الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة وهران للعلوم و التكنولوجيا محمد بوضياف

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

Présentée par : LAKHDARI Assia Amina

Etude des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène des aciers pour gazoducs

Faculté	***Génie Mécanique***
Département	***Génie Mécanique***
Domaine	***Sciences et Technologie***
Filière	***Génie Mécanique***
Intitulé de la Formation	***Ingénierie Mécanique et Matériaux***

Devant le Jury Composé de :

Membres de Jury	*Grade*	*Qualité*	*Domiciliation*
MEFTAH Sidi Mohamed Amine	*Pr.*	*Président*	*USTO-MB*
SEDDAK Aissa	*Pr.*	*Encadrant*	*USTO-MB*
ABOURA Ahmed	*MC A*	*Examinateurs*	*Université Relizane*
BELAHOUEL Mohamed	*MC A*		*USTO-MB*
HABIBI Samir	*MC A*		*Université Relizane*

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord monsieur le

Professeur MEFTAH Sidi Mohamed Amine

Qui m'a fait l'honneur de présider mon Jury de thèse.

J'exprime ma plus vive gratitude à mes examinateurs :

Docteur ABOURA Ahmed ;

Docteur BELAHOUEL Mohamed ;

Docteur HABIBI Samir.

D'avoir acceptés d'examiner ce travail de thèse.

Je remercie également monsieur le

Professeur SEDDAK Aissa,

Mon directeur de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet et orienté au cours de cette étude.

Je voudrais également remercier toutes les personnes qui ont pu m'apporter leur aide.

Thème :

Etude des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène des aciers pour gazoducs

Mots – clés : *aciers, hydrogène, hétérogénéité, dégradation, corrosion, résistance, longévité.*

Résumé :

Les pipelines sont des structures métalliques très chargées travaillant dans des conditions extrêmes sous l'influence de la pression interne et de facteurs externes défavorables.

Au cours de leur exploitation, les pipelines subissent divers effets, ce qui peut entraîner leur destruction dans des conditions défavorables. La cause de la destruction peut également être une corrosion générale, une corrosion sous contrainte ou une fragilisation par l'hydrogène.

La direction principale du développement de l'industrie des tubes modernes est la transition vers l'utilisation de tubes de catégories à haute résistance. Les avantages économiques et techniques de l'utilisation d'aciers pour tubes de catégorie haute résistance ne peuvent être réalisés que si des pressions de travail utilisées sont plus élevées que celles d'aujourd'hui.

Le problème de la fragilisation par l'hydrogène et de la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux métalliques a été étudié de manière intensive pendant plusieurs décennies, en raison de l'effet de ces processus sur la résistance et la longévité des gazoducs.

Dans le même temps, on peut noter deux domaines de recherche sur le problème de la fragilisation par l'hydrogène :

- le premier est lié à l'étude plus approfondie des principes fondamentaux et à la mise au point des micro-mécanismes et la relation entre les processus de fragilisation par l'hydrogène et le vieillissement des métaux ;
- le deuxième est lié à l'élaboration et au développement des modèles et de méthodes de prédiction de la cinétique des changements de l'état contrainte-déformation et de l'évaluation de la longévité des structures métalliques soumises à la fragilisation par l'hydrogène.

Dans ce travail, on vise à étudier numériquement l'influence de la concentration en hydrogène et de l'état contrainte - déformation sur la diffusion de l'hydrogène dans les aciers pour gazoducs à basse température.

On examine le comportement d'un tube de pipeline, sous la forme d'un long cylindre creux à paroi mince exposé à l'action d'milieu agressif contenant de l'hydrogène à basse température.

Les accidents lors du transport de gaz, en particulier en cas de propagation de fissures, peuvent entraîner de graves catastrophes environnementales. Par conséquent, les pipelines à haute pression doivent garantir un fonctionnement fiable avec un niveau de risque minimum.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Métallurgie des tubes pour gazoduc..... 6

Introduction ……..……... 6

1.1. Historique de l'évolution des aciers pour les pipelines..... 6

1.2. Approche moderne de l'élaboration des tubes en acier à haute résistance pour les gazoducs..... 9

1.3. Elaboration des aciers..... .. 10

1.4. Mécanismes de durcissement des aciers pour tubes faiblement alliés 12

1.5. Composition chimique des aciers et technologies de fabrication de tubes modernes pour pipelines..... 14

1.6. Influence de la composition chimique sur les propriétés mécaniques et la microstructure des aciers faiblement alliés..... 15

1.7. Influence des impuretés nuisibles..... 19

1.8. Éléments de micro-alliage - niobium, vanadium, titane..... 21

1.9. Inclusions non métalliques 22

1.10. Traitement thermomécanique contrôlé – TMCP..... 23

1.11.Microstructure des aciers à haute résistance pour tubes..... 34

1.12. Procédés de fabrication des tubes de pipelines..... 39

1.13. Essais des propriétés mécaniques des tubes de grand diamètre 41

Bibliographie… 41

Chapitre 2 : Interaction de l'hydrogène avec les métaux..... 49

Introduction 49

2.1. Propriétés déterminantes de l'hydrogène 50

2.2. Etat actuel du problème de l'interaction de l'hydrogène avec les métaux 52

2.3. Certains aspects de l'interaction de l'hydrogène avec les métaux..... 54

2.4. Voies de pénétration de l'hydrogène dans les aciers..... 54

2.5. Solubilité de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages 55

2.6. Etat de l'hydrogène dans le métal 58

2.7. Pièges à hydrogène 59

2.8. Transport d'hydrogène dans le fer et ses alliages..... 61

2.9. Hydrogénation des aciers..... 64

Bibliographie… 68

Chapitre 3 : Fragilisation par l'hydrogène des aciers 72
Introduction 72
3.1 Fragilisation par l'hydrogène réversible 75
3.2. Fragilisation par l'hydrogène irréversible 76
3.3. Théorie des mécanismes de fragilisation par hydrogène 77
3.4. Mécanismes de fragilisation par hydrogène 79
3.5. Paramètres influant sur la FPH 89
3.6. Moyens de prévention de la FPH 92
3.7. Discussion 93
Bibliographie… 96

Chapitre 4 : Simulation, résultats, interprétation 101
Introduction 101
4.1. Hydrogénation à basse température 103
4.2. Formulation du problème 104
4.3. Implémentation du modèle dans le progiciel d'éléments finis ANSYS 105
4.4. Calcul et analyse des résultats 110
Bibliographie… 125

Conclusion générale 128

Introduction générale

Avec le développement de l'industrie des hydrocarbures, les gazoducs ont subi une rapide amélioration en termes de sécurité, économie et efficacité. L'augmentation de la pression de travail du gaz dans les gazoducs a exigé l'utilisation de nouveaux aciers micro-alliés à haute résistance.

Actuellement, les aciers micro-alliés à haute résistance sont largement utilisés pour le transport du gaz, avec des pipelines longue distance, en raison de leur composition chimique et de leurs microstructures obtenues par des différents traitements. Ces aciers offrent une bonne combinaison de propriétés mécaniques (résistance, ténacité, soudabilité), faisant partie des options les plus économiques pour le transport du gaz naturel. Parmi ces aciers micro-alliés normalisés par l'American Petroleum Institute (API), on a les aciers (API 5L X70, X80 et dernièrement X100 et X120.

Il est connu que plus la résistance du matériau est élevée, plus la structure métallique est légère. Ainsi, les matériaux offriraient un bon rapport résistance-poids et on peut réduire les épaisseurs de paroi des canalisations, tout en diminuant les coûts de production. Ces aciers micro-alliés à haute résistance peuvent avoir des limites d'élasticité allant jusqu'à 2000 MPa, mais malheureusement, à mesure que la limite d'élasticité augmente, d'autres propriétés mécaniques ont tendance à diminuer. Ainsi, ces aciers deviennent plus sensibles à la rupture fragile, en particulier lorsqu'ils sont exploités dans des milieux agressifs (fragilisation par l'hydrogène, la fissuration par corrosion sous contrainte ou la fatigue par corrosion).

Généralement, l'hydrogène est un élément commun dans l'industrie des hydrocarbures. La microstructure, la résistance et les carbures jouent un rôle important sur l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers. Ces phénomènes sont liés à la quantité d'hydrogène absorbée par l'acier, à son accumulation dans le réseau cristallin et au niveau d'autres imperfections cristallines ; il provoque la fissuration, la formation de cloques et d'autres défaillances.

Il est maintenant établi que les aciers à haute résistance sont susceptibles à la fragilisation par dissolution de l'hydrogène et principalement à la rupture par fissuration CSC attribuée à la fragilisation par l'hydrogène.

L'exploitation des différentes structures métalliques a lieu dans une variété de conditions et de milieux, souvent plus ou moins agressifs par rapport au matériau de la structure. Ces milieux sont soit naturels, artificiels ou mixtes. Les composants agressifs de ces

milieux peuvent se diffuser dans l'ensemble du matériau de l'élément de structure et entrer en interaction physique et / ou chimique avec lui. Cette interaction peut entraîner une modification des différentes propriétés du matériau (mécaniques, physiques, chimiques) et de la structure dans son ensemble. L'état du milieu agressif (liquide, gazeux et plasma) détermine considérablement son influence sur le matériau.

Des différentes études fondamentales et appliquées sont consacrées à l'analyse des approches, méthodes et solutions existantes dans cet important domaine des sciences, résistance et mécanique des matériaux et des éléments de structures exploitées dans des milieux agressifs.

Pratiquement tous les éléments de nombreuses structures industrielles sont exposés à l'action combinée des charges externes, des températures et des environnements de travail agressifs pendant leur exploitation, et dans de nombreux cas, l'environnement agressif est un milieu hydrogéné.

Parmi les milieux agressifs connus, on a en particulier le milieu hydrogéné, qui est un milieu assez largement utilisé dans l'industrie, et généralement, dans des processus technologiques à des pressions et des températures élevées. Dans ces conditions, l'hydrogène, diffusant dans le matériau des éléments de structure, interagit chimiquement avec le matériau, en provoquant souvent une altération de ses caractéristiques mécaniques, conduisant à un changement de l'état contrainte-déformation, à une accumulation de dommages et, par conséquent, à une réduction de leur longévité. Tout cela est accompagné par une accumulation de dommages.

De plus, en fonction des conditions d'exploitation, l'interaction physico-chimique de l'hydrogène avec le matériau se déroule uniformément dans le volume de l'élément de structure, conduisant à une forte altération des caractéristiques mécaniques, et par conséquent l'endommagement et la déformation.

Selon la température et la pression, l'hydrogène peut avoir un double effet sur le matériau de la structure :

- A des températures et pressions basses et normales, l'hydrogène provoque ce que l'on appelle la fragilisation par l'hydrogène, c'est-à-dire le matériau qui était ductile devient fragile avec le temps.

- L'hydrogène à haute température (plus de 200°C) et à haute pression (environ 30 à 40 MPa) provoque une interaction chimique avec les composants du matériau, conduisant

à la décarburation du matériau et à l'apparition d'une hétérogénéité induite et à une modification de l'état contrainte-déformation du matériau de l'élément de structure.

Le terme «FPH» est parfois utilisé de manière vague pour désigner l'une des différentes manières dont l'hydrogène peut dégrader les propriétés d'un métal. En ce qui concerne les pipelines, trois formes de dommages causés par l'hydrogène présentent un intérêt : la fissuration sous contrainte d'hydrogène, la fissuration induite par l'hydrogène et la perte de ductilité.

- Fissuration sous contrainte d'hydrogène :
  C'est un mécanisme de rupture différée qui se produit parfois dans les aciers à haute résistance qui ont absorbé l'hydrogène produit à la surface par une réaction électrochimique (corrosion ou protection cathodique).
- Fissuration induite par l'hydrogène :
  Certaines réactions cathodiques, dues à la corrosion ou à la protection cathodique, peuvent déposer de l'hydrogène atomique sur la surface externe ou interne d'un pipeline.
- Perte de ductilité :

  Lorsqu'ils sont sous tension, les aciers de canalisation peuvent généralement être étirés de 10 à 20 % avant de se rompre. Cependant, si l'acier contient une grande quantité d'hydrogène, l'acier ne pourra pas présenter ce niveau de déformation plastique.

Actuellement, la modélisation du comportement des éléments de structure métallique sous l'influence des charges et des environnements agressifs connait un grand essor. Le problème de la modélisation du comportement des structures métalliques dans des conditions de fragilisation par l'hydrogène est d'un grand intérêt, car sa solution garantira la sécurité de l'exploitation des structures métalliques.

Cependant, le problème de la modélisation du comportement des éléments de structure exploités dans des environnements agressifs se trouve encore au niveau du stade de sa formulation et de la recherche des solutions.

L'étude du comportement des éléments de structure dans le temps, par la détermination de leur longévité dans des différentes conditions d'exploitation, est un problème très complexe

de modélisation de plusieurs différents processus ayant lieu dans tout le volume de l'élément de structure. A la base de ces modèles, on a des équations différentielles, avec des conditions initiales et aux limites qui décrivent le déroulement de tous ces processus, et ainsi le problème de leur résolution numérique est mathématiquement, très difficile et cela nécessite l'élaboration d'algorithmes spécifiques pour leur solution.

Actuellement, la plus grande importance de ces études consiste à l'élaboration des modèles mécano-mathématiques avec des équations cinétiques décrivant les processus de déformation et de rupture des structures métalliques et les processus d'interaction du matériau avec ces milieux agressifs. L'identification de ces modèles, c'est-à-dire la détermination des valeurs des paramètres des matériaux dans ces équations et la sélection des fonctions appropriées décrivant le matériau, est basée sur le traitement des données expérimentales disponibles et leur vérification. Ainsi, suite à la résolution de l'ensemble des équations obtenues, on effectue une analyse du comportement des structures métalliques dans ces conditions.

Les travaux des différents chercheurs sont effectués sur l'étude de l'interaction des processus physiques et chimiques dans les métaux en se basant sur une étude atomico-moléculaire des processus physico-chimiques dans un matériau exposé à un milieu agressif, en tenant compte notamment des flux ioniques (processus anioniques-cationiques) et du mouvement des électrons impliqués dans les processus de corrosion. Ainsi, ces chercheurs élaborent petit à petit des modèles physico-chimiques reliant les principaux paramètres thermodynamiques et physico-chimiques de ces processus.

Ces modèles établissent une relation entre les paramètres environnementaux (température, humidité, milieu, durée d'exposition, etc.) et les paramètres du processus de destruction.

Ces modèles mécano-mathématiques (phénoménologiques) permettent de prédire les phénomènes considérés et de prendre en compte leur effet sur le comportement macro-mécanique des éléments de structures métalliques sous l'action des charges, en tenant compte des effets agressifs du milieu d'exploitation.

Ainsi, il est nécessaire d'étudier les points suivants, à savoir:

- élaboration d'un modèle de déformation des éléments tubulaires des structures métalliques, exploités dans les conditions d'interaction physico-chimique avec un milieu hydrogéné ;

- identification de ce modèle (ensemble de sous-modèles) selon les données expérimentales;
- élaboration d'algorithmes et de méthodes pour l'étude numérique du modèle;
- développement de logiciel pour l'étude numérique du comportement du pipeline sous l'influence simultanée de l'hydrogène et des contraintes, tout en déterminant le caractère des processus de déformation et de rupture.

En premier lieu, ce travail s'est axé sur une étude bibliographique avec une discussion des phénomènes d'adsorption, d'absorption, de diffusion, de transport et de piégeage de l'hydrogène dans les aciers, ainsi que les différents mécanismes de la fragilisation par l'hydrogène. En second lieu, une simulation numérique de l'influence de la concentration en hydrogène et de l'état de contrainte du matériau sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le code de calcul par éléments finis ANSYS.

Le présent mémoire s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur l'évolution de la composition chimique et les différents traitements appliqués à ces aciers, en incluant la technologie de fabrication des tubes pour les pipelines.

Le second chapitre est consacré à l'étude des différentes interactions de l'hydrogène avec les aciers. On a passé en revue le chargement et la diffusion de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages, en passant par le transport et le piégeage de l'hydrogène par les défauts cristallins.

Le troisième chapitre avec une étude détaillée des différentes théories sur la fragilisation par l'hydrogène des métaux et leurs alliages, avec une étude comparative des principaux mécanismes de la FPH.

Le quatrième chapitre traite de la simulation du comportement d'un tube cylindrique dans un milieu agressif avec de l'hydrogène, en étudiant l'influence de deux paramètres la concentration en hydrogène et l'état de contrainte-déformation sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène, en fonction des différents chargements, suivie d'une discussion des résultats.

Introduction

Ce chapitre consiste en une recherche bibliographique sur l'évolution de la composition chimique des aciers et la technologie de fabrication des tubes pour les pipelines.

Les pipelines sont des structures qui travaillent sous haute pression interne et subissent différents types d'influences pouvant conduire à leur destruction [1- 8]. Suite à l'énergie élastique accumulée dans le gaz et le métal du pipeline, ces dommages peuvent se propager sur de longues distances et conduire à des catastrophes environnementales. La sévérité des conditions d'exploitation et les exigences en matière de sécurité environnementale nous obligent à accorder plus d'attention à la production des tubes à haute résistance avec une grande fiabilité opérationnelle. La demande sans cesse croissante d'énergie dans le monde nécessite la construction de gazoducs à haute pression avec un haut débit. Il est préférable de résoudre le problème de l'augmentation de la pression en améliorant la résistance et non en augmentant l'épaisseur de la paroi du tube.

L'élaboration des aciers à haute résistance est fondamentale pour trouver des solutions technologiques pour augmenter la productivité des pipelines. L'utilisation d'aciers à haute résistance pour les pipelines permet d'augmenter la pression de travail dans la conduite pour réduire la consommation de métal, les coûts de transport, de soudage et de construction, ce qui devient particulièrement important pour les longues distances.

Cependant, le développement de la production des laminés en feuille, pour la fabrication des tubes modernes des pipelines, nécessite naturellement une révision des principes métallurgiques des alliages et micro-alliages et l'utilisation de nouveaux concepts pour élaborer la composition chimique de l'acier en combinaison avec l'utilisation de technologies métallurgiques de pointe.

D'autre part, l'augmentation des prix des éléments d'alliage au cours des dernières années a conduit à une augmentation significative du coût des matériaux contenant du molybdène (Mo) et nickel (Ni) pour augmenter la résistance et la ténacité des tubes.

1.1. Historique de l'évolution des aciers pour les pipelines

Suivant le développement des aciers pour tubes, on remarque l'existence de quatre générations d'aciers utilisés actuellement dans les pipelines. Les aciers pour tubes de chaque génération se distinguent par la composition chimique, la pureté en impuretés nuisibles et

inclusions non métalliques, la structure et les propriétés mécaniques et la technologie de production et de laminage [9 - 16].

1. Les aciers pour tubes de première génération sont caractérisés par leur composition chimique avec un petit nombre d'éléments d'addition avec de larges limites de concentration admissibles. Les aciers de cette classe de résistance (X42-X56) ont été obtenus par la teneur élevée en carbone et en manganèse. Ces aciers étaient élaborés dans les fours Martin suivis d'un laminage à chaud.
2. Dans la deuxième génération d'aciers pour tubes, est apparu le micro-alliage, on a diminué la teneur en carbone avec le contrôle de la teneur en soufre et la modification des régimes de traitement thermique. Une des caractéristiques remarquables de la microstructure de ces aciers était l'orientation en bande de la perlite avec un gros grain.
3. Avec la croissance de l'exploitation des pipelines, d'autres exigences pour les caractéristiques de résistance ont vu le jour, ce qui a conduit à l'émergence d'une troisième génération d'aciers pour tubes. Ces aciers sont élaborés dans des convertisseurs à oxygène, avec l'introduction d'un traitement hors du four et le procédé de la coulée continue. Pour obtenir le durcissement par carbonitrure, on a ajouté du niobium, du vanadium et du titane. Pour contrôler la pureté en impuretés nuisibles et, en particulier la forme des sulfures, on a réduit la teneur en soufre à des millièmes de pour cent. À la suite de la modification des aciers, on a la formation des inclusions complexes contenant du calcium et du magnésium. Ainsi, la diminution de la teneur en carbone, l'utilisation du laminage contrôlé ont permis la mise au point d'aciers pour tubes de classe de résistance X70 avec une structure ferrito-perlitique finement dispersée.
4. Actuellement, avec les nouvelles technologies, on produit les aciers pour tubes de quatrième génération. Ce sont des aciers faiblement alliés de haute pureté en impuretés nuisibles et inclusions non métalliques. Les tubes en aciers de quatrième génération sont fabriqués par laminage thermomécanique (TMCP) pour les classes de résistance X70 et plus.

En général, on peut dire que pour les aciers pour tubes, il est exigé un strict respect de la composition chimique et de la pureté en impuretés nuisibles et inclusions non métalliques.

Les différents changements dans la technologie de fabrication des aciers pour tubes, en particulier, les techniques de traitement hors du four, a entraîné un changement important dans la composition des inclusions non métalliques et leur quantité dans l'acier.

Ainsi, au cours des 60 dernières années, les réalisations exceptionnelles dans la

fabrication des aciers de pipelines ont conduit à l'augmentation de deux fois la résistance, à l'amélioration de la ténacité et de la soudabilité. Dans l'avenir proche, les aciers de la catégorie de résistance X100 - X120 seront sur le marché. Ceci a été rendu possible grâce à la combinaison d'une faible teneur en carbone, du micro-alliage, du laminage thermomécanique et du refroidissement accéléré interrompu ou de la trempe avec le chauffage de laminage. Il est possible, que les deux éléments les plus critiques de cette technologie, qui permettent d'atteindre encore une résistance plus élevée, soient l'austénitisation avec le contrôle de la transformation de phase [17-19] (Fig.1.1).

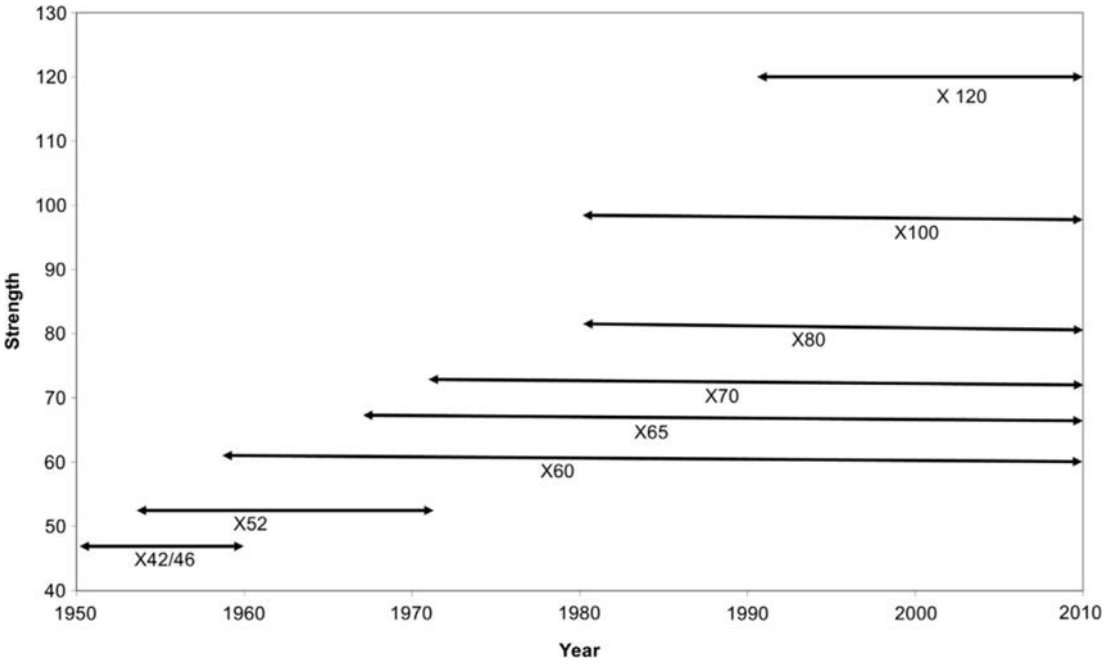

Figure 1.1 : Développement des pipelines en acier à haute résistance dans le temps, grade et mise en forme [20]

Pour augmenter le débit, il existe des tendances vers l'utilisation de tubes de grand diamètre (jusqu'à 1420 mm) et / ou une augmentation de la pression de travail (de 7-12 MPa) du pompage de gaz à travers les pipelines, avec des tubes en acier X60 - X80. Cet impératif a progressivement mené à une augmentation du diamètre des tubes, ainsi que la pression de service (fig. I.2). Ceci, à son tour, rend nécessaire l'utilisation des nuances d'aciers à résistance plus élevée pour éviter l'utilisation d'importantes épaisseurs de paroi.

L'utilisation d'aciers à très haute résistance X120 permet d'augmenter la pression d'alimentation en gaz dans le pipeline (réduisant le coût de pompage du gaz), et de diminuer ainsi la quantité requise d'acier en diminuant l'épaisseur de la paroi et diamètre du tube (réduisant le coût du matériau), ce qui a un effet économique [22, 23].

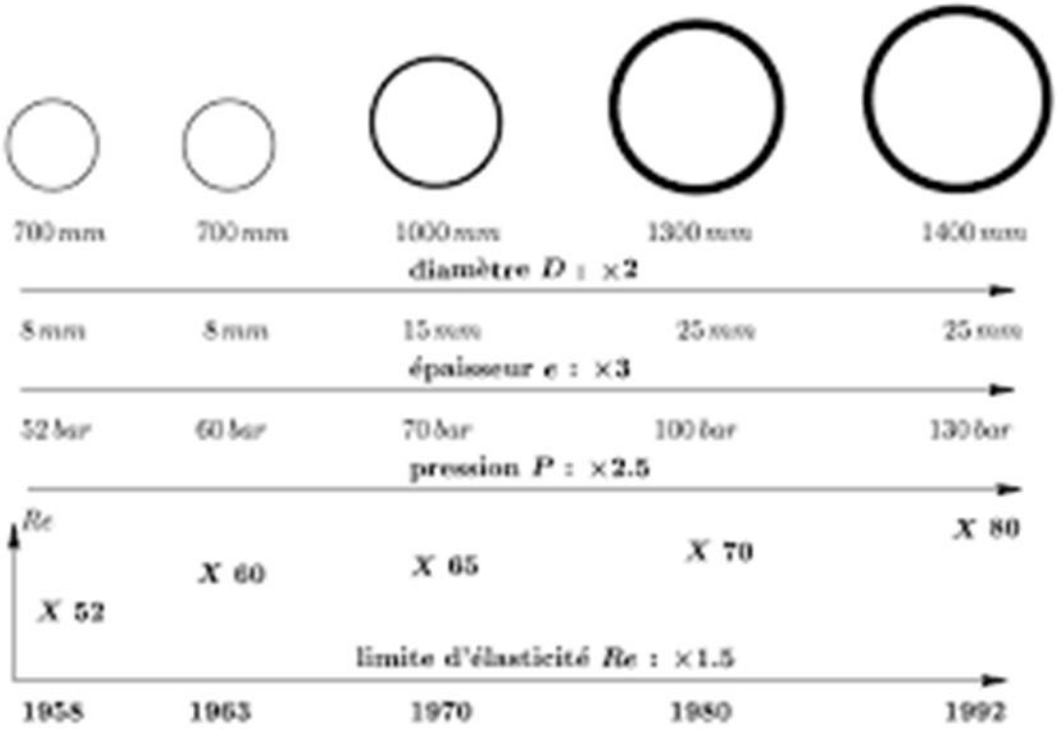

Figure 1.2 : Evolution des gazoducs entre 1958 et 1992 [21].

1.2. Approche moderne de l'élaboration des tubes en acier à haute résistance pour les gazoducs

Les principaux axes de développement de l'acier pour les gazoducs, qui sont constamment déterminées par les exigences sans cesse croissantes de l'industrie du gaz et des tubes pour augmenter la productivité, améliorer la fiabilité et l'économie du transport du gaz sur de longues distances, sont [21, 24]:

- augmentation de la résistance ;
- améliorer de la capacité de déformation, de la plasticité ;
- l'amélioration des performances de résistance au choc à basse température, tout en augmentant l'épaisseur de paroi du tube et de la résistance à froid;
- augmentation de la fraction du composant ductile dans la fracture aux basses températures et de fortes épaisseurs des produits laminés ;
- garantie de la soudabilité, des propriétés de l'assemblage soudé et dans la zone affectée thermiquement (ZAT).

Pour atteindre ces exigences dans la pratique, on applique les approches métallographiques et technologique suivantes [25-29]:

- affinement du grain de la microstructure de l'acier, augmentation de la dispersion par laminage contrôlé et le de refroidissement accéléré ;

- réduction (affinement) des tailles des domaines des produits de transformation intermédiaire ;
- formation de sous-structure développée, d'un certain type de microstructure et le rapport des constituants structurels ;
- élaboration de la composition chimique de l'acier dans le sens de la réduction de la teneur en carbone à l'aide de micro-alliage (Nb, Ti, Mo, B, V) ;
- remplacement du durcissement par solution solide dure par le durcissement par dispersion et par dislocation.

La technologie d'élaboration de l'acier et de laminage utilisée comprend :

- au cours de la fabrication, il faut garantir une haute pureté de l'acier des impuretés néfastes (S, P, N, H), des inclusions non métalliques, globularisation des inclusions de sulfures ;
- dans la coulée continue d'acier - réduction de l'hétérogénéité par ségrégation de la macro et microstructure, élimination de la liquation axiale ;

La technologie d'élaboration de l'acier et de laminage utilisée comprend :

- au cours du laminage (TMCP) des aciers à haute résistance des tubes en fonction de la technologie choisie, formation dans le laminé d'un grain fin, de microstructure finement dispersée principalement ferrito-bainitique, bainito-martensitique ou martensitique de revenu, selon les exigences imposées en laminage, ainsi que la formation d'un certain type et la proportion des constituants structuraux, sous-structures développée.

On obtient un ensemble de propriétés: haute résistance avec une ténacité élevée (résistance aux chocs et au froid), suite à la formation de structures dispersées, en réduisant les impuretés nocives et les inclusions non métalliques.

1.3. Elaboration des aciers

Industriellement, l'élaboration de l'acier s'effectue suivant deux méthodes : la première à partir de minerai de fer et de coke avec une réduction de la teneur en carbone dans un convertisseur ; et la seconde à partir du recyclage de l'acier (fig.I.3).

