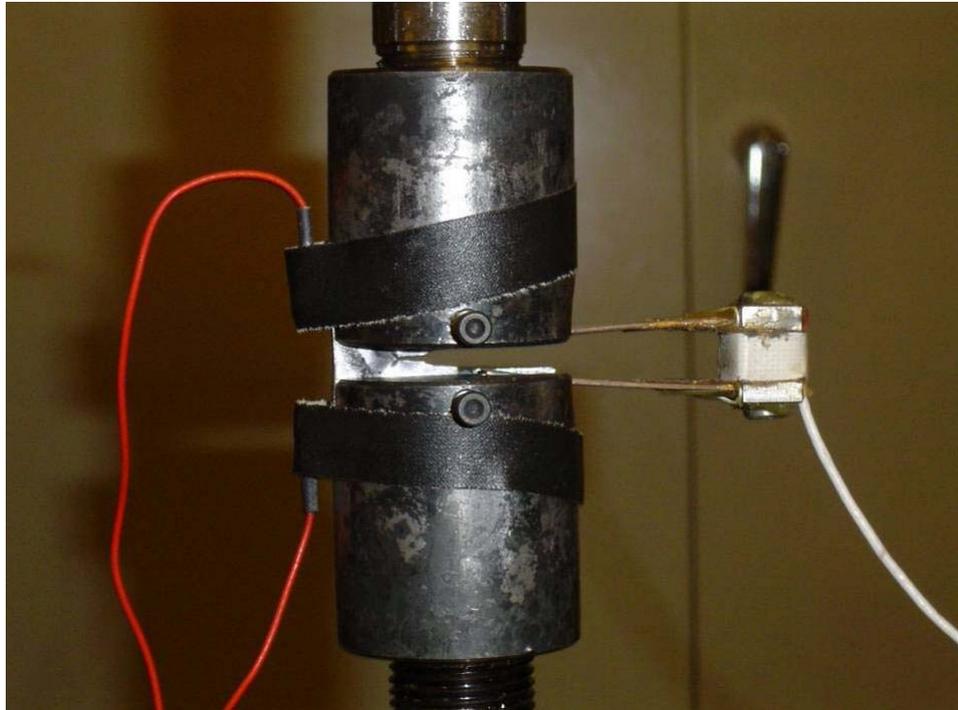


Figure II.14 : Montage pour éprouvettes CT.

VI.3. Emission acoustique, capteurs et jauges

La technique de détection par émission acoustique est essentiellement utilisée pour l'étude des phénomènes physiques et des mécanismes d'endommagement du matériau, mais également comme méthode de contrôle non destructif (CND). Selon l'Association Française de Normalisation (AFNOR) [84], "le phénomène d'émission acoustique correspond à un phénomène de libération d'énergie élastique sous forme d'ondes élastique transitoires au sein d'un matériau ayant des processus dynamiques de déformation".

Il s'agit donc d'une méthode passive d'enregistrement volumique d'une forme de réponse d'un matériau face à une sollicitation mécanique. Cette technique est non directionnelle, les sources émissives irradient leur énergie dans toutes les directions. De plus, l'émission acoustique est sensible à la croissance et à la multiplication des défauts et aux changements dans le matériau plutôt qu'à la présence de défauts statiques. La détection ne peut donc se faire qu'au moment même où s'effectue le relâchement des contraintes donnant naissance à l'émission acoustique.

Les sources d'émission acoustique sont liées à des phénomènes irréversibles. On compte parmi ces phénomènes physiques :

- Déformation plastique, mouvement de dislocations, maclage, glissement aux joints de grains, formation des bandes de Piobert-Luders, rupture d'inclusion ou de composés intermétalliques, transformation de phase,
- Amorçage et propagation de fissures,
- Fragilisation par hydrogène,
- Corrosion,
- Rupture microscopique et macroscopique dans les matériaux composites,
- Frottement,
- Impacts (métalliques,...),
- Fuites (de liquide ou de gaz), cavitation, ébullition,
- Bruits extérieurs à des essais (mise en place de montage, groupe hydraulique des machines d'essai, environnement, etc.).

D'après Touya [85], les principaux facteurs, influençant le taux d'émission acoustique d'un matériau, peuvent être répertoriés de la manière suivante, tableau II.4

Facteurs favorisant les signaux de grande amplitude	Facteurs favorisant les signaux de faible amplitude
Forte limite d'élasticité	Faible limite d'élasticité
Transformation martensitique	Transformation par phase de diffusion
Anisotropie	Isotropie
Hétérogénéité	Homogénéité
Epaisseur importante	Epaisseur faible
Taille de grain élevée	Structure à grains fins
Tendance à former des macles	Maclage très difficile
Rupture par clivage	Déformation par cisaillement
Propagation de fissure	Déformation plastique uniforme
Température basse	Température élevée
Vitesse de sollicitation élevée	Vitesse de sollicitation faible
Grande déformation	Petite déformation

Tableau II.4 : Principaux facteurs influençant le taux d'émission acoustique d'un matériau [85].

- **Sources d'EA en corrosion sous contraintes (CSC)**

Les différentes sources d'EA possibles lors de la CSC sont schématisées Figure II.15 [86]. Un travail de caractérisation des différentes sources d'EA est donc nécessaire pour chaque système étudié.

D'après Yuyama [86], le dégagement d'hydrogène produit par la réaction cathodique en solution acide est une importante source d'EA. La rupture d'un film d'oxyde ne donne des signaux de forte amplitude que si l'épaisseur du film est de l'ordre du micromètre. La rupture ou la décohésion de phases (précipités, inclusions) sont également des sources éventuelles. L'amplitude des signaux dépend, dans ce cas, de la taille, de l'orientation et de la géométrie de ces inclusions. La dissolution anodique est peu énergétique.

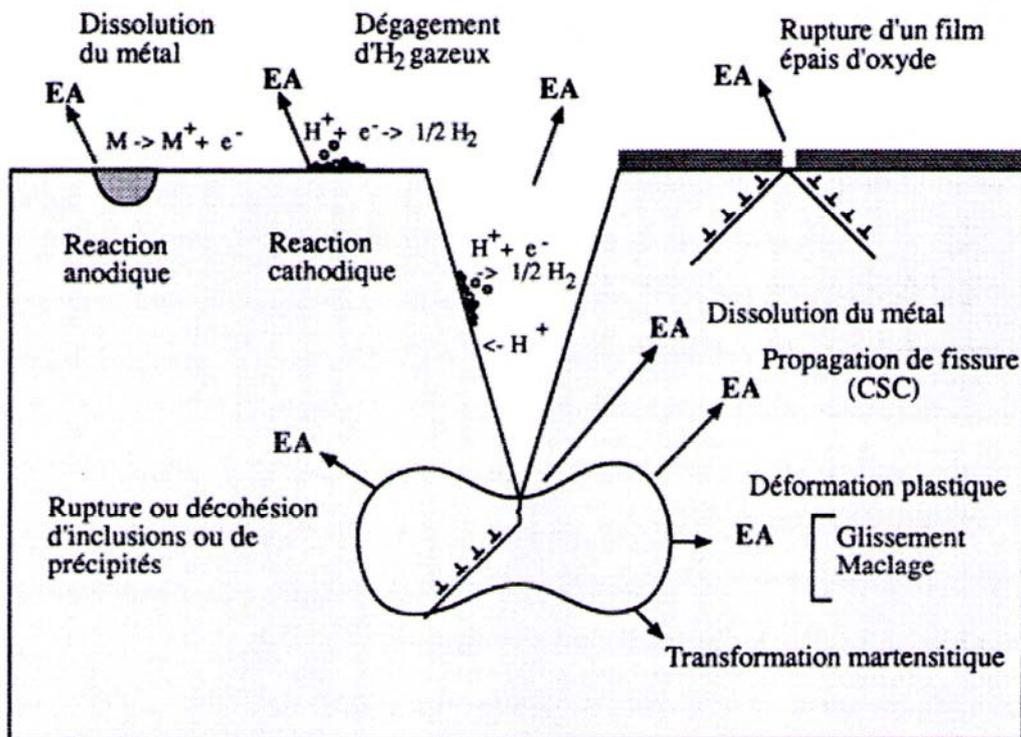


Figure II.15 : Sources susceptibles d'émettre pendant la corrosion sous contrainte [86].

- Acquisition des signaux

La transformation des ondes mécaniques, à la surface d'un matériau, en signaux d'émission acoustique, est généralement réalisée par l'utilisation de capteurs de nature piézoélectrique. Ces derniers sont placés en surface du matériau étudié, le couplage étant assuré le plus souvent par l'utilisation d'un gel silicone. Le couplage améliore la transmission des ondes entre la surface étudiée et le capteur. Le signal détecté est ensuite amplifié, échantillonné puis stocké pour un traitement futur.

Deux grandes familles de capteurs sont utilisées en émission acoustique. Les premiers possèdent une bande passante régulière, dans une zone étendue de fréquences allant jusqu'au MHz, sont appelés : « large bande ». Ils présentent l'avantage de peu modifier la forme réelle du signal, mais possèdent, comparativement au second, une plus faible sensibilité. Les seconds, dits « résonnant », ont une bande passante moins large et un pic de réponse aux alentours d'une fréquence définie. Cette caractéristique entraîne inexorablement une modification de l'allure des signaux, ainsi que de leur contenu fréquentiel. Cependant, ils sont beaucoup plus sensibles et permettent une détection des signaux de plus faible fréquence.

Le choix du capteur est donc très important, pour l'adapter à l'information souhaitée.

Pour un signal obtenu dans une salve d'émission discrète, plusieurs informations peuvent être extraites.

Tout d'abord, nous nous plaçons dans l'hypothèse où chaque salve correspond à un événement physique (obtenu dans le matériau considéré) et où la forme de la salve est directement liée aux caractéristiques de cet événement.

Il est important de relever tous les paramètres pouvant caractériser un type de signal dans le but d'identifier les différents mécanismes mis en jeu. Dans la figure II.16, sont annotés les principaux paramètres exploitables. La plupart de ces paramètres sont définis par rapport à un seuil d'acquisition. Plusieurs méthodes existent pour fixer ce seuil. La plus couramment employée étant le réglage à un niveau légèrement supérieur à la valeur du bruit de fond.

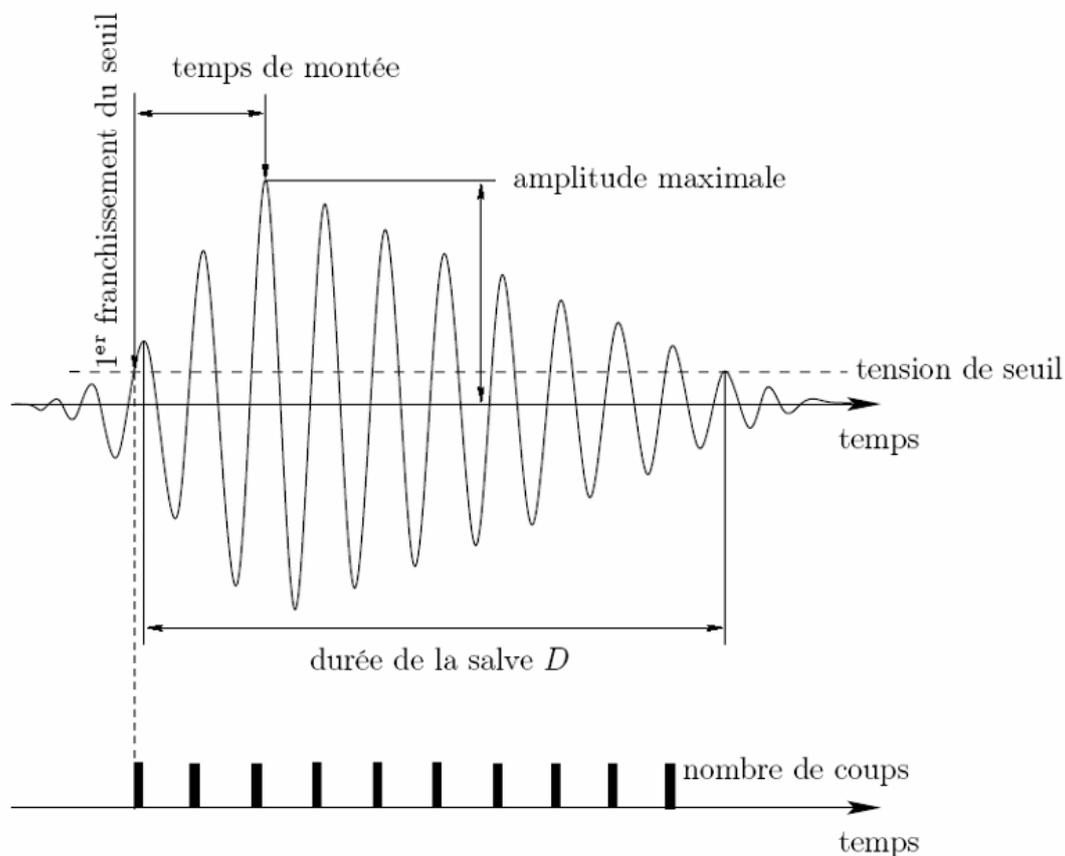


Figure II.16 : Paramètres d'émission acoustique déterminés sur une salve

Les paramètres classiquement enregistrés en temps réel sont les suivants :

- Le temps : temps d'arrivée en jour/heure/minute/seconde, par rapport au début de l'essai,
- Le nombre de coups ou le nombre d'alternance : nombre de franchissement du seuil par le signal,
- La durée : temps qui sépare le premier et le dernier dépassement du seuil par le signal (unité μs),

- Le temps de montée : temps qui sépare le premier dépassement de seuil et le coup d'amplitude maximale (unité μs),
- L'amplitude : amplitude maximale enregistrée pendant la salve (unité dB),
- L'énergie : énergie totale délivrée par le capteur (unité d'énergie : ue)

$$E_{EA} = \int_0^D V(t)^2 dt \quad (\text{II.7})$$

Où $V(t)$ est la valeur instantanée de l'amplitude de la salve et D sa durée,

- La fréquence moyenne : rapport entre le nombre de coups et la durée (unité kHz),
- Average Signal Level (ASL) : tension efficace calculée et compressée de manière logarithmique. L'ASL bénéficie d'une grande dynamique, et est représentative du bruit de fond (précision 1 dB),
- Root Mean Square (RMS) : tension efficace linéaire. Cette valeur mesure également le bruit de fond et présente une grande précision ($200 \mu\text{V}$), mais une dynamique restreinte.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la détection de l'amorçage d'une fissure. Cet amorçage est caractérisé par un pic d'énergie se dégageant très nettement lors de l'enregistrement, ce qui n'est pas le cas lors de la propagation de fissure.

L'appareillage utilisé est de Type Vallen (Figure II.17), nous avons eu recours à deux capteurs acoustiques de forme et de caractéristiques techniques différentes. Le premier, figure II.18, a été utilisé lors des essais réalisés à l'air, pour des fréquences de signaux allant de 100 à 450 kHz. Sa fréquence de résonance est de 150 kHz. Il a un diamètre de 20,3mm, pour une hauteur de 14,3mm. C'est un capteur couramment utilisé pour des essais sur les aciers. Son défaut majeur, pour notre utilisation, est son corps en aluminium (poids : 13g).



Figure II.17 : Montage pour l'émission acoustique

Nous avons donc dû utiliser un second capteur, figure II.19, pour les essais sous hydrogène électrolytique.

L'avantage de ce dernier, est d'avoir un corps en inox et d'être étanche (poids : 0,8g). Il ne possède pas la même gamme de fréquences, de 550 à 730 kHz, et sa fréquence de résonance est de 600 kHz. Cette différence de gamme de fréquence ne nous dérangera pas compte tenu de l'utilisation et de l'interprétation des résultats acoustiques que nous aurons à réaliser.



Figure II.18 : Capteurs VS 150-M.



Figure II.19 : Capteurs Pico Z.

Les deux capteurs sont fixés, quelque soit l'éprouvette utilisée, de part et d'autre de l'entaille mécanique. Avec ces deux capteurs, nous ne pouvons avoir qu'une détection linéaire des événements acoustiques survenus lors de l'essai, figure II.20. De ce fait, l'ensemble des émissions acoustiques survenues au niveau de l'entaille, forment alors une zone dans le graphique niveau de bruit en fonction de la distance entre les capteurs, figure II.21.

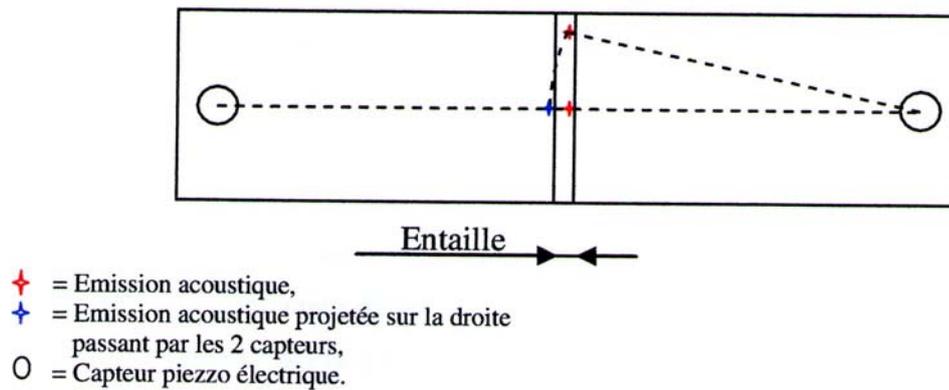


Figure II.20 : Principe de détection des événements acoustiques.

La figure II.21 présente un exemple de résultat obtenu après un essai statique de flexion 3 points, sur une éprouvette Tuile Romaine. Les différents événements acoustiques, survenus au cours de l'essai, y sont représentés. Les deux lignes rouges correspondent aux deux cylindres d'appuis. Les deux lignes noires forment une zone constituée de points localisés au niveau de l'entaille, du fait de la localisation linéaire. La distance entre les deux capteurs est de 240 mm. L'analyse de ce graphique permet de dire que la densité d'événements acoustique est la plus importante entre les deux repères noirs. Seuls ces points seront pris en compte dans le tracé des prochains graphiques relatifs aux événements acoustiques.

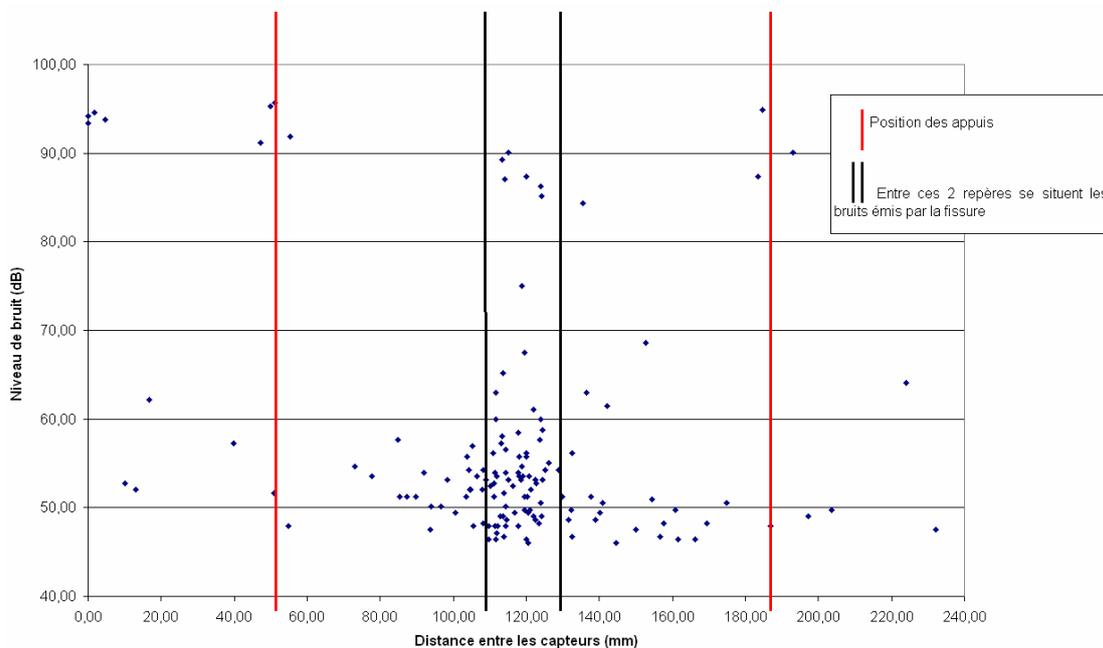


Figure II.21 : Exemple de localisation des activités acoustiques sur l'éprouvette Tuile Romaine

Le capteur à lames, figure II.22, sera utilisé lors des essais réalisés sur les éprouvettes CT (Compact Tensile). Ce capteur permet de mesurer la valeur de l'ouverture des lèvres de l'entaille. Il est capable de mesurer une ouverture de 10mm. Sur chacune des lames, deux jauges de déformation sont collées, une de chaque côté, et en sens inverse. Ce capteur fonctionne donc en pont complet, et il est couplé à une centrale d'acquisition, pont de Wheatstone. Le facteur de jauge de ces quatre jauges est de 1.8, pour une erreur de 0,5%, valeur acceptable par la norme A03-182.

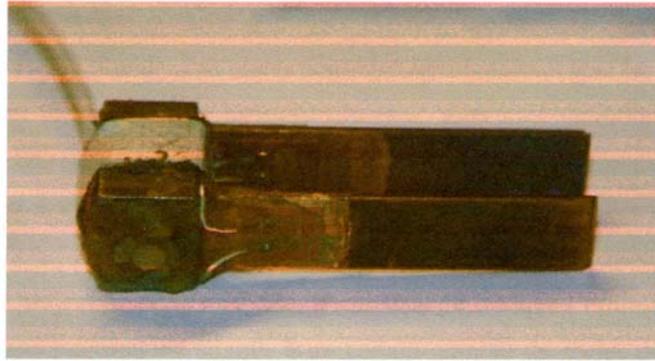


Figure II.22 : Capteurs à lames.

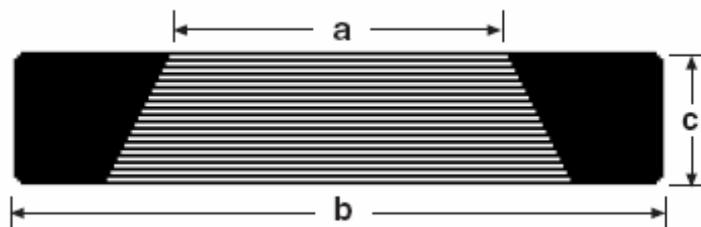


Figure II.23 : Jauge de propagation de fissure.

Des jauges de propagation de fissure de la marque Vishay , figure II.23, ont été utilisées pour contrôler la propagation de fissures sur des éprouvettes CT. Ces jauges, couplées à un pont d'extensométrie, permettent de suivre l'évolution de la fissure, par rupture successive des brins qui la composent. La rupture de chacun des brins entraîne une variation de la valeur de la résistance de la jauge. Ces jauges possèdent 20 brins et l'intervalle entre deux brins est de 0,25mm.

- *Cellule de chargement électrolytique en fatigue*

La cellule de chargement électrolytique et ses différents composants sont présentés sur la figure II.24.