Dans les aciéries modernes, l'acier est élaboré dans un convertisseur, suivi d'une coulée continue afin d'obtenir la composition déterminée, la pureté en impuretés nocives (S, P), les gaz (H, N, O) et réduire la ségrégation axiale, un certain nombre de mesures technologiques

sont utilisées dans la fusion et la coulée de l'acier. En fonction de la qualité requise, l'acier est soumis dans la poche à un mélange, au dégazage sous vide, à la purge avec des réactifs modificateurs, etc. Pour réduire la ségrégation des éléments chimiques, dans la zone axiale des blooms et des brames, lors de la coulée continue de l'acier, le plus souvent, on utilise une compression «douce».

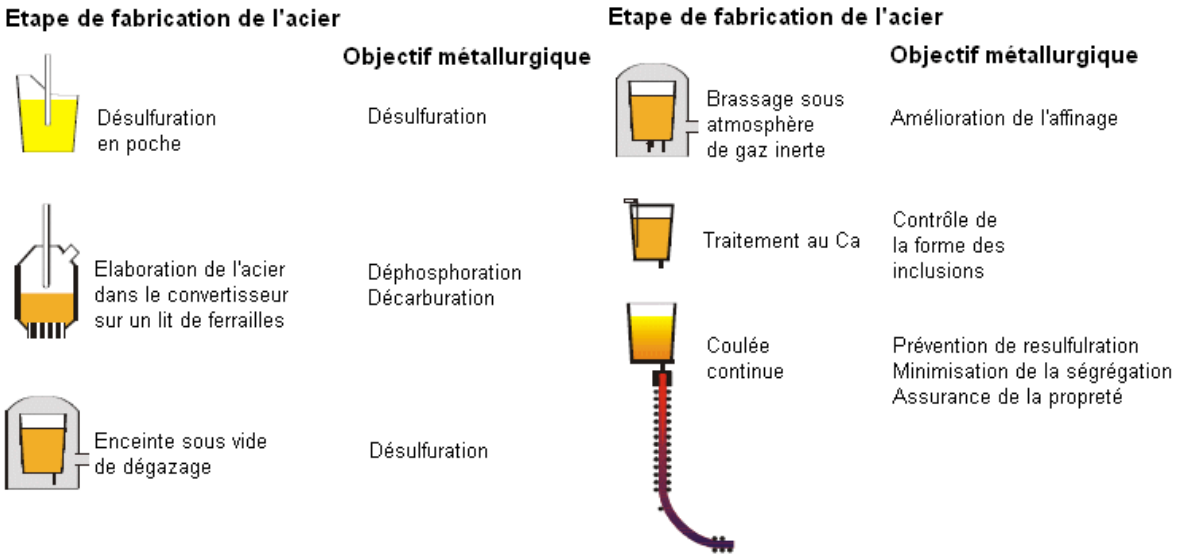

Figure 1.3 : Etapes de fabrication des aciers avec les objectifs métallurgiques, [30, 31]

Par exemple, dans la production d'aciers pour tubes, on utilise la désulfuration de l'acier avec des additifs (Mg, CaO), le traitement sous vide , la purge d'argon, la compression «douce» pendant la coulée continue et la modification des inclusions non métalliques avec des matériaux contenant du calcium [31]. La teneur en impuretés et en gaz dans ce cas est à un niveau extrêmement bas (ppm) P - 20; S - 10; N- 50; O_2 - 15; H_2 - 1, en outre, on remarque une diminution de l'hétérogénéité de ségrégation des brames coulées en continu.

La coulée continue est un procédé industriel pour la production en continu des blooms et des brames de différentes sections. Il existe plusieurs types de coulée. Généralement, on utilise trois types : coulée verticale, coulée verticale courbe et la coulée courbe. Le choix du type de coulée se fait en fonction des semi- produits à produire (blooms, brames…).

A la Figure 1.4, on présente les différentes parties d'une ligne de coulée continue. De nombreux travaux ont été consacrés à la caractérisation du procédé [32-34] que sur la modélisation des phénomènes thermomécaniques et métallurgiques subis par le produit [35,36].

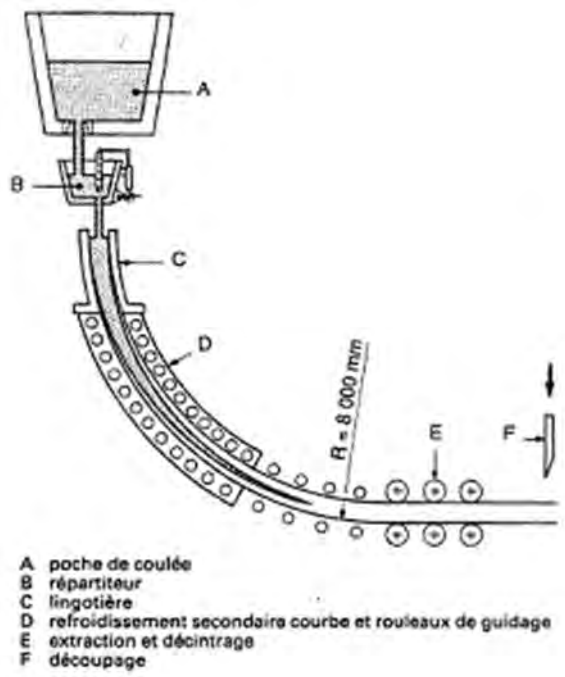

Figure 1.4 : Schéma de principe d'une machine de coulée continue courbe [33]

1.4. Mécanismes de durcissement des aciers pour tubes faiblement alliés

Le développement de la composition chimique des aciers et de la technologie pour la production des tôles laminées pour la fabrication des tubes modernes implique l'utilisation de divers mécanismes de durcissement.

Le durcissement de l'acier peut être obtenu par des moyens tels que l'alliage d'une solution solide avec des éléments de substitution ou d'insertion, qui sont des obstacles efficaces au mouvement des dislocations; l'affinage du grain ; les domaines des produits de transformation intermédiaires; l'établissement d'un certain rapport entre les composants structuraux et le type de microstructure; le durcissement par des carbonitrures et la création d'une sous-structure développée.

La plasticité et la résistance à la rupture peuvent être améliorées par la formation d'une structure finement dispersée et plus homogène, ce qui est atteint par l'obtention d'un grain fin, une sous-structure et une diminution de la teneur en impuretés nuisibles, y compris celles sujettes à la ségrégation le long des joints de grains [37, 38].

Les propriétés mécaniques des aciers pour tubes sont la résistance (dont le principal indicateur est la limite d'élasticité), la ductilité et la ténacité.

Il est généralement admis que la limite d'élasticité de l'acier est composée de plusieurs termes, chacun déterminant la contribution de l'un ou l'autre mécanisme de durcissement. Cela

implique que l'influence des mécanismes de durcissement sur la limite d'élasticité est linéairement additive. C'est pourquoi pour les aciers à faible teneur en carbone, la relation entre la limite d'élasticité et la taille des grains est donnée par la relation de Hall-Petch [21]:

$$\sigma_{é} = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1.1)$$

Où: $\sigma_{é}$ - limite d'élasticité ; σ_o - contrainte de friction ; k - facteur de Hall-Petch ; d - taille du grain.

Le produit $kd^{-1/2}$ représente le durcissement par les joints de grains. La relation (1.1) décrit quantitativement la croissance de la limite d'élasticité avec la diminution de la taille des grains.

La limite d'élasticité d'un acier avec une structure ferrito-perlitique peut être représentée comme la somme des paramètres suivants:

$$\sigma_{é} = \sigma_0 + \Delta\sigma_p + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_g \quad (1.2)$$

σ_o - contrainte de friction du réseau Fe-α (ou résistance au mouvement des dislocations du par le réseau cristallin);

$\Delta\sigma_p$. –durcissement par la formation de perlite (absent dans les aciers bainitiques à haute résistance);

$\Delta\sigma_{s.s}$ - durcissement de la solution solide-α avec des éléments d'alliage (influence des éléments C, Mn, Si);

$\Delta\sigma_d$ - durcissement par dispersion de particules de carbures et nitrures;

$\Delta\sigma_g$. - durcissement des joints de grains, égal $kd^{-1/2}$.

Chaque paramètre détermine la contribution de l'un ou l'autre mécanisme de durcissement. Cela implique que l'influence des mécanismes de durcissement sur la limite d'élasticité est linéairement additive. La contribution de chaque paramètre à l'évaluation de la limite d'élasticité des aciers faiblement alliés ferrito-perlitiques est approximativement : σ_o – 5-10%, $\Delta\sigma_p$ – 5-15%, $\Delta\sigma_{ss}$ – 25-40% (Mn, Si, Ni, P), $\Delta\sigma_d$. – 20-25% (V, Nb, Ti et Al, N – dans les nitrures), $\Delta\sigma_g$. – 30-40 %(V, Nb, Ti et Al, N – dans les nitrures).

Une amélioration de la limite d'élasticité de l'acier est accompagnée généralement d'une augmentation de la susceptibilité à la rupture fragile. Chacun des mécanismes de durcissement selon l'équation (I.2) conduit d'une manière ou autre à la fragilisation de l'acier et augmente la température de la transition ductile-fragile, à l'exception du durcissement des joints de

grains. Il est possible d'obtenir un durcissement de l'acier avec une meilleure résistance au froid et de freiner l'effet de fragilisation des autres mécanismes seulement par un bon affinement des grains. Toute augmentation des caractéristiques de résistance entraîne inévitablement une modification du comportement du métal à la corrosion.

1.5. Composition chimique des aciers et technologies de fabrication de tubes modernes pour pipelines

L'un des principaux documents réglementant les propriétés du métal des pipelines est la spécification API 5L [39], selon laquelle les tubes sont subdivisés en classes de résistance en fonction du niveau de propriétés mécaniques (tableau I.1). Dans les pipelines modernes, on utilise principalement des tubes soudés d'un diamètre allant jusqu'à 1420 mm de classes de résistance X60, X70 et X80. Avec une augmentation de la pression de travail de 100 à 120 atm, on utilise dans les pipelines des tubes des classes de résistance X70 et X80 avec une paroi plus épaisse, ce qui entraîne une augmentation de la consommation de métal [22]. Pour réduire le coût des tubes, on développe actuellement de nouveaux aciers des classes de résistance X100 et X120 [23]. Pour la production de tubes soudés, on utilise de la tôle dont les propriétés dépendent de la composition chimique de l'acier et de la technologie de fabrication (conditions de chauffage, de déformation et de refroidissement de la brame).

Tableau 1.1 - Exigences relatives aux propriétés de résistance du métal pour tubes [39]

Grade	$Re_{0,5}$, MPa		Rm, MPa		Rapport $Re_{0,5}$/Rm
	minimum	maximum	minimum	maximum	
X52	360	530	460	760	0,95
X60	415	565	520	760	0,93
X70	485	635	570	760	0,93
X80	555	705	625	825	0,93
X100	690	840	760	990	0,97
X120	830	1050	915	1145	0,99

Les tubes de grand diamètre sont fabriqués avec des aciers avec une teneur en carbone de 0,04 à 0,10%, alliés avec du manganèse (1,5 à 2,0%) et du molybdène (jusqu'à 0,3%), on utilise également des micro-additions de niobium, de vanadium et de titane. Le silicium se

trouve sous forme d'impureté (0,2 à 0,4%). Le carbone, le manganèse et le molybdène assurent le durcissement par solution solide de l'acier. L'intensité de l'influence du carbone est supérieure à celle du manganèse et du silicium. Avec une teneur élevée, le carbone est précipité sous la forme d'une phase carbure. Le durcissement dû au carbone est associé à une augmentation de la quantité de perlite. Une augmentation de la teneur en carbone s'accompagne d'une diminution de la ténacité de l'acier.

1.6. Influence de la composition chimique sur les propriétés mécaniques et la microstructure des aciers faiblement alliés

Les tubes modernes sont fabriqués à partir des aciers à faible teneur en carbone et micro-alliés par des additions d'éléments carburigénes. L'utilisation d'éléments micro-alliés a été signalée pour la première fois dans la littérature technique aux environs de l'année 1940, avec l'utilisation du Nb comme un renfort aux aciers C-Mn laminés à chaud [16,40]. Par la suite, en 1945, on a utilisé le vanadium (V) pour améliorer la résistance de ces nouveaux aciers, micro-alliés mais ils avaient toujours une faible ténacité et ductilité [41].

Il était bien connu l'avantage des effets de l'affinage des grains par la précipitation des carbures, nitrures et carbonitrures (Nb, V) (C, N) en présence de l'azote (N) et du carbone (C), mais le mécanisme n'était pas clair.

L'augmentation de la teneur en Mn a été corrélée à une réduction de l'effet néfaste sur la ténacité causé par la précipitation de carbonitrures de V et de Nb [7, 8], et il a été découvert plus tard que le Nb pouvait retarder la recristallisation de l'austénite [42], ce qui a nécessité de l'introduction de laminage contrôlé et de traitement thermomécanique contrôlé [43]. Les éléments molybdène (Mo) et l'aluminium (Al) ont été utilisés pour retarder la recristallisation de l'austénite, mais il a été déterminé que le niobium (Nb) était le plus efficace [44]. Plus tard, on a utilisé d'autres éléments zirconium (Zr), bore (B) et des terres rares pour le contrôle des inclusions, et avec l'addition contrôlée du soufre (S) pour améliorer l'usinabilité [12].

Les premiers travaux sur les aciers micro-alliés au Nb ont lieu en 1958. Ils ont développé un acier avec une teneur de 0,005 à 0,03 % Nb, avec l'obtention d'une bonne ténacité [12]. Dans les années 1970, on a amélioré les propriétés des aciers micro-alliés par l'optimisation de la composition chimique et du traitement.

Les principaux mécanismes que même les aciers modernes à haute résistance utilisent encore sont l'affinement de la taille des grains, la solution solide par addition de Mn, Mo, Si, Cu, Ni, Cr, le durcissement par précipitation dû à la formation de carbonitrures de Nb, V, Ti,

une forte densité de dislocation et une microstructure à grains fins générée par un traitement thermomécanique contrôlé et un refroidissement contrôlé qui améliorent les propriétés mécaniques [15–17] et diminuent la température de transformation. D'après les auteurs du travail [45], le renforcement de la solution solide est directement lié à la teneur en micro-alliages, tandis que l'affinement de la taille des grains et le durcissement par précipitation sont fonction de l'interaction entre les éléments de micro-alliage et le pourcentage de déformation au cours des processus thermomécaniques contrôlés (TMCP).

Avant 1980, la teneur en carbone dans ces aciers était de 0,07 à 0,12 % ; avec jusqu'à 2% Mn était couramment utilisée plus des additions de V, Nb et Ti (max. 0,1%) [46 - 48].

Tout en contrôlant les températures critiques de l'austénite, on peut ajuster les teneurs en éléments de micro-alliage pour atteindre les propriétés mécaniques finales requises. Ces températures critiques sont la température de grossissement des grains pendant le chauffage, la température de recristallisation pendant le laminage à chaud et la température de transformation pendant le refroidissement. La précipitation des carbures et des nitrures peuvent être homogènes, cohérents, semi-cohérents ou incohérents avec le réseau cristallin de l'acier [22,23]. Ils peuvent même se précipiter au niveau des joints de grains et des dislocations. Les précipités (Ti, V, Nb) (C, N) bloquent le mouvement des joints de grain austénitique et retardent la croissance des grains à haute température [25] ; ce processus empêche le mouvement des dislocations et provoque une augmentation de la résistance de l'acier [49].

Les aciers micro-alliés utilisent une petite quantité d'éléments de micro-alliage allant de 0,10 à 0,15 % en poids, pour les éléments simples et multiéléments [3], et sont soit alliés au Nb, au V ou au Ti [50].

Le micro-alliage par différents éléments d'alliage permet de compenser la diminution de la contribution du carbone au durcissement de l'acier.

Carbone - L'un des moyens les plus simples et les moins chers pour améliorer les propriétés de résistance de l'acier est d'augmenter la teneur en carbone. La résistance augmente linéairement dans les aciers à as carbone (0,09-0,23% C). Parallèlement, la ductilité, la ténacité, la résistance à la rupture fragile, la résistance au froid et la soudabilité se détériorent [6, 7]. Cela est dû à l'augmentation de la proportion de perlite en tant que composant structural avec l'élévation de la teneur en carbone.

Dans le cas de l'acier faiblement allié, une augmentation de la teneur en carbone de 0,03 à

0,17% s'accompagne d'une augmentation rapide de la résistance à la rupture par rapport à la limite d'élasticité. Ainsi, la résistance à la rupture ductile diminue et le seuil de fragilité au froid augmente.

La teneur en carbone n'affecte pas les propriétés de résistance, et en particulier la résistance à la rupture à l'état laminé à chaud et après laminage contrôlé. C'est pourquoi la teneur en carbone devrait être diminuée, avec une réduction de la résistance de l'acier.

Ainsi, on augmente la résistance par d'autres méthodes de durcissement moins nuisibles et plus rationnelles du point de vue de la fragilisation, telles que l'affinage des grains, le durcissement par dispersion, le durcissement par la bainite à bas carbone.

Afin d'obtenir les propriétés mécaniques nécessaires pour les aciers des tubes modernes des pipelines, il est préférable la microstructure de bainite inférieure, martensite à faible carbone revenue.

La réduction de la teneur en carbone diminue l'hétérogénéité de ségrégation centrale des brames [51]. La diminution de la teneur en carbone réduit la ségrégation d'éléments tels que le manganèse, le soufre, le phosphore, le niobium. Un autre effet positif de la réduction de la teneur en carbone est une augmentation de la solubilité des nitrures et des carbonitrures de niobium dans l'austénite lors du chauffage [52]. Pour cette raison, une grande partie du niobium peut être transférée en solution solide à une température de chauffage de laminage à ~ 1200 °C, ce qui conduira à un effet plus efficace du niobium sur la microstructure de l'acier dans le processus de déformation thermomécanique.

Le silicium et le manganèse représentent les principaux éléments d'alliage dans les aciers pour tubes. Ils assurent un durcissement en solution solide de la ferrite.

Lors du laminage contrôlé, l'effet du manganèse sur les propriétés mécaniques et la résistance à la rupture de l'acier est comme suit:

- augmentation de la limite d'élasticité et de la résistance à la traction;
- diminution de l'allongement relatif;
- avec une augmentation de la teneur en manganèse, il y a d'abord une augmentation de la ténacité, par contre elle diminue légèrement dans la zone de rupture ductile,
- diminution de la température critique de la fragilisation (affinage du grain de ferrite).

Manganèse – augmente les caractéristiques mécaniques (résistance, dureté, ductilité). Pour compenser la faible teneur en carbone et provoquer un durcissement supplémentaire de la solution solide de l'acier, on augmente généralement la teneur en manganèse dans les aciers

pour tubes à haute résistance jusqu'à 1,85-2,0%. Dans les aciers à bas carbone, le manganèse au-dessus de 1,5% contribue à une amélioration de la résistance à la rupture fragile. Le manganèse durcit efficacement la solution solide - α suite à la différence importante entre les rayons atomiques. Le manganèse abaisse la température de transformation de phase, ce qui conduit à l'affinage des grains de ferrite. Le manganèse affecte favorablement la trempabilité de l'acier. Mais beaucoup de manganèse présente un certain nombre d'inconvénients, associés principalement à sa capacité de ségrégation [53]. La détérioration de la résistance au froid de l'acier avec une teneur en manganèse de 1,6 - 2,0 est due à son effet sur la cinétique de décomposition de l'austénite (γ→α) et, ce qui conduit à la formation de bainite supérieure.

Silicium - augmente la dureté de l'acier avec une légère diminution de la striction et de l'allongement relatifs. Le silicium durcit fortement la solution solide. Lorsque la teneur en silicium est supérieure à 0,5%, la température de la transition ductile-fragile augmente. Pour une teneur supérieure à 1%, la fragilisation est intense. L'augmentation du silicium provoque un durcissement excessif de la solution solide en rejetant l'azote et le carbone hors de la solution solide par l'action de l'aluminium. Généralement, pour la fabrication des tubes, on utilise des aciers calmés contenant 0,02-0,06% d'aluminium. Cela garantit que tout l'azote est lié dans le nitrure TiAlN (qui inhibe la croissance des grains austénitiques) et une augmentation de la résistance au froid.

Nickel - augmente la résistance au froid de l'acier. Le nickel abaisse efficacement la température de la transition ductile-fragile et augmente le travail de développement de la fissure, ce qui améliore considérablement la résistance au froid de l'acier. De tous les éléments d'alliage, le nickel dans une large mesure abaisse le plus le seuil de fragilité à froid. Le nickel renforce fortement la ferrite intensivement, et en même temps il ne diminue pas la ténacité de l'acier. Mais pour des concentrations de nickel supérieures à 1% dans, on observe une détérioration de la résistance au froid de l'acier.

Chrome - jusqu'à 0,7%, il affecte faiblement les propriétés et ne modifie pas le rapport des composants structuraux. Il est utilisé pour un durcissement supplémentaire de la solution solide. Pour de fortes teneurs de chrome, on a l'apparition des produits de transformation intermédiaire, augmentant fortement la résistance, diminuant la ductilité et la ténacité. Le travail de propagation des fissures diminue également avec l'augmentation de la teneur en chrome.

Cuivre - provoque le durcissement de la solution solide, réduit la ténacité et la résistance au

froid des aciers faiblement perlitiques. La nature de l'influence du cuivre sur la ténacité et la résistance au froid dépend de sa teneur et de sa distribution dans l'acier: à de faibles concentrations, il est similaire au nickel et à de grandes concentrations (≥ 0,4%), il diminue la ténacité et la résistance au froid des aciers faiblement alliés.

Molybdène - L'addition du molybdène dans les aciers est basée sur sa grande capacité à freiner la transformation perlitique lors du refroidissement pour la formation de la bainite, ainsi que pour empêcher la croissance des carbonitrures de niobium et de vanadium. Le molybdène retarde les processus des transformations par diffusion, en déplaçant le domaine ferrite-perlite dans le diagramme TTC vers des faibles vitesses de refroidissement, ce qui contribue à la formation de la bainite à des vitesses de refroidissement plus lentes. Au cours du revenu, il freine la précipitation de carbure de cémentite.

1.7. Influence des impuretés nuisibles

Les inclusions non métalliques peuvent affecter de manière significative les performances des aciers faiblement alliés à haute résistance, affectant négativement la ductilité, la ténacité, l'anisotropie des propriétés, etc. **[**54, 55]. L'impact négatif sur ces caractéristiques est principalement dû à leur quantité fraction, leur forme et leur distribution.

a. Soufre et phosphore

Afin d'augmenter la ténacité à basse température des aciers des tubes modernes à haute résistance, la teneur en soufre et en phosphore doit être limitée à 0,001-0,003%.

La désulfuration profonde de l'acier améliore l'effet de l'augmentation de la ténacité presque de deux fois plus. À son tour, la déphosphoration de l'acier améliore efficacement l'ensemble des propriétés mécaniques et réduit leur anisotropie uniquement avec une faible teneur en soufre (≤ 0,010% S).

Pour réduire la teneur en soufre, on effectue une désulfuration profonde en plusieurs étapes de la fonte et de l'acier, dont la dernière étape est le traitement du métal dans une poche de coulée avec du silico-calcium. Un traitement au silico-calcium est nécessaire pour éviter l'apparition des sulfures de manganèse allongés au cours du laminage.

Il a été montré dans les travaux [56] qu'avec une augmentation de la teneur en phosphore, la ténacité diminue non seulement du métal de base, mais aussi de la zone à gros grains de la ZAT. Pour les aciers faiblement alliés à haute résistance, une teneur en phosphore ≤ 0,010% est optimale. Avec une teneur supérieure à 0,012%, on observe souvent une rupture intergranulaire dans la ZAT.

b. Hydrogène

C'est une impureté cachée (latente) présente dans l'acier en petites quantités. La principale source d'hydrogène dans le métal liquide est l'humidité de l'atmosphère, des scories et des éléments d'alliage, des poches et des dispositifs de coulée. Le sulfure d'hydrogène, les sulfures, l'arsenic, le sélénium et le phosphore sont des catalyseurs de la dissolution de l'hydrogène dans les métaux. En raison de la grande mobilité de diffusion, l'hydrogène est redistribué et ségrégué dans les zones avec prédominance des contraintes de traction (par exemple, aux interfaces, dislocations et autres défauts cristallins).

Les endroits favorables à la distribution de l'hydrogène dans le métal sont les pores et les inclusions non métalliques, en particulier les sulfures de manganèse lamellaires.

L'effet de l'hydrogène se manifeste déjà à 1–2 ppm, et avec une concentration élevée, la plasticité du métal diminue. La fragilisation par l'hydrogène à basse température est observée aux températures de -100°C à 200°C et elle diminue avec l'augmentation de la vitesse de déformation.

Dans les aciers modernes à haute résistance pour les gazoducs à faible teneur en soufre (≤ 0,005%), le problème de fragilisation est particulièrement prononcé. Ces aciers se distinguent par une petite quantité d'inclusions de sulfure, ce qui réduit le nombre de sites potentiels de ségrégation de l'hydrogène, et ce qui entraîne à son tour une augmentation de la pression d'hydrogène moléculaire dans les vides autour des sulfures, ce qui favorise l'apparition de fissures en présence d'une ségrégation.

Pour éviter l'apparition des discontinuités dans la zone axiale de la tôle avec une teneur en soufre de 0,005%, il est nécessaire d'avoir une concentration en hydrogène inférieure à 1 ppm.

c. Azote

C'est une impureté nuisible dans les aciers à haute résistance. L'azote libre dégrade la plasticité et la ténacité de l'acier, en augmentant la température de transition de la rupture ductile - fragile. L'effet négatif de l'azote libre est dû au fait que la solubilité de l'azote dans le fer-α par rapport au fer-γ est extrêmement faible et qu'une solution solide sursaturée se forme lors de la transformation polymorphe γ→α, ce qui altère la ténacité et la ductilité du métal en raison du durcissement en solution solide. L'effet négatif de l'azote dans l'acier peut être éliminé en introduisant des micro-additions de titane en quantité suffisante pour lier l'azote avec le titane sous forme de sulfures (TiN) à haute température. Ainsi, la ténacité des aciers

faiblement perlitiques augmente, avec une légère diminution de la résistance, suite à la diminution de la teneur en azote dans la solution solide du fer –γ et fer-α.

1.8. Éléments de micro-alliage - niobium, vanadium, titane.

La première étape dans l'amélioration de la qualité des aciers modernes pour tubes a été le micro-alliage de l'acier avec de faibles additions d'éléments d'alliage carbonitrurigènes (V, Nb, Al, Ti, Zr et B). Une des caractéristiques des aciers modernes pour tubes est la présence d'éléments de micro-alliage jusqu'à 0,1%. Leur principale influence est due à la précipitation des phases en excès. Les précipités dispersés des phases qui se forment dans la structure lors de la décomposition des solutions solides sursaturées interfèrent avec le mouvement des dislocations, en provoquant un durcissement de la matrice. De plus, les particules de ces phases affinent les grains austénitiques et ferritiques, affectent le type des composants structuraux, le type et la répartition des défauts cristallins dans la structure. Le durcissement par dispersion se produit principalement suite à la présence des carbures, des nitrures et de leurs composés complexes. Les carbures et nitrures de métaux de transition sont des phases d'insertion. Dans les aciers à durcissement par carbonitrures, une résistance élevée est associée à une faible tendance à la rupture.

La tâche principale du micro-alliage de l'acier soumis au traitement thermomécanique est d'affecter les processus de formation de la structure à différentes étapes du processus technologique, tels que le chauffage, la déformation préliminaire et finale, le refroidissement post-déformation.

Les éléments de micro-alliage tels que le niobium, le vanadium et le titane forment une solution solide de substitution avec le fer. La non-concordance des rayons atomiques de l'élément dissous et du fer conduit à une distorsion du réseau cristallin de la solution solide et, par conséquent, à un ralentissement de tous les processus contrôlés par la diffusion.

Le niobium est un élément de micro-alliage efficace pour affiner les grains d'austénite et de ferrite pendant le chauffage de laminage ou de traitement thermique. De plus, le niobium a pour effet maximal d'inhiber la recristallisation de l'austénite pendant le traitement thermomécanique, ce qui conduit à tel affinage du grain qui ne peut être obtenu par aucun processus de traitement thermique [29, 40].

Les principales raisons du ralentissement de la recristallisation de l'austénite par le micro-alliage avec le niobium sont que le mouvement des dislocations et des joints de grains est très fortement freiné par les atomes dissous - une phase dispersée formée dans cet intervalle de

température.

D'autres effets bénéfiques du niobium sont une diminution de la température de transformation due à l'effet de la solution solide et au durcissement par dispersion [41]. À son tour, le vanadium est un élément très efficace pour le durcissement par dispersion de l'acier, qui est effectué en raison de la précipitation des particules V (C, N) dans le domaine de la ferrite.

Le niobium est efficace du point de vue de tous les processus de formation de structure, tandis que le vanadium, par exemple, a un faible effet sur la croissance des grains et la cinétique de recristallisation de l'austénite; par conséquent, il est conseillé d'utiliser le vanadium uniquement en combinaison avec d'autres micro-additifs pour le durcissement par dispersion [41]:

- l'effet durcissant avec l'introduction de 0,01% Nb est environ deux fois plus élevé que le vanadium;
- le durcissement lors du micro-alliage avec le niobium s'accompagne d'une augmentation de la résistance à froid de l'acier, ce qui n'est pas observée lors de l'introduction du vanadium dans l'acier.

  Le titane forme des carbonitrures qui sont stables à des températures élevées dans le domaine austénitique et permettent de contrôler la taille des grains d'austénite au cours du chauffage avant la déformation à chaud, et également pendant le soudage, en particulier dans la zone affectée thermiquement (pour de petits additifs ~ 0,01-0,02%). Il n'est pas pratique d'utiliser du titane pour le durcissement, car l'effet souhaité est obtenu seulement à une teneur élevée, tandis que la ténacité de la zone affectée thermiquement pendant le soudage est considérablement réduite [41].

1.9. Inclusions non métalliques

Les inclusions non métalliques sont le facteur le plus important caractérisant la qualité métallurgique de l'acier. En particulier, les inclusions réduisent les propriétés mécaniques et affectent négativement la résistance à la corrosion des pipelines en exploitation. Par exemple, les inclusions de sulfure dégradent la ténacité de l'acier même à des teneurs très faibles.
La composition chimique et de phase des inclusions est généralement complexe, et il est important de la connaître pour diagnostiquer leur origine. Mais la qualité du métal ne dépend pas tant de la quantité totale (fraction volumique) des inclusions, mais de [57]:

- type, composition chimique des inclusions non métalliques;
- tailles, formes et répartition dimensionnelles des inclusions non métalliques;
- force de liaison des inclusions non métalliques avec la matrice;
- résistance de l'acier et amplitude des contraintes appliquées.