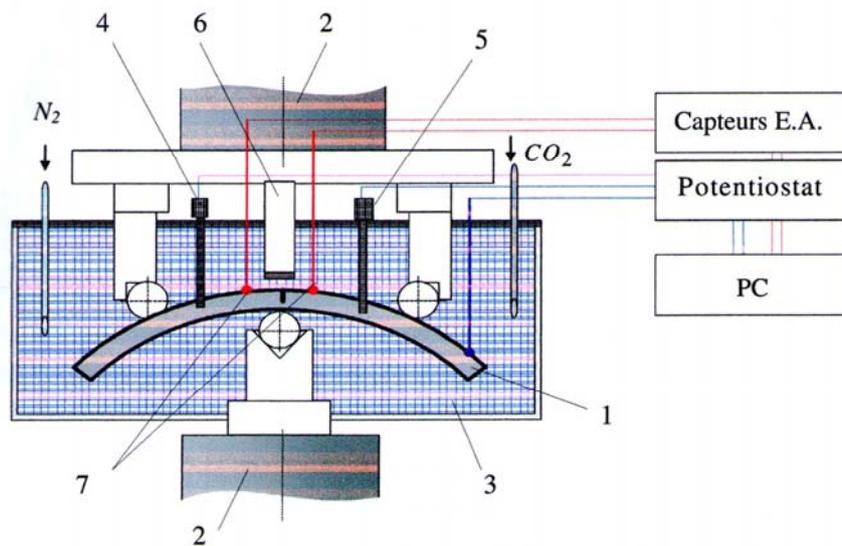


Figure II.24 : Cellule d'électrolyse.

1 – Epreuve Tuile Romaine; 2 – Vérin hydraulique de la machine de fatigue et cellule de charge dynamique; 3 – Cellule de corrosion contenant la solution NS4; 4 – Electrode de pH; 5 – Electrode de référence au calomel saturé; 6 – Electrode auxiliaire en platine; 7 – Capteurs EA.

A chaque fois que nous aurons recours à un chargement électrolytique, nous utiliserons les paramètres définis précédemment, quelque soit le type d'essai à réaliser : fatigue/rupture en flexion 3 points sur des éprouvettes tuiles romaines, chargement en hydrogène d'éprouvette CT ou de traction...

VII. Examen des Faciès de rupture

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet l'observation directe d'objets de forme quelconque et de taille importante avec une résolution correcte.



Figure II.25 : Microscopie électronique à balayage 6490W.

VII.1. Principe de base d'un MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon.

Un MEB se compose de, Figure II.27:

1. Une source d'électrons (le canon d'électrons).

Les électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température puis extraits au niveau du "Wehnelt" qui a aussi pour fonction, grâce au dessin de ses lignes de champ, de focaliser les électrons en un point ("cross over") qui sera l'équivalent d'une source lumineuse ponctuelle dans la suite, Figure II.26.

Le filament de tungstène (en forme d'épingle à cheveux afin de localiser l'émission par effet de pointe pour obtenir une source plus ponctuelle et plus brillante) est souvent remplacé par une pointe taillée dans un monocristal de LaB_6 (hexaborure de lanthane) qui possède un meilleur rendement thermoélectronique. Dans les instruments les plus récents, les électrons sont émis par effet de champ : on utilise une pointe métallique très aiguë, dont l'extrémité ne comporte qu'un ou quelques atomes. Le champ électrique local, extrêmement intense, car lié à l'inverse du rayon de courbure, est suffisant pour extraire les électrons avec un fort rendement (brillance) à partir d'une surface très faible (ponctualité de la source), permettant un gain considérable sur les performances de l'instrument. Dans tous les cas, les électrons sont accélérés par la différence de potentiel entre le Wehnelt et une anode (diaphragme), mise à la masse pour des raisons de sécurité. Les tensions d'accélération classiques (typiquement $V_0 = 10$ à 50 kV) fixent l'énergie des électrons qui forment un faisceau presque monocinétique.

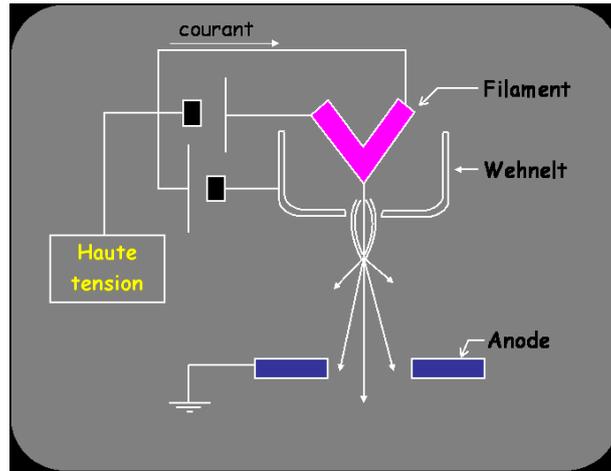


Figure II.26 : Schéma d'un canon à électrons

2. Une colonne électronique composée de plusieurs lentilles magnétiques, d'un dispositif de balayage et de différents détecteurs associés aux diverses émissions électroniques et électromagnétiques, Figure II.27.

Nous savons que la trajectoire d'un électron en mouvement est déviée quand il traverse un champ électrique ou magnétique. Dans un MEB, nous utilisons des bobines magnétiques. Il s'agit d'une bobine torique parcourue par un courant électrique. La forme des lignes de champ magnétique est telle qu'un électron sera d'autant plus dévié que sa trajectoire diverge de l'axe du système (lentille convergente). En variant le courant qui passe dans la bobine, nous varions aisément la distance focale de la lentille. Une colonne électronique de MEB classique est en général constituée de 3 lentilles électromagnétiques (*condenseurs*). Les deux premiers '*condenseurs*' souvent couplés permettent de contrôler la densité du faisceau d'électrons en jouant sur sa divergence. Le dernier condenseur (*lentille objective*) est une bobine qui permet de contrôler la conicité du faisceau d'électrons afin de le focaliser exactement sur la surface de l'échantillon. De petites bobines supplémentaires permettent de corriger les aberrations, en particulier l'astigmatisme. Ce dernier élément contient aussi les bobines de déflexion du faisceau pour balayer la surface de l'échantillon.

3. Le système d'acquisition numérique de l'image et sa visualisation sur un écran d'observation.

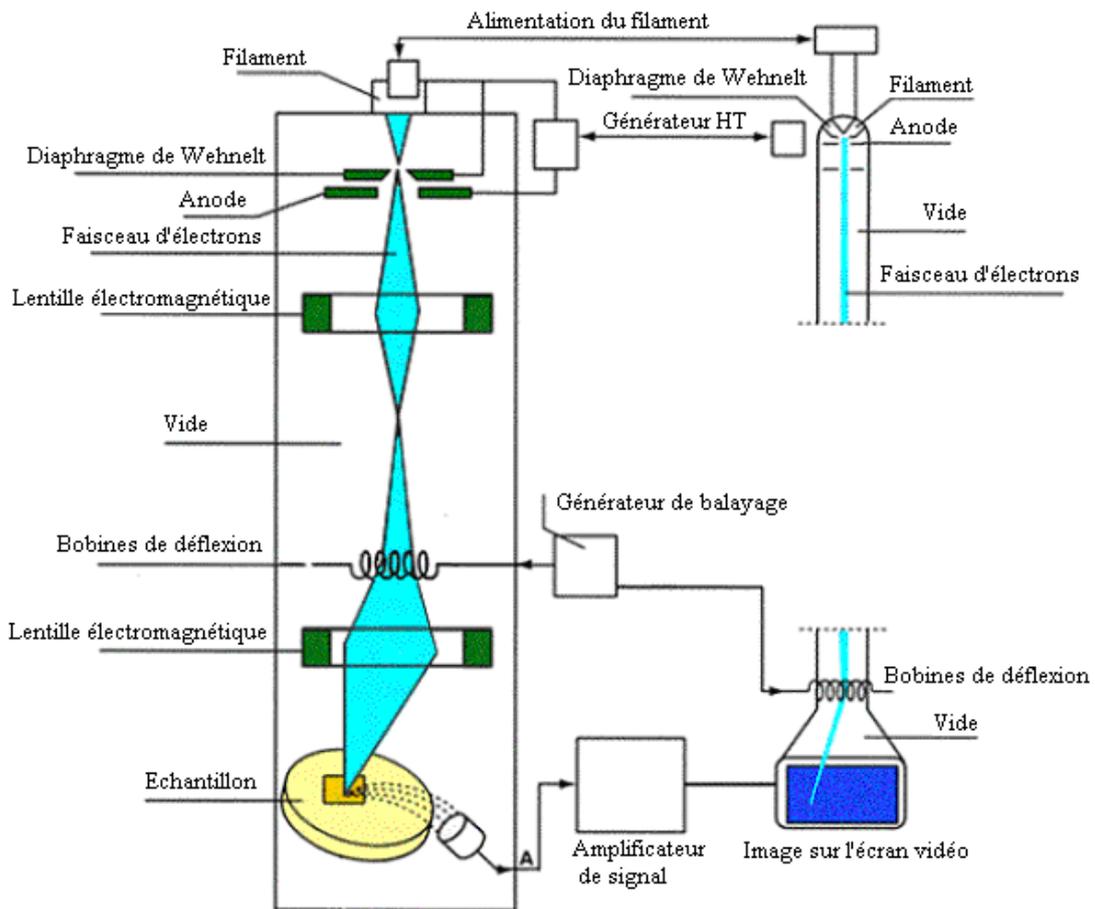
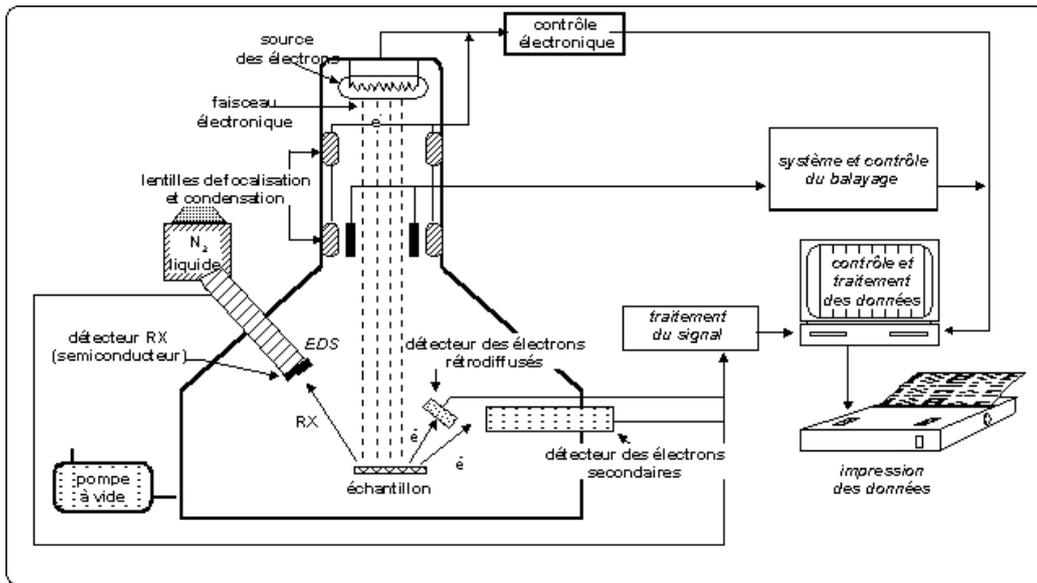


Figure II.27 : Schéma de base d'un MEB.

Dans un MEB, un faisceau très fin d'électrons monocinétiques balaie la surface d'un échantillon. Les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon se produisent par l'émission de différents signaux, Figure II.28, pouvant être analysés par un détecteur adapté et donnant lieu à la formation d'une image. En fonction du signal étudié, différents aspects de l'échantillon peuvent être révélés (contraste topographie, contraste de numéro atomique,

contraste d'orientation). Les signaux les plus fréquemment analysés sont ceux correspondant à l'émission :

- d'électrons secondaires,
- d'électrons rétrodiffusés,
- du rayonnement X.

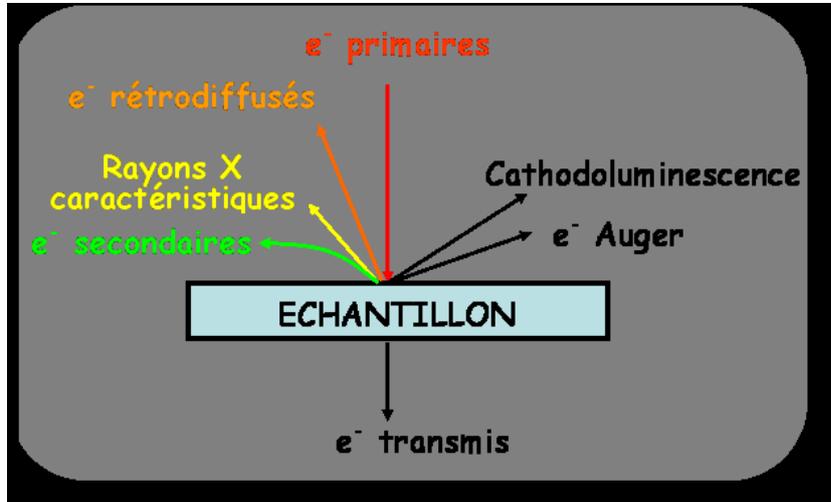


Figure II.28 : Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon.

VIII. Conclusion partielle du chapitre II

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériau, l'acier API 5L X70, le moyen retenu pour le chargement en hydrogène ainsi que les différents montages nécessaires à la réalisation de nos essais.

Ce chapitre a consisté en le développement des éléments suivants :

- Le mode de fabrication de source (tuyau)
- La composition chimique et l'observation microstructurale de l'acier,
- La mesure de la taille de grains
- La mesure de la micro dureté
- La présentation de la méthode électrochimique pour l'endommagement de l'acier X70 sous hydrogène.
- La description des différents montages et machines utilisés.

Chapitre III

Procédures expérimentales résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats suivants :

- Evaluation de la quantité d'hydrogène absorbé dans l'acier X70.
- Essais statiques de traction
- Essais de ténacité sur des éprouvettes CT et tuiles romaines
- Essais de fatigue en flexion 3 points
- Essai de fissuration à l'air et la détermination des coefficients de la loi de Paris
- L'observation au MEB des faciès de rupture

Les propriétés mécaniques de l'acier sont déterminées à l'air dans un premier temps, puis sous hydrogène. L'explication du déroulement des différents essais réalisés, ainsi que le dépouillement et l'analyse des résultats, seront présentés.

I. Procédure d'endommagement par l'hydrogène électrolytique

Pour effectuer le chargement cathodique en hydrogène, nous avons utilisé un montage à trois électrodes :

- ***Electrode de référence au Calomel saturé*** : permet la mesure du potentiel de la réaction,
- ***Electrode auxiliaire*** : en acier inoxydable (platine)
- ***Electrode de travail*** : correspond à l'échantillon en acier API 5L X70

Avant de choisir le potentiel, pour réaliser soit une réduction, soit une oxydation, il est nécessaire de connaître la courbe de polarisation de notre acier, et ainsi son potentiel libre, c'est-à-dire le potentiel en l'absence de courant extérieur.

Pour tracer cette courbe, nous appliquons une tension aux bornes de l'électrode de façon cyclique. Cette électrode, figure III-1, n'est autre qu'un parallélépipède en acier X70 enrobé de bakélite, une matière isolante.

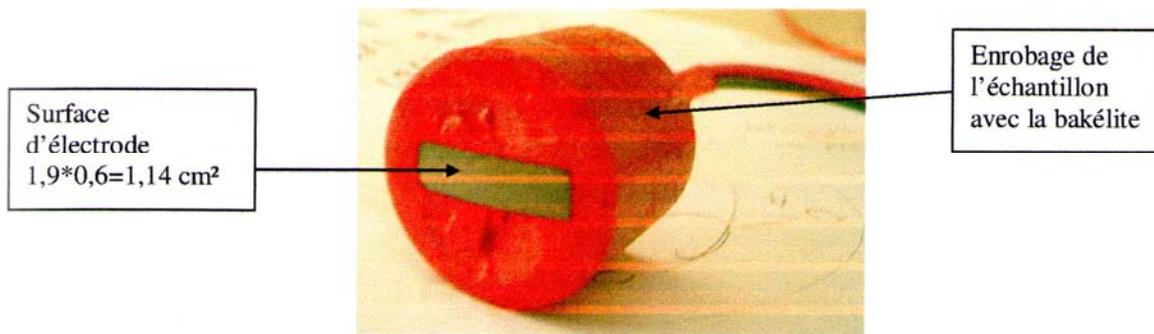


Figure III.1: Electrode de travail

Le potentiel libre relevé sur la courbe de polarisation, figure III-2, est de $-0,79\text{V}/\text{sce}$. Cette courbe, représente la tension aux bornes de l'électrode par rapport à l'électrode de référence, en fonction de la valeur absolue de l'intensité.

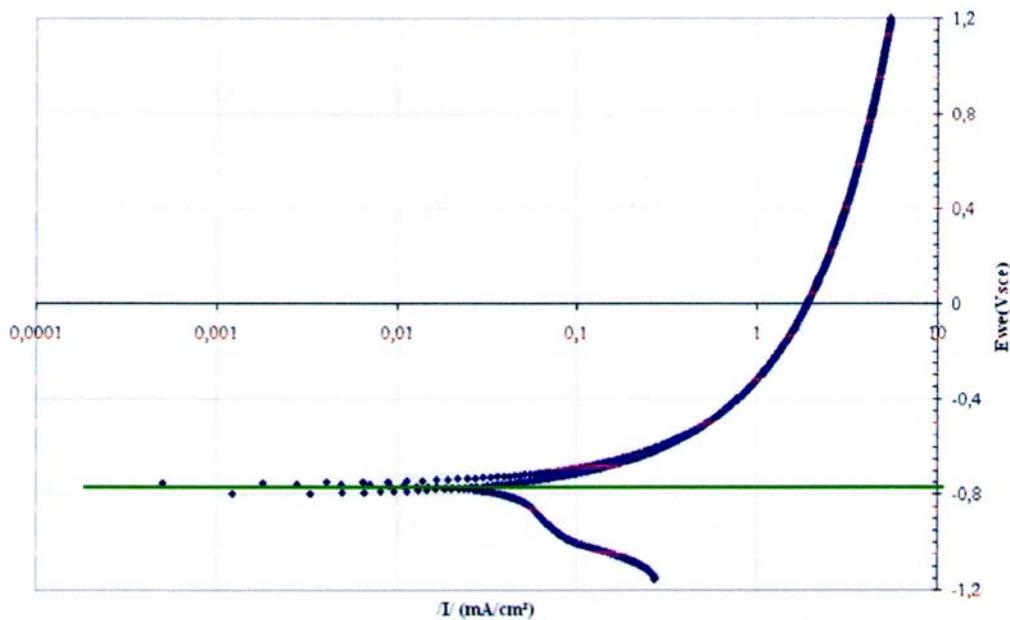


Figure III.2 : Courbe de polarisation de l'acier API X70

Pour réaliser une réduction cathodique, nous appliquons un potentiel inférieur à ce potentiel libre. Dans un souci d'homogénéisation des résultats avec l'ensemble des partenaires du contrat NaturalHy, les essais sous hydrogène électrolytique seront réalisés à un potentiel constant de $-1\text{V}/\text{sce}$, et dans une solution électrolytique standard : NS4 (Natural Soil 4), dont les caractéristiques sont données dans le tableau II.3.

Selon des données internes au contrat NaturalHy, le pH de la terre, qui entoure le pipeline, est d'environ 6,7. Pour que cette valeur reste constante, tout au long de nos essais, nous introduisons un bullage discontinu de dioxyde de carbone (CO_2), par le biais d'une vanne proportionnelle commandée à l'aide d'un automate PID. Le pH de notre solution est donc constamment compris entre 6,6 et 6,8.

L'électrolyse de la solution aqueuse produisant de l'oxygène, un bullage continu d'azote (N_2) est assuré, ce qui a pour but de désaérer la solution électrolytique.

Mesure des quantités d'hydrogène absorbées par électrolyse

Le chargement en hydrogène électrolytique est assez compliqué à quantifier. L'éprouvette ne peut absorber la totalité créée. Cette concentration d'hydrogène absorbée est fonction de la quantité de courant mise en jeu pendant la réaction, donc de la variation du courant de polarisation.

Yan M., Weng Y. [87], ont proposé une méthode basée sur la perméabilité de l'acier utilisé. Pour se faire, ils ont comparé la quantité de courant en jeu, lors du chargement en hydrogène électrolytique d'une éprouvette (réduction de l'éprouvette de travail), et lors de son déchargement (oxydation de l'éprouvette de travail). Ces essais nécessitent l'utilisation d'un potentiel de corrosion plus faible que le potentiel libre de l'acier à tester, lors de la phase de chargement, et d'un potentiel de corrosion supérieur, lors de la phase de déchargement.

La partie utile des éprouvettes, figure III.3, doit être limitée, polie et mesurable. Le reste de l'éprouvette doit, quant à lui, être isolé électriquement. L'utilisation de peinture à base époxy s'avère efficace. Elle est très isolante et possède une grande résistance en milieu agressifs.

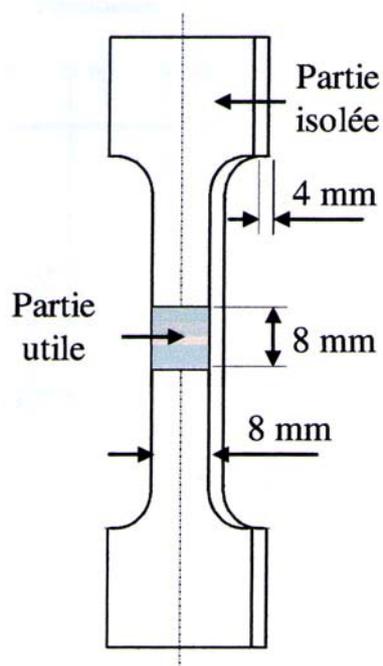


Figure III.3 : Eprouvette de chargement/ déchargement en hydrogène

Durant la phase de chargement, l'éprouvette est placée dans un béccher, figure III.4, rempli d'une solution NS4 (Natural Soil 4). La mesure du courant de corrosion se fait par l'intermédiaire d'une électrode au Calomel saturé (ECS), plongé dans un second béccher rempli d'une solution de chlorure de potassium (KCl). Un pont salin de type Agar/Agar, permet de relier électriquement les deux bécchers. Un bullage continu d'azote dans le béccher contenant l'éprouvette, limite les effets néfastes de l'oxygène. Enfin une seconde électrode,

située dans le même béccher que précédemment, dite de référence, en platine, sert à appliquer le potentiel cathodique, qui doit rester constant durant l'essai.

Cette méthode nécessite l'enregistrement, tout au long de l'essai, de la variation du courant de corrosion. L'utilisation de la relation III.1 permet d'obtenir la quantité d'hydrogène créée Q_H^{ev}

$$Q_H^{ev} = \int_0^{\tau_{exp}} I_{cath}(\tau) d\tau \quad \text{Sous } E_{cath} = const \quad (III.1)$$

Où :

I_{cath} : Est le courant cathodique de polarisation (en mA)

τ : Le temps (en s)

E_{cath} : Le potentiel cathodique constant (en V_{SCE})

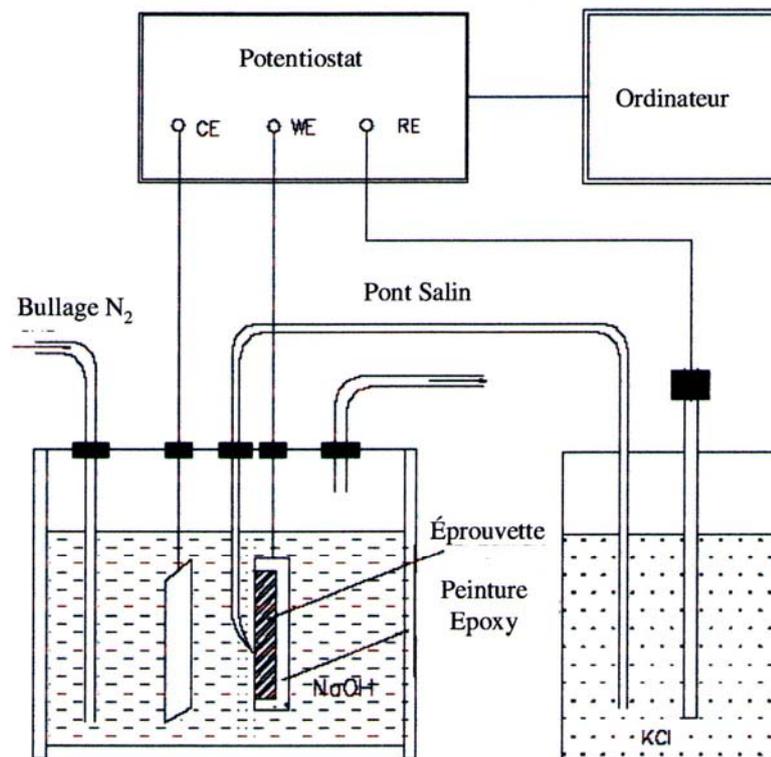


Figure III.4 : Cellule de chargement électrochimique

La seconde partie de la méthode consiste à décharger immédiatement l'éprouvette dans une solution de soude (NaOH à 0,2 mole). La cellule de déchargement est identique à la cellule de chargement, figure III.4 ; seule la solution NS4 est remplacée par la solution de soude.

L'hydrogène existe dans le métal sous forme d'atome et non de molécule de dihydrogène (H_2). Donc, le fait d'utiliser une solution de soude, permet la diffusion des atomes d'hydrogène absorbés vers la surface extérieure de l'éprouvette, qui vont être oxydés,

et permettre ainsi la création du courant d'oxydation correspondant, selon la réaction suivante :



Selon le même principe, il est nécessaire d'enregistrer l'évolution du courant de corrosion, figure III.5. La formule III.2 permet d'obtenir la quantité d'hydrogène absorbée Q_H^{abs}

$$Q_H^{abs} = \int_0^{\tau_{dis}} [I_H(\tau) - I_{ref}(\tau)] d\tau \quad \text{Sous } E_{anodic} = const \quad (III.2)$$

Où :

I_H est le courant anodique de polarisation (en mA)

I_{ref} est le courant anodique de polarisation de référence (en mA),

τ est le temps (en s)

E_{anodic} est le potentiel anodique constant (V_{SCE})

La valeur du courant anodique de polarisation est obtenue en déchargeant une éprouvette vierge (sans chargement électrolytique au préalable).

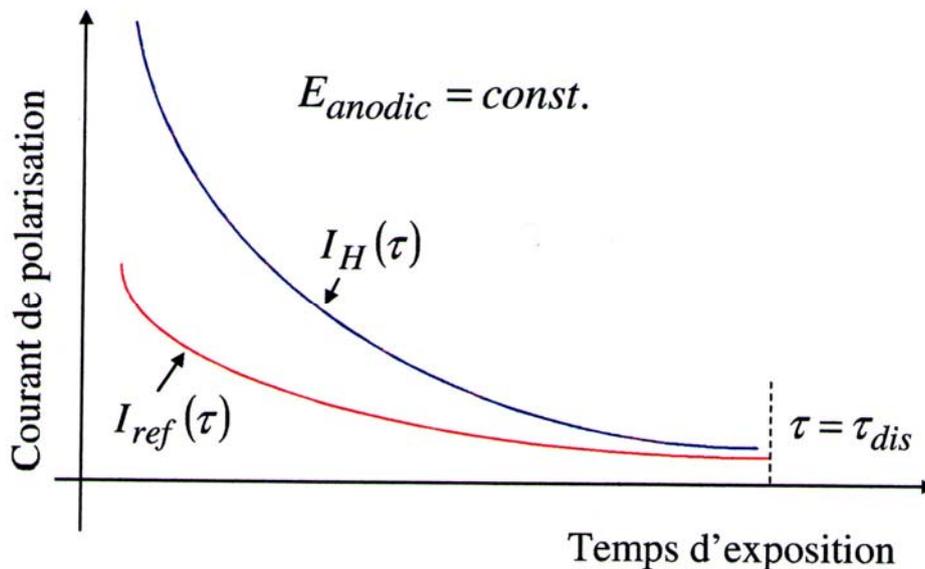


Figure III.5 : Exemple de déchargement d'hydrogène sous potentiel anodique

Le calcul de la concentration en hydrogène absorbé peut se déduire en appliquant la relation suivante

$$C_H = \frac{Q_H^{abs}}{Z_e \cdot F \cdot V_{eff}} \quad (III.3)$$

Avec :

C_H : concentration en hydrogène

Z_e : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction cathodique ($Z = 1$)

F : constante de Faraday ($9,65.10^4$ C/mol)

V_{eff} : volume effectif (= $0,256$ cm³)

Le rapport k_Q , donné par la relation (III.4), permet de qualifier le type d'exposition réalisé : sévère, moyenne ou faible.

$$k_Q = \frac{Q_H^{abs}}{Q_H^{ev}} \quad (III.4)$$

Avec :

Q_H^{ev} : Quantité d'hydrogène créée (en mA.s),

Q_H^{abs} : Quantité d'hydrogène absorbée (en mA.s).

En adaptant la méthode proposée par Yan et Weng [87], à notre étude, nous pouvons chiffrer la quantité d'hydrogène absorbée par notre acier, durant son chargement électrolytique.

Les temps de chargement sont compris entre 1 heure et 168 heures. Par contre, le temps de décharge est fixé à 1 heure.

La figure III.6 représente les courbes de quantité d'hydrogène créée et absorbée en fonction du temps, pour l'acier API 5L X70

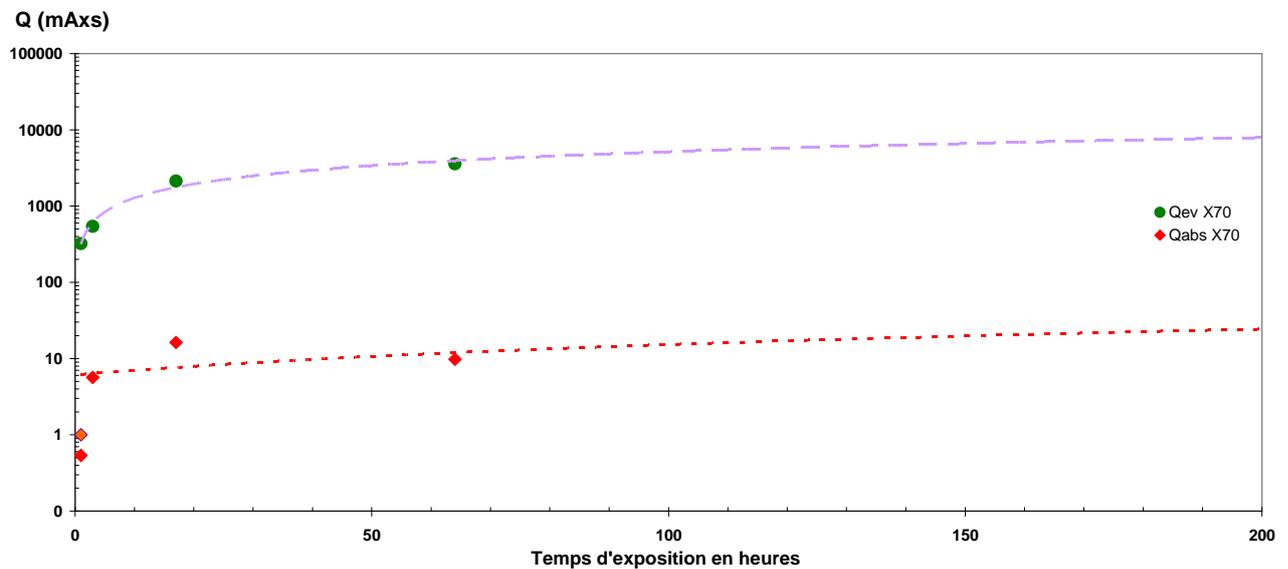


Figure III.6 : Quantité d'hydrogène créée et absorbée par l'acier API 5L X70

La figure III.6 met en évidence un phénomène de saturation en hydrogène du matériau. A partir de 50 heures de chargement, les quantités d'hydrogène absorbées n'évoluent quasiment plus. L'évolution des quantités d'hydrogène créées ou absorbées, en fonction du temps, peut être approximée par une loi puissance.

En utilisant l'équation III.3, nous obtenons les courbes représentant l'évolution de la concentration d'hydrogène dans le matériau en fonction du temps de chargement en hydrogène électrolytique, Figure III.7.

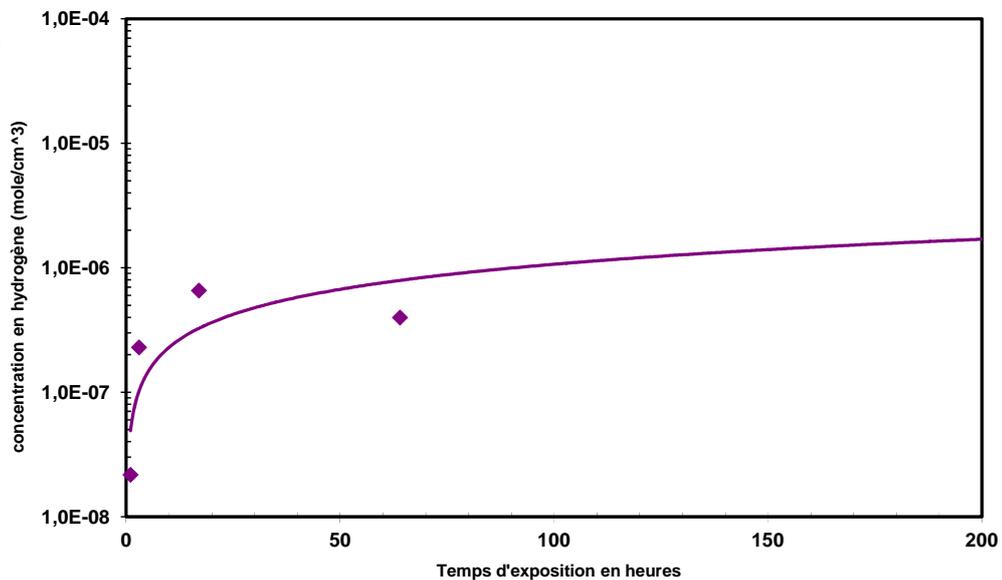


Figure III.7 : Evolution de la concentration en hydrogène en fonction du temps de chargement.

La figure III.8 met en évidence l'efficacité du chargement électrolytique. On montre que très peu d'hydrogène pénètre dans le métal, par rapport aux quantités créées, environ 1,1% pour l'acier API 5L X70. On remarque également, que l'efficacité maximale du chargement n'est pas proportionnelle au temps de chargement. Quelques heures (environ cinq heures) suffisent pour obtenir le rendement maximum. Ce qui tendrait à dire que le matériau se sature rapidement en hydrogène.

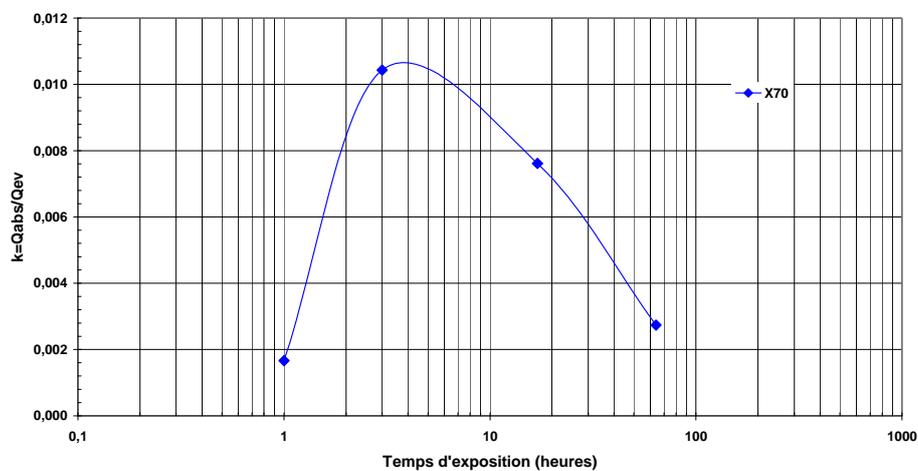


Figure III.8 : Efficacité du chargement de l'acier API 5L X70

La diminution du coefficient k en fonction du temps d'exposition, est causée par la saturation en hydrogène de l'interface métal-électrolyte et la présence des produits de corrosion qui bloquent l'absorption de l'hydrogène.

Comparaison de la quantité d'hydrogène absorbée entre une éprouvette soumise à une contrainte et une éprouvette non contrainte

Les mêmes étapes que celles faites précédemment sont refaites sur des éprouvettes tuiles romaines soumises à une charge et des éprouvettes non soumises à une charge. Les tableaux III.1 et III.2 donnent les paramètres électrochimiques tels que durée d'exposition, concentrations en hydrogène absorbée, l'intensité du courant cathodique et l'efficacité du chargement dans les deux configurations.

τ, H	$C_H, 10^{-6} mol / cm^3$	$i_c, mA / cm^2$	$Q_H^{eV}, mA s$	$Q_H^{abs}, mA s$	$k = \frac{Q_H^{abs}}{Q_H^{eV}}$
1	0.022	0.0574	322.725	0.536	0.0017
3	0.229	0.0784	541.672	5.652	0.0104
17	0.655	0.0543	2126.96	16.193	0.0076
64	0.397	0.0243	3584.19	14.499	0.0024

Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques pour une éprouvette non sollicitée

τ, H	$C_H, 10^{-6} mol / cm^3$	$i_c, mA / cm^2$	$Q_H^{eV}, mA s$	$Q_H^{abs}, mA s$	$k = \frac{Q_H^{abs}}{Q_H^{eV}}$
24	1.408	0.276	55.189	346.1	0.0063
64	2.133	0.246	144.032	576.4	0.0040
114.5	1.997	0.315	300.806	490.7	0.0016
190	4.593	0.315	77.715	1241.1	0.0160

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques pour une éprouvette sollicitée

La figure III.9 illustre l'évolution de la concentration en hydrogène absorbée en fonction du temps dans les éprouvettes sollicitées et non sollicitées.

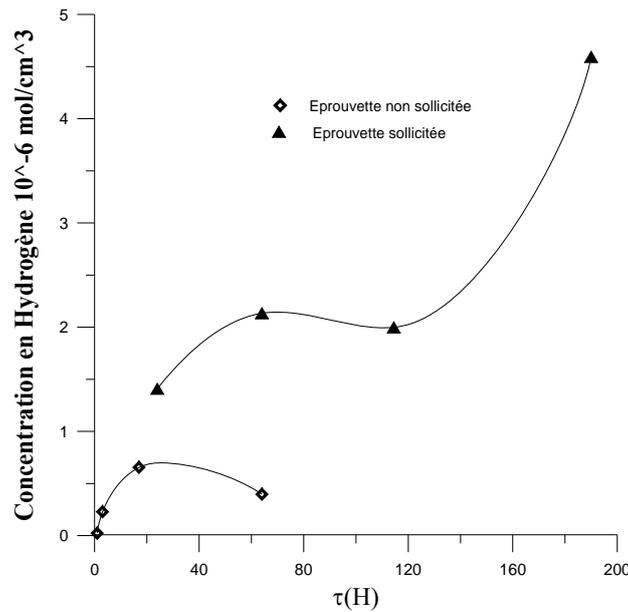


Figure III.9 : Evolution de la concentration en hydrogène en fonction du temps de chargement.

Les valeurs des concentrations maximales pour les éprouvettes soumises à une charge ou pas sont répertoriées dans le tableau III.3

Eprouvette non soumise à une charge		Eprouvette soumise à une charge		$\frac{C_{H \max}^{contra \text{ int } e}}{C_{H \max}^{noncontra \text{ int } e}}$
$C_{H(\max)}, (10^{-6} \text{ mol} / \text{cm}^3)$	$\tau_{C_{H(\max)}} (h)$	$C_{H(\max)}, (10^{-6} \text{ mol} / \text{cm}^3)$	$\tau_{C_{H(\max)}} (h)$	
0.665	17	2.133	64	3.21

Tableau III.3: valeurs des concentrations maximales en hydrogène

Les valeurs de C_{\max} données dans le tableau III.3 montrent une grande différence. L'acier API X70 absorbe plus d'hydrogène quand il est soumis à la pression du gaz. Cette concentration est trois fois plus grande. Cet effet doit être pris en charge pour assurer une bonne maintenance des pipes.

II. Essais statiques : Influence de l'hydrogène sur la loi de comportement de l'acier API 5L X70

1. Réalisation d'essais

La loi de comportement de l'acier API 5L X70 a été obtenue en réalisant des essais de traction sur des éprouvettes prélevées sur un pipeline. La géométrie des éprouvettes sollicitées est présentée sur la figure III.10.

Ces échantillons sont plats de section rectangulaire. Leurs dimensions respectent la norme européenne NF EN 10002-1 [88]. Les éprouvettes de traction ont été prélevées dans la paroi perpendiculairement à l'axe de symétrie du tuyau. L'axe de traction de l'éprouvette

correspond par conséquent à la direction d'application de la contrainte circonférentielle (ou transverse) dans le tuyau lorsqu'il est soumis à une pression de service.

	Eprouvette circonférentielle (tuyau Ø710)
Longueur totale : L_t	120
Longueur Calibrée : L_c	50
Largeur utile : b	8
Largeur de tête : d	30
Longueur de tête : c	25
Rayon de courbure : r	12
Epaisseur : e	4

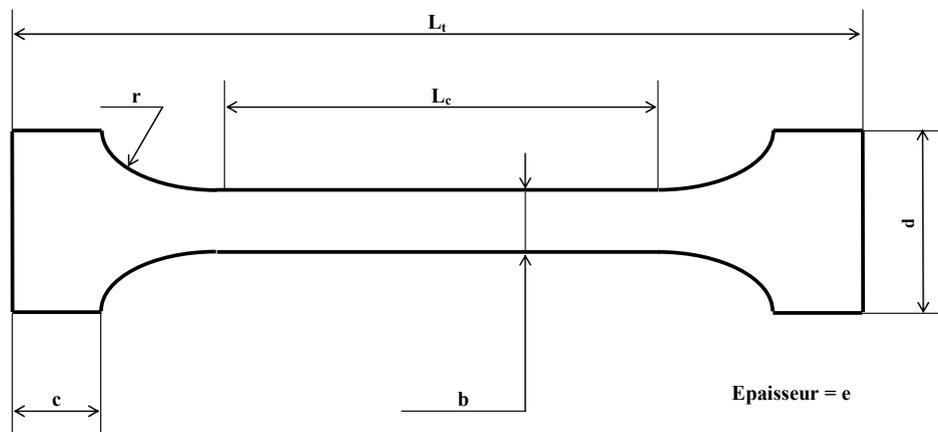


Figure III.10 : Géométrie des éprouvettes de traction :

Ces essais sont réalisés sur une machine de traction INSTRON 5585H, Figure III.11, en accord avec la norme européenne [88]. Cette machine, équipée d'une cellule de charge statique de ± 250 kN et de mors pneumatique. Elle permet la sollicitation d'éprouvettes allant de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur à 15mm. La déformation en traction de l'éprouvette est contrôlée à l'aide d'un extensomètre vidéo.

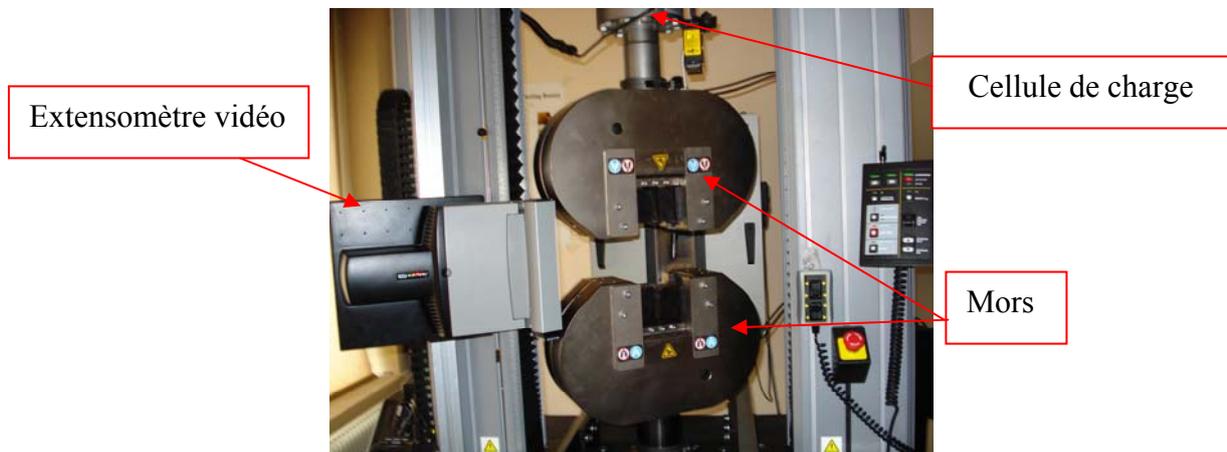


Figure III.11: Machine de traction/compression INSTRON 5585H.

Les essais sont pilotés en contrainte, puis en déformation (une fois la limite d'élasticité dépassée). La traverse mobile de la machine se déplace en fonction d'une vitesse d'application de la contrainte. Jusqu'au point d'inflexion de la courbe contrainte-déformation, la consigne en vitesse de chargement est de 7 MPa/s. Afin de limiter l'échauffement au niveau de la zone déformée, sur l'éprouvette, la seconde partie de la courbe est obtenue avec un autre type de consigne. La traverse est pilotée en vitesse de déformation, soit 0,05%/s.

Dans la suite de notre étude, l'ensemble des éprouvettes vierges sollicitées, sans pré-charge en hydrogène, seront appelées éprouvettes de référence

L'influence de l'hydrogène a été aussi étudiée en utilisant des éprouvettes de traction chargées en hydrogène électrolytique. Seule une zone bien définie et délimitée (8x8 mm²), Figure III.3, a subi un chargement en hydrogène pendant 100 heures. Le reste de l'éprouvette est recouvert de peinture anticorrosion, peinture à base époxy.

Ces éprouvettes sont celles qui nous ont permis également de quantifier les quantités d'hydrogène réellement introduites dans cet acier. Le principe du chargement en hydrogène électrolytique est le même que celui exposé dans le paragraphe I. La solution électrolytique reste la solution NS4. Le chargement se fait sous un potentiel constant, fixé à $-1V_{sce}$. Un bullage continu d'azote est appliqué pour limiter l'effet de l'oxygène. Le pH est contrôlé et ajusté automatiquement par bullage de dioxyde de carbone. Une fois le chargement effectué, ces éprouvettes sont sollicitées en traction avec les mêmes paramètres que les éprouvettes de référence.

Le tableau III.4 résume les différentes étapes à respecter lors d'un essai de traction. Afin de garantir les meilleures conditions de chargement cathodique, nous avons remarqué que la qualité de l'état de surface était importante. De plus, il est nécessaire d'éliminer toute entaille ou défauts de surface qui pourraient constituer des faiblesses locales et fausser ainsi l'essai de traction.

Pour les essais de référence, les étapes 5 à 11, du tableau III.4, ne sont pas nécessaires à réaliser.

Etape	Opérations
1	Découpage des échantillons suivant la direction circonférentielle du tuyau
2	Cubage des éprouvettes par usinage traditionnel
3	Usinage par commande numérique du profil de l'éprouvette
4	Polissage des 2 faces de l'éprouvette
5	Polissage de finition au disque feutre chargé d'alumine de la face à charger en hydrogène
6	Rinçage par séchage de l'échantillon
7	Protection de la surface à charger par un film adhésif
8	Application de 3 couches de peinture Epoxy
9	Décollage du film adhésif, révélant ainsi la partie calibrée à charger
10	Chargement sous hydrogène électrolytique suivant un temps prédéfini
11	Décapage de la peinture
12	Mesure de la section de l'éprouvette
13	Marquage de 2 couples de points au feutre sur l'éprouvette, pour permettre le suivi de la déformation longitudinale et transversale par l'extensomètre vidéo
14	Mise en place de l'éprouvette dans les mors pneumatique
15	Déclenchement du programme de traction
16	Conduite automatique de l'essai et acquisition par la machine de traction jusqu'à rupture de l'échantillon

Tableau III.4 : Différentes étapes nécessaires à la réalisation d'un essai de traction

2. Résultats

Les courbes conventionnelles expérimentales de l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation du matériau, dans le sens transversal, sont présentées. Ces courbes ont été obtenues pour des éprouvettes de référence et chargées en hydrogène.