Des études ont montré que les inclusions non métalliques peuvent affecter la résistance à la corrosion de l'acier et, en particulier, sa résistance à la corrosion par piqûres, la fissuration par corrosion sous contrainte et la fragilisation par l'hydrogène [58, 59].
Parmi ces inclusions, les plus agressives sont les inclusions de sulfure de manganèse, qui influencent la propagation des fissures dans le pipeline. .
L'hydrogène est collecté principalement sur les inclusions d'aluminium et d'oxydes de silicium, en formant un concentrateur de contraintes.
Il a été aussi démontré que les microfissures se produisent à l'interface métal-inclusion.
Cependant, dans un certain nombre de travaux, on a montré que la taille des inclusions a la plus grande influence sur la qualité du métal, plutôt que leur composition.
L'analyse de la littérature a montré qu'avec le changement dans la technologie de production des aciers de pipelines modernes, désoxydés avec des modificateurs contenant de l'aluminium et du calcium, des changements importants se sont produits dans la composition des inclusions non métalliques. Ainsi, il devient nécessaire de mettre au point des méthodes rapides pour contrôler la contamination par les inclusions et évaluer leur influence sur le comportement à la corrosion du métal.
En plus du dégazage, la décarburation, les additions, la désoxydation et l'élimination des inclusions, nécessaires pour augmenter la pureté de l'acier, ont lieu sous vide.
L'utilisation des technologies modernes de traitement de l'acier conduit à la formation de différents types d'inclusions. L'imperfection de la technologie peut entraîner une contamination accrue du métal par des inclusions non métalliques.

1.10. Traitement thermomécanique contrôlé - TMCP

Dans cette partie, on traite principalement le processus qui a lieu dans les aciers des tubes des pipelines pendant le laminage contrôlé avec refroidissement accéléré (TMCP – Thermo-Mechanical Controlled Processing), avec l'intention de comprendre le contrôle de la microstructure et des propriétés des aciers pour tubes des pipelines.

Dans les aciers faiblement alliés, la microstructure finale, issue de la transformation de

l'austénite lors du refroidissement, dépend de la vitesse de refroidissement et de la température finale de refroidissement [61]. Le processus de refroidissement accéléré (Fig. 1.4) est adopté lors du laminage des brames, afin d'obtenir une microstructure homogène à grains fins pour obtenir de meilleures propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion (HIC), par rapport aux aciers produits par le laminage thermomécanique conventionnel [62].

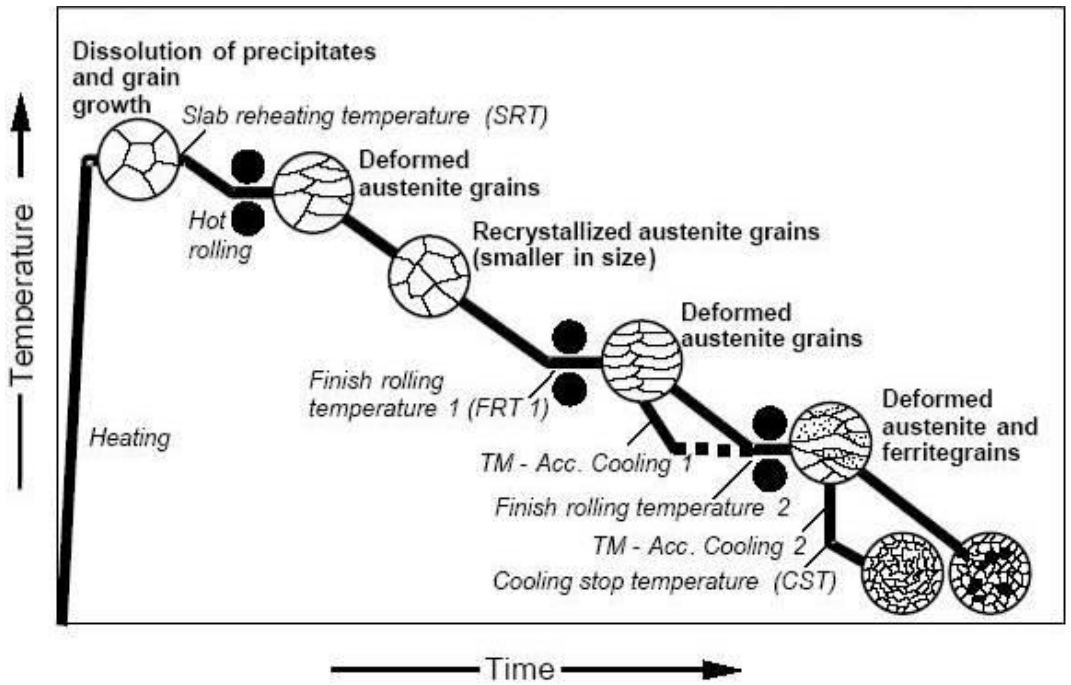

Figure 1.4 : Traitement thermomécanique lors de la mise en forme de la tôle [62]

L'un des procédés le plus efficace et le plus couramment utilisé pour améliorer et contrôler les propriétés mécaniques des aciers est le TMCP. Le processus du traitement thermomécanique de laminage contrôlé "TMCP" (Thermo Mechanical Control Process) a été développé à partir du processus de laminage contrôlé. Cette technologie a été développée et appliquée industriellement de manière rapide. Les grands principes derrière ce procédé sont la capacité d'affiner la taille des grains d'austénite, d'augmenter la densité de défauts, d'accélérer la précipitation des éléments de micro-alliage et de contrôler le type de phases obtenues [37].

Avec le procédé TMCP, on produit de l'acier à grain fin, tout en combinant la composition chimique et des moyens de contrôle des processus de fabrication, allant du chauffage de la brame au refroidissement après laminage dans des intervalles de températures définies, pour chaque composition chimique à des températures, assurant ainsi l'ensemble des propriétés nécessaires. Ainsi l'essentiel de cette technologie est l'affinement du grain. Le laminage contrôlé consiste en un contrôle de l'état de durcissement de l'austénite. Ainsi pour le durcissement de l'austénite, il faut une température basse, une pression élevée et

l'addition d'éléments de micro-alliage.

L'idée centrale du refroidissement asservi est de contrôler le processus de transformation de l'austénite durcie, afin d'affiner les grains de ferrite et d'obtenir une phase renforcée par la bainite, tout en contrôlant le refroidissement, afin d'améliorer davantage les caractéristiques du matériau.

L'addition du niobium et d'autres éléments de micro-alliage peut améliorer considérablement la température de recristallisation de l'acier et élargir la zone de recristallisation, ce qui renforce considérablement l'état de durcissement de l'austénite laminée. L'ajout de micro-additions, avec la précipitation des carbonitrures, permet l'amélioration de la résistance des aciers.

La technologie de production des produits laminés par «TMCP» présente certains avantages par rapport à la technologie classique de «laminage contrôlé» et, bien sûr, la technologie de traitement thermique classique, notamment:

- meilleure soudabilité, en fournissant un ensemble de propriétés, avec un équivalent carbone plus faible;
- haute résistance combinée à une ductilité élevée;
- économie d'énergie grâce à la baisse des températures de chauffage pour le laminage, des températures de laminage de finition plus élevées et l'application d'un refroidissement accéléré.

De manière générale, le processus TMCP est une technique conçue pour conférer la forme donnée avec les propriétés mécaniques déterminées des aciers, tout en contrôlant les interactions entre la déformation, la recristallisation et la transformation de phase lors de la déformation à chaud (fig. 1.5).

Actuellement, le TMCP est défini comme la combinaison du laminage contrôlé et du refroidissement contrôlé. Le TMCP est donc une technique sophistiquée combinant des techniques thermiques et de déformation bien définies [63 - 65]. Au fond, le traitement thermomécanique vise à produire de l'acier à haute résistance, tout en augmentant la densité des sites de nucléation de ferrite (α) dans la phase mère austénite (γ). Cette forte densité des sites de nucléation se traduit par une microstructure α affinée lors du refroidissement.

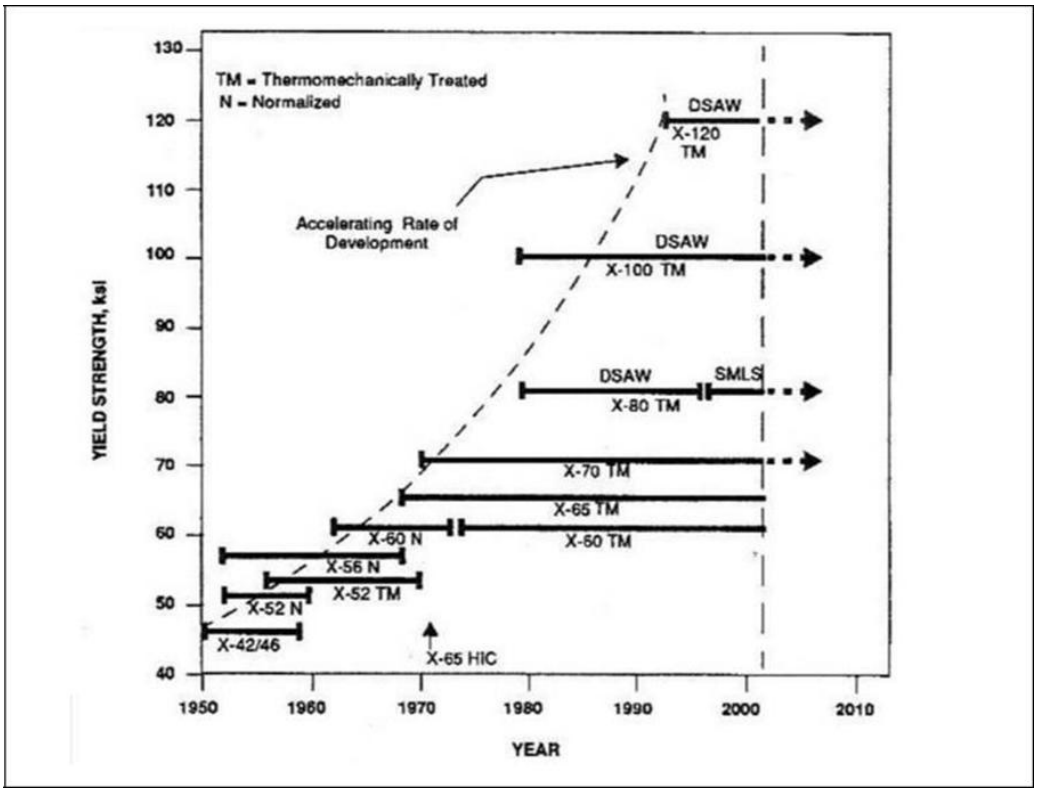

Figure 1.5 : Développement des pipelines en acier à haute résistance dans le temps, grade et mise en forme, [41]

Il est bien connu que l'affinement du grain entraîne une augmentation simultanée de la résistance et de la ténacité de l'acier [7]. Ainsi, différentes méthodes ont été étudiées dans le but d'obtenir des microstructures α ultrafines. Cependant, jusqu'à présent, les processus du TMCP des aciers de pipeline sont les seuls qui ont été mis en œuvre avec succès à l'échelle industrielle.

Afin de bien maitriser le TMCP, il faut une bonne compréhension des deux processus impliqués : l'interaction complexe entre la précipitation sous contrainte du carbonitrure de niobium dans l'austénite et la recristallisation statique [38–41] (Figure 3). La plupart des aciers micro-alliés sont fabriqués par laminage contrôlé et refroidissement accéléré (TMCP).

Lors du TMCP, les propriétés mécaniques sont fortement affectées par différents paramètres, tels que le taux de réduction, la température de laminage, le schéma de refroidissement, la vitesse de refroidissement et la température de bobinage. Parmi ces facteurs, l'un des plus importants est la température de refroidissement [46,47]. D'autre part, la température du TMCP contribue à la précipitation des éléments de micro-alliage [48-52].

Les différents travaux soulignent que les principales variables étaient la densité de dislocation, le durcissement par précipitation de la ferrite [56], la température, le durcissement par solution solide [57] et l'affinement des grains par la diminution du point Ar3 [58].

L'affinement de la taille des grains dans les aciers (fig. 1.6) est très prometteur car il offre une résistance et une ténacité améliorées. Actuellement, l'affinement des grains de ferrite est obtenu par une combinaison de laminage contrôlé et de refroidissement accéléré. Il a été constaté que ce procédé permet d'atteindre un affinement d'environ 50% des grains pour des aciers de simple composition. Par le procédé TMCP des tôles d'un acier ordinaire au carbone-manganèse (C-Mn), la taille des grains peut être affinée de 10 μm à 5 μm. Cet affinement de la taille des grains augmente la limite d'élasticité de l'acier d'environ 80 MPa selon la relation Hall-Petch [60,61].

Les deux paramètres thermomécaniques influents sur la recristallisation sont la température et le taux de réduction.

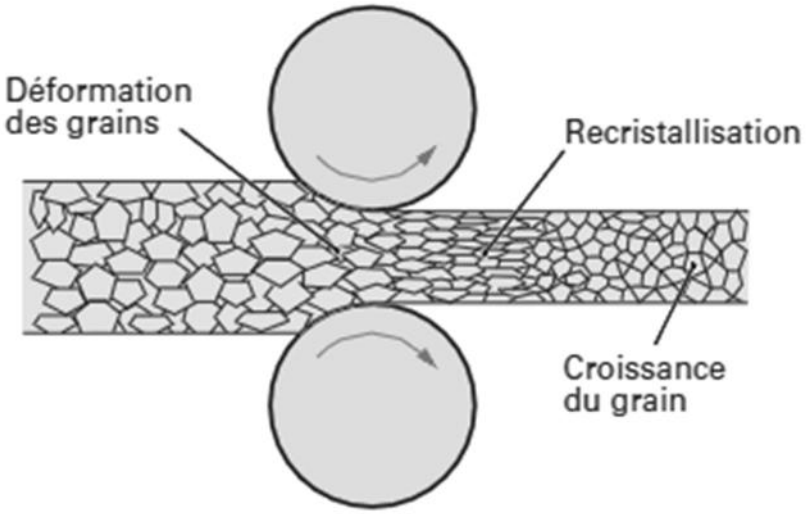

Figure 1.6 : Recristallisation durant l'opération de laminage à chaud [69]

Compte tenu des énormes avantages que l'affinement de la taille des grains peut apporter pour des compositions d'acier simples. Actuellement, on cherche à obtenir des aciers ferritiques à grains ultrafins. Sur la figure 1.7, est présenté un processus thermomécanique avec différents niveaux de déformation et différentes vitesses de refroidissement. On remarque que la déformation dans la zone biphasique et le refroidissement à l'air produisent une granulométrie plus élevée par rapport à celle du processus avec déformation au-dessus de la température de transformation Ar3 et refroidissement rapide.

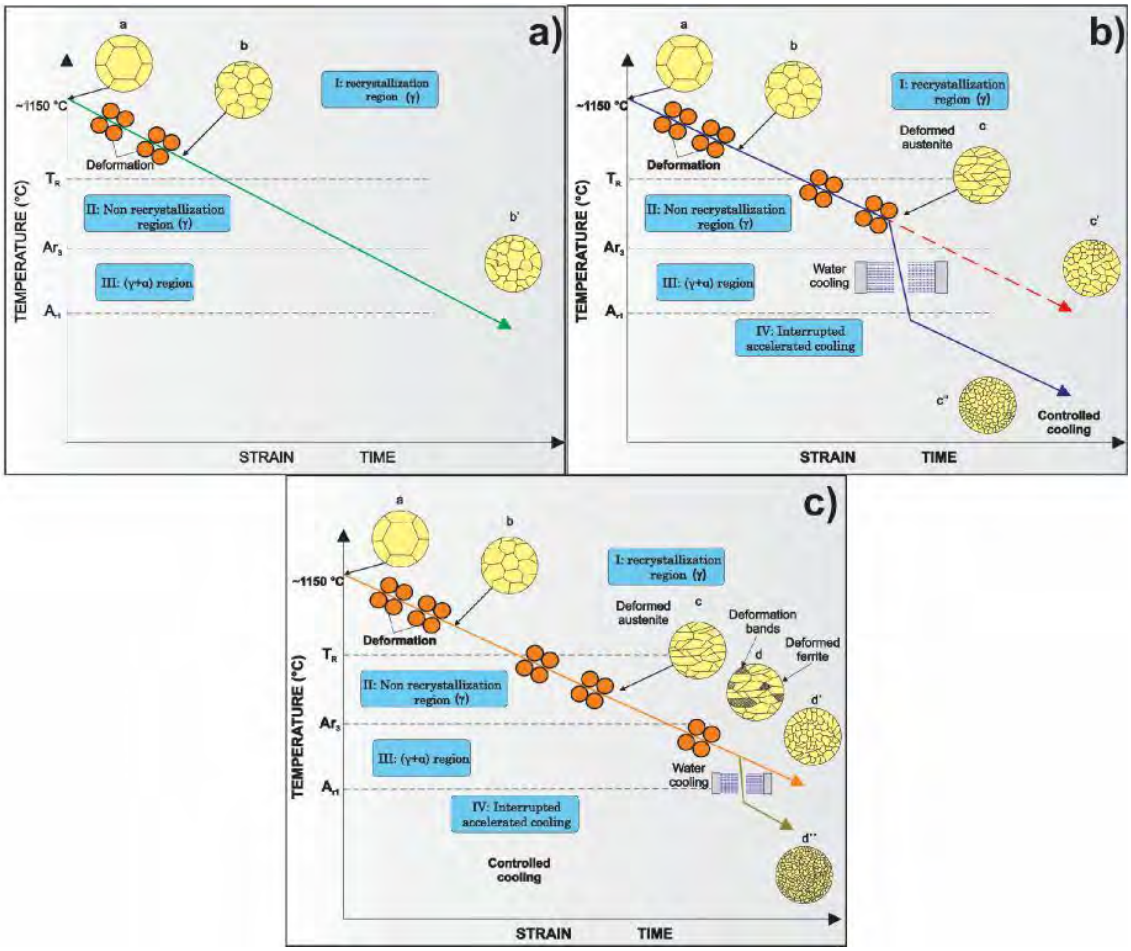

Figure 1.7 : Affinement granulométrique en fonction de la température de laminage et de la vitesse de refroidissement. (a) taille initiale des grains d'austénite, (b) grain d'austénite après laminage grossier en zone de recristallisation, (b′) refroidissement à l'air, (c) grain d'austénite déformé juste au-dessus de Tr, (c′) refroidissement à l'air, (c″) refroidissement à l'eau, (d) grain d'austénite après laminage final en zone de non recristallisation, (d′) refroidissement à l'eau [70].

On essaye de donner un bref aperçu sur l'état actuel des connaissances dans ce domaine de recherche et les tentatives de production d'acier ferritique à grain ultrafin. Les mécanismes suivants ont été proposés pour obtenir des grains de ferrite plus fins que 1 à 2 µm. Ces mécanismes sont destinés à opérer pendant le TMCP des aciers ordinaires au carbone et des aciers micro-alliés à faible teneur en carbone.

L'austénite est recristallisée dynamiquement, et la quasi-totalité de la déformation est obtenue juste au-dessus de la température de transformation de l'austénite en ferrite (Ar3). Cela conduit à la formation de grains de ferrite d'une taille de 1 à 2 µm.

La plus forte déformation est réalisée juste en dessous de la température de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. En raison de la chaleur générée à la suite de cette déformation, la ferrite se transforme en austénite pendant un certain temps avant de se retransformer en

ferrite. Ce processus, lorsqu'il est effectué de manière cyclique, conduit à la formation de grains de ferrite très fins.

La déformation sévère de la ferrite est utilisée pour initier une restauration dynamique. Cependant, cette approche ne peut pas conduire à des grains ultrafins, mais à des grains de ferrite d'environ 3 μm. Cela se produit parce que l'affinement du grain dans la ferrite est très difficile en raison du faible écrouissage et de l'énergie de défaut d'empilement plus élevée de la ferrite.

La déformation de l'austénite à gros grains au-delà d'une déformation critique conduit à la nucléation intragranulaire de ferrite à l'intérieur des grains d'austénite, conduisant à un affinement considérable des grains de ferrite. On pense que ce mécanisme opère en produisant une couche de ferrite ultrafine à la surface d'une mince bande. Ce processus d'affinement nécessite une austénitisation à haute température pour produire des gros grains d'austénite. La brame est ensuite refroidie aux environs de la température Ar3 de l'acier et elle est laminée à cette température. Une densité de nucléation extrêmement élevée de la ferrite, sur la sous-structure de dislocation dans les gros grains d'austénite, est obtenue en raison de la localisation intense de la contrainte de cisaillement dans les couches proches de la surface. Cette séquence de traitement donne une couche de ferrite d'environ 1 μm de diamètre près de la surface, tandis que le noyau de la bande se transforme en une microstructure plus normale de ferrite ou bainite plus grossière, selon la vitesse de refroidissement et la composition de l'acier.

Les caractéristiques uniques de ce procédé de production d'acier à grains ultrafins sont qu'elle utilise des caractéristiques qui ne sont généralement pas considérées comme souhaitables dans le laminage contrôlé conventionnel de l'acier, à savoir une grande taille de grain d'austénite, une surfusion de l'austénite et un frottement à l'interface pièce/cylindre.

Au cours des trois dernières décennies, des aciers à haute résistance, ayant subi un traitement TMCP, ont été développés avec des limites d'élasticité comprises entre 350 et 800 MPa et ils ont remplacé les aciers doux à une plus faible limite d'élasticité (150 à 200 MPa) [71] pour leur utilisation industrielle. La figure 14 montre l'évolution des propriétés mécaniques des aciers de canalisation.

Afin d'obtenir des propriétés mécaniques plus élevées, les températures de transformation doivent être abaissées par l'ajout d'éléments de micro-alliage ainsi qu'une trempe par refroidissement rapide pour favoriser la formation de martensite-bainite.

L'addition de vanadium a eu un faible effet sur la température de transformation en raison de la formation de nitrures à teneur plus élevée en azote [72].

L'évolution des microstructures courantes utilisées pour les aciers de pipeline et leur traitement est présentée à la figure 1.8 en fonction des aciers de qualité API.

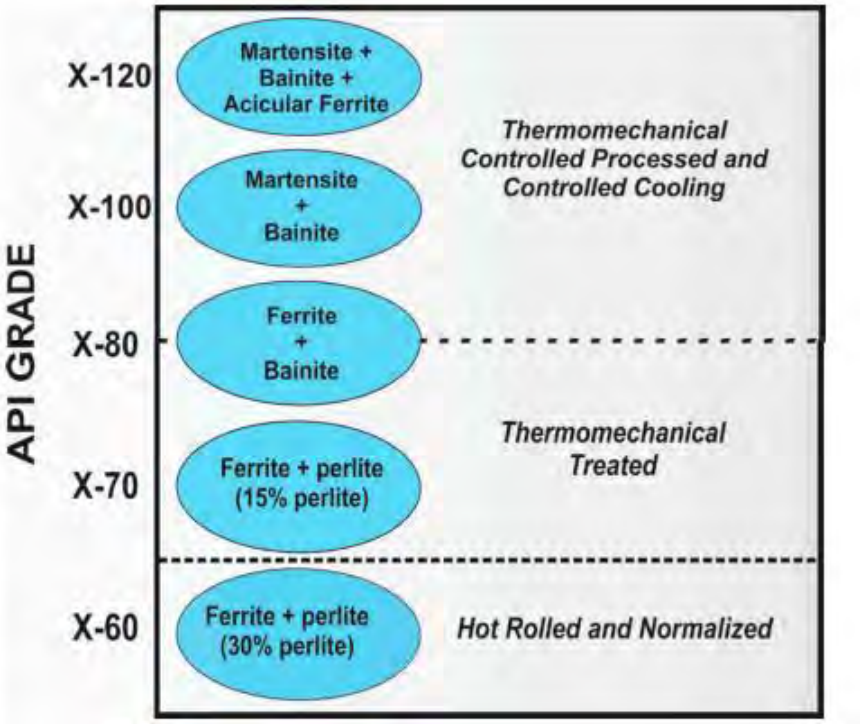

Figure 1.8 : Aciers en fonction de la microstructure et du traitement thermomécanique [70].

Des procédés de laminage contrôlé ont été développés et utilisés dans la fabrication d'aciers micro-alliés, avec pour objectif fondamental d'affiner et/ou de déformer les grains d'austénite lors du laminage pour obtenir des grains fins de ferrite lors du refroidissement.
Les propriétés mécaniques, ainsi que la microstructure à grain fin, peuvent être modifiées par le contrôle strict du TMCP (températures de chauffage, taux de réduction, temps entre les passes de laminage, début et fin de laminage) et le refroidissement accéléré (température de début de refroidissement, vitesse, température finale de refroidissement) [73]. En fonction de ces conditions, on peut obtenir des combinaisons microstructurales différentes [66].
Afin d'optimiser le contrôle du TMCP, il est nécessaire de bien comprendre le comportement de la recristallisation de l'austénite, la cinétique de précipitation des éléments de micro-alliages et l'effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure finale de ces aciers [74]. Certaines études ont indiqué que la déformation dans la zone de non-recristallisation peut augmenter la densité des dislocations et induire des précipitations pendant le processus

de laminage [75]; cela augmente également la proportion de ferrite aciculaire après refroidissement.

La figure 1.9 montre une comparaison de traitement d'aciers obtenus par laminage conventionnel, laminage contrôlé et laminage contrôlé-refroidissement contrôlé-accéléré (CR-ACC). Les principaux avantages du procédé CR-ACC proviennent de la déformation de la bande qui se produit dans le grain déformé austénite qui agit comme un noyau pour les grains de ferrite pendant le refroidissement accéléré et facilite par conséquent la formation de grains de ferrite plus fins.

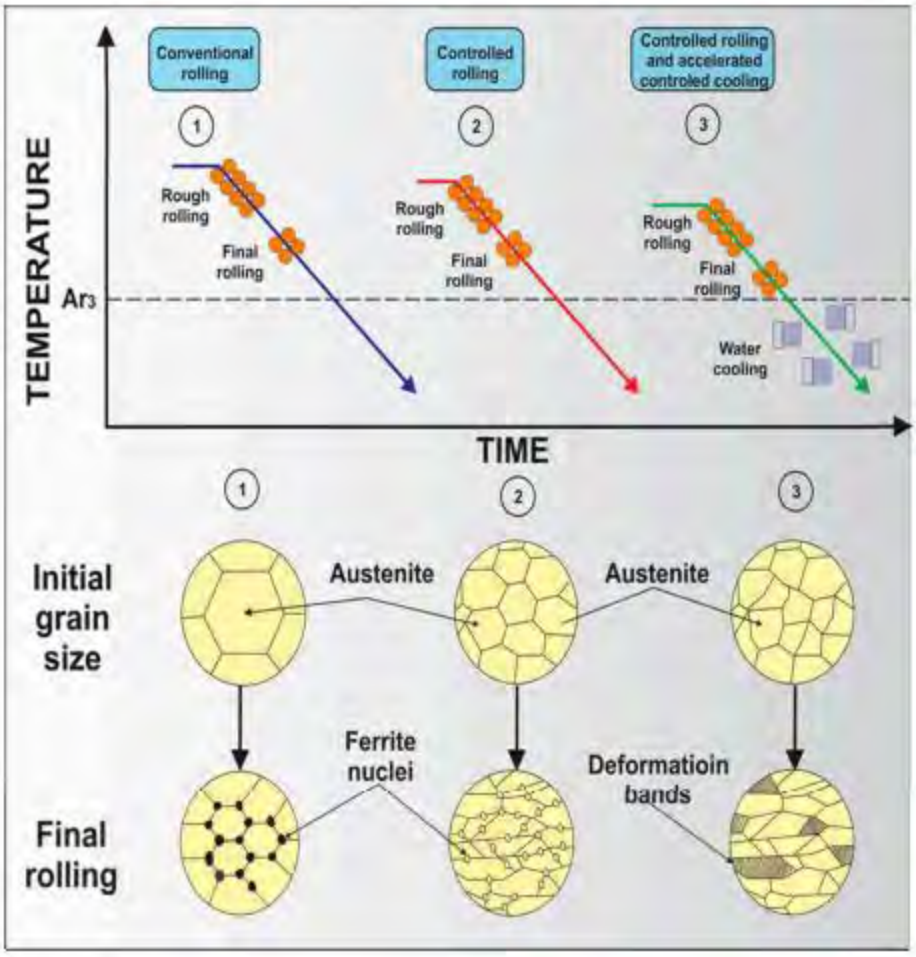

Figure 1.9 : Traitement thermomécanique contrôlé [70].

De la même manière, le taux total de déformation a une grande influence sur la résistance et la ténacité. La figure I.10 présente un TMCP expérimental pour des aciers micro-alliés à haute résistance : le cas 1, représente une austénitisation à 1200 °C pour décomposer la microstructure dendritique obtenue à partir de la brame refroidie à l'air. Le cas 2, représente un traitement normalisé à 1200 °C pendant 1 h et un laminage grossier au-

dessus de la température de recristallisation et un laminage final à la température de non-recristallisation et refroidi à l'air.