Après 100 heures de chargement en hydrogène électrolytique, les éprouvettes de traction sont sollicitées, à l'air et sous hydrogène. Le graphique, contrainte-déformation, figure III-22, représente un essai de chaque configuration. Les valeurs, du tableau III.5, sont une moyenne de l'ensemble des essais.

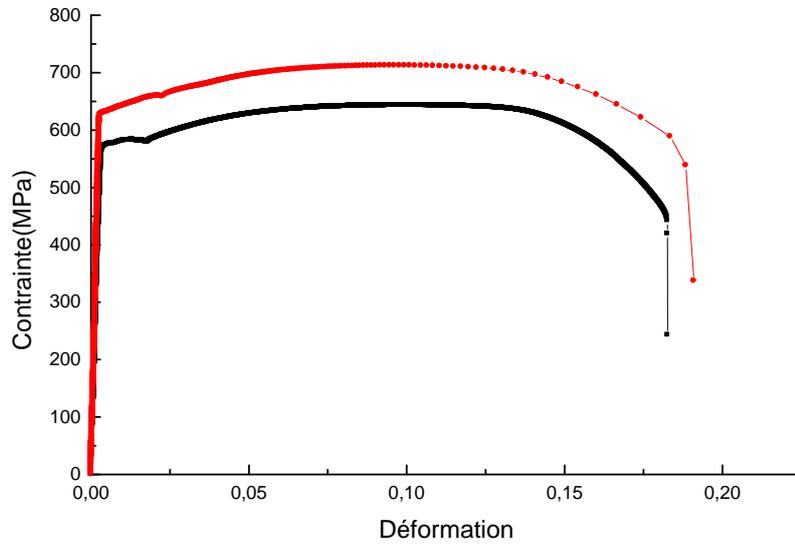


Figure III.12 : Essais de référence pour deux éprouvettes prélevées dans le même tuyau

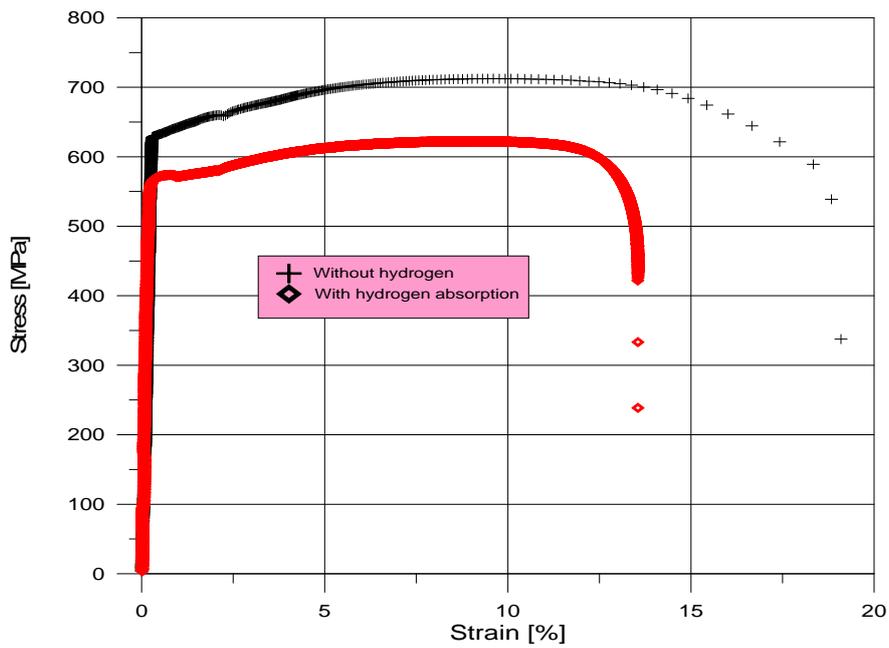


Figure III.13 : Résultats des essais de traction

Type d'éprouvette	Limite élastique [MPa]	Contrainte de rupture [MPa]	L'allongement A%
Référence	625	712	19,9
Chargée en hydrogène	575	622	13,55

Tableau III.5 : Influence de l'hydrogène sur les propriétés de traction de l'acier X70

- Les coefficients de la relation de Ludwik ($\sigma = K\varepsilon_p^n$) sont :

Type d'essai	Exposant n	Contrainte d'érouissage K[MPa]
Référence	0,051	638,3
Hydrogène	0,051	562,0

Table III.6 : Coefficients de la loi de Ludwik pour l'acier API 5L X70 à l'air et sous hydrogène

3. Discussions

Nous constatons des écarts sur la valeur de Re et Rm pour les deux éprouvettes issues d'un même tuyau, qui nous amène à considérer l'existence de contraintes résiduelles provenant de la fabrication du tuyau.

Au vue des résultats de la figure III.13, il est possible de conclure qu'en présence d'hydrogène, toutes les propriétés en traction diminuent. La limite élastique chute de 8% et le contrainte à la rupture de 12,7%. La déformation à la rupture est considérablement affectée, en moyenne de 31,9%.

Nous constatons d'une manière générale, sur une dizaine d'essais, que les courbes des éprouvettes testées après chargement en hydrogène se situent en dessous des courbes des éprouvettes testées à l'air. Selon les modèles proposées couramment, il se produirait un freinage de l'écoulement plastique qui engendrerait un aplatissement de la caractéristique contrainte-déformation.

La comparaison de ces résultats avec d'autres publications est délicate. En effet, il existe une grande diversité de compositions et de microstructures qui conduisent à des valeurs de Re, Rm et A% assez différentes. D'une manière générale, l'allure de la courbe de traction est sensiblement équivalente : la caractéristique présente une inflexion nette à la limite élastique, s'ensuit un petit palier horizontal, puis l'écoulement plastique se produit avec une augmentation de la contrainte.

La relation de Ludwik va nous permettre d'introduire le comportement réel de notre acier dans son domaine plastique, lors de la modélisation de l'essai de flexion 3 points sur des éprouvettes tuiles romaines sur un logiciel de calcul par éléments finis.

III. Effets de l'hydrogène sur la ténacité de l'acier API X70

• *Eprouvettes utilisées*

Nous avons mesuré la ténacité de notre matériau, de deux manières différentes. La première fait appel à un essai de rupture en flexion 3 points sur une éprouvette Tuile Romaine, et la seconde, plus normalisée, suit la norme Afnor qui permet d'obtenir la valeur du Facteur d'Intensité de Contraintes critique [88].

Ces deux types d'éprouvettes sont entaillés. Les figures III.14 et III.15 permettent de comprendre comment ont été extraites ces deux éprouvettes.

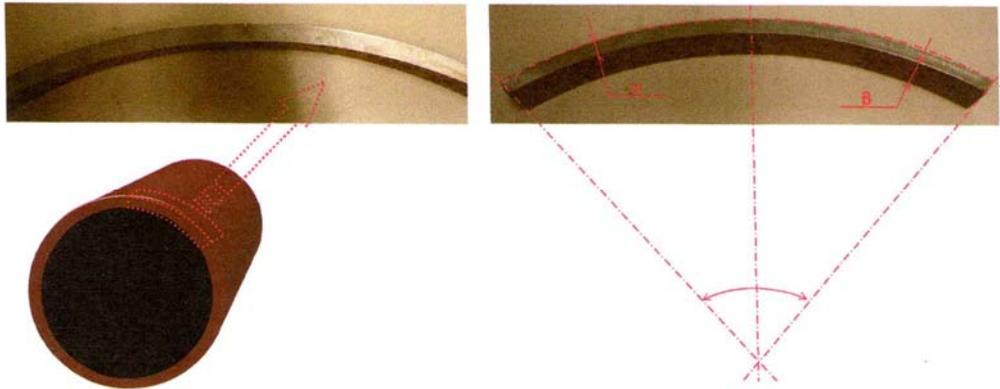
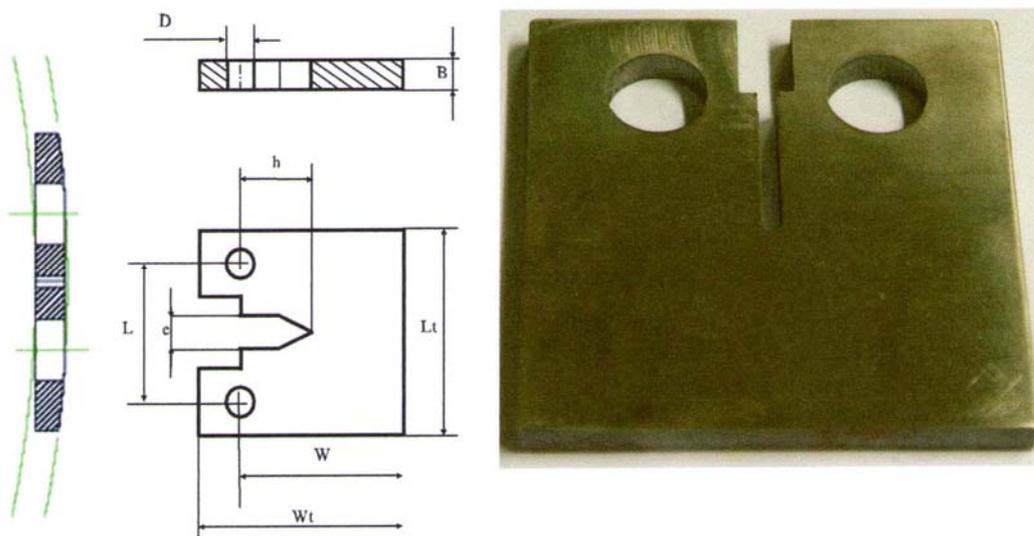


Figure III.14 : Epreuve Tuile Romaine (sens d'extraction et dimension)



Epreuves tuyau Ø710	
L_t	120
L	55
D	20
B	10
W	100
W_t	125
e	5
h	46

Figure III.15 : Epreuve CT (sens d'extraction et dimension)

Le chargement en hydrogène électrolytique est réalisé simultanément, sur deux éprouvettes, dans la cellule de chargement sous hydrogène électrolytique comme pour les essais statiques. Comme pour les essais de chargement sur les éprouvettes de traction, seule une zone bien définie est exposée aux effets de l'hydrogène. Le restant de l'éprouvette est recouvert d'une peinture à base Epoxy.

La fissure sur les éprouvettes CT est amorcée à l'air et propagée sur une longueur de 16mm, sous une charge moyenne de 4125N, une amplitude de 3375N, et une fréquence de 15 Hz. Les éprouvettes Tuile Romaine ne sont pas fissurées, et la longueur du ligament restant sous l'entaille mécanique, est de 8,8 mm.

Les éprouvettes CT pré-fissurées sont alors chargées en hydrogène électrolytique. La vitesse de déplacement de la traverse de la machine 1341 est identique, pour l'éprouvette CT ou pour l'éprouvette TR, soit 0,02mm/s.

Résultats et discussion

- **Facteur d'Intensité de Contraintes à l'amorçage K_{II}**

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, une fissuration en fatigue sur 16mm, est réalisée avant l'essai de rupture. La rupture se faisant à 0,02mm/s, nous enregistrons la charge appliquée par le vérin de la machine hydraulique, l'activité acoustique, et l'ouverture des lèvres de l'entaille à l'aide du capteur d'ouverture.

La charge, qui donne naissance au début de la propagation stable de la fissure, est détectée par les deux capteurs acoustiques, figure III.16. Cette charge permet de connaître la valeur de l'ouverture de l'entaille. En effectuant un retour élastique à partir de cette charge, nous séparons la partie élastique et la partie plastique relatives à cette ouverture.

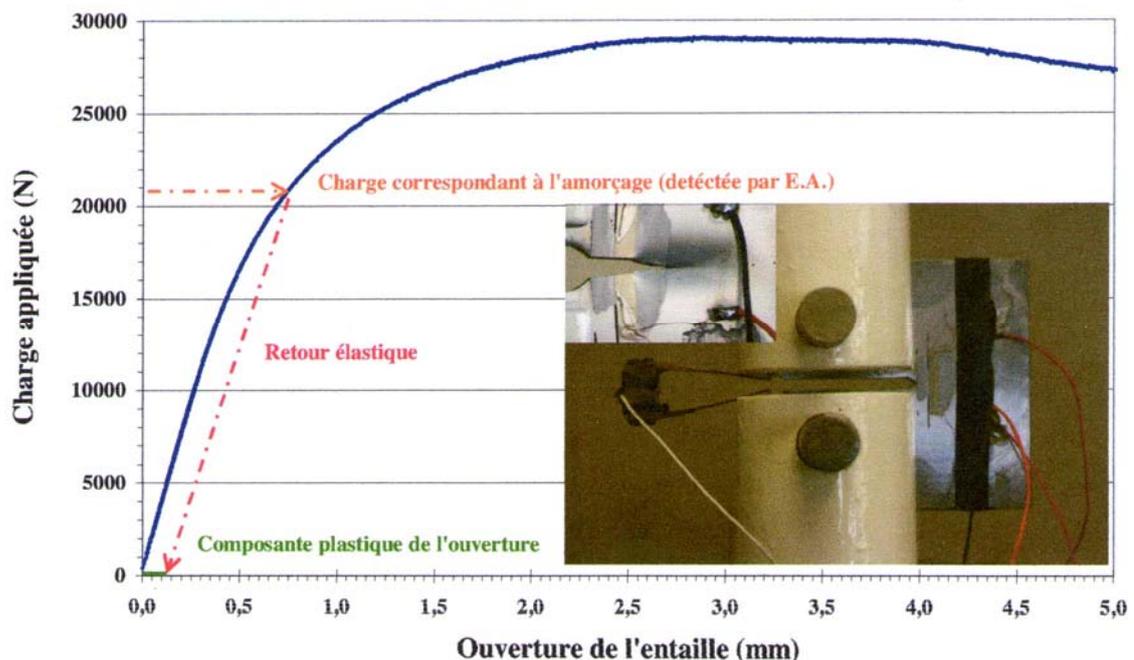


Figure III.16: Courbe charge-ouverture d'entaille d'une éprouvette CT

En appliquant les équations III.5 et III.6, issues de la norme Afnor [89], il est possible d'obtenir la valeur du Facteur d'Intensité de Contraintes à l'amorçage et de l'écartement à fond de fissure à l'amorçage (CTOD) :

$$\delta_i = \frac{K_{li}^2(1-\nu^2)}{2R_{p0,2}} + \frac{0,4(W - a_0)}{(0,4W + 0,6a_0 + z)} v_p \quad (\text{III.5})$$

$$K_{li} = \frac{F_i}{BW^{1/2}} f_{(a_0/W)} \quad (\text{III.6})$$

Avec : F_i la charge à l'amorçage, B l'épaisseur de l'éprouvette, W la largeur utile de l'éprouvette, $f_{(a_0/W)}$ une fonction qui dépend du type d'éprouvette et de la longueur initiale de la fissure, δ_i la valeur de l'ouverture des lèvres de l'entaille à l'amorçage, K_{li} le Facteur d'Intensité de Contraintes à l'amorçage, ν le coefficient de Poisson, a_0 la longueur initiale du défaut (entaille mécanique + fissure de fatigue), v_p la composante plastique de l'ouverture mesurée, et z la distance entre l'arête des couteaux et l'axe de chargement de l'éprouvette compacte

Le tableau III.7 résume les essais réalisés sur les éprouvettes de référence et celles chargées en hydrogène. Un chargement électrolytique d'une semaine a été réalisé.

		K_{li} ($MPa\sqrt{m}$)	$K_{li,moyen}$ ($MPa\sqrt{m}$)	Influence (%)	δ_i (mm)	$\delta_{i,moyen}$ (mm)	Influence (%)
Air	CT1	117,99	118,59	4,7	0,102	0,112	19,64
	CT2	119,19			0,123		
Hydrogène	CT1	111,10	112,97		0,096	0,090	
	CT2	114,84			0,083		

Tableau III.7 : Influence de l'hydrogène sur la ténacité (K_{li}) de l'acier X70

Les valeurs de K_{li} ($MPa\sqrt{m}$) entre les configurations à l'air et sous hydrogène, ont un écart de 4.7%. Cette légère différence confirme la tendance à la fragilisation

Par contre, l'effet est très net sur l'écartement critique à fond de fissure (δ_i), puisque nous relevons une diminution de 19,64%, après un chargement en hydrogène. Ceci tendrait à dire que l'hydrogène faciliterait l'amorçage de la propagation stable de la fissure.

Il existe peu de résultats disponibles exprimés en termes de ténacité. Cela dit, nous constatons des écarts importants entre nos résultats et les résultats publiés [90]. Nous expliquons ces écarts par la grande diversité des qualités d'aciers disponibles sur le marché.

La propreté inclusionnaire est évidemment en question, mais également la taille de grain et plus largement les éléments d'addition

- **Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille à l'amorçage** $K_{\rho,i}$

L'obtention de la valeur du Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille à l'amorçage $K_{\rho,i}$, nécessite tout d'abord, la réalisation d'essais de rupture en flexion 3 points, sur des éprouvettes Tuiles Romaines. Ces essais permettent de déterminer la charge critique, charge permettant d'obtenir l'amorçage de la fissure au fond de l'entaille. La figure III.17 montre la détection de cet amorçage par émission acoustique.

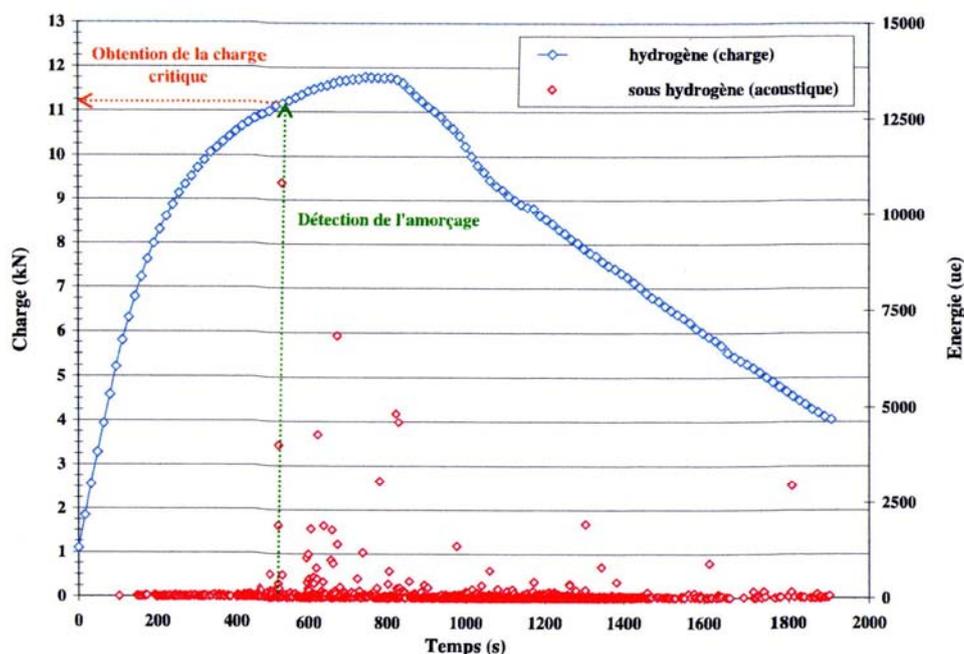


Figure III.17 : Détection de l'amorçage par émission acoustique.

Une fois cette charge critique déterminée, nous pouvons l'introduire dans notre simulation en éléments finis. La modélisation de l'essai de flexion 3 points, sur le logiciel d'éléments finis, Abaqus, permet de calculer la répartition de la contrainte le long du ligament sous l'entaille, à la charge critique.

Les calculs sont réalisés en élastoplasticité. La loi de comportement de l'acier API 5L X70, est introduite dans le code de calculs.

L'application de la méthode volumétrique, à cette distribution, donne la valeur de la distance effective, et de la contrainte effective, figure III.18, pour définir le Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille à l'amorçage, selon l'équation IV.4 explicitée au chapitre IV.

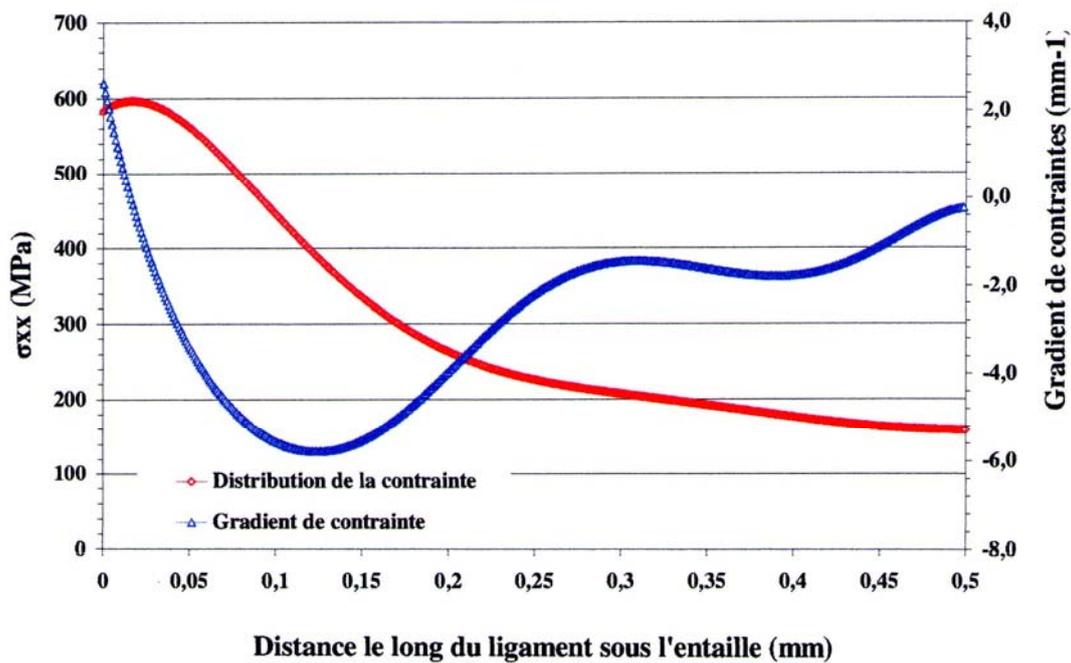


Figure III.18 : Distance et contrainte effective.

Le tableau III.8 résume l'ensemble des essais de références réalisés pour obtenir la valeur du Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille à l'amorçage à l'air ambiant.

Essai	$K_{\rho,i} (MPa\sqrt{m})$
1	79,25
2	86,22
3	75,99
4	80,53
moyenne	80,49

Tableau III.8 : Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille à l'amorçage

Des essais similaires, mais avec des éprouvettes chargées en hydrogène électrolytique, vont permettre de conclure quant à l'influence de l'hydrogène sur cette propriété mécanique. En effet, la ténacité passe 80,49 à 68,42 $MPa\sqrt{m}$, soit une diminution de 15%.

IV. Essais de fatigue : Influence de l'hydrogène sur la durée de vie de l'acier API 5L X70

- *Manipulation et déroulement des essais*

Le but de ces essais est de montrer l'influence de l'hydrogène sur la durée de vie de matériau. Pour se faire, un certain nombre d'essais de fatigue, en flexion 3 points, sur des éprouvettes Tuiles Romaines, ont été réalisés.

- *Eprouvettes*

Des éprouvettes d'essai de fatigue ont été prélevées dans le sens transversal T. Leur épaisseur correspond à celle du tuyau et leur largeur est de 40 mm. Ces éprouvettes ne sont pas normalisées. Les dimensions du tuyau ne permettent pas d'utiliser des éprouvettes standards. Il s'agit des éprouvettes Tuiles Romaines, Figure III.19. Le tableau III.9 représente les étapes de préparation des éprouvettes.