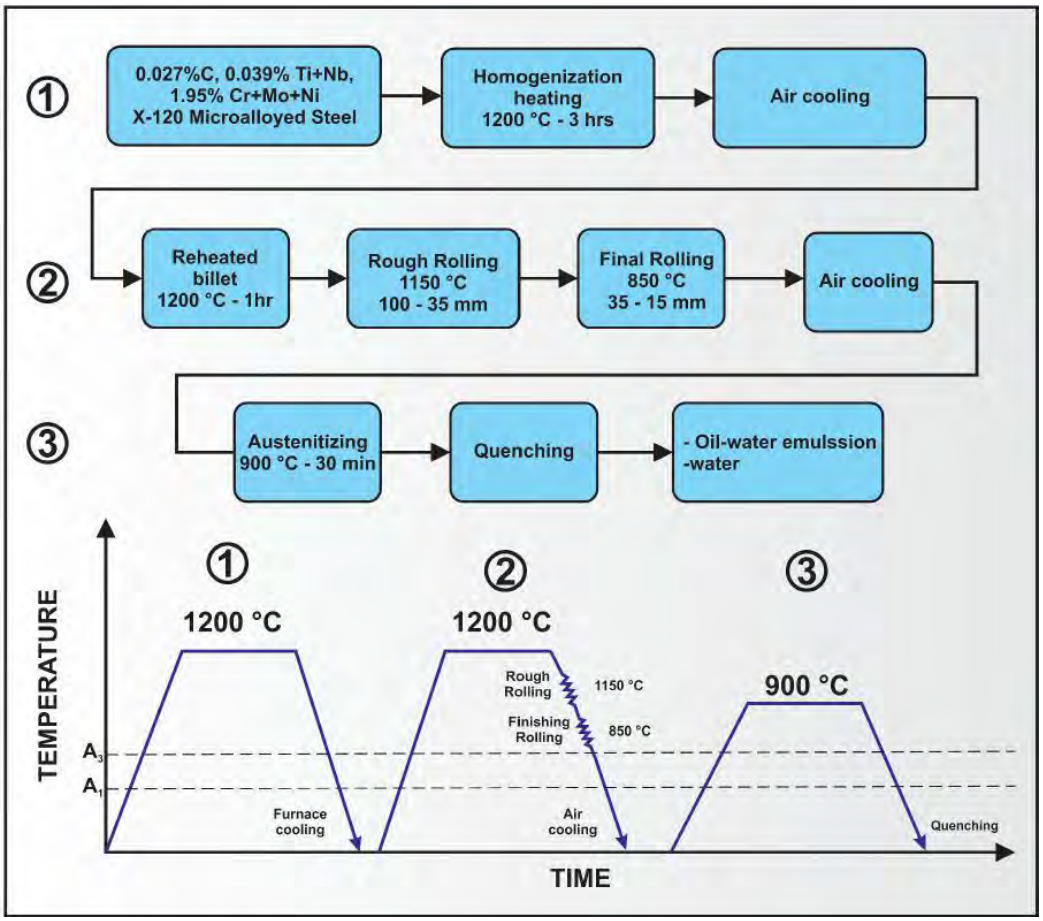

Figure 1.10 : (1) Schéma du traitement de l'acier, (2) traitement et refroidissement par air, (3) procédés de traitement thermomécanique et de trempe [70].

Dans les photographies suivantes, on compare les micrographies obtenues pour différents aciers de qualité API avec des traitements et des refroidissements différents [70]. La figure 1.11.a présente un acier de nuance API X60 avec une résistance d'environ 425 MPa et une microstructure ferrite-perlite ; cet acier a été laminé à chaud et refroidi à l'air. L'application du traitement thermomécanique a permis d'obtenir des aciers de qualité supérieure ; comme le montre la figure 1.11-b, c, ces aciers ont été traités thermomécaniquement et refroidis à l'huile et dans une émulsion eau-huile, atteignant une résistance d'environ 600 à 700 MPa et des microstructures formées principalement de bainite-martensite. La figure 1.11.d montre la microstructure des aciers API X120. Il se compose d'un mélange complexe de bainite-martensite et de ferrite aciculaire, lui permettant d'obtenir une bonne combinaison de résistance, de ductilité et de ténacité. Cet acier a été traité thermomécaniquement et refroidi à l'eau, obtenant une résistance supérieure à 1100 MPa.

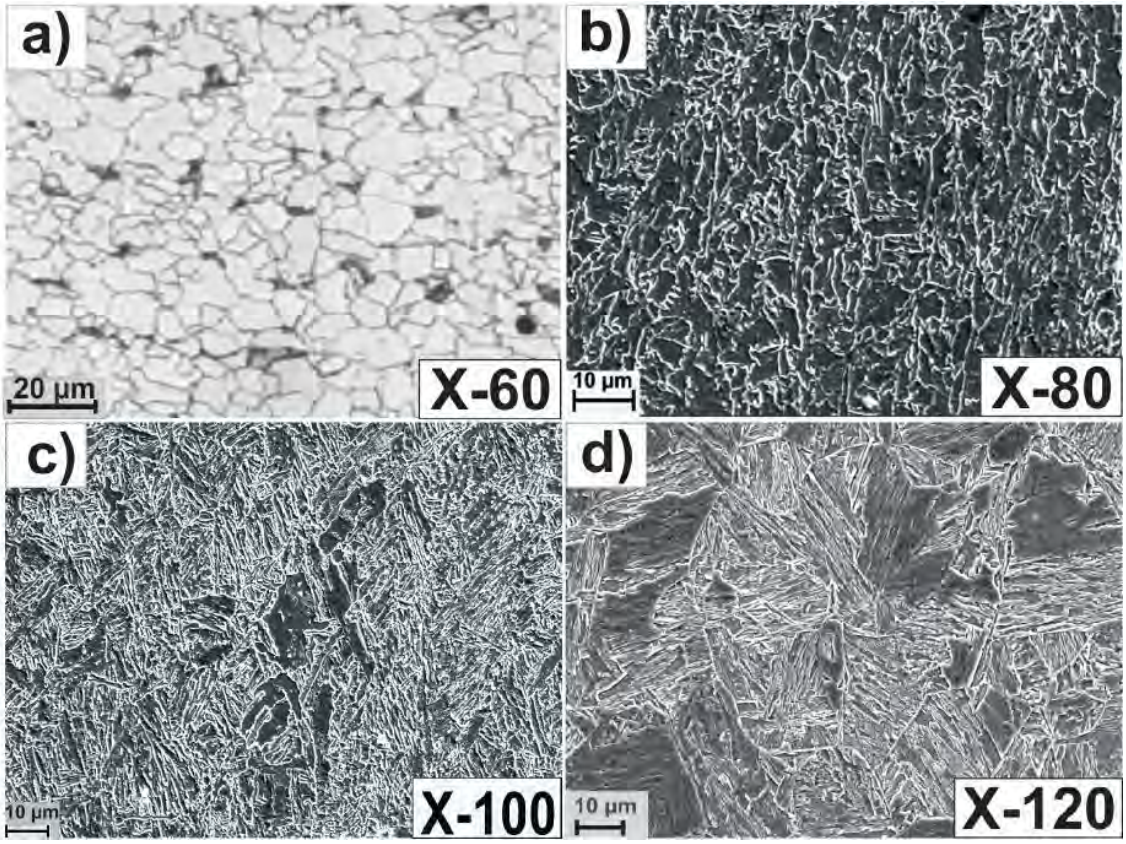

Figure 1.11 : Microstructure typique des aciers microalliés API en fonction du traitement thermomécanique. (a) ferrite-perlite, (b) ferrite-bainite, (c) ferrite aciculaire - martensite, (d) ferrite aciculaire-bainite-martensite [70]

L'addition d'éléments de micro-alliage peut intensifier les effets générés par le TMCP en raison du changement des températures de transformation (A_1-A_3), et par conséquent la transformation de l'austénite en ferrite aciculaire se produit à des températures plus basses pendant le refroidissement. Ce processus peut générer une transformation de grains de ferrite plus fins. Une température de transformation plus basse induit la formation de ferrite non polygonale, de ferrite aciculaire, de bainite et de martensite. Cependant, pour obtenir ce type de microstructure, il faut une trempabilité élevée avec des vitesses de refroidissement élevées,

Dans les travaux [76], on trouve des études détaillées sur le laminage contrôlé des aciers faiblement alliés à haute résistance. De nos jours, le TMCP est régi par la nécessité d'une sélection appropriée de la composition chimique combinée à un procédé rigoureux de déformation à chaud, ainsi que par l'équilibre délicat des exigences métallurgiques, des propriétés des matériaux cherchées et des contraintes de la capacité de production.

Afin d'obtenir des propriétés mécaniques plus élevées, les températures de transformation doivent être abaissées par l'ajout d'éléments de micro-alliage ainsi qu'une

trempe par refroidissement rapide pour favoriser la formation de martensite-bainite. L'addition de vanadium a eu un faible effet sur la température de transformation en raison de la formation de nitrures à teneur plus élevée en azote.

L'évolution des microstructures courantes utilisées pour les aciers de pipeline et leur traitement est présentée à la figure 1.12 en fonction des aciers de qualité API.

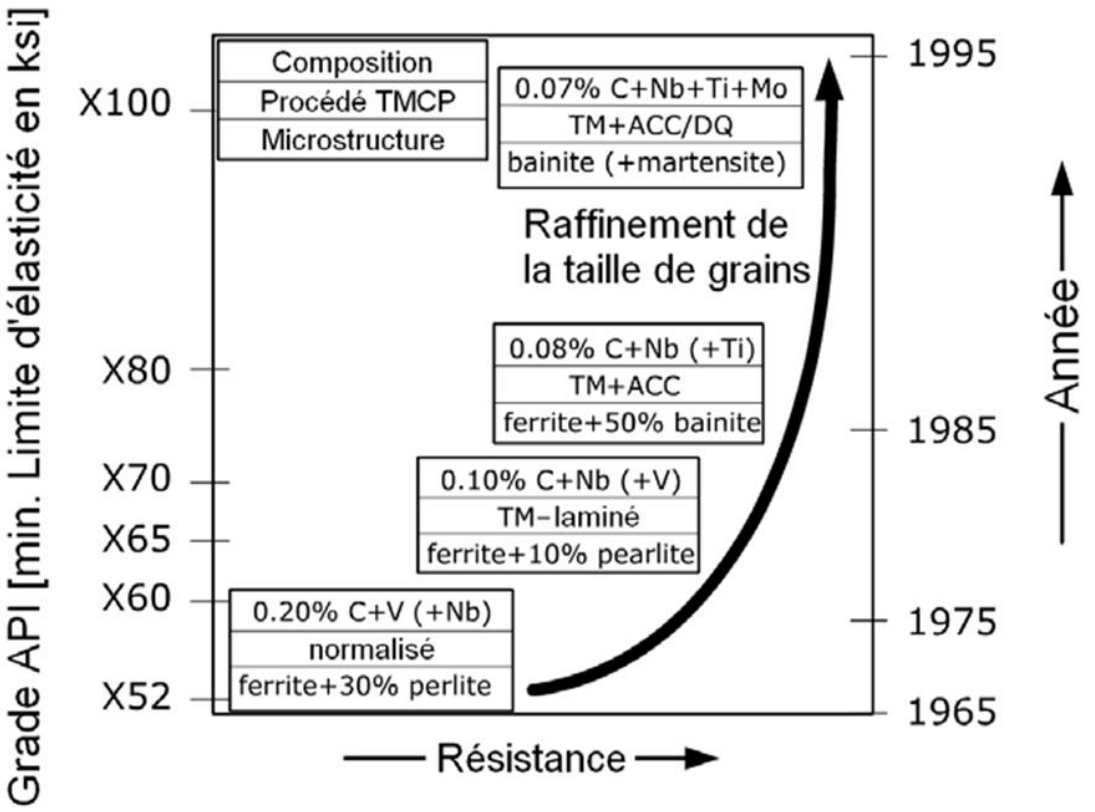

Figure 1.12 : Développement des aciers pour pipelines
(composition, procédé TMCP, microstructure, API grade) [77]

1.11. Microstructure des aciers à haute résistance pour tubes

Les particularités de la composition et des procédés de production des aciers pour tubes à haute résistance entraînent certaines difficultés dans la reconnaissance et la classification des structures par rapport aux aciers à haute et moyenne teneur en carbone. La faible teneur en carbone (généralement inférieure à 0,08%), l'affinage des grains et le refroidissement accéléré pendant le traitement thermomécanique par laminage conduisent au fait que la structure métallique finale se compose principalement de produits intermédiaires aux caractéristiques morphologiques peu claires [78].

Plusieurs études sont consacrées à la classification des structures des aciers à faible teneur en carbone.

Les structures se distinguent par le type de transformation, on a deux groupes -

transformation par diffusion et transformation par cisaillement. Ainsi, il est proposé de prendre en compte la morphologie des différents composants structurels. Selon le système proposé, les produits de la transformation par diffusion sont ferrite et perlite de différentes morphologies, et de la transformation par cisaillement - bainite et martensite (fig. I.12).

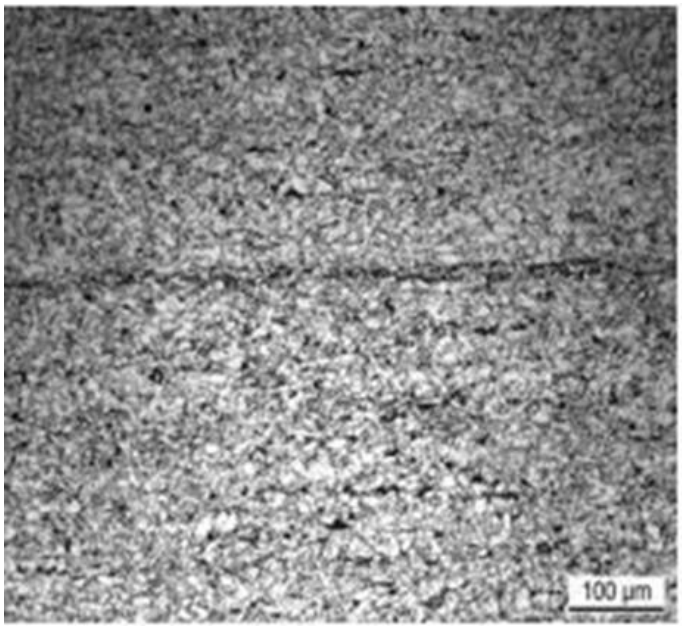

Figure 1.12 : Microstructure ferrito-perlitique de l'acier API 5L X70 [79].

Les principaux composants structuraux des aciers pour les tubes modernes de grand diamètre et leurs brèves caractéristiques sont énumérés ci-dessous.

a. Ferrite :

- **ferrite aciculaire**

Elle a été identifiée d'abord dans les aciers micro-alliés soudables à bas carbone, dans les zones thermiquement affectées. Dans ces zones, le matériau passe de la température de fusion à la température ambiante en un temps record et dans un très petit volume. Cette ferrite aciculaire est d'une très grande importance pour les aciers micro-alliés car elle est à la base pour l'obtention de très grandes propriétés mécaniques de résistance et de ténacité (3).

- **ferrite polygonale**

Elle est formée diffusion à des températures supérieures à 650°C avec de faibles vitesses de refroidissement. Les grains de ferrite sont caractérisés par une forme équiaxiale avec des joints lisses, une faible densité de dislocations et l'absence de structure de sous-grain.

- **Ferrite quasi-polygonale**

Elle est formée à des températures plus basses que la ferrite polygonale (580-620°C).

En empêchant la diffusion, la vitesse de refroidissement élevée combinée avec un fort niveau d'alliage, ne permet pas à l'austénite de se transformer en ferrite polygonale à des températures élevées. La ferrite quasi-polygonale est caractérisée par des petits cristaux, des joints de grains courbes et la présence d'une sous-structure [32, 34] (fig.1.13).

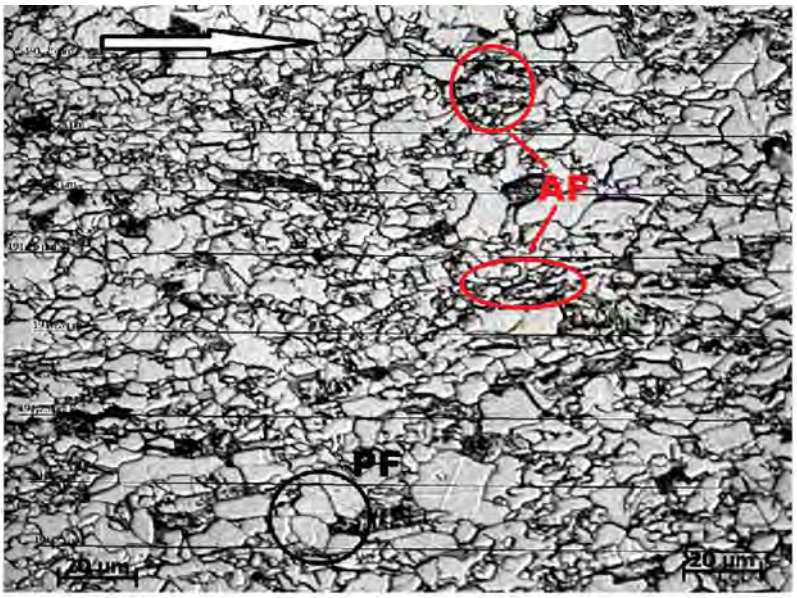

Figure 1.13 : Microstructure de l'acier X80 où la ferrite polygonale (PF) et la ferrite aciculaire (AF)

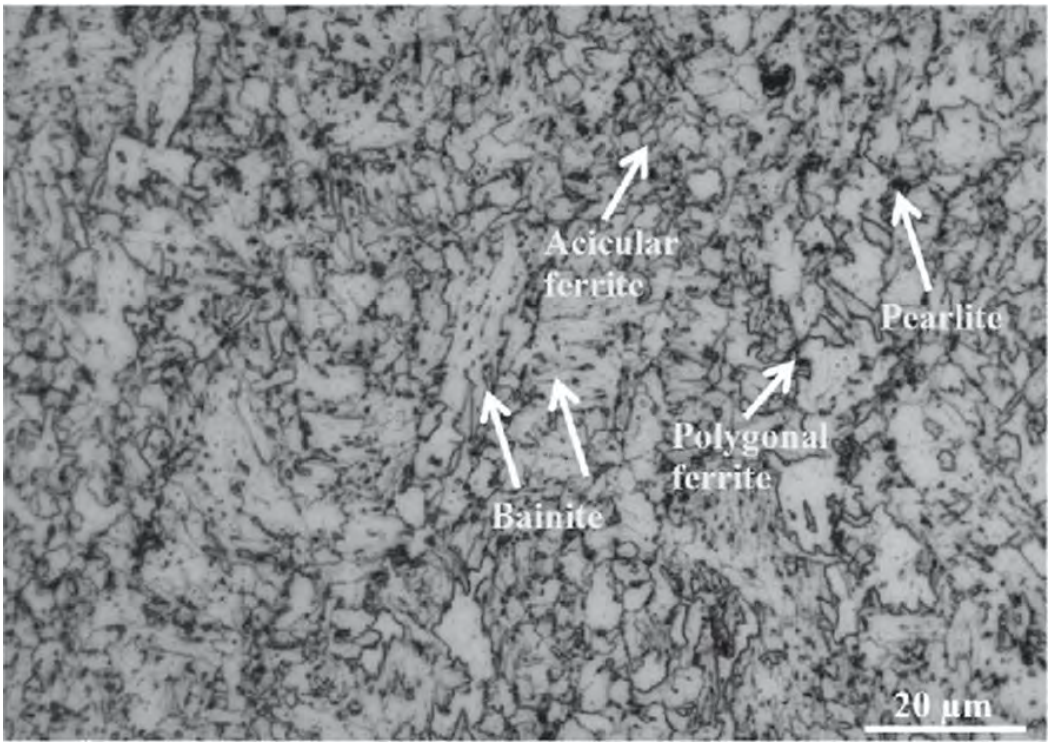

Figure 1.14 : Micrographie optique de l'acier X70 montrant une microstructure bainitique et ferritique aciculaire et ferrite polygonale [80].

- **Ferrite bainitique granulaire (bainite granulaire)**

Elle est formée dans la partie supérieure de l'intervalle de température de la transformation intermédiaire. Contrairement à la bainite en lattes, elle apparait lors d'un refroidissement plus lent. La formation de bainite granulaire nécessite un refroidissement continu à des vitesses élevées [29], mais elle peut également naitre dans des conditions isothermes [35]. Elle se compose de blocs équiaxiaux de la phase α avec des inclusions d'austénite résiduelle et de martensite, qui ont également une forme presque équiaxale. Les blocs de la bainite granulaire ont une densité élevée de dislocations et sont séparés par des joints de faible désorientation.

- **Ferrite bainitique en lattes (Bainite en lattes)**

Dans la partie inférieure de l'intervalle de température de la transformation intermédiaire, une structure se forme qui ressemble à des paquets de longues lattes minces. Les paquets de bainite en lattes ont une densité plus élevée de dislocation que dans la ferrite quasi-polygonale et sont séparés par des joints à forte désorientation. En raison de la redistribution difficile du carbone à de telles températures, sa quantité dans la phase α peut être suffisante pour la précipitation des particules de cémentite à l'intérieur des paquets de bainite.

Martensite en lattes à faible teneur en carbone :

Elle est formée à des vitesses de refroidissement très élevées, suffisantes pour éliminer à la fois la diffusion et les transformations intermédiaires, à des températures inférieures au point de début de la transformation martensitique (Ms). En raison de la faible teneur en carbone des aciers pour tubes, une structure se forme dont la morphologie est proche de celle de la bainite en lattes [36]. Cependant, les lattes de martensite ont une épaisseur plus faible et se caractérisent par une densité plus élevée de dislocations [37].

b. Perlite :

Dans les aciers faiblement alliés à faible teneur en carbone, elle est formée à partir des zones d'austénite riches en carbone par un mécanisme de diffusion. En fonction de la vitesse de refroidissement et, par conséquent, du temps de séjour dans l'intervalle de températures de transformation perlitique, la perlite diffère en apparence. Si la vitesse de refroidissement était faible et qu'il y avait suffisamment de temps pour que les processus de diffusion se déroulent, alors de la perlite lamellaire se forme. Elle représente une alternance de plaques de ferrite et de cémentite, avec la cémentite située aux joints des grains de ferrite sous forme de zones

étroites. Dans le cas des vitesses de refroidissement élevées, les processus de diffusion n'ont pas le temps de s'écouler complètement et une perlite dégénérée se forme. L'alternance des plaques de cémentite et de ferrite est perturbée; au lieu de plaques, des chaînes de particules de cémentite peuvent être observées.

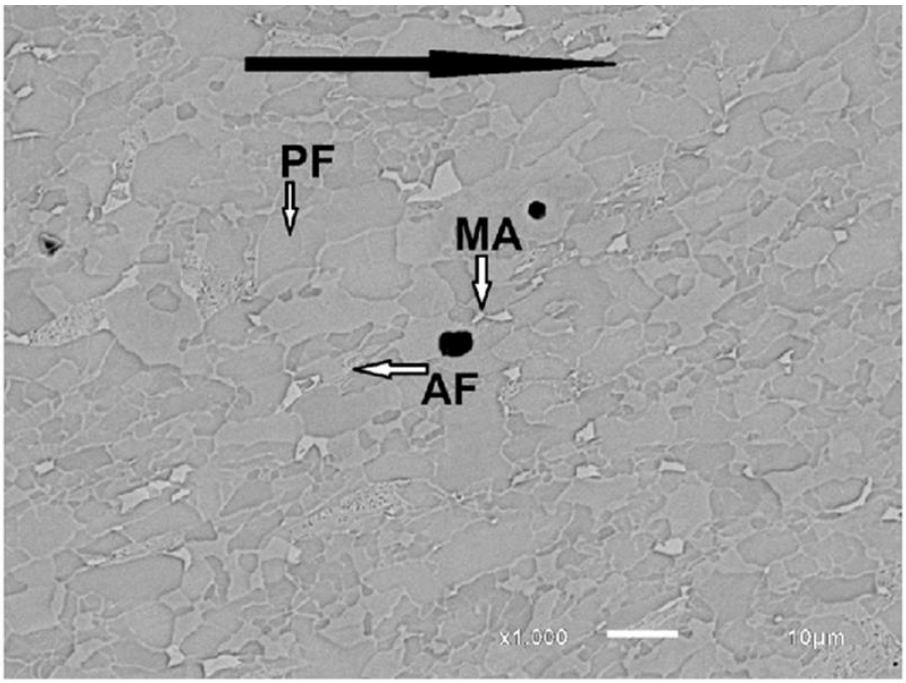

Figure 1.15 : Image de l'ESB montre la microstructure de la bainite granulaire (GB) où le constituant M/A est apprécié. La flèche en haut de la figure indique la direction du laminage [81].

c. Bainite

- **Bainite supérieure à haute teneur en carbone :**

Elle est formée de sections d'austénite riches en carbone à une température de 620-580°C. Elle se compose d'un mélange de phases α et de plaques de cémentite, et en fonction de la température de transformation, elle peut avoir une forme allongée ou une forme presque équiaxiale.

- **Bainite inférieure à haute teneur en carbone :**

Elle est semblable à la bainite supérieure à haute teneur en carbone, mais en raison d'un ralentissement des processus de diffusion à des températures suffisamment basses de sa formation, les précipités de cémentite se trouvent directement à l'intérieur des lattes. Dans les aciers pour tubes, elle ne se trouve pratiquement pas sous sa forme pure, bien que des lattes individuelles de bainite inférieure puissent être trouvées dans les zones de bainite supérieure.

d. M/A Composant :

Un mélange de martensite jumelée à l'austénite résiduelle, formé lors de la surfusion des volumes microscopiques d'austénite avec une concentration élevée de carbone et d'éléments d'alliage, appelé le M /A composant. Cette structure peut être obtenue à la fois à des vitesses de refroidissement élevées et à des vitesses caractéristiques pour le refroidissement des tôles à l'air. Dans ce cas, la proportion des composants dans la phase-M/A peut varier en fonction des conditions du refroidissement et de la composition chimique des zones sursaturées.

1.12. Procédés de fabrication des tubes de pipelines

Suite à la demande croissante en gaz dans le monde, pour satisfaire cette demande, la fabrication des tubes en acier a connu un développement rapide. Avec l'apparition de nouvelles techniques de fabrication, on distingue [6]:

- Tubes soudés en spirale ;
- Tubes soudés longitudinalement ;
- Tubes sans soudure.

a. Tubes soudés en spirale

La fabrication des tubes des pipes soudés en spirale consiste en un cintrage des tôles d'acier sous la forme d'un tube et les souder ensemble. Ce procédé est composé par certaines étapes (fig.1.16).

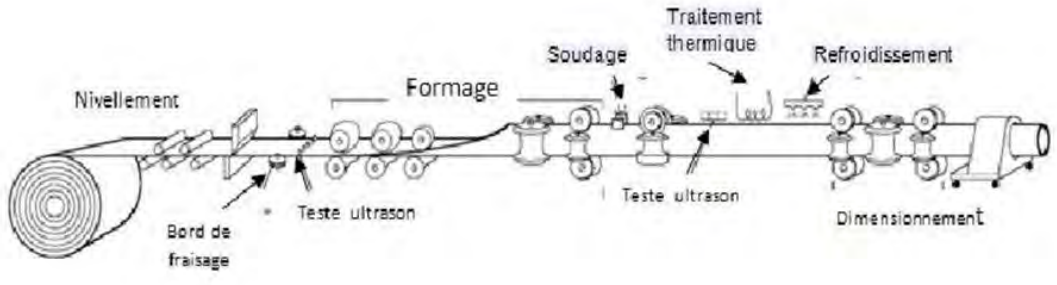

Figure 1.16 : Fabrication des tubes soudés en spirale [82]

b. Tubes soudés longitudinalement

Cette technique est généralement basée sur le formage à froid de la plaque suivant le processus "UOE", elle est spécifique aux tubes avec des diamètres supérieures à 406.4 mm.

Cette technique est composée de trois étapes [4] : croquage, formage sous forme "U" et sous forme "O".

Le procédé U-O-E permet de mettre en forme la plaque en tube (fig. 1.17). La tôle est ensuite formée en « U » et « O » dans des presses extrêmement puissantes. Deux cordons de soudure ferment l'ébauche. Chaque tube subit une expansion « E » qui augmente son diamètre et donne un tube parfaitement calibré. L'expansion qui sollicite le métal au-delà de sa limite d'élasticité, est par ailleurs, un test de qualité très sévère pour le tube. La gamme des diamètres fabriqués est de 508 mm à 1420 mm pour une longueur de 12 m.

c. Tubes sans soudure

Ils sont des produits tubulaires en acier forgés sans ligne de soudure, obtenus à partir d'une ébauche cylindrique par laminage (fig.1.18) [4].

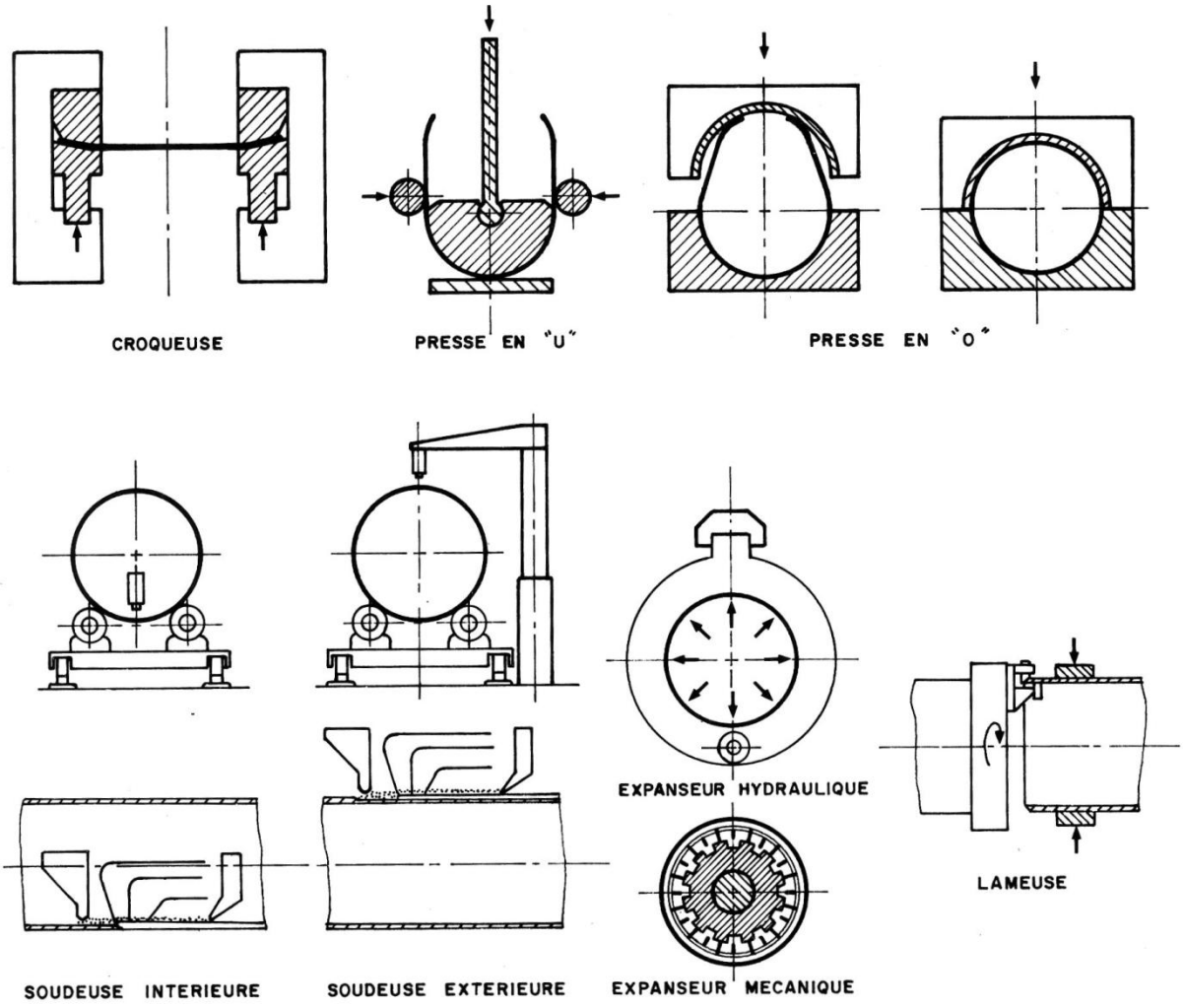

Figure 1.17 : Mise en forme des tubes par le procédé « UOE », [83]

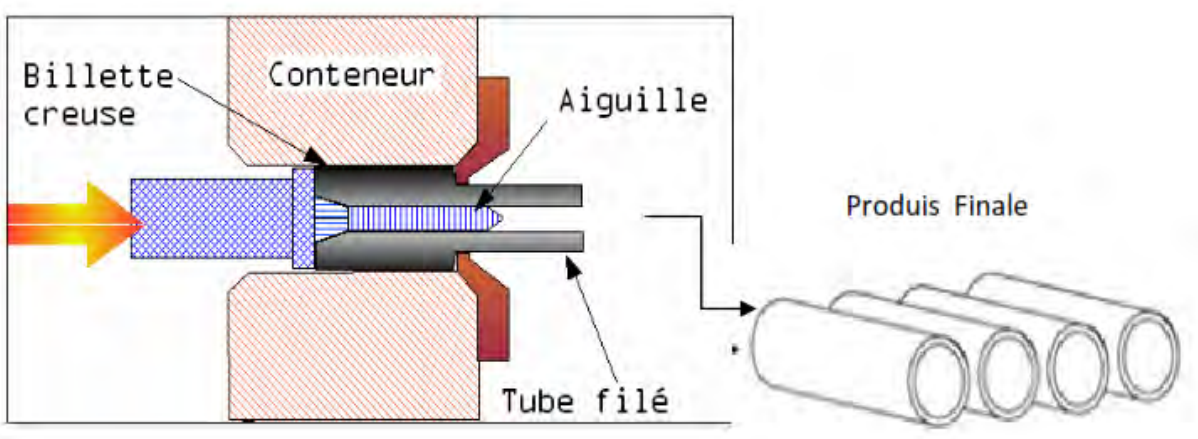

Figure 1.18 : Fabrication de pipeline sans soudure. [82]

Bibliographie

[1] F. Aggoune, Evaluation de l'endommagement des tubes dans leurs conditions d'exploitation. Mémoire de magister, Université de Batna, 2010.

[2] A. BOUZIANE-Thèse de Magistère en génie mécanique, Contribution à la détermination des critères des qualités des tubes soudes soumis à une pression Intérieure. Université M"HAMED BOUGARA BOUMERDES. Année universitaire 2007/2008.

[3] C. Efstathioua, H. Sehitoglu, Materials Science and Engineering A 506, 174–179, 2009.

[4] 6th Report of the European Gas Pipeline Incident Data Group, 1970-2004, 2005.

[5] J. Campbell. The new metallurgy and cast metals, Solidification structure castings, Elsevier, second edition, 2003

[6] J.M. Gray, F. Siciliano, High Strength Microalloyed Linepipe: Half a Century of Evolution. In Proceedings of the Pipeline Technology Meeting, Houston, TX, USA, 22–23 April 2009.

[7] G. Murry « Transformations dans les aciers », Techniques de l'Ingénieur, M1-115,1998.

[8] G. Beranger, G. Henry, G. Sanz, " Livre de l'acier", Ed. SOLLAC, 1996.

[9] I.Yu .Pyshmintsev, D.A. Pumpyansky, Strengthening Low Carbon Steels for Oil and Gas Spiral Welded Pipes // Proceedings 6th International Pipeline Conference. Canada, Calgary, 2006. p. 20-25.

[10] T. Gladman, The physical metallurgy of microalloyed steels // Institute of Materials, London, Book 615, 1997.

[11] K. Hulka, F. Heisterkamp, Low Carbon Steels for the 90's. TMS. Warrendale (PA), P. 211–218, 1993.

[12] W. Muschenborn , K.P. Imlau , L. Meyer , U. Schriver, Recent development in physical metallurgy and processing technology of microalloyed flat rolled steels//"Microalloying 95" (Pittsburg, PA, USA, June 11–14, 1995). p. 35–48.

[13] T. Tanaka, Science and technology of hot rolling process of steel. Proceedings of the International Conference "Micro-alloyed 95" (Pittsburg, PA, USA, June 11–14, 1995). p. 165–181.

[14] K. Hulka, H.G. Hillenbrand, F.Heisterkamp, K.A. Niederhoff, High temperature thermomechanical processing. Background and application // Microalloying 95. Proceedings of the International Conference "Micro-alloying 95" (Pittsburg, PA, USA, June 11–14, 1995). p. 235–250.

[15] M. Windhager, A. Kneissl, F. Jeglitsch, Evolution of microstructure during the thermomechanical processing of HSLA steels // Proceedings of on International Symposium on Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels (Pittsburg, Pennsylvania, November 3–5, 1987). p.p. 105–116.

[16] M.J. Gray, A.J. De Ardo, Austenite conditioning alternative for micro-alloyed steels products. HSLA steels: metallutgy and applications // Proceedings of on International Conference on HSLA Steels 85. Beijing (China, 4 – 8 November, 1985). p. 83–96.

[17] Y. Shinohara [at al.], Change of mechanical properties of high strength linepipe by thermal coating treatment , Proceedings 24th International Conference Offshore Mechanics and Arctic Engineering, June 12–17. Halkidiki, Greece. 2005.

[18] P.H. Hodgson, A. Shokouhi, A. Dehghan Manshadi, H. Beladi, Grain refinement through controlled thermomechanical processing // ISUGS 2005. Proceedings of on International Symposium on Ultrafine Grained Stuctures 2005 (Sanya, Hainan, China, November 8–10, 2005), p. 31–38.

[19] K. Hulka, J.M. Gray, F. Heisterkamp, High Temperature Thermo-mechanical Processing of Pipe Steel — Technical Basis and Production Experience // Pipeline Technology. Vol. 2. Belgium: Brügge, 2000. p. 291–306.

[20] J. Vincent – Genod, Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation. Institut français de pétrole. Société des éditions techniques paris. Livre.1989.

[21] F. Rivalin, « Développement d'aciers pour gazoducs à haute limite d'élasticité et ténacité élevée : mécanique et mécanismes de la rupture ductile à grande vitesse », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale de Mines de Paris, 1998.

[22] H.G. Hillenbrand, A. Liessem, G. Knauf, Development of large-diameter pipe in grade X100, Third international conference on pipeline technology, Bruges, 2000.

[23] M. Okatsu, T. Hoshino, K. Amano, K. Ihara, T. Makino, F. Kawabata, Metallurgical and mechanical features of X100 line-pipe steel. Proceedings of the international pipe dream's conference, Yokohama, Japan. Ed. : Toyoda M. and Denys R., 2002.

[24] J. Barralis, G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures - Propriétés et Normalisation, 5e édition, Nathan 1990.

[25] Y. Kanbe, A. Karasev, H. Todoroki, P.G. Jönsson, Analysis of Largest Sulfide Inclusions in Low Carbon Steel by Using Statistics of Extreme Values // Steel research int. 82, № 4, p. 313-322, 2011.

[26] H.B. Xue, Y.F. Cheng, Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking // Corrosion science, 53, p. 1201–1208, 2011.

[27] F. Huanga, J. Liua, Z.J. Denga, J.H. Chenga, Z.H.Lua, X.G. Li, Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel // Materials science and engineering A, 527, p.6997–7001, 2010.

[28] M. Elboujdaini, R.W. Revie, Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC) // J. Solid State Electrochem. 13, p. 1091–1099, 2009.

[29] H. Hillenbrand, M. Grass, C. Kaiva, Development and production of high strength pipeline steels // Niobium Science and Technology. Prog. Of the Int. Symposium on niobium. Orlando, Florida, USA, December 2-5, 2001, p. 543-571.

[30] O. Reepmeyer, W. Schuetz, A. Liessem, F. Grimpe, VERY HEAVY WALL X-70 DSAW PIPE FOR TENSION LEG APPLICATION, Proceedings of The Thirteenth (2003) International Offshore and Polar Engineering Conference, Honolulu, Hawaii, USA, May 25–30, 2003.

[31] I. Takeuchi, J. Fujino, A. Yamamoto, S. Okaguchi, Prospect of High Grade Steel Pipes

for Gas Pipeline, Proceedings of the international Pipe Dreamer's Conference held on 7-8 November 2002 in Yokohama, Japan, ed. M.Toyoda et R. Denys, 185-202, 2002.

[32] J.M. Masson, Élaboration de l'acier moulé - Analyse des processus métallurgiques, Tech. Ingenieur, no. M3624, 2007.

[33] J. Farhi, Coulée continue de l'acier - Généralités - Données physiques et métallurgiques, Techniques Ingénieur, M7810, 1989.

[34] J .Chone, Coulée continue de l'acier - Aspects métallurgiques, Techniques Ingénieur, M7810, 2004.

[35] M. Henri, Modélisation 3D thermomécanique du refroidissement primaire lors de la coulée continue d'aciers, Thèse de doctorat, 2009.

[36] F. Costes, Modélisation thermomécanique tridimensionnelle par éléments finis de la coulée continue d'aciers, Thèse de doctorat, 2004.

[37] A. Pokorny , J. Pokorny, Inclusions non métalliques dans l'acier, Tech. Ingenieur, vol. 33, no. M220, p 1–43, 1998.

[38] O. Cerri, Rupture à chaud dans les aciers au cours de leur solidification : Caractérisation expérimentale et modélisation thermomécanique, Thèse de doctorat, 2007.

[39] American Petroleum Institute, (2004), « API Specification 5L » 42nd Ed, Washington, D.C, 2004.

[40] J.M. Gray, Niobium bearing steels in pipeline projects, and technology, Niobium 2001, pages 889-906, 2002.

[41] Y. Yazawa, T. Furuhara et T. Maki, Effect of matric recrystallization on morphology, crystallography and coarsening behavior of vanadium carbide in austenite, Acta Mater., 52, p.3727-3736, 2004.

[42] R. Bengochea, B. Lopez, I. Gutierrez, Influence of the Prior Austenite Microstructure on the Transformation Products Obtained for C-Mn-Nb Steels after Continuous Cooling, ISIJ, 39 p. 583-591, 1999.

[43] B. Thomas and J.H. Schmitt, Durcissement des aciers : Mécanismes.Techniques Ingénieur, M4340 :1–20, 2002.

[44] A. Takahashi, M. Lino, Thermo-mechanical control process as a tool to grain-refine the low manganese containing steel for sour service line-pipe. ISIJ Int., 36, 235–240, 1996.

[45] T.N.Baker, Microalloyed Steels. Ironmak. Steelmak, 4, 264–307, 2016.

[46] S. Vervynckt, K. Verbeken, B. Lopez, J.J. Jonas, Modern HSLA steels and role of non-recrystallization temperature. Int. Mater. Rev. 57, 187–207, 2012.

[47] D.T. Llewellyn, Nitrogen in steels. Ironmak. Steelmak. 20, 35–41, 1993.

[48] G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein, A quantitative analysis of hydrogen trapping. Metall. Mater. Trans. A 9, 1571–1580, 1978

[49] A.J. DeArdo, M.J. Hua,K.G. Cho,C.I. Garcia, On strength of microalloyed steels: An interpretive review. Mater. Sci. Technol. 25,1074–1082, 2009.

[50] R. Soto, W. Saikaly, X. Bano, C. Issartel, G. Rigaut, A. Charai, Statistical and theoretical analysis of precipitates in dual-phase steels microalloyed with titanium and their effect on mechanical properties. Acta Mater. 47, 3475–3481, 1999.

[51] D.G. Stalheim, G.Muralidharan, The Role of Continuous Cooling Transformation Diagrams in Material Design for High Strength Oil and Gas Transmission Pipeline Steels. In Proceedings of the IPC 2006, Calgary, AB, Canada, 25–29 September 2006.

[52] I.Nomura, Metallurgical Technology in Microalloyed Steels for Automotive Parts. Mater. Jpn. 34, 705, 1995.

[53] Y.W.Wang, C. Feng, F.Y. Xu, B.Z.Bai, H.Z.Fang, Influence of Nb on Microstructure and Property of Low-Carbon Mn-Series Air-Cooled Bainitic Steel. J. Iron Steel Res. Int. 17, 49–53, 2010.

[54] Q. Sun, H. Di, J. Li, B. Wu, R. Misra, Comparative study of the microstructure and properties of 800 MPa microalloyed C-Mn steel weld joints by laser and gas metal arc welding. Mater Sci Eng A 2016, 669, 150–158.

[55] S. L. Mandelbg, A.A.Rybacov, B.G.Sidorenko, Resistance of pipe steel welded joints to solidification cracks. Avtom. Svarka 1972, 3, 1–5.

[56]C. Shiga, Effects of steelmaking, alloying and rolling variables on the HAZ structure and properties in microalloyed plate and line pipe. In Proceedings of the International Conference on The Metallurgy, Welding, and Qualification of Microalloyed (HSLA) Steel Weldments, Houston, TX, USA, 6–8 November1990; p. 327–350.

[57] T.N.Baker, Micro-alloyed Steel; Future Developments of Metals and Ceramics; Institute of Materials: London, UK, 1992; p. 75–119.

[58] A.C. Kneissl, G. Posch, C.I. Garcia, A.J. Deardo, In Proc. of Intl. Symp. On Low-Carbon Steels for the 90's, Pittsburg, USA, edited by G. Tither and S. Zhang (TMS), p. 113-120, 1992.

[59] A.J. Deardo, In Proc. of 2nd Int. Conf. on HSLA Steels, Beijing, China, edited by G. Tither and S. Zhang TMS, p. 21-26,1992.

[60] G. Tither, The development and applications of niobium-containing HSLA steels. In Proc. of 2nd Int. Conf. on HSLA Steels, Beijing, China, edited by G. Tither and S. Zhang (TMS), p.61-69,1992.

[61] C. Shiga, T. Hatomura, J.-I. Kudoh, A. Kamada, K. Hirose, T. Sekine, Development of Large Diameter High Strength Line Pipes for Low Temperature Services, Kawasaki steel technical report No.4, 97-109, 1

[62] G. K. Hillebrand, Development and production of High strength pipeline steels, Proceedings of the International Symposium Niobium, ed. P.J.P. BORDIGNON, Florida, USA, publications EUROPIPE n°43, 2001.

[63]S.J. Kim, C.G. Lee, T.H. Lee, S. Lee, Effects of coiling temperature on microstructure and mechanical properties of high-strength hot-rolled steel plates containing Cu, Cr and Ni. ISIJ Int. 40, 692–698, 2000.

[64] R.D.K.Misra, H. Nathani, J.E. Hartmann, F. Siciliano, Microstructural evolution in a new 770 MPa hot rolled Nb–Ti micro-alloyed steel. Mater. Sci. Eng. A 394, 339–352, 2005.

[65] C.P. Reip, S. Shanmugam, R.D.K. Misra, High strength microalloyed CMn (V–Nb–Ti) and CMn (V–Nb) pipeline steels processed through CSP thin-slab technology: Microstructure, precipitation and mechanical properties. Mater. Sci. Eng. A, 424, 307–3017, 2006.

[66] S. Shanmugam, R.D.K. Misra, J.E. Hartmann, S.G. Jansto, Microstructure of high strength niobium-containing pipeline steel. Mater. Sci. Eng. A, 441, 215–229, 2006.

[67] R.D.K. Misra, Z. Jia, R.O'Malley, S.G. Jansto, Precipitation behavior during thin slab thermomechanical processing and isothermal aging of copper-bearing niobium-microalloyed

high strength structural steels:The effect on mechanical properties. Mater. Sci. Eng. A, 528, 8772–8780, 2011.

[68]R. Riva, C. Mapelli, R.Venturini, Effect of Coiling Temperature on Formability and

Mechanical Properties of Mild Low Carbon and HSLA Steels Processed by Thin Slab Casting and Direct Rolling. ISIJ Int. 47, 1204–1213, 2007.

[69] C. Bataille, Laminage des produits longs - Définitions et paramètres, Techniques de l'Ingénieur, M7900, 2003.

[70] J.C. Villalobos, A. Del-Pozo, B.Campillo, J. Mayen, S. Serna Microalloyed Steels through History until 2018: Review of Chemical Composition, Processing and Hydrogen Service Metals 8 (5), 351, 2018.

[71] P.A. Peters, J.M.Gray, Genesis and Development of Specifications and Performance Requirements for Modern Linepipe—Strength, Toughness, Corrosion Resistance and Weldability; International Convention; Australia Pipeline Industry Association, Inc.: Hobart, Tasmania, Australia, 24–29 October 1992.

[72] T. Siwecki, J. Eliasson, R. Lagneborg, B. Hutchinson, Vanadium microalloyed bainitic hot strip steels. ISIJ Int.50, 760–767, 2010.

[73] Kim, Y.W.; Song, S.W.; Seo, S.J.; Hong, S.G.; Lee, C.S. Development of Ti and Mo micro-alloyed hot-rolled high strength sheet steel by controlling thermomechanical controlled processing schedule. Mater. Sci. Eng. A 2013, 565, 430–438.

[74] Gong, P.; Palmiere, E.J.; Rainforth, W.M. Thermomechanical processing route to achieve ultrafine grains in low carbon micro-alloyed steels. Acta Mater. 119, 43–54, 2016.

[75] W. Wang, Y. Shan, K. Yang, Study of high strength pipeline steels with different microstructures. Mater. Sci. Eng. A 2009, 502, p.38–44.

[76] G. Xu, X. Gan, G. Ma, F. Luo, H. Zou, The development of Ti-alloyed high strength micro-alloy steel. Mater. Des., 31, 2891–2896, 2010.

[77] F. Heisterkamp T. Carneiro, NIOBIUM: Future Possibilities – Technology and the market place, 2001.

[78] S. Sekfali, Influence de la microstructure sur le comportement local dans les aciers 16MND, Thèse de Doctorat, École Centrale Paris, 2004.

[79] V. Smanio-Renaud, Étude des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène des aciers non alliés en milieu H2S humide : contribution de l'émission acoustique, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2008.

[80] H. Alipooramirabad, R. Ghomashchi, A. Paradowska, et al., Residual stress-

microstructure-mechanical property interrelationships in multipass HSLA steel welds. J. Mater Process Tech.; 231: 456–467, 2016.

[81] Characterization of Carbon-Rich Phases in a Complex Microstructure of a Commercial X80 Pipeline Steel E.V. Morales, I.S. Bott, R.A. Silva, A.M. Morales, and L.F.G. de Souza Journal of Materials Engineering and Performance • May 2016.

[82] A. Amirat et al, Reliability assessment of underground pipelines under the combined effect of active corrosion and residual stress. Int. J. Press Vessels Piping; 83(2):107–117, 2006.

[83] Manuel pour le transport et la distribution du gaz, Titre VI : Matériaux utilisés pour les canalisations de transport et de distribution, Association technique de l'industrie du gaz de France, 1985.

Introduction

Actuellement, le processus d'interaction de l'hydogène avec les métaux est l'une des questions les plus intéressantes des sciences des matériaux et de la physique du solide. Cela est dû au comportement inhabituel de cet élément dans les métaux et à la nécessité pratique d'expliquer le fort effet négatif connu depuis longtemps de l'hydrogène sur les propriétés de la plupart des métaux et alliages.

Depuis le début du 20ème siècle, le problème de l'interaction de l'hydogène avec les métaux et leurs alliages fait l'objet d'une attention particulière par les chercheurs de nombreux pays. Malgré des études systématiques, le problème de l'interaction des systèmes métal-hydrogène reste ouvert en raison de la variété des approches et des méthodes pour évaluer l'effet de fragilisation par l'hydrogène et des milieux contenant de l'hydogène. L'augmentation du nombre d'études théoriques et expérimentales consacrées à l'établissement de schémas généraux et de mécanismes de fragilisation par l'hydrogène contribue au développement de diverses hypothèses et théories décrivant ce processus.

Un grand nombre de travaux, aussi bien en sciences des matériaux qu'en sciences fondamentales, ont été consacrées à l'étude de l'interaction de l'hydrogène avec les aciers.

Cela est dû au fait que l'hydrogène pénétrant dans le métal lors de la fusion, de la coulée, des processus chimiques et électrochimiques, est l'une des raisons les plus importantes de la détérioration des caractéristiques des matériaux de construction. Les principaux problèmes des matériaux de construction, et en particulier des aciers, sont la modification de leurs propriétés mécaniques sous l'influence de l'hydrogène et leur perméabilité à l'hydrogène. C'est pourquoi, le principal problème actuel est de minimiser la perméabilité à l'hydrogène des métaux et leurs alliages, en particulier les aciers .

L'acier est un alliage fer-carbone. En plus du fer et du carbone - les principaux composants, ainsi que d'éventuels éléments d'addition, l'acier contient une certaine quantité d'impuretés aléatoires qui affectent ses propriétés. Les additions dans l'acier sont le manganèse, le silicium, le soufre, le phosphore, ainsi que les gaz (oxygène, azote, hydrogène).

L'oxygène, l'azote et l'hydrogène sont des impuretés cachées néfastes. Leur influence est la plus forte. Elle se manifeste le plus fortement par une diminution de la ductilité et une augmentation de la susceptibilité de l'acier à la rupture fragile.

Bien que le problème de l'influence nuisible de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers soit étudié depuis une centaine d'années, mais de nombreuses questions

sont restées sans réponse, en particulier les principaux mécanismes expliquant cette influence sont encore contradictoires.

Actuellement, des recherches sont activement menées sur l'utilisation de l'hydogène comme carburant pour protéger l'environnement et lutter contre la pollution atmosphérique. On sait que l'hydrogène joue un rôle important dans le fer et ses alliages, exerçant un effet significatif sur leurs propriétés physiques et mécaniques, provoquant fragilisation, fissuration, etc. [1-7]. Un rôle important dans ces processus est joué par la capture des atomes d'hydrogène par les différents défauts cristallins (lacunes, atomes d'impureté, joints de grain, interphases, dislocations et d'autres défauts cristallins) [8–10]. Suite à la petite taille de l'hydogène et, par conséquent, sa grande mobilité, il pénètre facilement dans les alliages métalliques, au cours de leur fabrication et leur traitement. Étant donné que l'hydrogène a une faible solubilité et une mobilité élevée dans le fer et ses alliages, et que les caractéristiques de l'étude de son interaction avec les défauts sont relativement faibles comme l'énergie de liaison et l'énergie de dissolution (~ 1eV), tout cela pose des difficultés dans l'étude expérimentale de ces propriétés. À l'heure actuelle, la modélisation numérique est la méthode optimale pour étudier les systèmes métal-hydrogène, car elle ne nécessite pas de coûts matériels importants.

2.1. Propriétés de l'hydrogène

L'hydrogène est le plus petit des atomes (r_H = 0,053 nm). Son rayon atomique est du même ordre de grandeur que la taille des sites interstitiels du réseau métallique. Sa taille lui permet d'enter très facilement en solution d'insertion dans les métaux. Dans le cas du fer et de ses alliages, à la température ambiante, les sites interstitiels privilégiés sont les sites tétraédriques pour la structure cubique centrée (CC) et les sites octaédriques pour la structure cubique à faces centrées (CFC) [11,12].

De par sa taille, sa masse et l'existence d'une densité importante de sites interstitiels disponibles, la mobilité de l'atome d'hydrogène est très grande dans la plupart des réseaux métalliques ; à la température ambiante, elle est généralement supérieure de plus de dix ordres de grandeur à celle des autres atomes interstitiels [13].

Dans le métal, l'hydrogène peut se trouver sous deux types d'états énergétiques : soit en solution solide, appelé également hydrogène diffusible, soit piégé [8].

D'autre part, l'aptitude de l'hydrogène interstitiel à transférer sa charge électronique aux atomes proches voisins, est à l'origine de son effet particulier sur la cohésion des réseaux

métalliques et notamment son effet fragilisant [14].

La solubilité de l'hydrogène dans un matériau est étroitement liée à son interaction électronique avec le métal, et donc à la structure électronique du métal considéré. Dans les aciers dans les conditions normales, elle est généralement faible. Cela entraîne une tendance de l'hydogène interstitiel à ségréger dans des sites microstructuraux énergétiquement plus favorables (défauts, interfaces,…) [15].

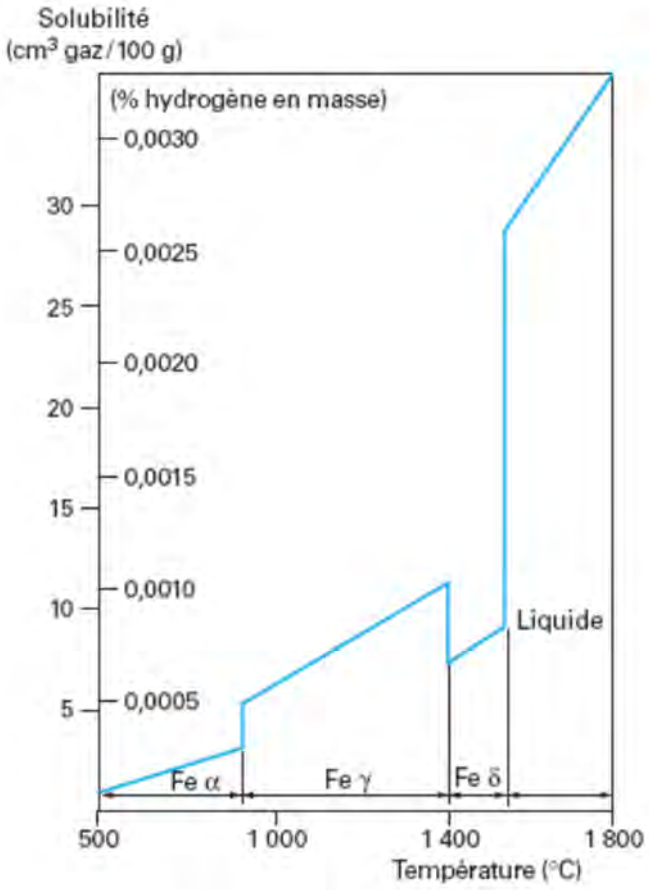

Figure 2.1: Solubilité de l'hydrogène dans le fer en fonction de la température [16]

La solubilité d'hydogène dans le fer, à pression constante, augmente avec la température (fig. 2.1). Ainsi, on remarque que la solubilité de l'hydrogène est beaucoup supérieure à l'état liquide qu'à l'état solide. Il est connu que le fer peut se trouver sous deux formes allotropiques – α et γ, ainsi la solubilité de l'hydrogène dans le fer γ est plus importante que dans le fer α. Au cours de la solidification, l'hydrogène se concentre beaucoup plus dans la phase liquide que dans la phase solide. Ainsi, les zones solidifiées en dernier sont plus riches en hydrogène. De même, pendant le refroidissement, l'hydrogène se concentre dans les zones ségrégées enrichies en éléments d'alliage où la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ se déroulera à une température plus basse que dans la matrice [13].

En fin de compte, on peut dire que sa faible solubilité dans les aciers, sa forte mobilité, et sa répartition, avec la présence des contraintes, sont des facteurs qui sont à l'origine des phénomènes de piégeage de l'hydrogène et ils constituent de ce fait la base de la fragilisation par l'hydrogène des aciers [13].

La solubilité de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages augmente en présence d'une contrainte de traction et elle diminue pour une contrainte de compression.

En résumé, on peut dire que la faible solubilité de l'hydrogène dans les aciers (forte tendance à la ségrégation), sa forte mobilité (aptitude à la ségrégation), et sa répartition hétérogène en présence de champs de contrainte sont des facteurs à l'origine des phénomènes de piégeage de l'hydrogène et constituent de ce fait la base de la fragilisation l'hydrogène des aciers [13].

Les auteurs du travail [10] ont déterminé expérimentalement l'évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans différents métaux et alliages utilisés dans l'industrie, présentée sur la figure 2.2.

2.2. Interaction de l'hydrogène avec les métaux

La présence de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages est l'une des principales sources de dégradation de leurs propriétés opérationnelles.

Dans les aciers, l'hydrogène diffuse rapidement (10 μm/s à température ambiante), a une très faible solubilité, à température ambiante de l'ordre de 2.6 x 10^{-4}ppm, et il interagit avec les dislocations. La principale cause de la dégradation des métaux et leurs alliages par l'hydogène est liée directement à sa faible solubilité dans le réseau cristallin. Ainsi, l'effet de l'hydrogène sur les propriétés plastiques du fer et ses alliages est assez complexe et il est impossible de prédire l'effet de l'hydrogène sur la fragilisation de l'acier.

Dans le métal, l'hydrogène peut se trouver dans divers états: dissous dans les interstices du réseau cristallin; accumulé dans les micropores sous forme moléculaire; hydrures avec le métal de base; en interaction avec les impuretés .

Ces états ne sont pas indépendants, il existe un équilibre entre l'hydrogène dans ces états. Par conséquent, la manifestation de la fralisation par l'hydrogène est très diverse, avec des visages différents.