Pour les essais de fatigue, nous avons utilisé des éprouvettes en tuiles romaines. Pour simuler au mieux les agressions extérieures que peuvent subir ces tuyaux, nous avons fait le choix d'utiliser une entaille en V à 45°. La profondeur retenue est de 20% de l'épaisseur. Le rayon de fond s'approche au mieux des états en service.

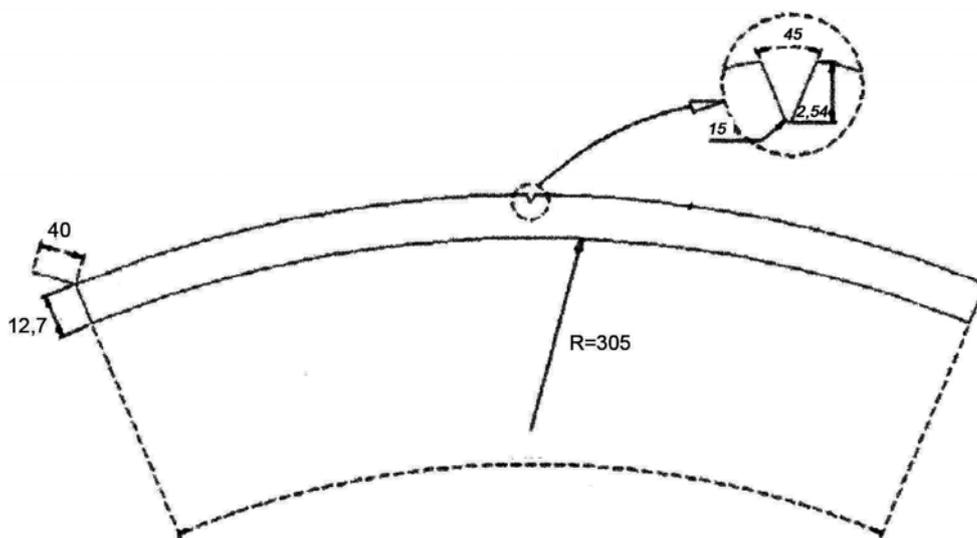


Figure III.19: Eprouvette tuile romaine

Etape	Opération
1	Découpage d'un morceau du tuyau
2	Découpage des échantillons dans le sens T
3	Usinage et correction du profil d'éprouvette
4	Usinage de l'entaille par électroérosion
5	Mesure du profil d'entaille
6	Rinçage puis séchage de l'échantillon
7	Protection de la surface à charger par un film adhésif
8	Application de trois couches de peinture Epoxy
9	Décollage du film adhésif révélant ainsi la partie calibrée à charger

Tableau III.9 : Etapes de préparation des échantillons pour les essais de fatigue.

- ***Conditions des essais***

Les essais de fatigue en flexion trois points ont été réalisés, avec ou sans hydrogène, en respectant les conditions suivantes :

- les éprouvettes sont sollicitées en fatigue selon un chargement sinusoïdal et pour un rapport de charge de 0,5. cette valeur a été choisie en tenant compte des conditions en service. Selon des données internes de Gaz de France, la pression varierait en moyenne entre 40 et 70 bars, soit un rapport de contrainte de 0,57
- La charge moyenne appliquée est comprise entre 1250 et 2500 N.
- La fréquence des cycles est comprise entre 1 et 2 Hz pour les essais à l'air, et maintenue constante à 0,05 Hz pour les essais sous hydrogène. A l'air, il est possible de changer la fréquence d'un essai à un autre, ce qui n'est pas le cas dans les autres milieux, notamment lors d'essai de corrosion [91]. L'effet de l'hydrogène, comme tout phénomène de corrosion, a besoin de temps pour pénétrer et affecter l'acier [92]. Il faut être sûr que la rupture ne soit pas due exclusivement à la sollicitation mécanique de l'éprouvette.
- Pour la détection de l'amorçage de la fissure en fatigue, nous avons utilisé des capteurs d'émission acoustique à l'air et sous hydrogène (figure III.20).

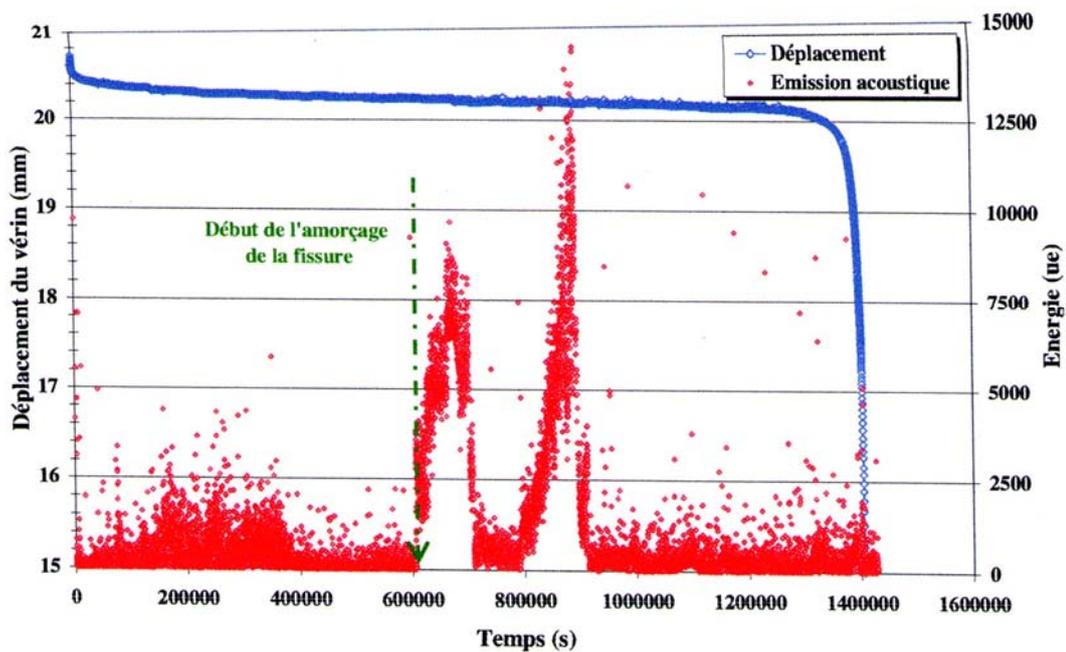


Figure III.20: Détection de l'amorçage de la fissure de fatigue

- **Résultats**

Les résultats des essais de fatigue réalisés, à l'air ou sous hydrogène, sont illustrés sur les courbes de Wöhler, en flexion 3 points, pour différents cas, Figure III.21. Les courbes de Wöhler sont doubles puisque l'utilisation des capteurs acoustiques permet de repérer l'amorçage de la fissure de fatigue, figure III.22.

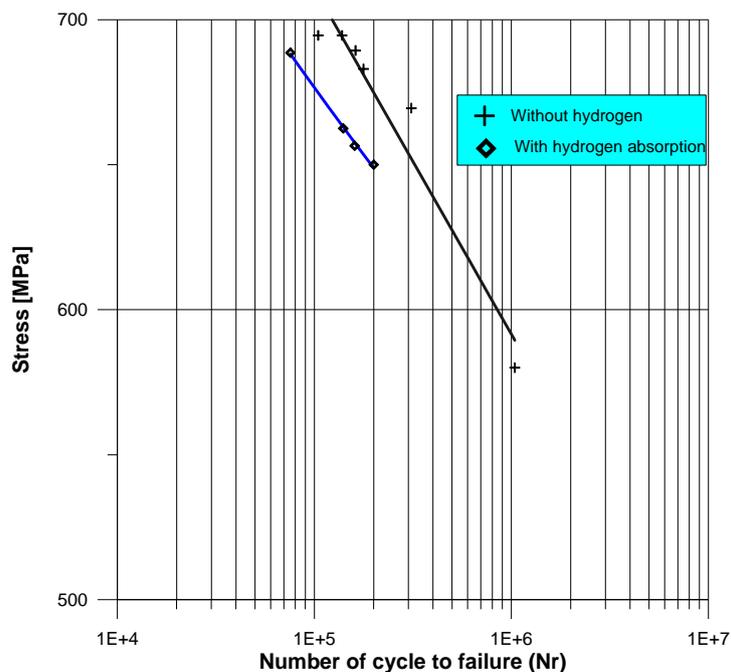


Figure III.21 : Courbe de Wöhler de l'acier API 5L X70

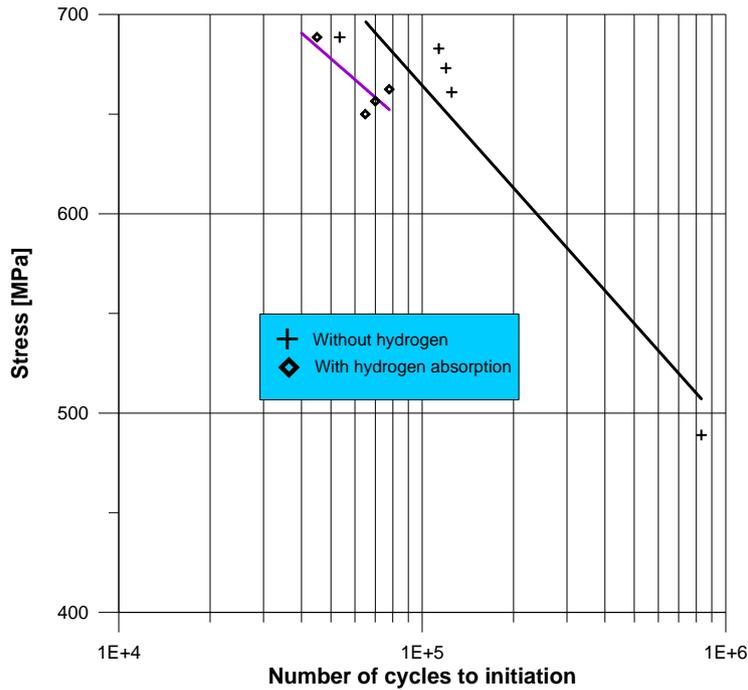


Figure III.22 : Courbes d'initiation en fatigue de l'acier API 5L X70

Discussions

En calculant le rapport du nombre des cycles à rupture des éprouvettes sous hydrogène par rapport à celles de référence, nous trouvons les résultats présentés dans le tableau III.10. Nous constatons clairement que plus la charge est grande, plus $R = N_{rup,hydr} / N_{rup,ref}$ est petit et plus la diminution de la durée de vie est importante.

Charge maximale [N]	$N_{rup,ref}$ Eprouvettes de référence	$N_{rup,hydr}$ Eprouvettes sous hydrogène	Rapport $R = \frac{N_{rup,hydr}}{N_{rup,ref}}$	Diminution de la durée de vie % $\frac{N_{rup,ref} - N_{rup,hydr}}{N_{rup,ref}} * 100$
6800	161807	120666	0,74	25
9200	138152	94650	0,68	31
10000	104488	32527	0,31	68

Tableau III.10 : Valeurs de R résultants du nombre de cycles à rupture pour les éprouvettes de références et celles sous hydrogène.

En comparant la courbe d'essais à l'air avec celle sous hydrogène, on remarque que l'hydrogène est très néfaste pour la tenue en fatigue du matériau. Il provoque une diminution de la durée de vie de 68% pour une charge maximale de 10000 N. Pour une charge maximale de 6800 N, la perte de la durée de vie est de 25%. L'influence de l'hydrogène est à l'origine de la chute sévère de la durée de vie du matériau. Pendant l'essai de flexion trois points sous

hydrogène, l'importante densité de dislocations, au milieu d'éprouvette, où les contraintes sont les plus élevées, joue le rôle de pièges pour l'hydrogène.

Lors des essais de référence à l'air (tableau III.11), nous remarquons que l'amorçage de la fissure représente en moyenne 47% de la durée de vie totale, alors que sous hydrogène (tableau III.12), elle correspond toujours, en moyenne, à 58%. Cet effet est très important, il met en évidence le fait qu'il faudra détecter très rapidement les amorçages de fissures, lors des campagnes de vérification des canalisations. Une fois la fissure amorcée, le temps de propagation jusqu'à la rupture est beaucoup plus court que pour une fissure à l'air.

Charge maximale [N]	$N_{rup,ref}$ Eprouvettes de référence	$N_{amor,ref}$ Eprouvettes de référence	Rapport $R = \frac{N_{amor,ref}}{N_{rup,ref}}$	Diminution de la durée de vie % $\frac{N_{rup,ref} - N_{amor,ref}}{N_{rup,ref}} * 100$
5000	1040514	831150	0,79	20
7000	310560	125040	0,40	59
9200	138152	53444	0,38	61

Tableau III.11 : Influence de l'amorçage sur la durée de vie pour les éprouvettes de référence.

Charge maximale [N]	$N_{rup,hyd}$ Eprouvettes sous hydrogène	$N_{amor,hyd}$ Eprouvettes sous hydrogène	Rapport $R = \frac{N_{amor,hyd}}{N_{rup,hyd}}$	Diminution de la durée de vie % $\frac{N_{rup,hyd} - N_{amor,hydr}}{N_{rup,hyd}} * 100$
8600	120666	64865	0,53	46
9200	94650	45000	0,47	52
10000	32527	7690	0,23	76

Tableau III.12 : Influence de l'amorçage sur la durée de vie pour les éprouvettes sous hydrogène

V. Loi de propagation sur des éprouvettes CT normalisées

- **Réalisation de l'essai**

Pour obtenir la valeur de la vitesse de propagation, nous utilisons des éprouvettes CT équipées de jauges de propagation. Cette vitesse est mesurée pendant la phase de pré fissuration des éprouvettes CT utilisées pour le calcul du Facteur d'Intensité de Contraintes à l'amorçage.

Les jauges sont collées, figure III.23, à 5mm après le fond de l'entaille, pour que la mesure puisse se faire dans la zone où la propagation de la fissure est stable.

Ces essais obéissant aux directives données dans la norme Afnor A 03-404, ils sont réalisés à amplitude de charge constante, c'est à dire que la variation du Facteur d'Intensité de Contraintes ΔK , sera croissante. Le rapport de charge, fixé à 0,1, est donc maintenu constant tout au long de l'essai. La charge moyenne appliquée est de 4125N, avec une amplitude de $\pm 3375N$, et un de profil de signal sinusoïdal ayant une fréquence de 15Hz. La cellule de charge dynamique de capacité $\pm 10kN$ est utilisée.

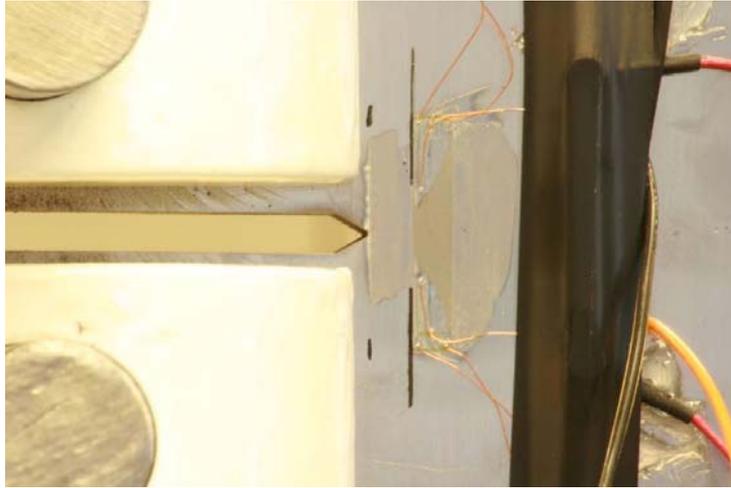


Figure III.23 : Eprouvette CT équipée d'une jauge de propagation de fissure.

- **Résultats**

La vitesse de propagation de fissure, dans l'acier API 5L X70, est mesurée à l'aide d'éprouvettes CT, pour permettre la réalisation d'une propagation de fissure stable sur 5mm, et ainsi avoir une courbe de propagation sur une plage plus importante. La figure III.24 illustre la vitesse de fissuration obtenue à l'air.

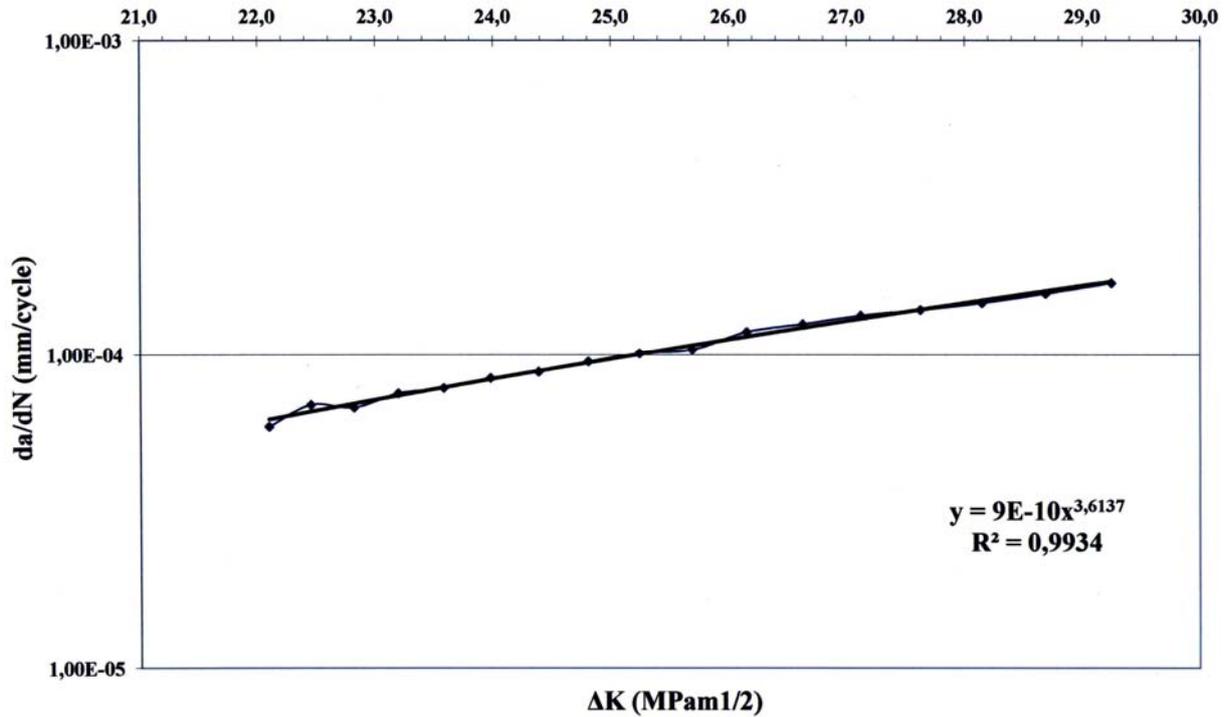


Figure III.24: Vitesse de propagation dans l'acier API 5L X70.

Le tableau III.13, résume les coefficients de la loi de Paris, obtenus pour ces essais de propagation.

Essai de référence	C	m
	9.10^{-10}	3,61

Tableau III.13 : Paramètres de la loi de Paris.

Les valeurs des paramètres ci-dessous sont en bon accord comparées à ceux trouvées pour le X52 [5] qui est aussi un matériau micro-allié pour pipe.

L'obtention de la vitesse de fissuration sous hydrogène électrolytique est actuellement impossible. Cet essai, très ambitieux, s'est avéré beaucoup plus compliqué que prévu. Le fonctionnement de l'électrolyse est perturbé par la taille de la zone à charger et par la taille du montage, difficile à isoler électriquement.

VI. Examen des Faciès de rupture

De petits échantillons, découpés dans des éprouvettes de référence et chargée en hydrogène électrochimiques ont été préparés. Nous avons extrait la zone utile (zone d'entaille) à observer en réalisant les étapes suivantes :

- Découpage de la zone d'entaille, environ 5 mm de chaque côté,
- Polissage de la surface à observer (papier 180, 320, 500, 600, 800, 1200),
- Attaque chimique au Nital,

- Mettre l'échantillon dans une boîte de séchage afin d'enlever l'humidité,
- Introduction de l'échantillon dans la chambre du microscope,

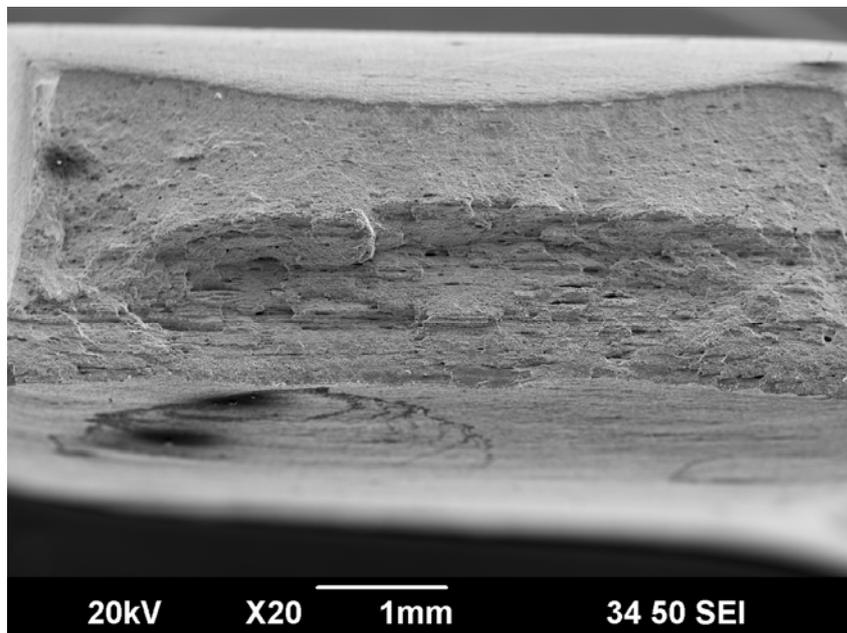
L'échantillon se met, dans la chambre du MEB, à travers un sas pour éviter de rompre le vide dans la colonne de l'appareil. Cette colonne est maintenue sous un vide, de l'ordre de 10^{-4} Pa ou inférieur, pour deux raisons :

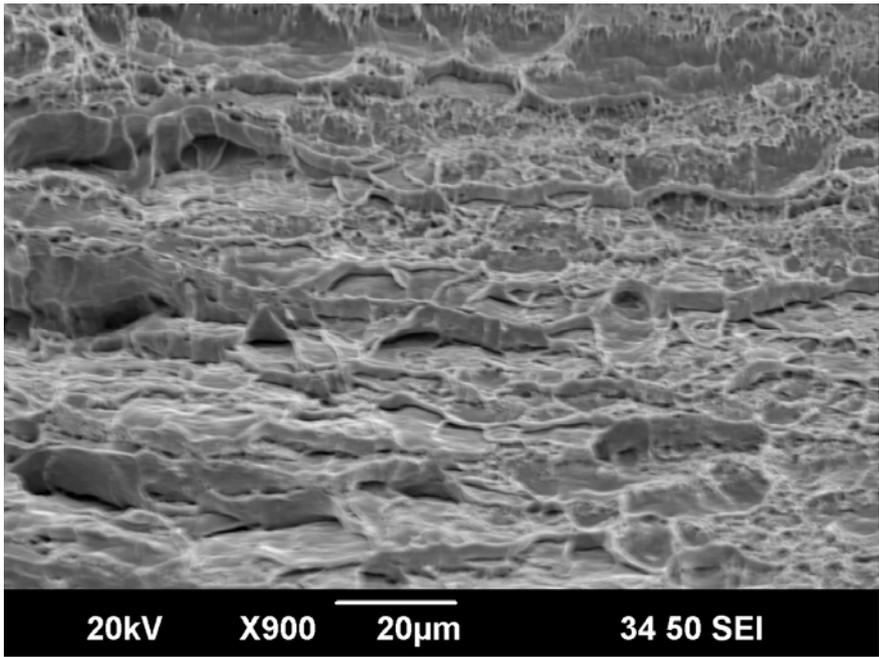
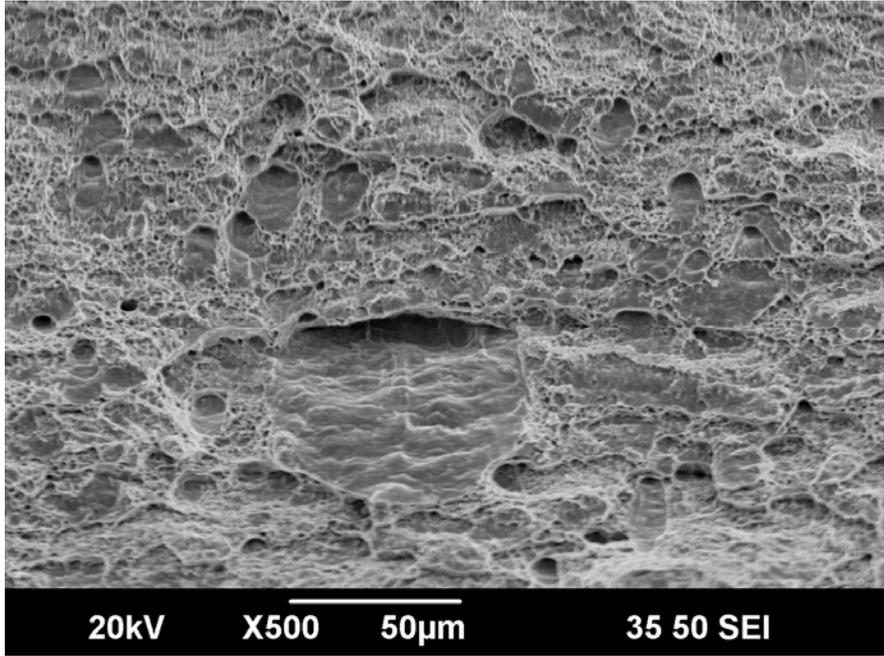
- Pour éviter l'oxydation de la source,
- Pour éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air.