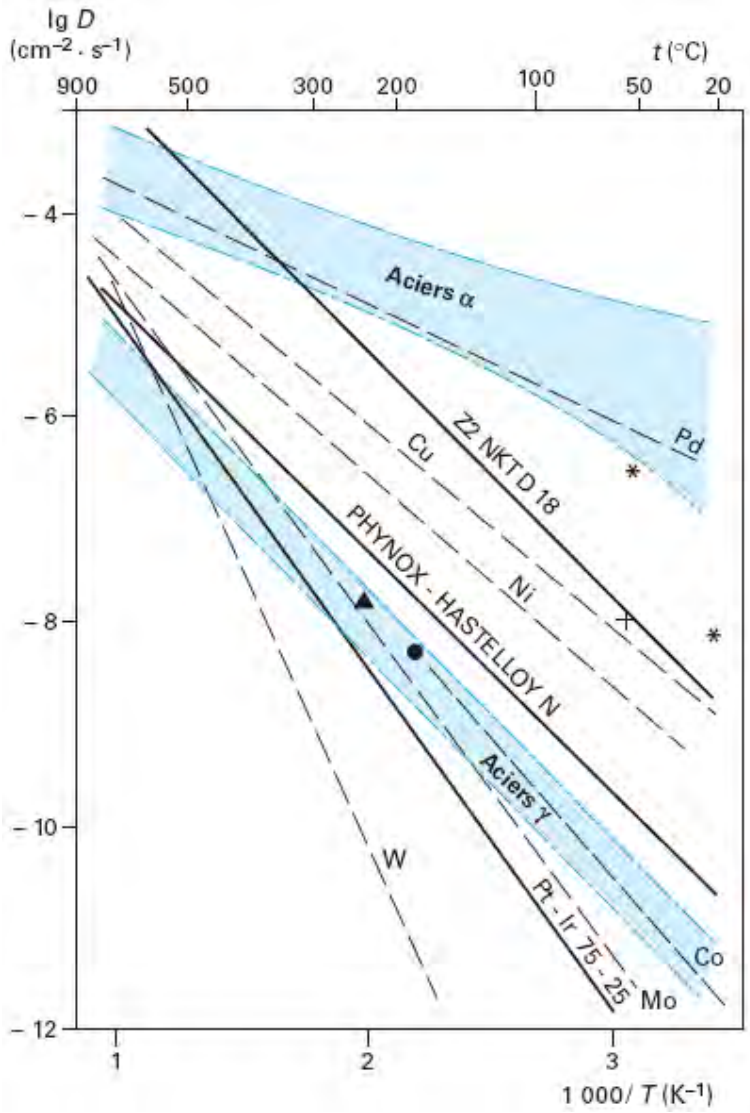

Figure 2.2 : Evolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans différents métaux [11]

De plus, suite aux caractéristiques uniques de l'atome d'hydogène, l'impureté H diffuse faiblement les rayons X et les électrons. Tout cela complique considérablement l'étude expérimentale directe du problème, de sorte qu'il n'y a toujours pas de consensus sur de nombreuses questions concernant l'état de l'hydrogène dans un métal. A cet égard, la simulation numérique atomistique peut s'avérer être un outil important pour clarifier les bases physiques de ce problème.

Dans un certain nombre de systèmes, l'hydrogène est capable de créer des phases hydrures stables. Dans ces métaux, la formation d'hydrures est généralement renforcée par la contrainte; par conséquent, la formation préférée de phases d'hydrure se produit près de la fissure, où la contrainte est élevée. Comme tous les hydrures sont très fragiles, leur formation au sommet de la fissure fragilise fortement le matériau, apparemment parce qu'ils empêchent la nucléation de nouvelles dislocations à proximité de la fissure.

2.3. Aspects de l'interaction de l'hydrogène avec les métaux

Il existe quatre types d'interactions entre l'hydogène et les métaux [14] :

- formation d'hydrures ioniques avec les métaux alcalins et alcalino-terreux (groupes IA et IIA), par exemple NaH et CaH_2, et l'hydrogène qu'ils contiennent est un ion négatif.
- formation d'hydrures covalents avec les éléments C, Si, S, Se, As, ainsi qu'avec les métaux des groupes IVB, VB et VIB, par exemple H_2S, AsH_3 et SiH_4.
- formation des solutions solides interstitielles avec un certain nombre de métaux (Cu, Ag, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, A1 et Pt), ce qui est indiqué, d'une part, par la solubilité $\sim\sqrt{P}$ et, d'autre part, par une augmentation de la solubilité avec l'élévation de la température.
- formation de pseudo-hydrures avec les éléments du groupe IIIA (Ce, La, etc.), du groupe IVA (Ti, Zr, Th, Hf) et du groupe VA (V, Nb, Ta). Dans ce cas, la solubilité change également proportionnellement à la racine carrée de la pression dans un certain intervalle de pression, mais à mesure que la température augmente, la solubilité diminue. Par contre, les métaux Au, Zn, Cd, In et Te n'interagissent pas avec l'hydrogène. La pénétration de l'hydrogène dans les métaux à pression normale est un processus complexe composé de plusieurs étapes successives : adsorption, dissolution, diffusion, sortie à la surface, désorption. Le diagramme énergétique de ce processus est illustré à la figure 2.3 [14].

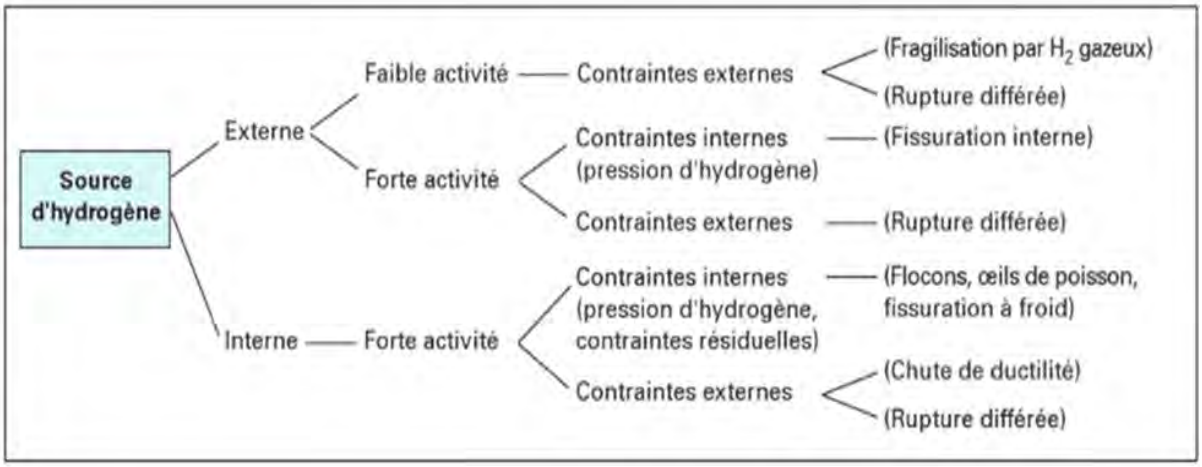

Figure 2.3: Classification des différentes sources d'hydrogène dans les métaux [14]

2.4. Pénétration de l'hydrogène dans les aciers

L'hydrogène se dissout en grandes quantités dans les métaux solides et liquides. Expérimentalement, il est admis que la pénétration de l'hydrogène dans un métal n'est possible que dans les conditions d'interaction de la surface métallique avec l'hydrogène

atomique ou ionisé. Les mécanismes d'hydrogénation des métaux et leurs alliages, différents qualitativement, sont [15 -19] :

- processus électrochimiques à basse température avec la participation d'ions hydrogène, qui sont réduits et sont absorbés par le métal sous forme d'atomes;
- dissociation thermique de l'hydrogène lors du contact du métal avec un milieu gazeux contenant de l'hydrogène à des températures et des pressions élevées ;
- réactions chimiques des métaux avec des composés d'hydrogène (par exemple, sulfure d'hydrogène, vapeur d'eau), avec formation de l'hydrogène, qui est absorbé par la phase métallique.

En pratique, la première étape du phénomène de la fralisation par l'hydrogène est la voie de pénétration de l'hydrogène dans les métaux et alliages métalliques. Généralement, l'hydrogénation des aciers peut avoir lieu lors des procédés métallurgiques (fusion, coulée), mise en forme par déformation plastique, traitement thermique, soudage, revêtements électrolytiques et des milieux agressifs de leur exploitation.

Le processus de pénétration de l'hydrogène dans un métal à partir d'un gaz est composé de plusieurs étapes [15 -19] :

- condensation de l'hydrogène gazeux à la surface du métal - adsorption physique (cette étape a lieu lors de l'hydrogénation à partir d'une phase gazeuse) ;
- dissociation des molécules adsorbées à la surface en atomes - adsorption activée, chisorption (elle est contrôlée par les forces de liaison chimique des atomes d'hydrogène avec des atomes du métal);
- transition des atomes à travers la surface dans le métal (dissolution, absorption, occlusion de gaz dans le métal);
- diffusion des atomes d'hydrogène de la surface vers l'intérieur du métal.

Suite à son petit rayon atomique, l'hydrogène pénètre dans métaux et leurs alliages sous forme atomique. L'hydrogène gazeux à haute pression, la charge électrochimique d'hydrogène et les réactions de corrosion sont les sources typiques d'hydrogène dans les métaux.

2.5. Solubilité de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages

Une fois, les atomes d'hydrogène adsorbés à la surface du métal, certains d'entre eux peuvent être restaurés en molécules et éliminés dans l'atmosphère sous forme de gaz.

Cependant, l'autre partie de l'hydrogène pénètre dans la surface du métal et se dissout dans le volume du métal de base

Les sources typiques d'hydrogène dans les métaux sont : hydrogène gazeux à haute pression, charge électrochimique d'hydrogène et réactions de corrosion.

Pour l'hydrogène gazeux à haute pression, la dissolution de l'hydrogène comporte trois étapes [15 -19] :

- première étape est l'absorption physique sur une surface solide en raison des interactions de Van der Waals entre l'hydrogène gazeux et la surface, avec une faible énergie d'absorption de 3 à 5 kJ /mol. L'absorption physique est réversible et il est facile d'atteindre l'équilibre ;

- deuxième étape est l'absorption. Suite à des interactions chimiques à courte portée, l'absorption chimique se produit dans une seule couche d'atomes. De plus, l'absorption chimique est irréversible et relativement lente en raison de l'énergie de dissociation élevée des molécules d'hydrogène gazeux de 4,47 eV et de l'énergie d'absorption élevée de 40-160 kJ/ mol ;

- troisième étape est la dissolution de l'hydrogène.

Suite à l'absorption chimique, les atomes d'hydrogène se diffusent vers l'intérieur des matériaux sous l'effet du gradient de concentration en hydrogène. Après leur adsorption à la surface du métal, certains atomes se combinent en molécules et partir dans l'atmosphère sous forme gazeuse. Par contre, l'hydrogène restant continue sa pénétration et se dissout dans le matériau. Pour l'hydrogène gazeux à haute pression, la concentration en hydrogène dissous (C_H) dans un métal suit la loi de Sieverts [20] :

$$C_H = S\sqrt{P_{H2}} \qquad (2.1)$$

S - constante de solubilité dépendant de l'alliage et de la température ; P_{H2} - pression partielle d'hydrogène.

Il existe différentes unités pour exprimer la quantité d'hydrogène dissous dans le métal C_H. Pour le système fer-hydrogène, les différentes unités sont : $1cm^3/100g = 8{,}92.10^{-5}$ % (masse) = $4{,}95.10^{-5}$%(at.) = $7{,}82.10^{-2}$ % (vol.) = 0,9 ppm. Pour raison de la commodité, la concentration d'hydrogène dans le fer et ses alliages est généralement mesurée en ppm, à savoir 1 ppm ≈ 1 cm^3 / 100 g.

La dissolution de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages est endothermique, c'est-à-dire qu'elle se déroule avec absorption de chaleur et elle augmente avec l'élévation de la température.

Pour les réactions de charge électrochimique d'hydrogène ou de corrosion, les réactions de dégagement d'hydrogène sont données par [21] :

$H_3O^+ + M \rightarrow MH_{ads} + H_2O$ (2.2)

$H_2O + M + e \rightarrow MH_{ads} + OH^-$ (2.3)

$MH_{ads} + H_3O^+ + e \rightarrow M + H_2 + H_2O$ (2.4)

$MH_{ads} + H_2O + e \rightarrow M + H_2 + OH^-$ (2.5)

$2\,MH_{ads} \rightarrow 2M + H_2$ (2.6)

$MH_{ads} \rightarrow MH_{abs}$ (2.7)

Où : *M* - surface métallique ; MH_{ads} - hydrogène absorbé à la surface du métal ; MH_{abs} - hydogène dissous.

Les processus présentés dans les réactions (2.2) et (2.3) participent à la formation des atomes d'hydrogène attachés à la surface métallique. Certains atomes d'hydrogène sont libérés sous la forme de molécules d'hydrogène, comme il est présenté dans les réactions (4) – (6).

Dans le cas de la charge électrochimique d'hydrogène, la concentration en hydrogène est aussi déterminée par les facteurs suivants : densité du courant de charge d'hydrogène, potentiel de charge d'hydrogène, temps de charge d'hydrogène, type d'électrolyte, température de charge d'hydrogène et la méthode de charge d'hydrogène.

D'autres chercheurs travaux [22 - 24] ont constaté que la concentration en hydrogène est proportionnelle à la racine carrée de la densité de courant de charge, comme suit :

$C_H = K\sqrt{i}$ (2.8)

Où : *K*- constante ; *i* - densité de courant.

Dans un cristal parfait, les atomes d'hydrogène sont préférentiellement localisés au niveau des sites interstitiels tétraédriques pour le cubique centré (*CC*) ou octaédriques pour le cubique à faces centrées (*CFC)*.

À température ambiante et une pression d'hydrogène de 0,1 MPa, la concentration atomique de l'hydrogène dissous dans le fer-α (CC) est très faible [25].

Les sites octaédriques et tétraédriques du réseau cristallin sont les sites principalement occupés par l'hydrogène (fig. 2-4) [15]. Le tableau 2.1 présente la taille et le nombre de sites

interstitiels par atome métallique.

Tableau 2.1 : Nombre et taille de sites interstitiels dans différentes structures (r - rayon atomique)

Structure	CFC		CC	
Site géométrique	O	T	O	T
Nbre de sites par atome métallique	1	2	3	6
Taille	0,414 r	0,225 r	0,155 r	0,291 r

2.6. Etat de l'hydrogène dans le métal

On trouve l'hydrogène dans le fer et ses alliages sous l'une des trois formes:

- ions chargés positivement - protons H^+ ;
- atomes adsorbés sur les interfaces internes ;
- molécules H_2 – dans les différentes discontinuités du matériau.

En se dissolvant dans le fer , l'hydrogène est à l'état ionisé par la formation d'ions-protons chargés positivement (H^+) [26].

Il est admis qu'à des températures normales, dans le réseau cubique centré (*CC*) du fer et ses alliages, l'hydrogène occupe principalement les pores tétraédriques, par contre dans le réseau cubique à faces centrées (*CFC*), l'hydrogène occupe les pores octaédriques [10].

Dans le gaz d'électrons, un proton libre est toujours partiellement écranté, ce qui entraîne la formation d'une soi-disant couche électronique. Cette couche électronique, c'est une condensation d'électrons des couches externes (gaz d'électronique), appelée quasi-ion hydrogène, qui est emportée par le proton lorsqu'il se déplace dans le métal [10].

Comme il est connu, à température ambiante, la solubilité de l'hydrogène dans le réseau cristallin du fer est très négligeable et l'hydrogène se trouve principalement dans des « pièges ».

2.7. Pièges à hydrogène

La présence de pièges à hydrogène dans les métaux aboutit à deux conséquences principales :

- premièrement, diminution de la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers l'acier ;
- deuxièmement, des accumulations locales d'hydrogène; et ainsi une augmentation de la quantité d'hydrogène absorbée par le métal [27, 28].

L'hydrogène dissous dans le réseau cristallin du fer et ses alliages, sous forme d'ions, possède l'énergie libre la plus élevée. Par contre, l'hydrogène, se trouvant dans les autres zones du matériau, a une énergie libre plus faible, par rapport aux positions normales du réseau cristallin, sont appelées des pièges [29, 30].

L'hydrogène ne se dissout que sous forme ionisée dans le réseau cristallin, tandis que dans les pièges, selon leur type, on le trouve dans les trois états cités ci-dessus. Mais, il existe toujours un équilibre dynamique entre l'hydrogène dissous dans le réseau cristallin et celui capturé par les pièges.

L'hydrogène peut, au cours de sa migration dans l'alliage via les différents sites interstitiels, rencontrer des défauts ponctuels, linéaires, surfaciques ou volumiques. Certains de ces défauts constituent des sites énergétiquement attractifs pour l'hydrogène. On dit qu'il s'y piège.

Comme il est déjà mentionné, à température ambiante, la solubilité de l'hydrogène dans le réseau cristallin du fer et ses alliages est négligeable et l'hydrogène est principalement totalement concentré dans les "pièges".

Les différentes hétérogénéités structurelles (lacunes, impuretés, dislocations, joints de grains, discontinuités, etc.) jouent le rôle de pièges dans les métaux.

Pour chaque type de pièges, l'hydrogène a une énergie de liaison *Eb* différente. Plus cette énergie est élevée, plus faible est la probabilité pour l'hydrogène de s'échapper du piège vers le réseau cristallin.

Sur la base de l'énergie d'activation des pièges à hydrogène (E_b), ces pièges sont divisés en pièges réversibles (E_b < 50 kJ /mol (ou 0,5 eV)) et pièges irréversibles (E_b > 70 kJ /mol (ou 0,7 eV)) [12]. Les pièges avec une énergie d'activation comprise entre 50 kJ/mole - 70 kJ/mol (ou 0,5 – 0,7 eV)) sont appelés pièges intermédiaires.

Les pièges réversibles, lorsque le nombre d'atomes d'hydrogène piégés est en équilibre avec le processus de diffusion, et les pièges irréversibles lorsqu'il y a une concentration d'atomes d'hydrogène qui est indépendante de la diffusion dans le métal.

L'hydrogène se trouve donc sous deux formes, soit il est piégé, soit il diffuse dans le

matériau. Dans les aciers écrouis, l'hydrogène peut être piégé dans les micro-vides dus à l'écrouissage

L'hydrogène se trouvant dans les pièges réversibles, peut les quitter relativement facilement, c'est pourquoi on l'appelle mobile par diffusion. L'énergie de liaison de l'hydrogène avec des pièges irréversibles est si élevée que la probabilité qu'il s'en échappe est presque nulle ; par conséquent, il est considéré comme immobile par diffusion [8].

Cependant, en pratique, la concentration en hydrogène est toujours très supérieure à la valeur calculée, cela est dû suite à la présence de pièges à hydrogène (lacunes, dislocations, joints de grains et des pièges à hydrogène en surface, comme le montre schématiquement (Fig. 2.5).

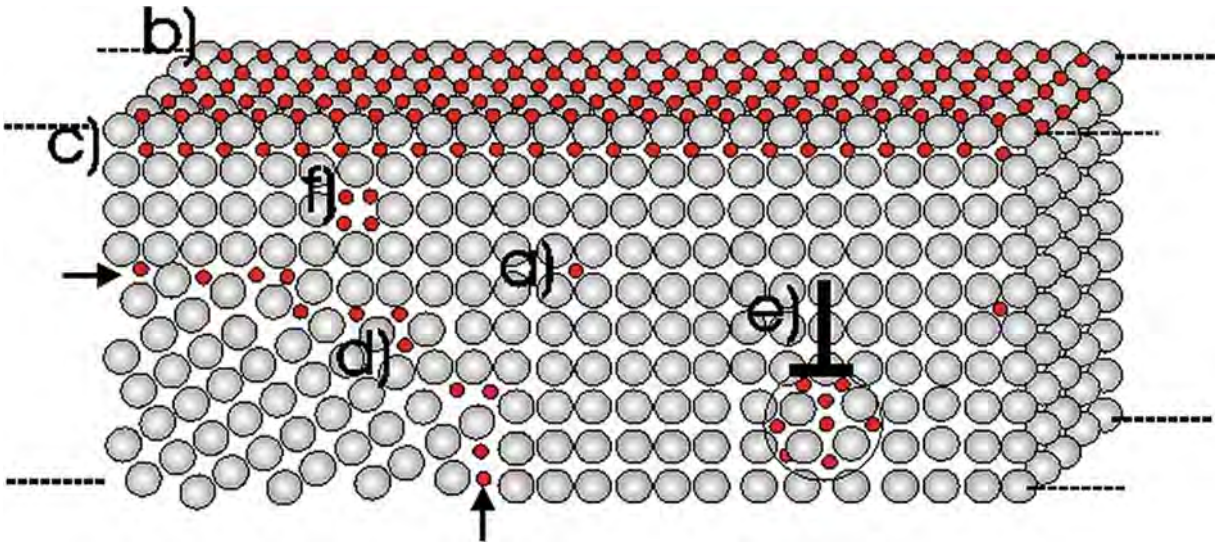

Figure 2.5 : Pièges à hydrogène dans les aciers : a)-sites interstitiels ; b)-pièges de surface ; c)-pièges souterrains ; d)-joints de grains ; e)-dislocations ; f)-lacunes [31]

Dans les pièges réversibles, on trouve les sites interstitiels, les dislocations, les joints de grains et les précipités cohérents, tandis que les carbures, les inclusions et les précipités sont des pièges à hydrogène irréversibles. Dans les travaux [30, 31], il est mentionné que la susceptibilité à la FPH des alliages est corrélée à la présence de pièges à hydogène réversibles.

Il est connu que la mobilité de diffusion de l'hydrogène est directement liée à son influence sur les propriétés mécaniques du matériau, il est plus correct de dire que les pièges réversibles sont des pièges contenant de l'hydrogène, ce qui peut conduire facilement à une fragilisation réversible par l'hydrogène.

Les lacunes, les impuretés, les dislocations et d'autres pièges maintiennent l'hydrogène sous la forme ionisée, par contre il n'y a pas de recombinaison des protons ni la formation de molécules d'hydrogène [32]. De plus, chacun de ces pièges a une capacité limitée ; ainsi ils ne

peuvent accueillir qu'un certain nombre déterminé d'atomes d'hydrogène [30].
Toutes les différentes classifications proposées sont conditionnelles, puisque la probabilité de fuite de l'hydrogène des pièges varie fortement sous l'influence des contraintes et des températures [10, 12].

Généralement, les atomes d'hydrogène sont redistribués par la diffusion d'hydrogène induite par la contrainte et l'immigration d'hydrogène induite par les dislocations.

Dans la littérature technique, les pièges remplis d'hydrogène à l'état moléculaire sont également appelés collecteurs [10]. La transition de l'hydrogène moléculaire d'un pore vers le réseau cristallin du métal n'est possible qu'après la dissociation de la molécule en atomes, ensuite les atomes sont ionisés en protons. On a longtemps cru que cela nécessitait une pression très élevée à l'intérieur du pore ou une température élevée ; c'est pourquoi les collecteurs d'hydrogène moléculaire ont été considérés comme des pièges de type irréversible [10].

2.8. Transport d'hydrogène dans le fer et ses alliages

Le déplacement et la redistribution de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages peuvent avoir lieu comme suit:

- par diffusion (le long des interstices du réseau cristallin, des joints de grains et des interphases, etc.),
- par déplacement avec les dislocations mobiles.

a. Diffusion de l'hydrogène

Dans les conditions normales, la diffusion de l'hydrogène dans le fer et ses alliages a se déroule globalement suivant les interstices du réseau cristallin [10]. Comparativement, avec tous les éléments chimiques, c'est l'atome d'hydrogène qui a la plus grande mobilité de diffusion dans le fer et ses alliages suite à son très petit rayon atomique (fig.2.6).

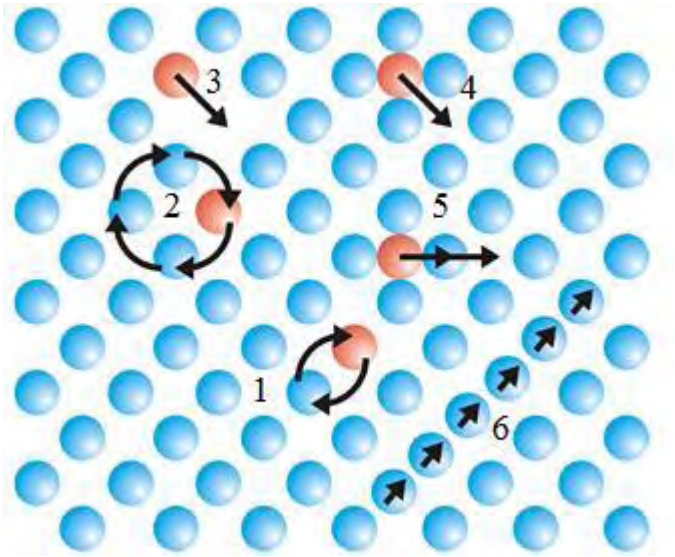

Figure 2.6 : Schéma des principaux mécanismes de diffusion :
1-échange direct ; 2 -échange cyclique ; 3 -mécanisme lacunaire ; 4 -interstitiel direct ; 5 - interstitiel indirect ; 6 – crowdion [33].

Pour un grand remplissage des sites interstitiels, quand seulement une petite partie des interstices est libre pour les transitions par diffusion des atomes d'hydrogène voisins, le mécanisme de diffusion «lacunaire» devient prédominant - suivant les sites interstitiels libres. D'autres mécanismes de diffusion, tels que échange simple, échange cyclique, interstitiels direct et indirect et « crowdion » peuvent rivaliser avec le mécanisme lacunaire avec un remplissage toujours croissant des interstices.

À des concentrations élevées d'hydrogène, outre le fait que les sites interstitiels sont occupés, le rôle de l'interaction interatomique H-H devient perceptible. La prise en compte de l'interaction H - H conduit à identifier la dépendance du coefficient de diffusion de la concentration d'hydrogène [33] et les particularités de la distribution des atomes d'hydrogène interstitiels selon les sites interstitiels de types différents [1, 8]. Ainsi, un rôle important est joué par l'effet de l'auto-formation des flux de diffusion des atomes d'hydrogène interstitiels, qui est dû à la fois à l'interaction interatomique et à l'influence mutuelle des flux des divers composants de l'alliage interstitiel [34].

En fin de compte, on peut dire que le comportement de l'hydrogène dans un métal peut être similaire au comportement des électrons [7, 9]. Ainsi, l'élaboration de la théorie quantique de la diffusion reste l'un des problèmes non résolus de la physique du solide.

Ainsi, le coefficient de diffusion de l'hydrogène, dans le fer-α à température ambiante, est d'environ de 10^{12} fois supérieur aux coefficients de diffusion du carbone. Par contre, à des températures relativement basses, les valeurs expérimentales du coefficient de diffusion de

l'hydrogène sont très variables (de $2 \cdot 10^{-9}$ à $9 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s) [10]. Cette grande dispersion des valeurs est le résultat direct des pièges [31].

Avec l'augmentation des pièges dans le métal, on remarque une diminution proportionnelle du coefficient de diffusion de l'hydrogène.

Une simple approximation de la distance de diffusion, x, à un instant donné, t, (par exemple le temps de test) :

$$x = \sqrt{2Dt} \qquad (2.9)$$

Où D - coefficient de diffusion, qui peut être calculé :

$$D = D_0 . e^{(-Ea/RT)} \qquad (2.10)$$

Où : D_0 - coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'acier indépendant de la température ; T – température absolue ; R – constante des gaz parfaits ; E_a - énergie d'activation du site piège où se trouve l'hydrogène. Cette énergie d'activation peut varier fortement selon le type de site de piégeage de l'hydrogène.

De plus, la diffusion des atomes d'hydrogène dans un métal dépend d'un certain nombre de facteurs [3] :

- gradient de concentration en hydrogène ;
- gradient de contrainte ;
- épaisseur du matériau ;
- composition et structure du matériau ;
- contraintes résiduelles ou ;
- inclusions non métalliques, fissures et cloques ;
- joints de grains et densités de dislocations.

b. Transport par dislocations

Il est évident que les dislocations sont des pièges pour l'hydrogène. Mais, par exemple, contrairement aux joints de grains, suite à leur mouvement les dislocations sont des pièges mobiles, c'est-à-dire lors d'une déformation plastique de l'acier, les dislocations se mettent en mouvement.

Ainsi, l'hydrogène se déplace avec les dislocations. Plusieurs travaux [25, 26] soulignent la possibilité du transport d'hydrogène par les dislocations. Dans d'autres travaux [27, 28], on a indiqué que la saturation du métal en hydrogène lors de la déformation plastique est beaucoup plus élevée que par diffusion. Le transport de l'hydrogène par les dislocations est d'une très grande importance dans l'étude du problème de la fragilisation par l'hydrogène du

fer et ses alliages pour diverses raisons [27] :

- ce mode de transport permet à l'hydrogène d'influencer les propriétés du fer et ses alliages lorsqu'ils sont étudiés ou exploités dans l'hydrogène à haute pression. Expérimentalement, on a montré que la dissolution accélérée de l'hydrogène dans le métal ne se produit que dans la zone déformée plastiquement [28], alors qu'il n'y a aucune diffusion active [28 -30] ;
- cela peut expliquer l'intensification du processus de nucléation, de la croissance et de la coalescence des pores sous l'action de l'hydrogène, entrainant une destruction ductile accélérée [31-35].

2.9. Hydrogénation des aciers.

Le processus d'hydrogénation dépend de nombreux paramètres et constitue la première étape du développement de la fraglisation par l'hydrogène.

L'hydrogène peut pénétrer dans les métaux sous forme gazeuse ou par réduction électrochimique des espèces hydrogénées des phases aqueuses. Pour le premier cas, ces facteurs sont principalement environnementaux, tels que la pression appliquée, la pureté du gaz et la température ; tandis que, pour le second cas, les facteurs prédominants sont le potentiel de l'interface électrolyte-métal, la densité de courant appliquée, la composition de l'électrolyte et le pH de la solution [36].

a. Hydrogénation à partir de la phase gazeuse

De nombreux modèles ont été proposés pour l'hydrogénation par voie gazeuse. De manière générale, les réactions impliquées sont l'adsorption de l'hydrogène moléculaire, la dissociation de la molécule d'hydrogène et donc les atomes d'hydrogène sont adsorbés à la surface, et la diffusion ultérieure des atomes adsorbés à la surface dans le réseau cristallin du métal [36] :

$$H_2 \rightarrow 2H_{ads}, \quad (2.11)$$

$$H_{ads} \leftrightarrow H_{metal} \quad (2.12)$$

Pour la plupart des métaux exposés à une atmosphère d'hydrogène gazeux, l'interaction gaz-solide est définie par trois étapes : physisorption, chimisorption et absorption [37], ces processus sont décrits dans la figure 2.7.

• La physisorption est le résultat des forces de Van Der Waals entre la surface métallique et un adsorbant. Elle est totalement réversible, et elle est généralement instantanée (adsorption directe de la molécule d'hydrogène à la surface).

• La chimisorption est une réaction chimique qui se produit entre un atome de la surface métallique et la molécule adsorbante.

Les forces chimiques impliquées sont de courte portée et sont limitées aux couches simples. La chimisorption est généralement lente et elle peut être réversible ou irréversible.

Ce processus peut être lié à la formation de liaisons covalentes entre un atome ou une molécule adsorbante et un atome de surface (dissociation directe en hydrogène atomique).

• L'absorption, c'est une interaction gaz-solide, qui implique l'incorporation des produits de la chimisorption dans le réseau cristallin du métal et sa diffusion ultérieure. Selon le mécanisme d'entrée, l'absorption d'hydrogène peut être sous forme atomique ou ionique (H^+) [38].

Le principal avantage de cette méthode est la possibilité d'obtenir une concentration d'hydrogène strictement définie et en même temps uniforme suivant la section transversale de l'échantillon.

Cependant, cette méthode exige un chauffage à température élevée de l'échantillon métallique, dans la majorité des cas, son utilisation est inacceptable, car elle entraine des transformations de phase et de structure, et également à certaines réactions chimiques de l'hydrogène avec des éléments d'alliage (exemple, le carbone).

La fragilisation de l'hydrogène est fortement affectée par des facteurs environnementaux tels que la pression de l'hydrogène gazeux, la pureté de l'hydrogène et la température. La susceptibilité à la fragilisation par l'hydrogène à haute pression (70 MPa) est influencée par la solubilité de l'hydrogène (S) et la diffusivité (D). La solubilité S est fonction de la concentration surfacique d'hydrogène (C_0) et de la pression d'hydrogène (P) selon la loi de Sievert [39] :

$$C_0 = SP^{1/2} \qquad (2.13)$$

Suite à la relation directe entre C_0 et P appliquée, l'augmentation de la pression du gaz est associée à une susceptibilité élevée à la fragilisation par l'hydrogène [40]. C'est-à-dire que la ductilité tend à diminuer proportionnellement à la racine carrée de la pression de l'hydrogène [41].

b. Hydrogénation électrolytique

Un grand intérêt est prêté au mécanisme de production électrochimique d'hydrogène dans les aciers en solution aqueuse. Il est admis que la réaction se déroule en plusieurs étapes.

La première étape d'entre elles est un transfert de charge initiale qui produit l'adsorption de l'hydrogène atomique. Dans les solutions acides, cela implique la réduction d'un ion

hydrogène.

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{ads} + H_2O \quad (2.14)$$

Dans les solutions neutres et alcalines, où la concentration en hydrogène est très faible, la réaction change pour la réduction des molécules d'eau.

$$H_2O + e^- \rightarrow H_{ads} + OH^- \quad (2.15)$$

La deuxième étape de la réaction pour produire de l'hydrogène moléculaire peut se dérouler suivant : dans le premier d'entre eux, connu sous le nom de désorption chimique, recombinaison chimique , deux atomes d'hydrogène adsorbés se combinent pour produire de l'hydrogène moléculaire.

$$H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2 \quad (2.16)$$

Alternativement, les atomes d'hydrogène adsorbés peuvent participer à une deuxième réaction électrochimique, connue sous le nom de désorption électrochimique, [42] :

$$H_{ads} + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2 + H_2O \text{ (acide)} \quad (2.17)$$

$$H_{ads} + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^- \text{ (neutre ou alcalin)} \quad (2.18)$$

Une troisième réaction, qui se déroule parallèlement avec la réaction de désorption, est la pénétration de l'hydrogène atomique dans le métal à partir d'un état d'adsorption de surface :

$$H_{ads} \rightarrow H_{metal} \quad (2.19)$$

Dans de nombreux cas, la cinétique de ces réactions est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le métal.

Si l'hydrogène adsorbé est produit à partir d'une phase gazeuse ou d'une solution aqueuse, alors la présence des atomes d'hydrogène déforme la structure cristalline de la surface métallique [43].

En conclusion, pour le chargement d'hydrogène, on utilise souvent l'hydognation électrolytique pour sa simplicité.

Les avantages de cette technique sont il n'y a pas de chauffage d'une part, et d'autre part on a la possibilité de changer la concentration en hydrogène.

La cellule de Chargement d'hydrogène représente un conteneur rempli d'électrolyte, dans lequel l'échantillon est la cathode avec une contre-électrode - anode, alimenté par un générateur de courant continu.

Avec le passage du courant continu à travers l'électrolyte, les ions hydrogène chargés positivement (H^+) se déplacent de l'anode vers la cathode et ils se dissolvent dans cette dernière (c'est-à-dire l'éprouvette), suivant les réactions chimiques cités ci-dessus qui se déroulent sur la surface métallique.

Toute hydrogénation d'un matériau donné dépend de plusieurs facteurs :

- pour la cellule d'électrolyse : température, concentration et composition chimique de l'électrolyte, densité de courant i, durée ;
- pour le matériau : composition chimique, microstructure, propriétés mécaniques, géométrie, état de surface de l'échantillon.

Au cours de l'hydrogénation des aciers à haute résistance, parfois on applique des revêtements galvaniques à la surface, qui protègeront l'acier, contre la fissuration par corrosion sous contrainte.

Jusqu'à ce jour, il n'existe pas une méthode standard pour l'hydrogénation des aciers.

Suite à la variation proportionnelle de la concentration en hydrogène et de la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages avec $\sqrt{i}$, au cours de l'hydrogénation électrolytique, on peut déterminer la vitesse de migration des ions d'hydrogène vers la cathode par la densité de courant (i) [44 - 47].

Comme matériau d'anode, généralement, il est préférable d'utiliser le platine, suite à sa non dissolution dans l'électrolyte et à sa non déposition sur la cathode.

La capacité d'hydrogénation d'un électrolyte pur est déterminée par sa concentration en ions hydrogène. La concentration maximale d'ions se trouve dans les acides sulfurique et chlorhydrique (H_2S et HCl). Mais il est connu que l'hydrogénation dans les électrolytes purs est très faible.

Pour améliorer la capacité d'hydrogénation de électrolytes purs, on utilise des stimulants d'hydrogénation (phosphore, soufre, arsenic, etc.) [9, 10]. Ainsi, les stimulants ralentissent la recombinaison des ions à la surface de l'échantillon, tout en fournissant les meilleures conditions de pénétration de l'hydrogène dans le matériau.

Bibliographie

[1] K. Takayama, R. Matsumo, S. Taketomi, N. Miyasaki, Hydrogen diffusion analyses of a cracked steel pipe under internal pressure, International Journal of Hydrogen Energy 36, p.1037-1045, 2011.

[2] M. Dadfarnia, P. Novak, D.C. Ahn, J.B. Liu, P. Sofronis, D.D. Johnson, I.M. Robertson, Recent advances in the study of structural materials compatibility with hydrogen, Adcanced Materials 22, p.1128-1135, 2010.

[3] C. S. Marchi, B.P. Somerday, S.L. Robinson, Permeability, solubility and diffusity on hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures, International Journal of Hydrogen Energy 32, p.100-116, 2007.

[4] Y. Murakami, The effect of hydrogen on fatigue properties of metals used for fuel cell system. International Journal of Fracture 95, p.138-167, 2006.

[5] W. Grochala, P. P. Edwards, Chemical Reviews 104, p.1283-1316, 2004.

[6] M. Fleischmann, S. Pons, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 261, p. 301-308, 1989.

[7] R. A. Oriani, J. P. Hirth, M. Smialowski, Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, Noyes Publications, 1985.

[8] A. Turnbull, Hydrogen diffusion and trapping in metals // Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies / ed. by R. P. Gangloff, B. P. Somerday. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2012. p. 89–128.

[9] A. Krom, Hydrogen trapping models in steel / A. Krom, A. Bakker // Metall. Mater. Trans. B. Vol. 31, № 6. P. 1475–1482, 2000.

[10] R. A. Oriani, The diffusion and trapping of hydrogen in steel / R. A. Oriani // Acta Metall. Vol. 18, № 1, p. 147–157, 1970.

[11] L. Dieter, Corrosion de surface des métaux, traité des matériaux, presses Polytechniques et Universitaires romandes, Lausanne, 1997, p.429

[12] C. A. Wert, Trapping of Interstitials in Metals / C. A. Wert, R. C. Frank // Annu. Rev. Mater. Sci. Vol. 13, № 1. p. 139–172, 1983. .

[13] J. Chêne, L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité-environnement, PlastOx 2007 (2009), p. 131–145.

[14] L. Coudreuse,, J. Chene, et A.M. Brass, Fragilisation des aciers par l'hydrogène: Etude et prévention, Ed. Techniques Ingénieur, 2008.

[15] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System Basic Bulk Properties, Springer, 2005.

[16] D. G. Westlake, J. Less, Common Met., 90, p. 251–273, 1983.

[17] D. G.Westlake, H. Shaked, P.R. Mason, B.R. McCart, M.H. Mueller, T. Matsumoto, M.J. Amano, Less Common Met. 88, p.17–23, 1982.

[18] D.G. Westlake, J. Less, Common Met., 75, p.177–185, 1980.

[19] A. Switendick, Zeitschrift für Phys. Chemie, p. 447–470, 1979.

[20] J.-G. Sezgin, C. Bosch, A. Montouchet, G. Perrin, K. Wolski, Int. J. Hydrog. Energy 42, 15403, 2017.

[21] A. Lasia, J. Electrochem. Soc. 142, 3393, 1995.

[22] T.P. Perng, J.K. Wu, Mater. Lett. 57, 3437, 2003.

[23] R.N. Iyer, H.W. Pickering, M. Zamanzadeh, J. Electrochem. Soc. 136, 2463 ,1989.

[24] M. Devanathan, Z. Stachurski, J. Electrochem. Soc. 111, 619, 1964.

[25] K. Kiuchi, R.B. Mclellan, Acta Metall. 31, 961, 1983.

[26] S.M. Myers, M.L. Baskes, H.K. Brinbaum, J.W. Corbett, G.G. Deleo, S.K. Estreicher, E.E. Haller, P. Jena, N.M. Johnson, R. Kirchheim, et al., Hydrogen interactions with defects in crystalline solids. Rev. Mod. Phys. 64, 559, 1992.

[27] J. A. Donovan, Accelerated evolution of hydrogen from metals during plastic deformation, Metallurgical Transactions A, vol. 7, no. 11, p. 1677–1683, 1976.

[28] T. Asoaka, G. Lapasset, M. Aucouturier, P. Lacombe, Observation of hydrogen trapping in Fe-0.15 wt % Ti alloy by high resolution autoradiography. Corrosion, 34, 39–47, 1978.

[29] R.A. Cottis, Hydrogen Embrittlement; School of Materials: Manchester, UK, 2010.

[30] L. Qian, A. Andrej, Reversible hydrogen trapping in a 3.5 NiCrMoV medium strength steel. Corros. Sci., 96, 112–120, 2015.

[31] A. Pundt, R. Kirchheim, Hydrogen in metals: Microstructural aspects, Annu. Rev. Mater. Res. 36, 555–608, 2006.

[32] J. Skogsmo, S. Nordänger, Hydrogen embrittlement - mechanisms, causes and measures, IVF-Skr., Vol. 97823, p. 94, 1997.

[33] J. Philibert, Atom movements: Diffusion and mass transport in solids, Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991.

[34] H. Mehrer, Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion controlled processes ; with 27 tables, Springer, Berlin and Heidelberg, 2007, vol. 155.

[35] S. Challet, M. Latroche, F. Heurtaux, Mater. Sci. Technol. 2005, p.13–21.

[36] G. Jerkiewicz, Progress in Surface Science 57, p.137-186, 1998.

[37] W. S. Zhang, X. W. Zhang, H. Q. Li, Journal of Electroanalytical Chemistry, 434, p.31-36, 1997.

[38] F. Ejim, Hydrogen Diffusion in Pipeline Steels. Ph.D. Thesis, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Milan, Italy, 2011.

[39] R.W.Pasco, P.J. Ficalora, Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys; Noyes Publications: Park Ridge, NJ, USA, p. 199–214, 1984.

[40] B. Afrooz, Hydrogen Embrittlement; Saarland University: Saarbrücken, Germany, 2011.

[41] Xu, K. Hydrogen Embrittlement of Carbon Steels and Their Welds; Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technology; Woodhead: Philadelphia, IL, USA, 2012 p. 526–561.

[42] R.J.Walter, W.T.Chandler, Effects of High Pressure Hydrogen on Metals at Ambient Temperature; No. N-70-18637; NASA-CR-102425; Rocketdyne: Canoga Park, CA, USA, 1968.

[43] A.W. Thompson, I.M. Bernstein, Selection of structural materials for hydrogen pipelines and storage vessels. Int. J. Hydrog. Energy, 2, 163–173, 1977.

[44] W. J.Hui, Y. Q. Weng, H. Dong, Steels for High Strength Fastener; Metallurgical Industry Press: Beijing, China, 2009.

[45] R. Imbihl, R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, T. Matsushima, Phase transitions of a two-dimensional chemisorbed system: H on Fe(110). Surface Sci.,117, p.257–266, 1982.

[46] T.P. Perng, J.K. Wu, Mater. Lett. 57, 3437, 2003.

[47] R.N. Iyer, H.W. Pickering, M. Zamanzadeh, J. Electrochem. Soc. 136, 2463, 1989.

Introduction

La fragilisation par l'hydrogène (FPH) des aciers est l'une des causes les plus importantes de destruction des éléments des structures métalliques dans l'industrie.

Généralement, la fragilisation par l'hydrogène est divisée en deux groupes : interne et externe. La première concerne la fragilisation provoquée par l'hydrogène contenu dans la matrice métallique, à la suite du procédé de fabrication ; la seconde est causée par l'exploitation dans un milieu hydrogéné.

L'intérêt pour l'étude du problème de la fragilisation par l'hydrogène est apparu vers la fin du 19ème siècle, c'est-à-dire aux environs de 1875. Il fut découvert suite à la diminution de la ductilité des pièces de fer et ses alliages après leur traitement par l'acide [1]. Plus tard, on a compris que la cause de leur fragilisation est l'hydrogène dissous, libéré lors de l'interaction de l'acide avec le métal Actuellement, tous les chercheurs dans le domaine de la fragilisation par l'hydrogène admettent que c'est Johnson qui est le premier qui a constaté l'influence négative de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques du fer et ses alliages.

Maintenant, il est admis que la FPH peut se manifester dans presque tous les métaux sous différente forme. Ainsi, cette différence dans la nature de la manifestation de la FPH dans les métaux et leurs alliages est liée directement aux différents types d'interactions de l'hydrogène avec eux et aussi aux différentes phases formées au cours de cette interaction.

Malgré l'investissement remarquable dans la recherche impliquant la théorie et les données expérimentales, la compréhension de la FPH reste toujours d'actualité. La FPH a de nombreuses facettes avec de larges implications. L'interaction complexe entre les différents aspects de la fragilisation par l'hydrogène (fig.3.1) a donné lieu à un nombre énorme de résultats parfois contradictoires.

L'effet de fragilisation par l'hydrogène est caractérisé par une diminution de la ductilité des matériaux jusqu'à une rupture fragile sous l'application d'une contrainte relativement faible. Même peu d'hydrogène dissous dans l'acier peuvent provoquer des fissures et une perte de ductilité, en particulier dans les aciers à haute résistance. Les aciers à haute résistance sont très susceptibles à la fragilisation par dissolution de l'hydrogène et principalement à la rupture par fissuration.

Les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène sont souvent associés à la présence de zones plastiques dans le matériau. Le modèle d'interaction hydrogène-déformation plastique a pour principe de base que l'hydrogène protonique peut être transporté et piégé par les dislocations.

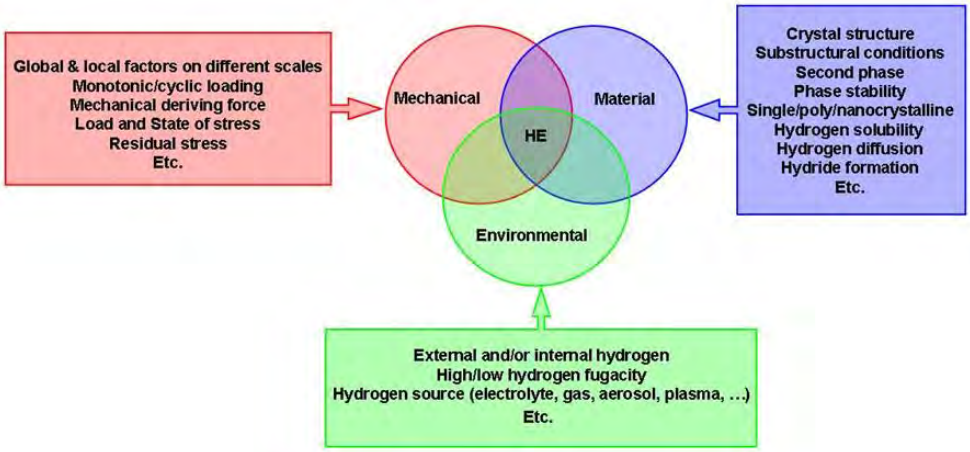

Figure 3.1 : Description globale des aspects d'interaction de la FPH [2]

Il contribue alors à la création d'une microfissure au niveau de l'empilement des dislocations [3].

Maintenant, les effets de l'hydrogène se divisent en deux grandes classes :

- Fracture quasi-fragile dans les aciers à haute résistance se produisant pour des concentrations relativement faibles d'hydrogène.
- Fissuration interne et cloquage de surface dans les aciers à faible résistance, en particulier les aciers au carbone, suite à la très grande fugacité interne de l'hydrogène, entrainant la fissuration induite par la pression d'hydrogène, appelée HE.

On a deux types de paramètres qui rendent difficile l'étude de la FPH : paramètres externes (température, pression, déformation, etc.) et paramètres internes (structure, phase, composition chimique, contraintes résiduelles, etc.). Ces facteurs impactent fortement la manifestation et l'intensité de la FPH. Les différentes formes de manifestation de la FPH dans les métaux et leurs alliages ont entrainé ainsi des classifications différentes de la FPH.

On peut citer les FPH suivantes : réversible et irréversible interne (à partir d'hydrogène dissous dans le matériau) et externe (à partir d'hydrogène du milieu environnant en contact avec le matériau) [4, 5]. Tout cela est le résultat de la grande mobilité par diffusion de l'hydrogène et ainsi qu'aux produits de sa réaction avec les métaux et leurs alliages. La fragilisation par l'hydrogène est aussi affectée par le taux de déformation, ce qui suggère que la diffusion de l'hydrogène dépend du temps comme un paramètre de contrôle. D'autre part, la FPH est plus sévère à température ambiante sous contraintes ou bien lors des essais à de faibles vitesses de déformation. La température peut renforcer la diffusion de l'hydrogène dans les zones de forte concentration.

Il existe d'autres variables qui peuvent également influencer fortement l'action de l'hydrogène (fig. 3.2).

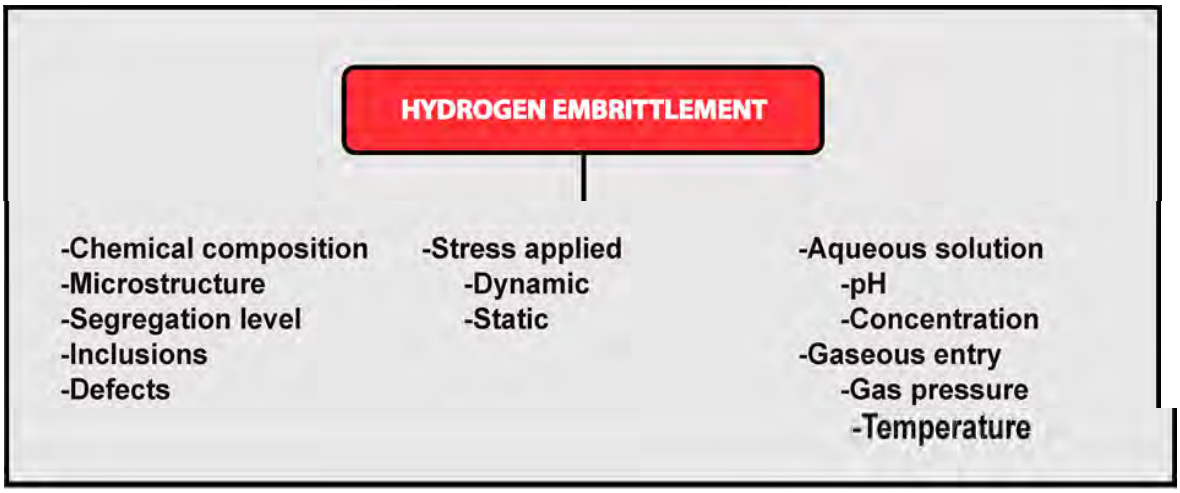

Figure 3.2 : Variables impliquées dans le phénomène de fragilisation par l'hydrogène [6]

Pour résumer le phénomène de FPH, on peut dire que suite à une concentration d'hydrogène et un gradient de contrainte, l'hydrogène diffuse et s'accumule au niveau de la zone de concentration de contrainte. Ainsi, lorsque la concentration locale d'hydrogène atteint une certaine valeur critique, qui jusqu'à présent elle est inconnue, on a l'apparition d'une rupture schématisée par la figure 3.3.

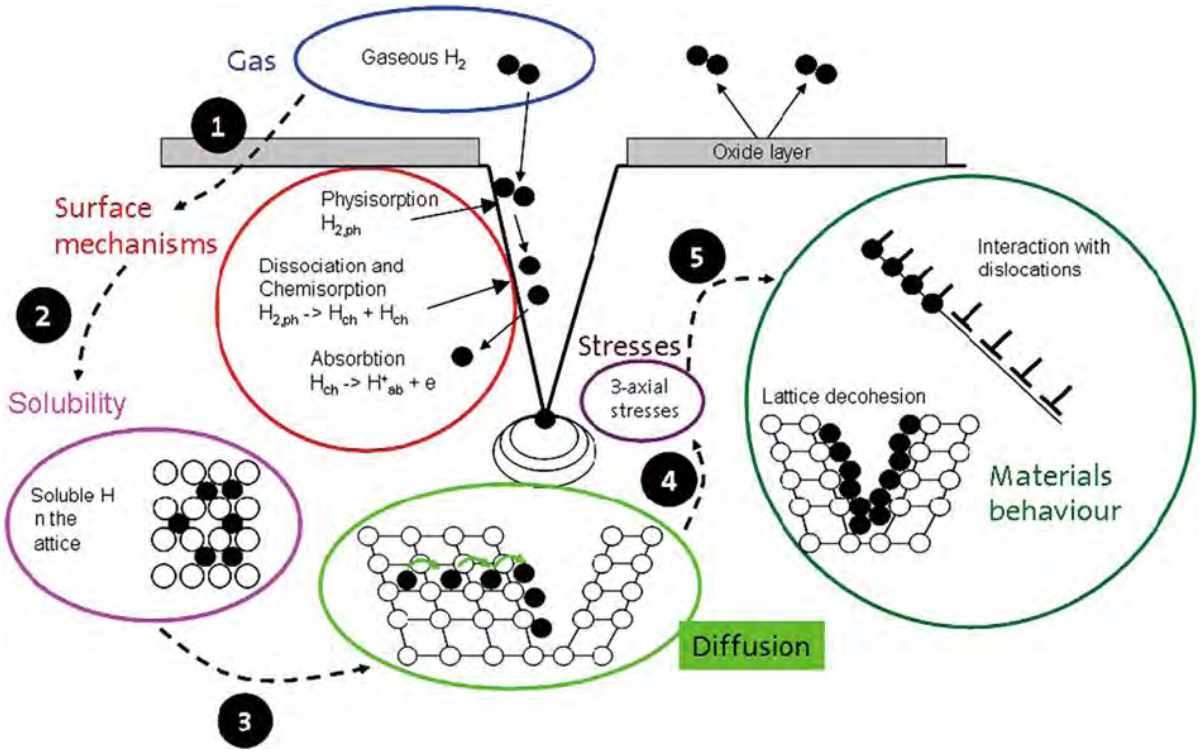

Figure 3. 3: Diagramme schématique de l'évolution des atomes d'hydrogène et de la défaillance de la FPH [7]

Les nombreux travaux de recherche, sur l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers, montrent que l'hydrogène peut affecter, plus généralement [8] :

- ductilité et striction ;
- limite d'élasticité ;
- contrainte de rupture ;
- ténacité ;
- .tenue en fatigue.

Cependant, dans le cadre de notre présent travail, on ne prend en compte que les types et les formes de manifestation de la fragilisation par l'hydrogène liée directement aux aciers à bas carbone.

3.1. Fragilisation par l'hydrogène réversible

Si, après avoir éliminé totalement l'hydrogène des aciers, les effets liés à l'hydrogénation disparaissent aussi, alors la FPH est appelée réversible. Cette FPH est la conséquence directe de l'hydrogène mobile par diffusion et elle fait partie des phénomènes les plus complexes associés à l'influence de l'hydrogène sur toutes les propriétés du matériau.

La FPH réversible peut avoir lieu même pour de très faibles concentrations d'hydrogène. La quasi-totalité des travaux scientifiques sur la FPH est consacrée à la fragilisation réversible, car on la considère comme la vraie FPH [9].

La FPH réversible présente certaines caractéristiques qui la rendent très dangereuse du point de vue de la fiabilité de nombreux éléments de structure métallique exploités dans des milieux agressifs contenant de l'hydrogène :

- elle se manifeste toujours aux températures ambiantes et elle se renforce de plus en plus avec la diminution de la vitesse de déformation ;
- elle ne se manifeste pas même lors des essais mécaniques (traction ou résilience) après un repos suffisant ;
- elle n'apparaît pas, après un repos du métal hydrogéné à température ambiante, après recuit ou revenu ;
- une quantité relativement faible d'hydrogène (de 1 à 2 cm^3/100 g) conduit aussi à une forte diminution de la ductilité du matériau ;
- elle a lieu, dans des conditions appropriées, dans tous les métaux et leurs alliages avec une solubilité notable de l'hydrogène.

La FPH réversible est caractérisée principalement par le changement du mécanisme de rupture du métal de ductile à fragile. La destruction sous l'action de l'hydrogène est accompagnée d'une fissuration intercristalline et transcristalline, et cela est en fonction de la composition chimique, la composition de phases, structure et la température [10]. Dans les aciers à haute résistance et à haut carbone, on observe une rupture intergranulaire dans le cas de la FPH réversible, mais rarement dans les aciers à bas carbone est principalement observée dans les aciers à haute résistance, à haute teneur en carbone et également austénitiques [10], et parfois dans le fer [12-14] et très rarement dans les aciers industriels à faible teneur en carbone.

3.2. Fragilisation par l'hydrogène irréversible

On appelle FPH irréversible des aciers, l'ensemble des effets qui ont lieu dans l'acier à la suite de son hydrogénation (changements des propriétés mécaniques et de la microstructure, apparition des défauts, fissuration, etc.), dont ces effets restent et persistent même après l'élimination de l'hydrogène de l'acier, par exemple, après traitement thermique (recuit) [12].

Par exemple, dans les aciers à bas carbone, la FPH irréversible peut se développer lors du refroidissement de pièces mécaniques après un traitement mécanique. Elle est également appelée FPH irréversible technologique, car elle ne se développe que durant la fabrication ou la transformation technologique des pièces. Selon appellation, elle survient directement pendant l'exploitation des pièces métalliques en acier contenant de l'hydrogène.

Dans cette FPH, on rencontre les phénomènes suivants : corrosion par l'hydrogène et cloquage. Il est connu que la corrosion par l'hydrogène est à la base de la formation de méthane à haute pression dans les différentes discontinuités du matériau. Cette corrosion est le résultat de la réaction de l'hydrogène avec le carbone, avec une fissuration et une décarburation des couches métalliques.

En plus du délaminage dans l'acier, on observe la fissuration induite par l'hydrogène. Cette fissuration est toujours accompagnée par l'apparition de cloque sur la surface métallique. Les cloques n'apparaissent que si le délaminage ou la fissure sont à la surface. Les fissures induites par l'hydrogène loin de la surface du métal sont appelées cloques internes [15]. Tous ces phénomènes ont une caractéristique commune, c'est qu'ils se développent seulement sous l'influence de la pression interne de l'hydrogène moléculaire, sans application d'aucune charge externe.

Les fissures et les cloques induites par l'hydrogène altèrent fortement les propriétés mécaniques des aciers, pour trois principales raisons [16] :

- réduction de la section transversale ;
- formation des concentrateurs de contraintes internes ;
- nucléation et développement des fissures par la haute pression de l'hydrogène moléculaire dans les pores.

Dans d'autres travaux [12, 17, 18], on a suggéré qu'on peut trouver des cloques dans des métaux sans inclusions non métalliques. Cela implique la possibilité de supposer que l'hydrogène dans les métaux peut favoriser l'apparition des lacunes en très grande quantité. Ensuite, les lacunes et les atomes d'hydrogène forment ensemble des clusters. Après, il y a une recombinaison des atomes d'hydrogène en molécules, ce qui va stabiliser davantage les clusters (petits pores), avec la nucléation de blister. Le cluster (lacunes + hydrogène) au cours de sa croissance devient asymétrique, ce qui provoque une concentration des contraintes et une augmentation de l'hydrogène dans cette zone.

Les auteurs du travail [19] ont constatés que l'hydrogène est à la fois dans les fissures et autour de la fissure. Ceci implique directement la présence probable d'hydrogène sur les dislocations au niveau de la zone plastique du défaut.

Ainsi, on peut conclure que les cloques augmentent le nombre des pièges à hydrogène dans le matériau et, par conséquent, la solubilité de l'hydrogène.

3.3. Théorie des mécanismes de fragilisation par hydrogène

La fragilisation par l'hydrogène (FPH) est l'une des plus importantes causes de la rupture fragile des éléments de structure métalliques. Bien que la FPH a été étudiée depuis longtemps, il n'existe pas de théorie unificatrice.

Depuis sa découverte, de nombreuses tentatives de description du mécanisme de la FPH ont été proposées [4, 20, 21, 22]. Ces mécanismes se sont concentrés sur la pression, la décohésion, l'adsorption de surface et l'amélioration de la déformation plastique.

Néanmoins, un principe de base est que l'hydrogène s'accumulera dans les zones de contrainte élevée générées autour des pointes de fissures, où il accélère la propagation des microfissures. Cette propagation des fissures est en partie une conséquence des contraintes résiduelles présentes dans le matériau suite au traitement mécanique qui peut activer les mécanismes de la FPH.

À ce jour, il n'existe pas une seule théorie qui peut expliquer convenablement les différents modèles de FPH. Tout au début, les chercheurs pensaient que l'hydrogène dissous dans l'acier le fragilise dans sa totalité. Après, on s'est aperçu que la FPH est beaucoup plus prononcée à des faibles vitesses de déformation et à des basses températures.

Alors, les chercheurs ont conclu que le développement de la FPH est toujours précédé par une redistribution de l'hydrogène, qui est accompagnée par une ségrégation de l'hydrogène dans des différentes parties du métal, qui deviennent par la suite des foyers de destruction. L'auteur du travail [23] fut le premier qui a suggéré que l'hydrogène s'accumule au niveau des zones avec prédominance des contraintes de traction triaxiales près de la pointe de fissure. Ensuite, cette suggestion a été confirmée expérimentalement par d'autres chercheurs. Le déplacement de l'hydrogène vers ces zones est le résultat d'une diffusion ascendante ou des dislocations mobiles.