Le système de pompage à vide permet de prolonger la durée de vie du matériel.

- Réalisation de l'analyse. L'image obtenue sera représentative de l'état de surface de l'échantillon. On atteint des résolutions de l'ordre de quelques nanomètres

- **Résultats et discussion**





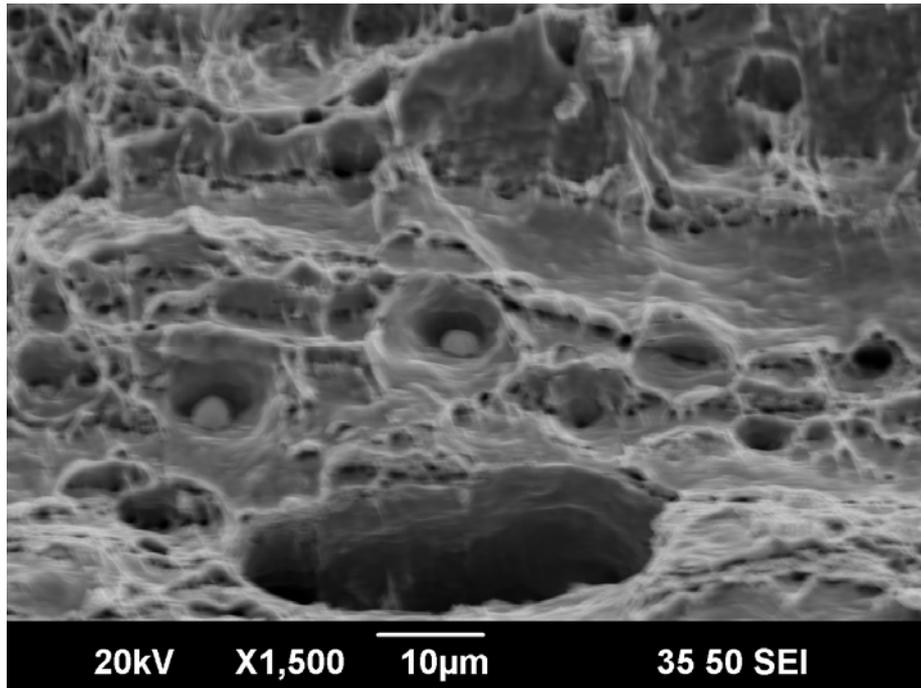
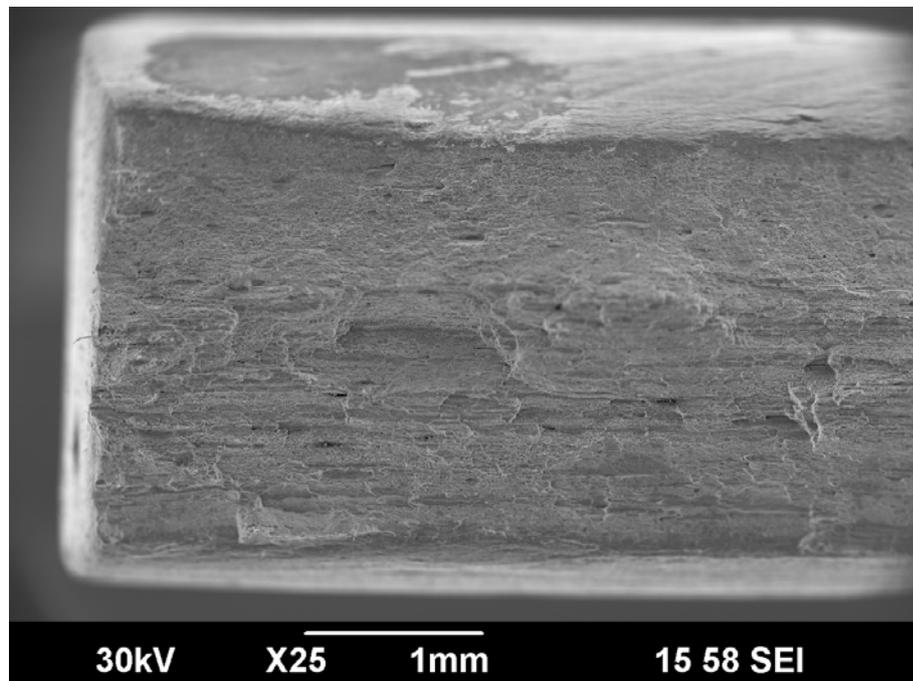


Figure III.25: Faciès de rupture API 5LX70 à l'air pour différents grossissements

L'observation au MEB des faciès de rupture des éprouvettes de traction de référence (figure III.25), met en évidence une zone de rupture où s'est produit un fort écoulement plastique, présence de cupules. C'est un réseau de fissures parallèles espacées de quelques dizaines de microns. On note aussi la présence d'inclusions en fond de cupules.



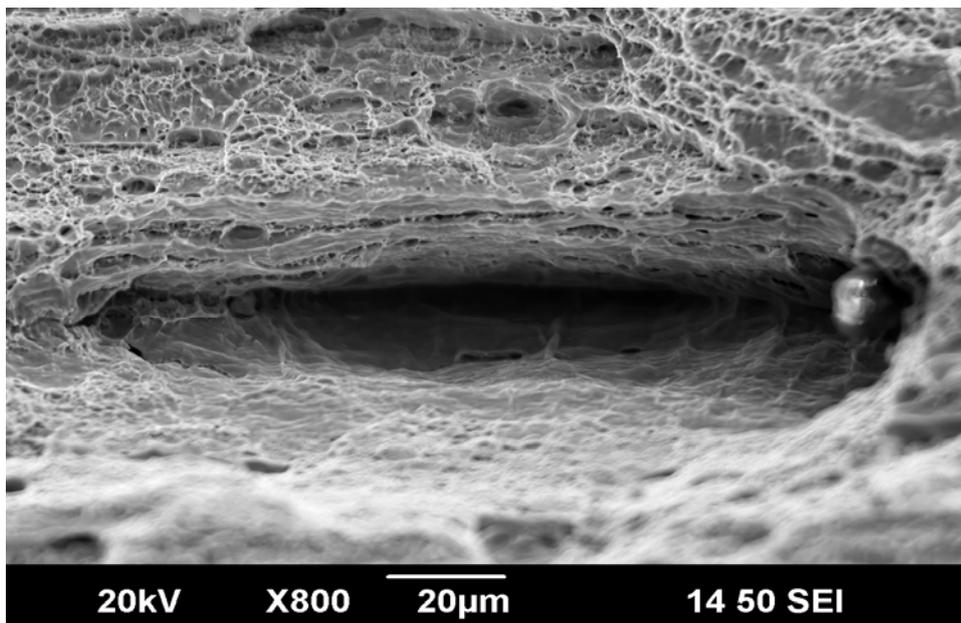
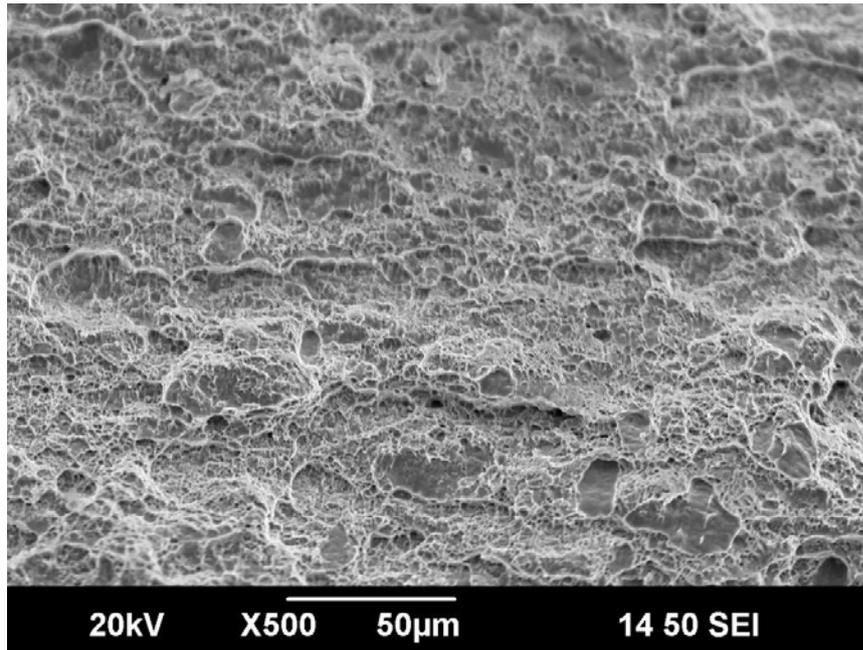


Figure III.26: Faciès de rupture API 5LX70 sous hydrogène pour différents grossissements

Pour les échantillons de traction chargés en hydrogène, l'observation au MEB montre de nombreuses cupules orientées en direction de la déformation. La taille des cupules semble être plus fine pour le cas sous hydrogène, mais globalement il n'y a pas de différences notoire : faciès caractéristique d'une rupture ductile. Nous n'avons pas mis en évidence de zone de rupture par quasi-clivage.

VII. Conclusion partielle du chapitre III

La dégradation des propriétés mécaniques de l'acier API X70, induite par la présence d'hydrogène, est évaluée en réalisant les essais de traction, ténacité et de fatigue en flexion trois points.

En premier lieu, nous avons présenté la procédure d'endommagement par l'hydrogène électrolytique et cela en utilisant un montage électrochimique à trois électrodes dont l'électrode de travail est en API 5L X70. Le potentiel cathodique est fixé à -1000mV/ECS dans une solution NS4. Nous avons remarqué qu'à partir de 50 heures de chargement, les quantités d'hydrogène absorbées n'évoluent quasiment plus. L'évolution des quantités d'hydrogène créées ou absorbées, en fonction du temps, peut être approximée par une loi puissance. On montre que très peu d'hydrogène pénètre dans le métal, par rapport aux quantités créées, environ 1,1% pour l'acier API 5L X70. On remarque également, que l'efficacité maximale du chargement n'est pas proportionnelle au temps de chargement. Quelques heures (environ cinq heures) suffisent pour obtenir le rendement maximum. L'acier API X70 absorbe plus d'hydrogène quant il est soumis à une contrainte. Cette concentration est trois fois plus grande. Cet effet doit être pris en charge pour assurer une bonne maintenance des pipes.

Pour les essais statiques, la comparaison des résultats des essais à l'air et sous hydrogène, montre une chute des propriétés de traction, entre autres, la limite d'élasticité, la contrainte à rupture et l'allongement à la rupture. La limite élastique chute de 8% et la contrainte à la rupture de 12,7%. La déformation à la rupture est considérablement affectée, en moyenne de 31,9%.

Les valeurs de K_{Ii} ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$), déterminées sur les éprouvettes CT normalisées, entre les configurations à l'air et sous hydrogène, ont un écart de 4.7%. Cette légère différence confirme la tendance à la fragilisation. Par contre, l'effet est très net sur l'écartement critique à fond de fissure (δ_i), puisque nous relevons une diminution de 19,64%, après un chargement en hydrogène. Ceci tendrait à dire que l'hydrogène faciliterait l'amorçage de la propagation stable de la fissure.

L'hydrogène est néfaste pour la tenue en fatigue, il provoque une diminution de la durée de vie. En calculant le rapport du nombre des cycles à rupture des éprouvettes sous hydrogène par rapport à celles de référence, nous constatons clairement que plus la charge est grande, plus $R = N_{rup,hyd} / N_{rup,réf}$ est petit et plus la diminution de la durée de vie est importante. Il provoque une diminution de la durée de vie de 68% pour une charge maximale de 10000 N. Pour une charge maximale de 6800 N, la perte de la durée de vie est de 25%.

Lors des essais de référence à l'air, nous remarquons que l'amorçage de la fissure représente en moyenne 47% de la durée de vie totale, alors que sous hydrogène, elle correspond, en moyenne, à 58%. Cet effet est très important, il met en évidence le fait qu'il faudra détecter très rapidement les amorçages de fissures, lors des campagnes de vérification des canalisations. Une fois la fissure amorcée, le temps de propagation jusqu'à la rupture est beaucoup plus court que pour une fissure à l'air.

L'observation au MEB des faciès de rupture des éprouvettes de traction de référence met en évidence une zone de rupture où s'est produit un fort écoulement plastique, présence

de cupules. C'est un réseau de fissures parallèles espacées de quelques dizaines de microns. On note aussi la présence d'inclusions en fond de cupules.

Pour les échantillons de traction chargés en hydrogène, l'observation au MEB montre de nombreuses cupules orientées en direction de la déformation. La taille des cupules semble être plus fine pour le cas sous hydrogène, mais globalement il n'y a pas de différences notoire : faciès caractéristique d'une rupture ductile. Nous n'avons pas mis en évidence de zone de rupture par quasi-clivage.

Chapitre IV

Qualification déterministe de la nocivité des défauts

L'impact d'une éraflure sur un tuyau de gaz peut être déterminé, en simulant ce défaut par une entaille à géométrie connue. Cette étude s'appuie sur l'un des concepts de la mécanique de la rupture d'entaille : la méthode volumétrique. Cette méthode, semi-locale, permet d'étudier des problèmes en fatigue et en rupture en s'appuyant sur la méthode des Éléments Finis.

I. Critère local de rupture en termes de contrainte (Approche volumétrique)

L'approche volumétrique est une méthode semi-locale permettant d'étudier les problèmes de rupture en s'appuyant sur la méthode des éléments finis [93,94]. Cette méthode, basée sur l'hypothèse que le processus d'élaboration du phénomène de rupture nécessite un volume physique, est caractérisé par une distance effective x_{eff} . A l'intérieur de ce volume règne une contrainte effective, contrainte moyenne pondérée donnée par la distribution des contraintes à l'intérieur précisément de cette zone d'élaboration de rupture.

Des travaux récents [95, 96, 97] ont montré que cette distance n'est pas liée à la géométrie de l'entaille, mais plutôt à la distribution des contraintes. Cette distance est en relation avec une zone de pseudo-singularité de contrainte apparaissant à la distance x_{eff} du fond d'entaille. Par ailleurs, cette distance effective est précisément la distance d'élaboration du processus de rupture. Ces auteurs concluent en la nécessité de tenir compte de tous les facteurs influençant la rupture des structures entaillées, notamment le gradient relatif de contraintes, la contrainte effective et la distance effective, qui introduisent le rôle de la zone d'endommagement et la relaxation de contraintes au fond d'entaille.

Les études [98] montrent que l'amplitude de la contrainte effective est inférieure à l'amplitude de la contrainte maximale. En plus, le calcul de cette amplitude de contrainte doit prendre en compte les effets de relaxation plastique.

Cette amplitude de la contrainte effective doit prendre en compte l'état du gradient de contrainte dans le volume d'élaboration de rupture. L'importance de ce gradient et son rôle sur le point d'amorçage de la rupture ont été signalés par divers auteurs [99].

La contrainte élastoplastique (contrainte d'ouverture en rupture) et le gradient des contraintes sont présentés dans la figure IV.1. Trois zones particulières sont distinguées :

Zone I : Très proche du point d'amorçage, où la contrainte élastoplastique en fond de fissure augmente jusqu'à la contrainte maximale, on remarque que la contrainte n'est pas maximale en fond de fissure, mais décalée d'une certaine distance.

Zone II : La contrainte élastoplastique diminue jusqu'à la distance effective correspondant au minimum du gradient des contraintes :

Zone III : Loin du fond d'entaille, l'évolution de la contrainte élastoplastique a un comportement linéaire, et ne joue aucun rôle dans le processus de la rupture.

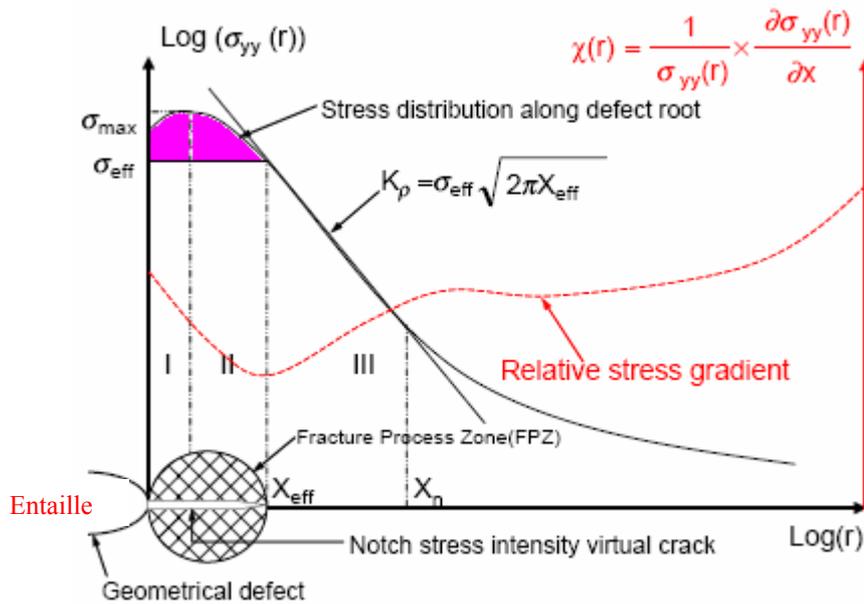


Figure IV.1 : Présentation schématique d'un critère local de rupture en termes de contrainte, cas d'une entaille [100].

La ténacité est calculée en suivant les étapes suivantes :

i) Détermination de la distance effective :

Dans le cas de la rupture, on ne prend en compte que le gradient suivant la distance x pour exprimer l'influence des points de contraintes sur le point d'amorçage. On écrit :

$$\text{grad } \sigma = \frac{d\sigma}{dx} \quad (\text{IV.1})$$

La distance effective correspond au diamètre du volume d'élaboration de rupture supposé cylindrique. Pour déterminer cette distance Qylafku et Kadi [101] ont utilisé le gradient de contraintes relatives, défini comme le rapport du gradient de contraintes et la contrainte $\sigma(x)$:

$$\chi = \frac{1}{\sigma(x)} \frac{d\sigma(x)}{dx} \quad (\text{IV.2})$$

χ : Gradient relatif de contrainte (mm^{-1}),

x : Distance (mm)

La fonction du gradient de contraintes représente un minimum, qui correspond à la distance effective x_{eff} , Figure IV.1.

ii) Détermination de la contrainte effective :

La contrainte effective (σ_{eff}) correspond alors à la moyenne pondérée des contraintes dans le volume d'élaboration de rupture..

$$\sigma_{eff} = \frac{1}{x_{eff}} \int_0^{x_{eff}} \sigma_{ij} (1 - x\chi) dx \quad (IV.3)$$

La connaissance de la contrainte et de la distance effective, permet d'obtenir le Facteur d'Intensité de contraintes d'entaille critique : $K_{\rho,c}$

$$K_{\rho,c} = \sigma_{eff} \sqrt{2\pi\chi_{eff}} \quad (IV.4)$$

2. II. Qualification déterministe de la nocivité des défauts

II.1. Diagramme Intégrité Rupture (D.I.R)

Dans cette étude, nous avons fait le choix d'utiliser une approche déterministe, qui fait appeler à la procédure SINTAP (Structural INTegrity Assessment Procedure for european industry) dans un D.I.R. (Diagramme Intégrité Rupture).

La procédure SINTAP, basée sur le principe de la mécanique de la rupture, a pour objectif l'étude des structures contenant des défauts, connus ou postulés, en déterminant :

- la tolérance d'un défaut dans une structure,
- si ce défaut connu est acceptable,
- (ou augmentant) la durée de vie d'une structure,
- La cause d'une rupture.

La philosophie de l'approche se traduit par le fait que la qualité des données se reflète dans la sophistication et l'exactitude des résultats. Pour cela, il existe plusieurs niveaux d'analyse, de plus en plus complexes, qui permettent selon les données d'obtenir un résultat précis. Le niveau le plus bas permet d'obtenir le résultat le plus conservatif.

Toute rupture élasto-plastique est caractérisée par un point dans un diagramme que l'on nomme Diagramme Intégrité Rupture. L'ensemble des points se place sur une courbe d'interpolation entre deux états limites, figure IV.2 : la rupture fragile ($k_r = 1$; $S_r = 0$) et la ruine plastique ($k_r = 0$; $S_r = 1$), où k_r est la ténacité non dimensionnelle et S_r la contrainte non dimensionnelle.

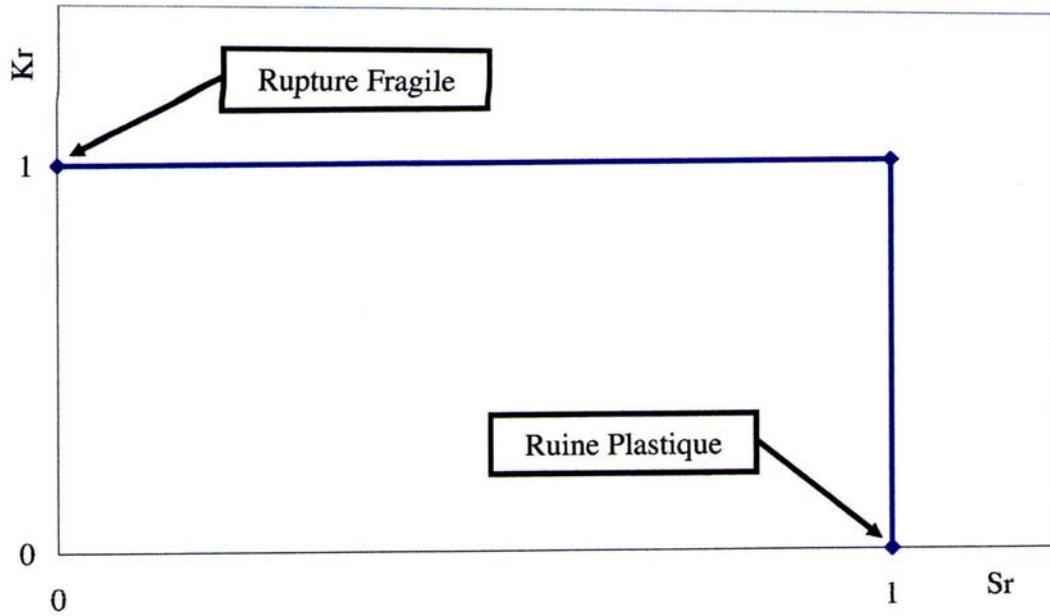


Figure IV.2 : Etats limites extrêmes

L'interpolation entre ces 2 états limites se fait au moyen d'une courbe représentant la courbe limite de rupture appelée : Ligne Intégrité Rupture. De nombreuses courbes d'interpolation ont été proposées. Le tableau IV.2 présente quelques équations représentatives.

Irwin	$K_c^* = \frac{\sigma_g^c \sqrt{\pi a}}{\sqrt{1 - \frac{\sigma_g^c}{\sigma_0}}}$	$K_r = \sqrt{1 - \frac{S_r^2}{2}}$
Dugdale	$K_D^* = \sqrt{8R_e^2 \left(\frac{a}{\pi}\right) \cdot \text{Ln} \left(\frac{1}{\cos\left(\frac{\pi\sigma_g^c}{2R_e}\right)} \right)}$	$K_r = \frac{1}{\sqrt{\frac{8}{\pi^2} \cdot \text{Ln} \left(\frac{1}{\cos\left(\frac{\pi S_r}{2}\right)} \right)}}$
Newmann	$K_N^* = \sigma_N^c \cdot \sqrt{\pi a}$	$K_r = 1 - m_N S_r$
R6	$K_c^* = \sigma_g^c \sqrt{\pi a_{eff}}$	$K_r = \left(1 - 0.14 S_r^2\right) \left(0.3 + 0.7 e^{(-0.65 S_r^6)}\right)$
Tangent Stress	$K_c^* = \sigma_g^c \sqrt{\pi a} \cdot F_\sigma(a/W) \sqrt{\left[\left(\frac{\sigma_g^c}{\sigma_0}\right)^2 + \alpha \left(\frac{\sigma_g^c}{\sigma_0}\right)^{n+1}\right]}$	$K_r = \frac{S_r}{\sqrt{S_r^2 + \alpha S_r^{n+1}}}$
EPRI	$K_J^* = \sqrt{EJ_{el(a_0)} \left(\frac{P}{P_L}\right)^2 + EJ_{pl(a,n)} \left(\frac{P}{P_L}\right)^{n+1}}$	$K_r = \frac{S_r}{\sqrt{H_e S_r^2 + H_n S_r^{n+1}}}$
NUREG 0744	$K_c^* = \frac{\sigma_g^c \sqrt{\pi a} \cdot F_{\sigma(\psi_w)}}{\sqrt{\frac{1 - F_\sigma^2}{\beta \left(\frac{\sigma_g^c}{\sigma_0}\right)^2}}}$	$K_r = 1 - \frac{F_\sigma^2}{\beta S_r^2}$
RCC-MR	$J_{pl} = J_{el} \cdot K_{A16}$	$K_r^c = \sqrt{\frac{1}{A}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{E \cdot \epsilon_{ref}}{\sigma_{ref}}\right) + \left(\frac{\left(\frac{\sigma_{ref}}{R_e}\right)^2 \sigma_{ref}}{2 \cdot E \cdot \epsilon_{ref}}\right)}}$

Tableau IV.1: Equations proposées pour le Diagramme Intégrité Rupture [102].

La procédure SINTAP, pour un niveau d'analyse standard (niveau 1), nécessite seulement la connaissance de la ténacité du matériau et ses principales caractéristiques mécaniques (limite d'élasticité et limite à la rupture). Ces différents paramètres sont reliés au travers de l'équation suivante IV.1 :

$$k_r = f(S_r) \quad (IV.5)$$

Pour utiliser le Diagramme Intégrité Rupture, il est nécessaire de tracer un point de fonctionnement du matériau de coordonnées (S_r, k_r) , calculé à partir des conditions de chargement, du type de défaut et des propriétés du matériau. Ce point peut ensuite être comparé avec la Ligne Intégrité Rupture. Si le point se trouve au dessus de la courbe, cela signifie que la structure s'est rompue en dépassant les conditions limites.

La Ligne Intégrité Rupture se définit selon les différents critères, tableau IV.2.

	Equations	Définitions
$S_r \leq 1$	$f(S_r) = (1 + 0.5S_r^2)^{-1/2} [0.3 + 0.7 \exp(-\mu S_r^6)]$	$\mu = \min[0.001(E/R_e); 0.6]$ E est le module d'Young en MPa R_e est la limite d'élasticité en MPa
$1 \leq S_r \leq S_r^{Max}$	$f(S_r) = f(1) S_r^{(N-1)/2N}$	$N = 0.3 [1 - (R_e/R_m)]$ R_m est la résistance mécanique en MPa $S_r^{max} = 0.5(1 + R_m/R_e)$
$S_r > S_r^{max}$	$f(S_r) = 0$	

Tableau IV.2 : Equations de la Ligne Intégrité Rupture pour un matériau ayant une courbe contrainte-déformation continue.

Ces critères sont valables dans notre cas puisque notre matériau possède une courbe contrainte-déformation continue.

Dans le Diagramme Intégrité Rupture, les paramètres k_r et S_r sont définis de la manière suivante :

$$S_r = \frac{\sigma_g}{\sigma_y} \quad (IV.6)$$

$$K_r = \frac{K_I}{K_{IC}} \quad (IV.7)$$

σ_g, σ_y, K_I et K_{IC} sont respectivement :

- la contrainte globale,
- la résistance équivalente (ou contrainte à l'écoulement),

- le Facteur d'Intensité de Contraintes,
- le Facteur d'Intensité de Contraintes Critique.

La figure IV.3 donne la forme du Diagramme Intégrité Rupture

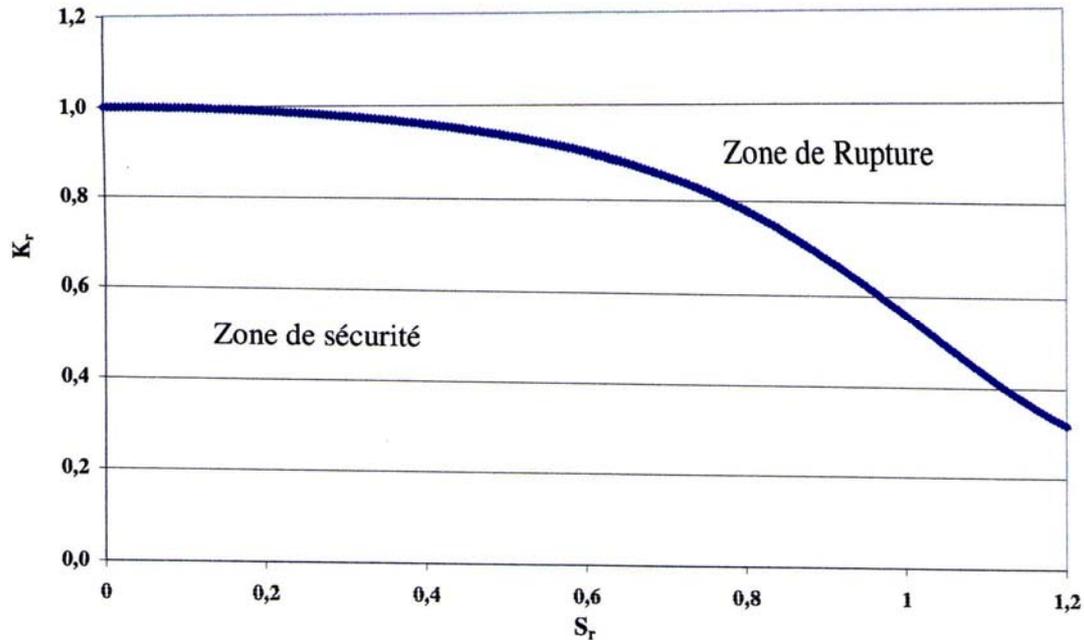


Figure IV.3 : Diagramme Intégrité Rupture

Dans un Diagramme Intégrité Rupture, les facteurs de sécurité sont définis par :

- La charge :

$$f_{s,\sigma} = \text{Charge qui produit la rupture} / \text{charge appliquée} = \frac{O''B}{O''A} \quad (\text{IV.8})$$

- La taille du défaut :

$$f_{s,a} = \text{Taille de défaut limite} / \text{taille de défaut considéré} = \frac{OD}{OA} \quad (\text{IV.9})$$

- Le facteur d'intensité de contraintes :

$f_{s,k}$ = Facteur d'intensité de contrainte limite/ facteur d'intensité de contrainte considérée

$$f_{s,k} = \frac{O''B}{O''A} \quad (\text{IV.10})$$

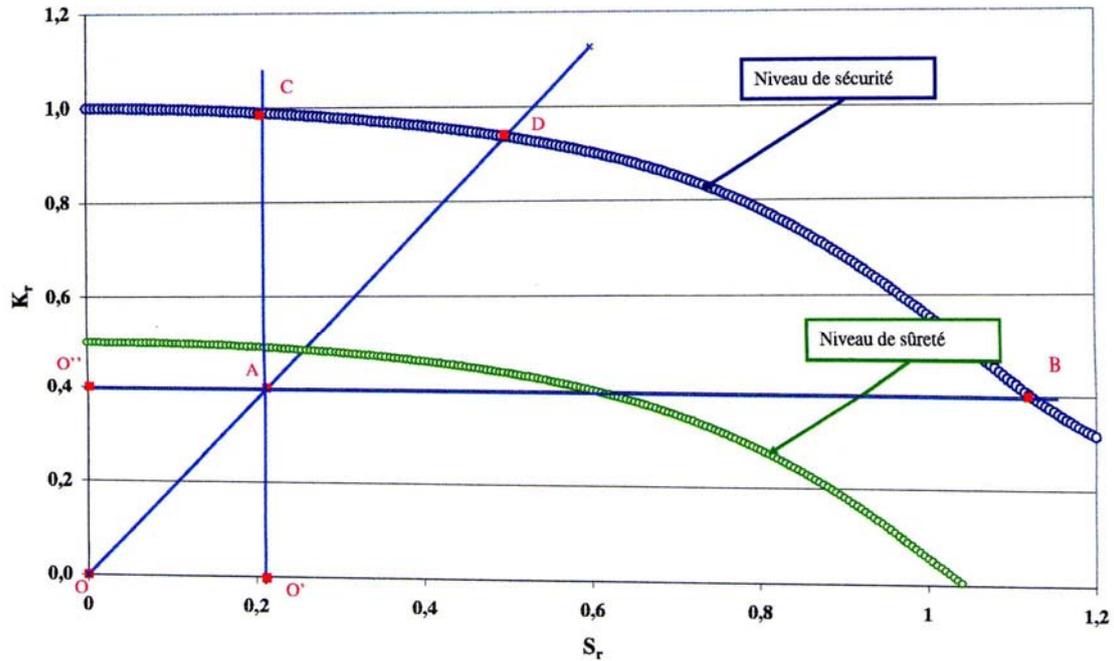


Figure IV.4 : Définition du facteur de sécurité dans un Diagramme Intégrité Rupture.

Les facteurs de sécurité, permettent de tracer une zone de sécurité dans le Diagramme Intégrité Rupture, et de vérifier si le point de fonctionnement expérimental A, figure IV.4, appartient bien à cette zone.

II. 2. Diagramme Intégrité Rupture Modifié (D.I.R.M)

Le code de procédure SINTAP a été établi pour des défauts de type fissure. Or, l'objectif principal de notre étude porte sur la caractérisation des défauts de type entailles. Nous avons donc décidé d'adapter ce code de procédure à nos besoins. Les paramètres du Diagramme Intégrité Rupture Modifié (D.I.R.M.) sont les suivant :

$$K_{\rho,r} = \frac{K_{\rho,app}}{K_{\rho,c}} \quad (IV.11)$$

$$S_r = \frac{\sigma_{\theta\theta}}{\sigma_0} \quad (IV.12)$$

$$\sigma_0 = \frac{R_e + R_m}{2} \quad (IV.13)$$

Avec :

- $K_{\rho,app}$: Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille appliqué,
- $K_{\rho,i}$: Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille à l'amorçage,
- $\sigma_{\theta\theta}$: Contrainte circonférentielle,

- σ_0 : Limite d'écoulement conventionnelle,
- R_e : Limite d'élasticité,
- R_m : Résistance ultime.

$K_{\rho,app}$ et $K_{\rho,i}$ ont été obtenus sur une éprouvette "tuile romaine", en utilisant la méthode volumétrique.

L'obtention de la valeur du Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille à l'amorçage $K_{\rho,i}$, nécessite tout d'abord, la réalisation d'essais de rupture en flexion 3 points, sur des éprouvettes Tuiles Romaines. Ces essais permettent de déterminer la charge critique, charge permettant d'obtenir l'amorçage de la fissure au fond de l'entaille. Cet amorçage est détecté par émission acoustique.

Une fois cette charge critique déterminée, nous pouvons l'introduire dans une simulation par éléments finis. La modélisation de l'essai de flexion 3 points permet de calculer la répartition des contraintes le long du ligament sous l'entaille, à la charge critique.

L'application de la méthode volumétrique, à cette distribution, donne la valeur de la distance effective, et de la contrainte effective, et ainsi définir le Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille à l'amorçage.

La contrainte circonférentielle, $\sigma_{\theta\theta}$, est donnée par :

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{R_{int} \cdot P_{pr}}{t_{tuyau}} \quad (IV.14)$$

Avec :

P_{pr} : Pression appliquée sur les parois intérieures du tuyau (dans notre étude $P_{pr} = 70$ bars),

R_{int} : Rayon intérieur,

R_{ext} : Rayon extérieur,

t_{tuyau} : Epaisseur.

Les éprouvettes ont été prélevées à partir d'un tuyau de 710 mm de diamètre et de 12,7 mm d'épaisseur.

De nombreuses courbes d'interpolation ont été proposées. Nous avons choisi d'utiliser la courbe donnée par la procédure SINTAP (Structural Integrity Assessment Procedure for European Industry). Les expressions mathématiques de la procédure SINTAP sont données par [102] :

$$f(S_r) = \left[1 + \frac{S_r^2}{2} \right]^{-1} \left[0.3 + 0.7 \times e^{(-0.6 \times S_r^6)} \right], \quad \text{for } 0 \leq S_r \leq 1 \text{ where } S_r^{\max} = 1 + \left(\frac{150}{R_e} \right)^{2.5} \quad (IV.15)$$

Avec:

$f(S_r)$: Fonction d'interpolation,

S_r : Chargement non dimensionnel ou contrainte non dimensionnelle,

S_r^{\max} : Valeur maximale du chargement non dimensionnelle ou de contrainte non dimensionnelle,

R_e : Limite d'élasticité.

Dans notre Diagramme Intégrité-Rupture Modifié, la Ligne Intégrité Rupture et le coefficient de sécurité gardent les mêmes définitions qu'énoncées précédemment.

Tout point de fonctionnement, dans ce Diagramme Intégrité Rupture Modifié, sera représenté par un couple de coordonnées : $(S_r ; K_{\rho,r})$. S_r étant le rapport entre la contrainte circonférentielle ($\sigma_{\theta\theta}$) et la limite d'écoulement conventionnelle (σ_0). $K_{\rho,r}$ étant le rapport entre le Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille appliqué ($K_{\rho,app}$) et le Facteur d'Intensité de Contraintes d'entaille à l'amorçage ($K_{\rho,i}$).

3. III. Validation du cas étudié dans le Diagramme Intégrité Rupture Modifié

L'ensemble des résultats obtenus, permettent de renseigner le Diagramme Intégrité Rupture Modifié, Figure IV.5. A partir de cette figure nous calculons les différents facteurs, Tableau IV.3 :

- Facteur de sécurité : $F_{Séc} = \frac{OC}{OA}$
- Facteur de sûreté : $F_{Sûr} = \frac{OB}{OA}$

O : Point d'origine,

A : Point de fonctionnement,

B : Point d'intersection entre le chemin de charge et la courbe de sûreté,

C : Point d'intersection entre le chemin de charge et la ligne intégrité rupture.

Le tableau IV.3 résume la valeur des différents paramètres permettant le positionnement des deux points de fonctionnement, à l'air et sous hydrogène.

Type	$K_{\rho,app}$ MPa√m	$K_{\rho,i}$ MPa√m	$\sigma_{\theta\theta}$ MPa	R_e MPa	R_m MPa	σ_0 MPa	$(S_r ; K_{\rho,r})$
Air	18	80,49	195,6	625	712	668,5	(0.292 ; 0.223)
Hydrogène	18	68,42	195,6	575	622	598,5	(0.326 ; 0.263)

Tableau IV.3: Récapitulatifs des valeurs de S_r et $K_{\rho,r}$.

La figure IV.5 montre l'influence de l'hydrogène en comparaison à un essai de référence à l'air. Deux zones ont été définies, une zone de sécurité, et une zone de sûreté.

Le tableau IV.4 définit les différents facteurs de sécurité et de sûreté dans les milieux étudiés (air, hydrogène).

Ces facteurs restent acceptables compte tenu des sollicitations imposées aux pipelines (pression de service 70 bars).

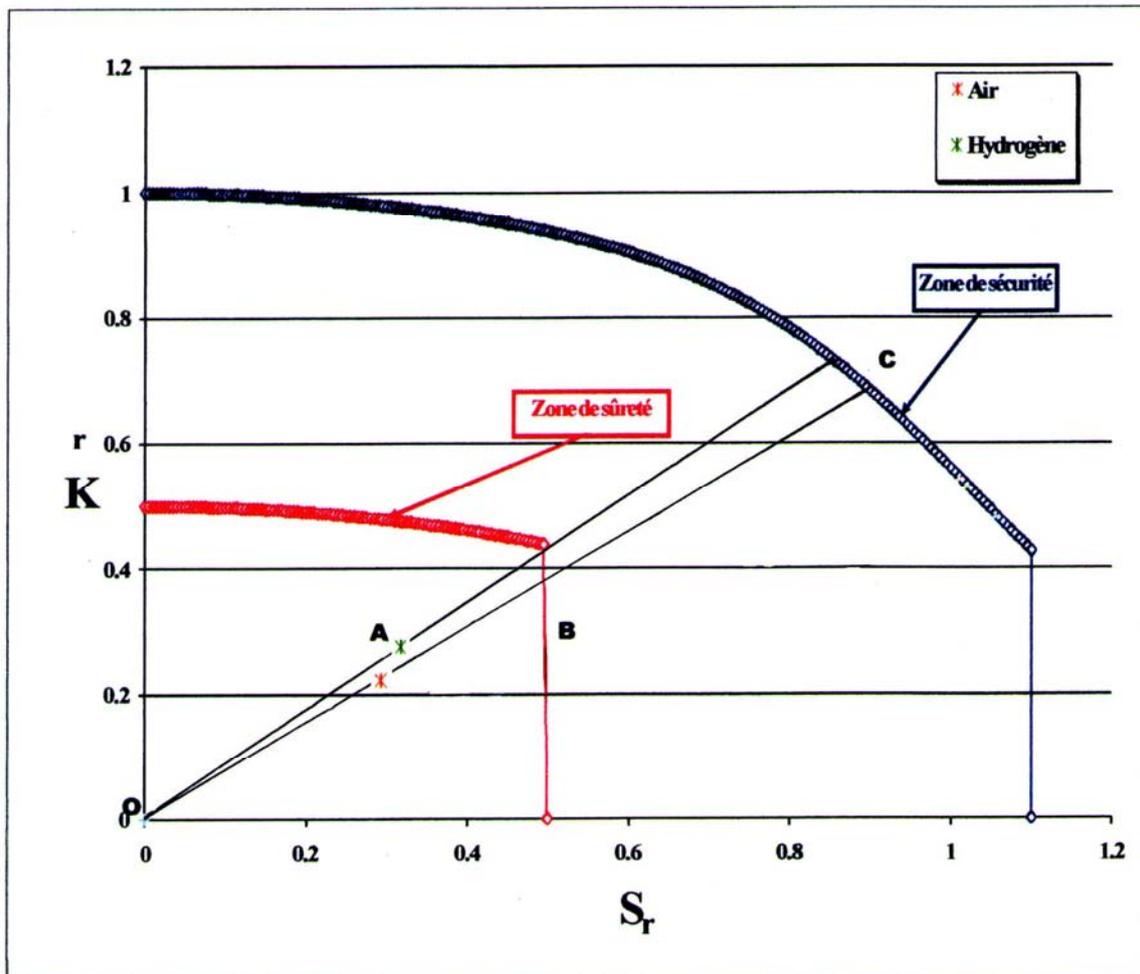


Figure IV.5 : Evolution du point de fonctionnement.

L'influence de l'hydrogène sur les coefficients de sécurité et de sûreté, est récapitulée dans le tableau IV.4

Facteur de sécurité		
Air	Hydrogène	Influence en %
3,05	2,61	-14,42
Facteur de sûreté		
Air	Hydrogène	Influence en %
1,71	1,53	-10,52

Tableau IV.4 : Influence de l'hydrogène sur les coefficients de sécurité et de sûreté.

A partir de ces résultats, nous constatons que :

- 1) Les facteurs de sécurité et de sûreté sont diminués d'environ 12 % sous hydrogène.
- 2) Le point de fonctionnement, Figure IV.4, dans la configuration hydrogène, reste dans le domaine défini comme étant zone de sûreté. Les conditions de fonctionnement d'une structure entaillée ne sont pas dangereuses.
- 3) Le coefficient de sécurité, sous hydrogène est supérieur à 2, coefficient généralement adopté en mécanique [5].

Malgré la diminution du facteur de sécurité sous hydrogène, il reste supérieur à 2. D'après les conditions mentionnées de pression du gaz (70 bars) et de géométrie de défaut, le Diagramme Intégrité Rupture montre la possibilité d'utiliser l'acier API 5L X70, sous influence de l'hydrogène, sans aucune dangerosité.

Conclusion générale

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 recherche est d'étudier la sensibilité à l'hydrogène d'un acier microallié de grade API X70, envisagé pour la construction de pipelines pour le transport de l'hydrogène.

Cette étude a comporté principalement quatre phases.

La première à caractère bibliographique établie en trois axes principaux :

- Pénétration de l'hydrogène dans les aciers
- Endommagement par fatigue et fatigue corrosion

La fatigue-corrosion dépend à la fois de paramètres, mécaniques et électrochimiques, ce qui conduit à des comportements complexes dépendants des processus dominants :

- les dommages mécaniques, essentiellement liés au nombre de cycles, sont dominants sous forte sollicitation mécanique et à fréquence élevée ;
- les dommages par corrosion, dépendants du temps, sont souvent dominants à sollicitation mécanique modérée et à faible fréquence..

- Affectation des propriétés mécaniques

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

- Une variation de la limite d'élasticité et de l'écrouissage 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.

Dans la seconde phase, nous avons présenté le matériau, l'acier API 5L X70, et la procédure de son endommagement par hydrogène. L'étude du matériau est focalisée sur :

- Le mode de fabrication de source (tuyau) qui possède un diamètre extérieur de 710 mm et une épaisseur de 12.7mm.4
- La composition chimique et l'observation microstructurale de l'acier, qui montre que la ferrite est majoritaire dans cette structure.
- La mesure de la taille de grains réalisée par comptage du nombre de grains
- La mesure de la micro dureté
- L'endommagement de l'acier X70 sous hydrogène est effectué en réalisant l'électrolyse de l'eau dans la solution NS4. Un montage électrochimique à trois électrodes, dont l'électrode de travail est en acier X70 est utilisé. Les essais sous hydrogène électrolytique ont été réalisés à un potentiel constant de -1V_{sce}.

- Les différents montages et machines utilisés nécessaire pour le bon déroulement de notre étude.

La troisième phase, essentiellement expérimentale, a permis de mettre en évidence l'endommagement de l'acier API 5L X70 sous hydrogène et son influence sur les propriétés mécaniques. Le chargement cathodique est effectué en réalisant l'électrolyse de l'eau. Le potentiel libre, relevé sur la courbe de polarisation de l'acier X70, est de $0,79V_{sce}$. Les essais sous hydrogène électrolytique ont été réalisés à un potentiel constant de $-1V_{sce}$, et dans une solution électrolytique standard : NS4 (Natural Soil 4). Puisque l'éprouvette ne peut absorber la totalité d'hydrogène créée, la quantité et la concentration d'hydrogène absorbée ont été évaluées en comparant la quantité de courant en jeu, lors du chargement en hydrogène électrolytique d'une éprouvette (réduction de l'éprouvette de travail), et lors de son déchargement (oxydation de l'éprouvette de travail). Les temps de chargement sont compris entre 1 heure et 168 heures. Par contre, le temps de décharge est fixé à 1 heure. Nous avons constaté qu'à partir de 50 heures de chargement, les quantités d'hydrogène absorbées n'évoluent quasiment plus. Nous introduisons très peu d'hydrogène dans le matériau, par rapport aux quantités créées, environ 1,1% pour l'acier API 5L X70.

L'acier API X70 absorbe plus d'hydrogène quant il est soumis à une contrainte. Cette concentration est trois fois plus grande. Cet effet doit être pris en charge pour assurer une bonne maintenance des pipes.

Pour les essais statiques, la comparaison des résultats des essais à l'air et sous hydrogène, montre une chute des propriétés de traction, entre autres, la limite d'élasticité, la contrainte à rupture et l'allongement à la rupture. La limite élastique chute de 8% et le contrainte à la rupture de 12,7%. La déformation à la rupture est considérablement affectée, en moyenne de 31,9%.

Les valeurs de K_{Ii} ($MPa\sqrt{m}$), déterminées sur les éprouvettes CT normalisées, entre les configurations à l'air et sous hydrogène, ont un écart de 4.7%. Cette légère différence confirme la tendance à la fragilisation. Par contre, l'effet est très net sur l'écartement critique à fond de fissure (δ_i), puisque nous relevons une diminution de 19,64%, après un chargement en hydrogène. Ceci tendrait à dire que l'hydrogène faciliterait l'amorçage de la propagation stable de la fissure.

L'hydrogène est néfaste pour la tenue en fatigue, il provoque une diminution de la durée de vie. En calculant le rapport du nombre des cycles à rupture des éprouvettes sous hydrogène par rapport à celles de référence, nous constatons clairement que plus la charge est grande, plus $R = N_{rup,hyd} / N_{rup,réf}$ est petit et plus la diminution de la durée de vie est importante. Il provoque une diminution de la durée de vie de 68% pour une charge maximale de 10000 N. Pour une charge maximale de 6800 N, la perte de la durée de vie est de 25%.

Lors des essais de référence à l'air, nous remarquons que l'amorçage de la fissure représente en moyenne 47% de la durée de vie totale, alors que sous hydrogène, elle correspond, en moyenne, à 58%. Cet effet est très important, il met en évidence le fait qu'il faudra détecter très rapidement les amorçages de fissures, lors des campagnes de vérification des canalisations. Une fois la fissure amorcée, le temps de propagation jusqu'à la rupture est beaucoup plus court que pour une fissure à l'air.

L'observation au MEB des faciès de rupture des éprouvettes de traction de référence met en évidence une zone de rupture où s'est produit un fort écoulement plastique, présence

de cupules. C'est un réseau de fissures parallèles espacées de quelques dizaines de microns. On note aussi la présence d'inclusions en fond de cupules.

Pour les échantillons de traction chargés en hydrogène, l'observation au MEB montre de nombreuses cupules orientées en direction de la déformation. La taille des cupules semble être plus fine pour le cas sous hydrogène, mais globalement il n'y a pas de différences notoire : faciès caractéristique d'une rupture ductile. Nous n'avons pas mis en évidence de zone de rupture par quasi-clivage.

Enfin **la dernière phase** est consacrée à l'étude de la nocivité d'entaille sous hydrogène par le Diagramme Intégrité Rupture Modifié (D.I.R.M). Les points de fonctionnement dans les deux configurations (air, hydrogène), restent dans la zone de sûreté. L'entaille reste sans dangerosité, mais la fragilisation du matériau par hydrogène apparaît clairement en diminuant Les facteurs de sécurité et de sûreté d'environ 12 %. Le coefficient de sécurité, sous hydrogène est supérieur à 2, coefficient généralement adopté en mécanique.

Références bibliographiques

- [1]: ACPRE. Risk Management Program Standard" (for use in the Pipeline Risk Management Demonstration Program), Produced by the Joint Risk Management Standard Team, The Office of Pipeline Safety, American Petroleum Institute, Interstate Natural Gas Association of America, National Association of Pipeline Safety Representatives, Gas Research Institute (1996).
- [2]: Mannucci, G. and Demofonti, G. (2001) – Fracture properties of API X100 gas pipeline steels. In : 13th Joint Meeting PRCI-EPRG, New Orleans.
- [3]: Rapport de l'enquête MH-2-95, "Fissuration par corrosion sous tension des oléoducs et des gazoducs canadiens", Office National d'énergie, (1996)
- [4]: AIR LIQUIDE, site Internet : www.airliquide.com, 2001
- [5]: Julien Capelle « Étude de la nocivité d'un défaut de type éraflure sur une conduite destinée au transport de gaz naturel soumise à une pression d'hydrogène » thèse de doctorat de l'université de Metz, 2008.
- [6]: Chêne J., Brass A.M. « Interaction hydrogène-métal. In corrosion sous contrainte-phénoménologie et mécanismes », Bombannes 1990, Ed. D. Desjardins et R. Oltra, les Editions de Physique, 1992, p.159-210
- [7]: Sojka J. « Fragilisation par l'hydrogène d'aciers faiblement alliés, utilisés dans l'industrie nucléaire-rôle de la microstructure et de l'état inclusionnaire », Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Paris, 1997.
- [8]: Brass A.M., Chêne J. "Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequence on the tensile properties." Corrosion Science 48 (2006): 3222-3242.
- [9]: FRANÇOIS D., PINEAU A., ZAOUI A. *Comportement mécanique des matériaux. Volume 1*. In *Traité des Nouvelles Technologies, Série Mécanique*. Ed. Hermes, Paris, 1991. 508 p.
- [10]: P. Bastien, P. Azou, Influence de l'érouissage sur le frottement intérieur de fer et de l'acier, chargé ou non en hydrogène, C. R. Ac. Sc. 232, Paris, p. 1845, 1951.
- [11]: D. Delafosse, B. Bayle and C. Bosch, The roles of crack-tip plasticity, anodic dissolution and hydrogen in SCC of mild and C-Mn steels, *Environment-Induced Cracking of Materials*, p. 267-278, 2008.
- [12]:] G. Razzini, Photo electrochemical visualization in real-time of hydrogen distribution in plastic regions of low-carbon steel, *Corrosion Science* 41, p. 203-208, 1999.

- [13]: PRESSOUYRE G.M., BERNSTEIN I. M. A quantitative analysis of hydrogen trapping. *Met. Trans.* 9A, 1978, p.1571-1580
- [14] : ZAPFFE C. A., SIMS C. E. *Metals and Alloys* 2, 1940, p.145.
- [15]: PETCH N. J. *Phil. Mag.* 1, 1956, p.331.
- [16]: PRESSOUYRE G. M., DOLLET J., VIEILLARD-BARON B. Development of knowledge about the embrittlement of steels by hydrogen I. *Mem. Sci. Rev. Met.* vol.79, no.4, 1982, p.161-176.
- [17]: TROIANO A. R. *Trans. ASM* 52, 1960, p.54.
- [18]: ORIANI R. A. *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*. In R. Gibala and R. F. Heheman Eds. ASM, 1984
- [19] : FIDELLE J. P. In *IV. Int. Conf. Hydrogen and Materials*. Peking, 1988, p.746.
- [20]: BIRNBAUM H. K., GROSSBECK M., GAHR S., BERNSTEIN I. M., THOMPSON A. W. In *Hydrogen in Metals*, ASM Metals Park, Ohio, 1973,p.303.
- [21] : HASMIMOTO M., LATANISION R. J. The role of dislocations during transport of hydrogen in hydrogen embrittlement of iron. *Met. Trans.* 19A, 1988, p.2799-2803.
- [22] : BASTIEN P., AZOU P. Influence de l'érouissage sur le frottement intérieur de fer et de l'acier, chargé ou non en hydrogène. *C. R. Ac. Sc.* 232, Paris, 1951, p.1845.
- [23] : KIMURA H., MATSUI H. Mechanism of hydrogen-induced softening and hardening in iron. *Scripta Met.* vol.21, no.3, 1987, p.319-324.
- [24] : STROH A. N. *Adv. Phys.* 6, 1957, p.418.
- [25]: BEACHEM C. D. New model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement). *Metall. Trans.* 3A, 1972, p.437-451.
- [26] : LYNCH S. P. A fractographic study of hydrogen-assisted cracking and liquidmetal embrittlement in nickel. *J. Mater. Sci.* 21, 1986, p.692-704.
- [27] : GALLAND J. Absorption de l'hydrogène dans les aciers: pénétration cathodique et conséquences mécaniques. Thèse de doctorat es sc., Université Paris VI, 1968
- [28] : MAGNIN T. CHIERAGATTI R., OLTRA R. Mechanism of brittle fracture in a ductile 316 alloy during stress corrosion. *Acta Met. Mat.* 38, 1990, p.1313-1319.
- [29] : Robertson I.M. "The effect of hydrogen on dislocation dynamics." *Engineering Fracture Mechanics* 68 (2001): 671-692.

- [30] : P. SOFRONIS, Y. LIANG, N. ARAVAS, “Hydrogen induced shear localisation of the plastic flow in metals and alloys”, *Eur. J. Mech. A/Solids* 20, 857-872, (2001)
- [31]: D.C. AHN, P. SOFRONIS, R.H. DODDS Jr, “On hydrogen-induced plastic flow localization during void growth and coalescence”, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2006)
- [32]: ORIANI RA. “The diffusion and trapping of hydrogen in steel”, *Acta Metall* 18, p147–157, (1970)
- [33]: CHOU S.-L., TSAI W.-T. *Mater. Sci. Eng. A270*, 1999, p.219-224.
- [34]: IKEDA A. In *Second Int. Conf. on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service*. 1994, Vienne, p.161
- [35]: BOWKER J., PIGGOTT M. R., WEATHERLY G. C. In *VI.Int. Conf. on Fracture*. New Delhi, 1984, Vol. 4, p. 2371.
- [36]: STREISSELBERGER A., SCHWINN V. In *Second Int. Conf. on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service*. Vienne, 1994, p.659.
- [37]: PRESSOUYRE G.M., BERNSTEIN I. M. A quantitative analysis of hydrogen trapping. *Met.Trans.9A*, 1978, p.1571-1580.
- [38]: BLONDEAU R. *Le livre de l'acier*. Eds. G. Béranger, G. Henry, G. Sanz, Lavoisier, Paris, 1994, p.407-423.
- [39]: RAVI K., RAMASWAMY V., NAMBOODHIRI T. K. G. Effect of molybdenum on the resistance to H₂S of high sulphur microalloyed steels. *Mat.Sci. Eng. A169*, 1993, p.111-118.
- [40]: BERNSTEIN I. M. Effect of metallurgical variables on environmental fracture of steels. *Int.Metals Rev.*21,1976, p.269-287.
- [41]: CHAKRAVARTTY J. K., SINHA T. K., ASUNDI M. K. In *VI.Int. Conf.on Fracture*. New Delhi, 1984, Vol. 4, p.2419.
- [42]: RICE J. R. *Effect of Hydrogen Behavior of Materials*. Ed. A. W. Thompson et I. M. Bernstein, TMS-AIME New York, 1976.
- [43]: LEE T. D., GOLDENBERG T., HIRTH J. P. Effect of hydrogen on fracture of Unnotched bend specimens of quenched and tempered AISI 4340 steel. *Met.Trans.*vol.10A, no.4, 1979, p.439-448.
- [44]: CIALONE H., ASARO R. J. The role of hydrogen in the ductile fracture of plain carbon steels. *Met.Trans.*vol.10A, no.3, 1979, p.367-375.
- [45]: PARK I., THOMPSON A. W. *Met. Trans.* 21A, 1990, p.465.

- [46]: COUDREUSE L. *Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte*. In *Corrosion sous contrainte - phénoménologie et mécanismes*. Bombannes 1990. Ed. D. Desjardins et R. Oltra, Les Editions de Physique, 1992., p.397-424
- [47]: D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Traité des matériaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997
- [48]: P.C. PARIS, F. J. ERDOGAN, "A critical analysis of crack propagation law", *Journal of Basic Engineering*, pp. 528-539 (1963)
- [49]: A 03-404, "Pratique des essais de vitesse de propagation de fissure en fatigue", Afnor (1991)
- [50] : D.Desjardins, R.Oltra. « Corrosion sous contraintes. Phénoménologie et mécanismes » Bombannes 1190
- [51]: SOFRONIS P., ROBERTSON I., JOHNSON D. « Hydrogen embrittlement of pipeline steels : causes and remediation », Hydrogen pipeline R&D Project Review Meeting Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge TN, University of Illinois at Urbana-Champaign, January 5-6 2005..
- [52]:I.M.AUSTEN and E.F.WALKER. «Quantitative understanding of the effects of mechanical and environmental variables on corrosion fatigue crack growth behaviour» BSC, Product Technology group, Swiden House, Sheffield Laboratories, Rotherdam.
- [53]: J.M. BARON «Corrosion fatigue crack propagation below K_{ISCC} » *Eng. Fracture mechanics*, 3, 1971.
- [54]: R.P.Wei and J.D.Landes , *Mat. Research Standards*, 1969, 9, 25.
- [55]: J.P.Gallagher and T.P.Wei, *Proc. Conf. on corrosion fatigue NACE* , 1972.
- [56]: R.P.Forman and B.Tomkins, *etal.J.Basic Eng.*, 1967, 89, 459
- [57]: C.E. Nicholson, *Proc. Int. Conf: "Mechanics and mechanisms of crack growth"* Cambridge, 1973, British Steel Corporation.
- [58]: R.J. Selines and R.M. Pelloux : "Effect of cyclic stress wave form on corrosion crack propagation in Al-2N Mg alloys" *Mettaturgical trans*. Vol. 3, sept.1972.
- [59]: Hardie D., Charles E.A., Lopez A.H. "*Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels.*" *Corrosion Science* 48 (2006): 4378-4385.
- [60]: Trasatti S.P., Sivieri E., Mazza F. "*Susceptibility of a X80 to hydrogen embrittlement.*" *Materials and Corrosion* 56 n°2 (2005): 111-117.
- [61]: 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

- [62]: Gavriljuk V.G., Shivanyuk V.N., Foct J. *"Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels."* Acta Materialia 51 (2003): 1293-1305.
- [63]: 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.
- [64]: Matsui H., Kimura H., Moruya S. *"The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron - I - Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation."* Materials Science and Engineering 40 (1979a): 207-216.
- [65]: 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.
- [66]: 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.
- [67]: 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.
- [68]: P. Sofronis, Y. Liang, N. Aravas, Hydrogen induced shear localisation of the plastic flow in metals and alloys, Eur. J. Mech. A/ Solids 20, p. 857-872, 2001.
- [69]: D. Delafosse and T. Magnin, Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems, Engineering Fracture Mechanics 68, p. 693-729, 2001
- [70]: Kusmaul 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.
- [71]: Xu K. *"Evaluation of API 5L X80 in high pressure hydrogen gas."* ASTM G1.06, Hydrogen Embrittlement Workshop, (8 nov. 2005).
- [72]: National Energy Board, Rapport sur un incident pipelinier : Rupture d'un pipeline de transport de gaz naturel près de Fort St. John, Colombie-Britannique, 2002.
- [73]: F. Jian, D. Fulian and W. Chengzhong, Experimental study on the material dynamic fracture properties by instrumented Charpy impact test with single specimen method, J. Phys. IV France 110, p. 551-557, 2003.
- [74]: J. Billingham, J.V. Sharp, J. Spurrier and P.J. Kilgallon, Review of the performance of high strength steels used offshore, Health and Safety Executive, 2003
- [75]: L. Coudreuse, A. Ponsot et P. Bocquet, Fracture mechanic concepts in the case of hydrogen charged materials, p. 19-21, 1994.

- [76] R.C. Prasad, S. Roychowdhury, V. Kain, Effect of hydrogen pickup on fracture behaviour of stainless steels, 12th ICF, Canada, July 2009.
- [77] B. Fang, R.L. Eadie, M. Elboudjaini, and W. Chen, Transition from Pits to Cracks in Pipeline Steel in Near-Neutral pH Solution, 12th ICF, Canada, July 2009.
- [78] Y. Takahashi, K. Yamaguchi, M. Shigenaga, M. Tanaka, K. Higashida, H. Noguchi, Microscopic study on the effect of hydrogen on fatigue crack growth process in a chromium-molybdenum steel, 12th ICF, Canada, July 2009.
- [79] M. Nakatani¹, M. Sakihara¹, K. Minoshima¹, Decrease in Fatigue Crack Initiation Life by Irreversible Hydrogen in Cold Drawn Eutectoid Steel, 12th ICF, Canada, July 2009.
- [80]: J.T.Bulger, B.T.Lu, J.L.Luo “Microstructural effect on near-neutral pH stress corrosion cracking resistance of pipeline steels” *J.Mater.Sci.* (2006) 41: 5001-5005
- [81]: B.Hwang, Y.M.Kim, S.Lee, N.J.Kim and S.S.Ahn “Correlation of Microstructure and Fracture Properties of API X70 Pipe lines” *Mettalurgical and Materials Transactions A*, Volume 36A, March 2005-725.
- [82]:Décret no 99-1046 du 13 décembre 1999 relatif aux équipements sous pression, Modifié par les décrets n° 2003-1249 du 22 décembre 2003 et 2003-1264 du 23 décembre 2003
- [83] : A. BRASS, J. CHENE, L. COUDREUSE, “Fragilisation des aciers par l’hydrogène : étude et prévention”, *Les Techniques de l’Ingénieurs*, M175, (2000)
- [84]: ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. Essais non destructifs - Emission acoustique - Principes généraux, august 1989. Paris : Association Française de Normalisation (AFNOR), 1989, NF A 09-390. 8 p.
- [85]: R. TOUYA, “Contrôle non destructif par émission acoustique”, *Directions des Recherches Etudes et Techniques* (1979)
- [86]: YUYAMA S., KISHI T, HISAMATSU Y. AE analysis during corrosion, stress corrosion cracking and corrosion fatigue processes.*Journal of Acoustic Emission*, 1983, vo12, n°1-2, pp 71-93.
- [87]: M. Yan, Y. Weng, Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging, *Corrosion Science* 48, p432–444, 2006.
- [88]: NF A 03-001, NF EN 10002-1, Essai de traction, Partie 1 : Méthode d’essai (à la Température ambiante), Association Française de Normalisation AFNOR, 1990.
- [89] : NF A 03-182, “Détermination de l’écartement à fond de fissure (CTOD)”, *Afnor*, (1987)

- [90]: S.Das « Materials Solutions for Hydrogen Delivery in Pipelines » DOE Hydrogen Program- FY 2006, Annual Progress Report.
- [91]: Y. Zhongping, J. Zhaohua, S. Xuotong, X. Shigang, W. Zhendong, Influence of the frequency on the structure and corrosion resistance of ceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy produced by micro-plasma oxidation, *Materials Chemistry and Physics* 92, pp 408–412, 2005.
- [92] International Standard ISO 7539-9, Corrosion of metals and alloys – Stress corrosion testing, Part 9: Preparation and use of pre-cracked specimens for tests under rising load or rising displacement, 2003
- [93] H. Elminor, Fracture toughness of high strength steel (using the notch stress intensity and volumetric approach), *Structural safety* 25, p. 35- 45, 2003.
- [94] H. Adib and G. Pluinage, Theoretical and numerical aspects of the volumetric approach for fatigue life prediction in notched components, *International Journal of fatigue* 25, p. 67-76, 2003.
- [95] G. Pluinage, Z. Azari, N. Kadi, I. Dlouhý and V. Kozák, Effect of ferritic microstructure on local damage zone distance associated with fracture near notch, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Vol. 31, p. 149-156, 1999.
- [96] G. Pluinage, Fatigue and fracture emanating from notch; the use of the notch stress intensity factor, *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 185, p. 173-184, 1998.
- [97] T. Boukharouba and G. Pluinage, Prediction of semi-elliptical defect form, case of a pipe subjected to internal pressure, *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 188, p. 161-171, 1999.
- [98] G. Pluinage, Rupture et fatigue amorcées à partir d'entaille-Application du facteur d'intensité de contrainte, *Revue Française de Mécanique*, p. 53-61, 1997.
- [99] R.E. Peterson, Notch sensitivity, *Metal Fatigue*, edited by Sines G., Waisman J.L., McGraw Hill, p. 293-306, New-York, 1959.
- [100] H. Adib-Ramezani, J. Jeong, G. Pluinage, Structural integrity evaluation of X52 gas pipes subjected to external corrosion defects using the SINTAP procedure, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol. 83, p. 420–432, 2006.
- [101] G. Qylafku, N. Kadi, J. Dobranski, Z. Azari, M. Gjonaj and G. Pluinage, Fatigue of specimens subjected to combined loading. Role of hydrostatic pressure, *International Journal of Fatigue*, Vol. 23, p. 689-701, 2001.
- [102]: SINTAP: Structural integrity assessment procedure, Final report E-U project BE95-1462 Brite Euram Programme Brussels, 1999.
- [103]: Akram Alhussein « Transport et stockage des dérivés pétroliers. Problématique d'endommagement des pipes par érosion de sable et par hydrogène » thèse de doctorat de l'université de Metz, 2010.

Résumé : Le but de notre recherche est l'étude de l'effet l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de l'acier pour pipes API 5L X70. Cette-ci est effectuée en réalisant l'électrolyse de l'eau. Les essais sous hydrogène électrolytique ont été réalisés à un potentiel constant de $-1V_{scc}$, et dans une solution électrolytique standard : NS4 (Natural Soil 4) à Ph 6.7. Les propriétés statiques telles que la limite élastique, la résistance ultime et l'allongement à la rupture diminuent sous l'effet de l'hydrogène. Les essais de fatigue sont réalisés sur des éprouvettes tuiles romaines entaillées. L'initiation de la fissure est détectée en utilisant des capteurs acoustiques. La comparaison des résultats à l'air et sous hydrogène montre L'hydrogène est néfaste pour la tenue en fatigue, il provoque une diminution de la durée de vie.

L'étude de la nocivité d'entaille sous hydrogène par le Diagramme Intégrité Rupture Modifié (D.I.R.M) montre que les points de fonctionnement dans les deux configurations (air, hydrogène), restent dans la zone de sûreté. L'entaille reste donc sans dangerosité.

Mots clés : Canalisations, acier API 5L X70, fragilisation par l'hydrogène, chargement cathodique, propriétés mécaniques

Abstract. The aim of this work is to study the effects of hydrogen absorption on mechanical properties of pipe API 5L X70 steel. This study is conducted in special soil solution NS4 with pH 6.7 It show that the tensile properties like yield stress, ultimate strength and elongation at failure reduced under hydrogen embrittlement. Several fatigue tests (three (03) points bending tests) on roman tile specimens with notch are performed. Fatigue initiation is detected by acoustic emission. A comparison between specimens electrolytically charged with hydrogen and specimens without hydrogen absorption is made and it has been noted that fatigue life is reduced when hydrogen embrittlement occurs.

The study of Integrity of pipe by the failure assessment diagram shows in the two configurations (air, under hydrogen) is under the safety zone. So, the presence of the notch under hydrogen is not dangerous.

Keywords: Pipeline, API 5L X70, Hydrogen embrittlement, , cathodic charging , mechanical properties