La théorie de dislocation de la FPH basée sur le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles fut initialement proposée par l'auteur du travail [20]. Mais, tout de suite en sachant que pour la FPH réversible, il faut une ségrégation de l'hydrogène au niveau des fissures, alors cela n'a pas suffi pour bien comprendre la nature du phénomène.

La plupart des chercheurs dans le domaine de la FPH des aciers posent sans cesse les deux questions suivantes :

- Quel est le mécanisme dans le cas de la FPH réversible.
- Comment a lieu la rupture dans le cas d'une FPH réversible.

Ce phénomène continu d'être un sujet brulant pour les différents chercheurs dans ce domaine. Alors, on peut dire que la discussion sur la nature et les mécanismes de la FPH n'est pas encore terminée.

On peut diviser conventionnellement les différents mécanismes de FPH en deux groupes :

- 1^{er} groupe : on a les mécanismes de destruction purement fragile HEDE (décohésion renforcée à l'hydrogène), et les autres mécanismes (réduction de l'énergie superficielle, formation d'hydrures, transition ductile –fragile), où il est admis que l'hydrogène facilite la destruction par séparation.
- $2^{ème}$ groupe : on les mécanismes HELP (plasticité localisée induite par l'hydrogène), AIDE (émission de dislocation induite par l'adsorption), dans lesquels le rôle majeur de l'hydrogène est de faciliter la destruction ductile. Le mécanisme de l'hydrogène à haute pression peut être dans les deux groupes, tout cela en fonction des propriétés du matériau.

Les conditions locales associées à la FPH sont : matériau (composition chimique, microstructure), milieu (type, température), mécanique (statique, dynamique, cyclique).

3.4. Mécanismes de fragilisation par hydrogène

Il est connu que l'hydrogène peut migrer à l'intérieur du matériau vers les sites microstructuraux énergétiquement plus favorables (défauts de la structure, impuretés, dislocations). Ainsi, une fois dans ces sites, la mobilité de l'hydrogène diminue et il est piégé.

La présence de l'hydrogène en position interstitielle entraine une augmentation de la distance interatomique entre les atomes métalliques. De plus, l'atome d'hydrogène possède la capacité de transférer totalement ou une partie de sa charge électronique aux atomes métalliques voisins, ce qui conduit à une modification de la structure électronique locale.

Tout cela entraine une réduction des forces de cohésion du réseau cristallin et ainsi une diminution de la résistance à la fissuration. En général, la FPH n'affecte que les métaux et alliages à caractéristiques mécaniques élevées (σ_r > 1000 MPa).

De nombreux mécanismes ont été proposés pour décrire les différents phénomènes de la FPH, mais on peut réunir tous ces mécanismes en deux grandes familles de modèles [24] :

- FPH par décohésion ;
- fragilisation associée aux interactions hydrogène-dislocations.

Mais pour les métaux ne formant pas des hydrures tels que les aciers, les trois mécanismes suivants sont considérés comme les plus viables [11] :

- décohésion induite par l'hydrogène,
- plasticité locale améliorée par l'hydrogène,
- émission de dislocation induite par adsorption.

a. Décohésion renforcée à l'hydrogène - HEDE

Le mécanisme HEDE est basé sur l'hypothèse que l'hydrogène, dissous dans l'acier (ou d'autres métaux), réduit la force de cohésion des atomes de la matrice. Le modèle de la décohésion améliorée par l'hydrogène est le plus ancien qui soit encore utilisée et le plus discuté. Le mécanisme HEDE a été introduit en 1959 par Troiano [9], ensuite il fut développé par Oriani et ses collaborateurs [25 - 28].
Le mécanisme HEDE implique un transfert de charge et un affaiblissement des liaisons interatomiques, conduisant à une décohésion plutôt qu'à un glissement de dislocation. En pénétrant dans le métal, les orbitales *1s* de l'hydrogène absorbé interagissent avec la sous couche *3d* partiellement non remplie du métal, ce qui va provoquer un affaiblissement de la force de liaison avec les atomes métalliques voisins [27]. Avec le même raisonnement, si un métal de transition est allié à des éléments qui diminuent les électrons de la couche *3d*, alors

la susceptibilité à la FPH diminue.

Comme le système est sous contrainte, cela conduit à une décohésion dans les liaisons métalliques affaiblies, conduisant à une fissure qui se propagera en une fracture inattendue si la contrainte est suffisamment élevée. Par conséquent, la séparation des atomes a lieu suite au glissement et à la déformation plastique. Une activité de dislocation peut être présente autour de ces sites de décohésion, contribuant à une augmentation des contraintes locales.

Le mécanisme HEDE suggère que la nucléation des fissures est associée à un déplacement critique de l'ouverture de la pointe de la fissure, généralement égal à la moitié de l'espacement interatomique. La propagation de la fissure se produit lorsque la contrainte maximale à la pointe de la fissure dépasse la contrainte critique égale à la force de cohésion locale affaiblie par l'hydrogène.

La décohésion se produit principalement dans des sites spécifiques en amont de la pointe de fissure en raison d'une exigence à la fois des concentrations élevées d'hydrogène et des concentrations de contraintes.

Dans le mécanisme HEDE, l'hydrogène peut s'accumuler dans les zones potentielles de fracture (pointes de fissures où l'hydrogène est adsorbé, en amont des fissures avec écrantage des dislocations, joints de grains, interphases) [29].

L'hydrogène s'accumule dans le métal dans les interstices du réseau, dans les endroits où l'état de contrainte triaxiale est élevé, et l'hydrogène peut être aussi piégé dans les défauts.

Dans le travail [30], on a montré que le contrôle de la concentration en hydrogène est important pour réduire la FPH, car la concentration minimale d'hydrogène nécessaire dans les emplacements de contrainte triaxiale est seulement d'environ 5 ppm.

Le mécanisme HEDE est typiquement associé à une rupture de type intergranulaire (IG) ou quasi-clivage (QC), puisque les joints de grains et les plans de clivage correspondent aux interfaces de la plus faible force de cohésion. L'hydrogène diffusible peut s'accumuler au niveau des sites interstitiels du réseau cristallin avec une décohésion le long des plans de glissement, ainsi ces sites contribueraient à une fracture intergranulaire. De même, la ségrégation des impuretés pourrait également contribuer à la décohésion. Si le système a également une source externe d'hydrogène, une décohésion peut apparaître au niveau des pointes de fissure en raison de l'hydrogène adsorbé.

Les figures 3.4 et 3.5 présentent 1e modèle HEDE. Lorsque la contrainte est appliquée dans l'hydrogène gazeux, la contrainte maximale s'établit devant l'extrémité de la fissure et une fois que la concentration d'hydrogène dépasse une valeur critique, une fissure se forme et se propage le long du plan de clivage.

Les aciers à haute résistance ont une contrainte seuil inférieure. La contrainte seuil est la contrainte en dessous de laquelle l'hydrogène n'a aucun effet sur les propriétés mécaniques.

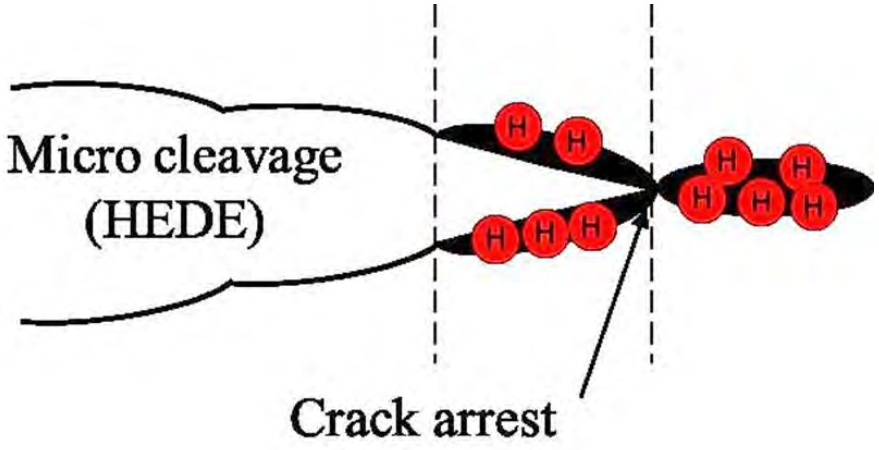

Figure 3.4 : Schéma du mécanisme HEDE dans l'hydrogène gazeux [31]

Pour les aciers à plus faible résistance, une contrainte seuil plus élevée est le résultat d'une déformation plastique qui se déroule à la limite d'élasticité. L'écoulement plastique protège le métal des concentrations de contraintes, et une contrainte beaucoup plus élevée est donc nécessaire pour générer de l'hydrogène pour une triaxialité maximale et provoquer une FPH.

Le modèle HEDE est couramment critiqué pour plusieurs raisons. Premièrement, il n'y a aucune preuve expérimentale directe montrant la diminution de la force de cohésion par l'hydrogène. Ceci est principalement dû au manque de techniques expérimentales capables d'étudier de tels phénomènes cinétiques dans les matériaux au niveau de la pointe des fissures. Deuxièmement, les résultats des études macroscopiques des fractures sont controversés.

Enfin, même si l'hydrogène réduit l'énergie de cohésion entre les atomes, cela ne doit pas nécessairement conduire à ce que HEDE soit le principal mécanisme de participant à la défaillance [33]. Néanmoins, HEDE est presque unanimement reconnu comme responsable de la FPH dans les aciers à haute résistance, suite à la forte concentration de l'hydrogène aux extrémités des fissures [33].

Cependant, le mécanisme HEDE est encore débattu pour manque des preuves expérimentales directes.

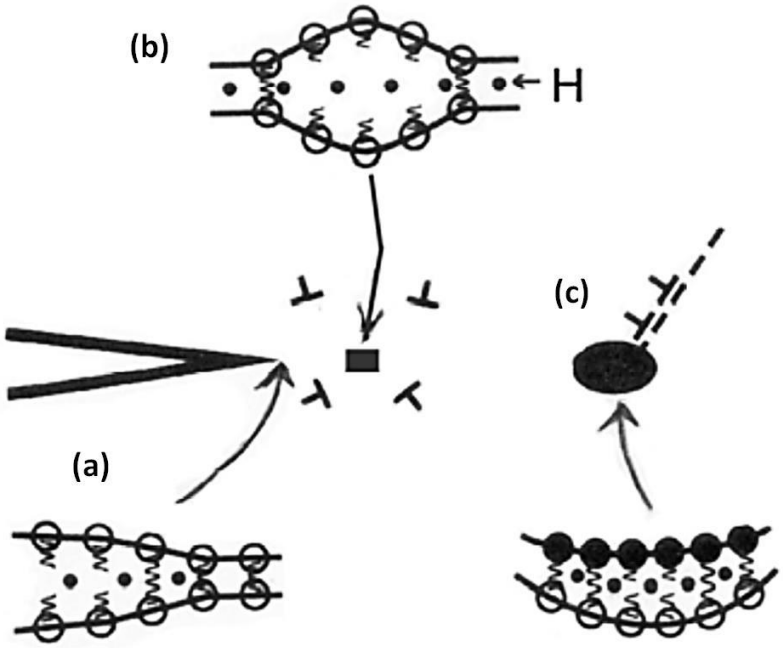

Figure 3.5 : Le mécanisme HEDE affaiblissant les liaisons métalliques :
(a)-hydrogène dans le réseau, (b)-hydrogène adsorbé en pointe de fissure, (c)-hydrogène dans les interfaces particule-matrice ; (petits points - atomes d'hydrogène ;
cercles - atomes du métal) [30]

b. Plasticité localisée améliorée par l'hydrogène – HELP

La théorie de la plasticité localisée améliorée par l'hydrogène (HELP) [34] postule que la fragilisation par l'hydrogène est le résultat de la forte mobilité des dislocations suite à la présence d'hydrogène. Ce phénomène pourrait être considéré en contradiction avec le principe bien connu selon lequel la forte mobilité des dislocations améliore la ductilité des métaux.

Le mécanisme HELP bénéficie d'un soutien considérable même si, à première vue, les termes plasticité renforcée et fragilisation semblent contradictoires. Le mécanisme HELP a été suggéré pour la première fois en 1972 [35], et ensuite il a été admis et développé par d'autres chercheurs [36].
Le concept fondamental du modèle HELP est la capacité de l'hydrogène dissous à protéger les dislocations des interactions élastiques avec les obstacles physiques dans le réseau.

La théorie HELP suggère que l'hydrogène favorise le mouvement des dislocations par un écrantage des dislocations des obstacles des contraintes élastiques, tout en améliorant ainsi la mobilité des dislocations et la localisation du glissement [34]. L'écrantage permet aux dislocations de se déplacer à des contraintes encore plus faibles puisque l'énergie élastique locale a été minimisée.

Les interactions élastiques à haute énergie entravent généralement le mouvement de

dislocation, provoquant une réduction du glissement et de l'écoulement plastique. A l'inverse, une diminution de l'énergie de ces interactions entraîne une plus grande mobilité des dislocations et une plus grande déformation plastique.

Le mécanisme HELP suggère qu'à mesure que l'hydrogène dissous s'accumule localement dans les zones proches de la pointe de fissure, soit par les contraintes hydrostatiques ou l'entrée d'hydrogène, la déformation devient localisée en raison de la capacité de l'hydrogène à favoriser le mouvement de dislocation.

Dans le mécanisme HELP, l'hydrogène dissous est mobile et diffuse et se concentre, formant des atmosphères autour des dislocations, des solutés et des précipités. Étant faiblement liées, les atmosphères d'hydrogène se déplacent avec les dislocations.

L'hydrogène diminue l'énergie des défauts d'empilement, permettant ainsi une augmentation de la distance de séparation des dislocations partielles de Shockley [2, 37].

Cela conduit à un renforcement du mouvement des dislocations, suite à une amélioration localisée de la plasticité, ce qui diminue localement la résistance. Même dans les boucles fermées de Franck-Read, on a observé des mouvements de dislocations accrus en présence des fortes concentrations d'hydrogène à proximité [36].

Comme l'hydrogène améliore le mouvement des dislocations à l'intérieur des zones de contraintes hydrostatiques, donc il s'ensuit qu'il y a formation de vide. Ce vide dans la zone de contrainte localisée ressemble à un processus MVC localisé (fig. 3.6).

Le phénomène HELP a été observé dans de nombreux métaux avec différents types de réseaux cristallins (CC, CFC et HC), purs ou alliés, et dans les métaux durcis par solution et par précipitation [10, 37]. Pour les métaux CFC, il existe de nombreuses preuves concernant le mécanisme HELP. On pense que l'énergie des défauts d'empilement dans les métaux CFC diminue en présence d'hydrogène

L'auteur du travail [15], dans les années 1970, a été l'un des premiers auteurs à avoir émis l'hypothèse que l'hydrogène dissous dans le réseau améliore la ductilité en réduisant la contrainte seuil pour débloquer les dislocations, c'est-à-dire qu'en présence d'hydrogène, les dislocations peuvent se déplacer à une contrainte réduite. Ce phénomène conduit à une déformation plastique sévère à un niveau auquel se produit la croissance de fissures sub-critiques macroscopiquement fragiles.

Il existe des résultats des travaux de recherche considérables en faveur du mécanisme HELP [39, 40]. La présence des fossettes peu profondes (coalescence des micro et nano-vides) au niveau des surfaces de rupture induite par l'hydrogène est également une indication soutenant le mécanisme HELP [35, 40].

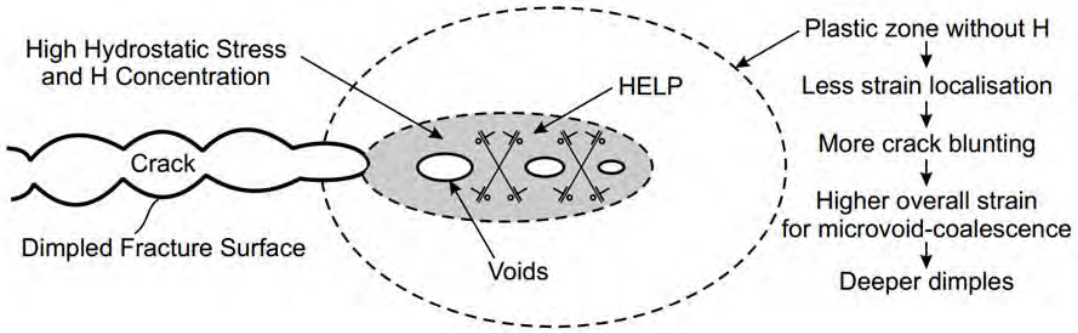

Fig. 3. 6 : Illustration du mécanisme HELP, impliquant un processus MVC à l'intérieur de la zone de plasticité , la présence d'hydrogène favorise la mobilité de dislocation et une localisation de la déformation plastique à l'extrémité de la fissure; la propagation des fissures se produit par un processus de coalescence des microcavités dans cette zone de contrainte hydrostatique et de forte concentration d'hydrogène [30].

c. Émission de dislocation induite par l'adsorption - AIDE

Le modèle AIDE pourrait être le plus complexe des mécanismes et il implique à la fois des mouvements de dislocation et la nucléation. En se basant sur des similitudes remarquables entre la fissuration assistée par l'hydrogène, la fissuration par corrosion sous contrainte et la fragilisation induite par l'adsorption observées pour de nombreux matériaux, Lynch a suggéré que la fissuration assistée par l'hydrogène est également due à l'adsorption d'hydrogène à la pointe de la fissure décohésion induite par l'adsorption mécanisme - AIDE [30, 41 - 45].

L'étape critique de nucléation est facilitée par l'adsorption. Cela implique la formation simultanée d'un noyau de dislocation et d'un pas de surface par rupture et reformation des liaisons interatomiques sur plusieurs distances atomiques.

L'adsorption d'hydrogène affaiblit les liaisons interatomiques en profondeur sur plusieurs couches et favorise ainsi l'émission de dislocations à partir des pointes de fissures, une plus grande activité des dislocations entraîne une croissance de la fissuration. La croissance des fissures se produit principalement par émission de dislocation des pointes de fissure. Les mécanismes de croissance des fissures dans les matériaux ductiles peuvent nous aider à comprendre pourquoi l'émission des dislocations à partir des pointes de fissures entraîne une fragilisation.

Si le matériau subit simultanément une charge, alors une nucléation de dislocations dans la zone plastique et en surface débute, suivie d'un mouvement de dislocations s'éloignant de la pointe de fissure. Mais la nucléation de dislocations à partir de la surface provoque également une contre-contrainte qui va retarder la nucléation d'autres dislocations.

Bien que cette contre-contrainte empêche la nucléation de nouvelles dislocations, il y a

la possibilité de la formation et du développement des micro-vides en avant de la pointe de fissure. Ces vides peuvent se former aux intersections des bandes de glissement ou au niveau d'une particule de phase secondaire dans la zone plastique en amont de la fissure.

Pour l'hydrogène interne, on a le même processus mais l'hydrogène diffusible se déplace vers les fonds de fissure et les vides suivant les plans dislocations alors qu'il peut s'adsorber au fond de fissure.

Le mécanisme AIDE préconise une plasticité localisée améliorée due à l'hydrogène, similaire au mécanisme HELP. La principale différence est que ce mécanisme AIDE suggère que la plasticité localisée se produit en raison de l'hydrogène adsorbé à la surface, tandis que le mécanisme HELP considère le rôle de l'hydrogène dissous dans la masse.

Dans le mécanisme AIDE, l'hydrogène est adsorbé à la surface, en particulier dans les zones de concentrations de contraintes comme les pointes de fissures [42]. L'hydrogène déclenche l'émission de dislocations à partir de la pointe de fissure qui avance, provoquant la croissance de la fissure et une déformation plastique intense à proximité de la fissure.

Un aspect important du mécanisme AIDE est le concept d'émission de dislocations, qui inclut à la fois la nucléation, facilitée par l'adsorption d'hydrogène, et le mouvement des dislocations loin de la pointe de fissure. La nucléation des dislocations se produit par un processus de cisaillement, conséquence de l'affaiblissement des liaisons interatomiques sur plusieurs distances atomiques au voisinage de fortes concentrations d'hydrogène.

Il est proposé que la croissance des fissures se produise par le même mécanisme d'émission de dislocations et également par la nucléation et la coalescence des vides en amont de la fissure. L'émission de dislocation se produit sous une contrainte suffisamment élevée pour que l'activité de dislocation soit déclenchée dans la zone plastique en amont du fond de fissure.

L'auteur du travail [30] suggère que l'émission de dislocations de l'intérieur et dans un milieu inerte provoque un important émoussement de la pointe de la fissure, conduisant à une rupture ductile. La coalescence des vides conduit à la formation de grandes cupules, dans lesquelles il y a un grand nombre de petites cupules (fig. 3.7 et fig. 3.8).

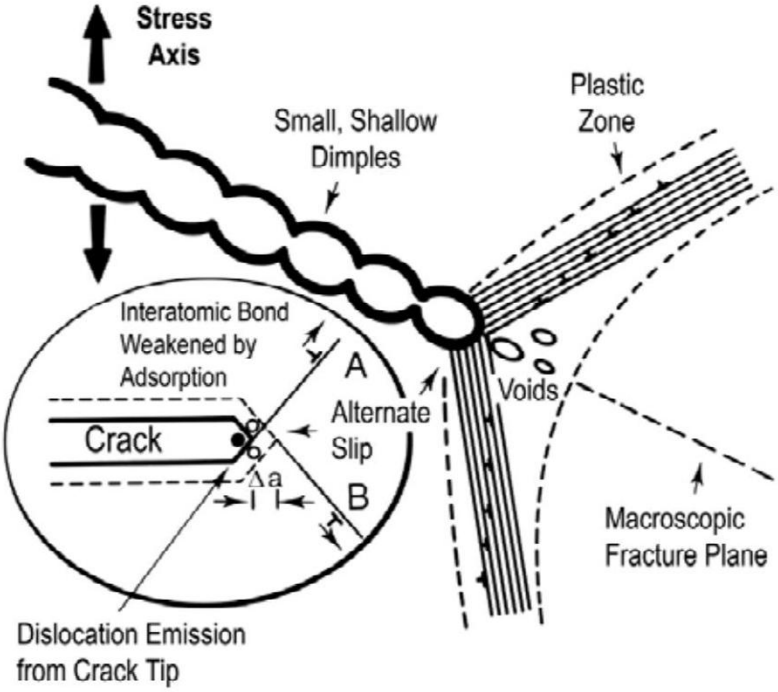

Figure 3.7 : Illustration schématique du mécanisme AIDE. La fragilisation est composée de deux étapes de réduction locale de l'énergie de cohésion du matériau, ce qui favorise la nucléation et l'émission de dislocations depuis la pointe de fissure ; et la nucléation et la croissance de microcavités en amont de la pointe de la fissure [30].

Des concentrations élevées d'hydrogène adsorbé sur les surfaces, ou à quelques distances atomiques des surfaces, ont été observées pour Fe, Ni et Ti, et sont considérées comme des preuves à l'appui du mécanisme AIDE [38, 40, 47 - 51]. Les surfaces des métaux et les interstices des sous-surfaces sont des pièges puissants et devraient accumuler de grandes quantités d'hydrogène.

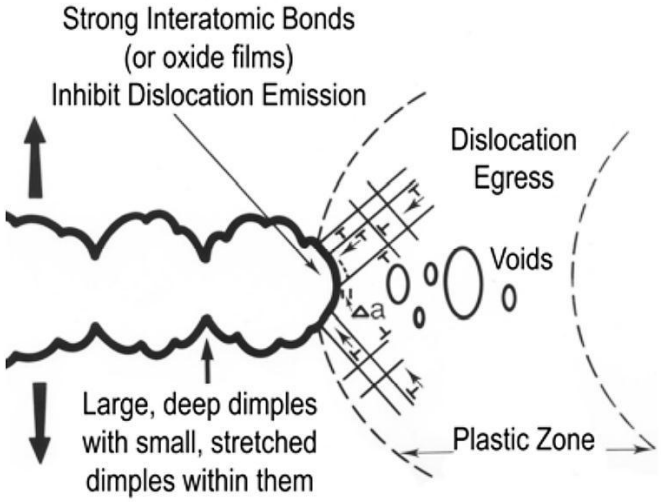

Figure 3.8 : Schéma de la propagation ductile de la fissure: freinage de l'émission de dislocation à la pointe de la fissure provoque son émoussement; ensuite la coalescence des vides conduit à la formation des cupules à la surface de rupture [30].

D'autres études ont montré que l'abaissement des énergies des défauts d'empilement [38] et les perturbations des contraintes de surface causées par l'adsorption d'hydrogène [52] facilitent les émissions de dislocations. Cela implique que seul un mécanisme de croissance des fissures induit par l'adsorption est possible.

Le mécanisme HELP n'est pas possible en l'absence de l'hydrogène dissous, tandis que le mécanisme HEDE est exclu par la présence d'une déformation plastique localisée.

Il existe des arguments contre le mécanisme AIDE. Des études ont également montré que les microstructures peuvent évoluer sous une charge particulière et que les dislocations peuvent s'auto-organiser [53].

Tous ces facteurs pourraient également avoir des implications sur les microstructures utilisées pour entretenir le mécanisme AIDE, et ainsi ce mécanisme proposé AIDE est discutable.

d. Fragilisation par création de lacunes - HESIV

Le mécanisme HESIV, proposé par Nagumo [54], suggère que l'hydrogène augmente les lacunes induites par la déformation conduisant à la réduction des propriétés mécaniques [62, 63]. Il est basé sur l'hypothèse que l'hydrogène dans le matériau favorise la formation et la stabilisation des défauts lors de la déformation plastique.

Ce modèle considère les lacunes comme le principal facteur de fragilisation plutôt que l'hydrogène lui-même, le rôle de l'hydrogène dans la dégradation est d'augmenter la densité des lacunes par déformation et leur regroupement [52,54 - 57].

Les lacunes peuvent fusionner en micro-vides (MVC) [58], qui à leur tour peuvent se combiner pour former des vides plus grands entraînant une diminution de la résistance à la croissance des fissures ductiles. Les vides se nucléent à la suite d'interactions de dislocations et d'agglomération de lacunes, et se développeront par un processus diffusif ou par plasticité (processus de dislocation), si la contrainte appliquée est suffisamment élevée [59]. La croissance et la coalescence des vides peuvent se produire une fois que le nombre et/ou la taille des nano-vides atteignent un niveau critique [11]. Par conséquent, la diminution de la résistance à la croissance des fissures ductiles due à l'hydrogène est attribuée à une augmentation de la proportion volumique des lacunes liée à une formation élevée de lacunes induites par la déformation [52].

La fragilisation des métaux est due à une concentration de lacunes en excès dans le matériau, et non pas directement à la présence d'hydrogène. Ce phénomène est observé lors des de ténacité d'échantillons chargés en hydrogène.

Les lacunes jouent certainement un rôle dans tous les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.

À l'exception de la nucléation et la croissance des lacunes, l'interprétation de la croissance des fissures par coalescence du vide est la même que celle des mécanismes HELP et AIDE.

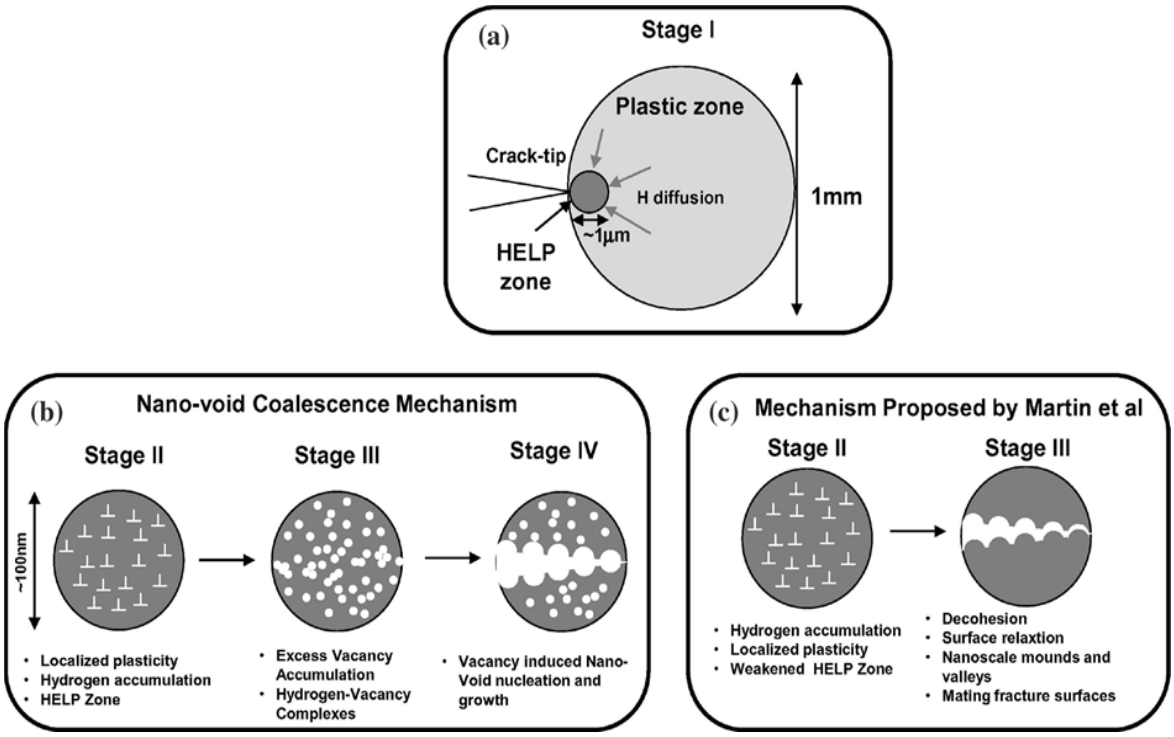

Figure 3.9 : Schéma des macro- et micro-mécanismes [59]

Bien que le mécanisme HESIV tout seul ne peut pas expliquer l'ensemble du phénomène de la FPH, les auteurs du travail [60] ont proposé un mécanisme combiné incluant la plasticité (HELP), les lacunes par l'hydrogène (HESIV) et la coalescence des nano-vides pour expliquer la rupture quasi-fragile des aciers X65 et X80 (fig. 3.9).

A la figure 3.10, on explique schématiquement des micro-mécanismes de nucléation et de coalescence des nano-vides micro-mécanismes (NVC).

On considère l'accumulation des lacunes générées par la plasticité et instantanément stabilisées par l'hydrogène comme le mécanisme de nucléation des nano-vides. Leur croissance et leur coalescence ultérieures sont alors supposées être le mécanisme directeur menant à la défaillance [59].

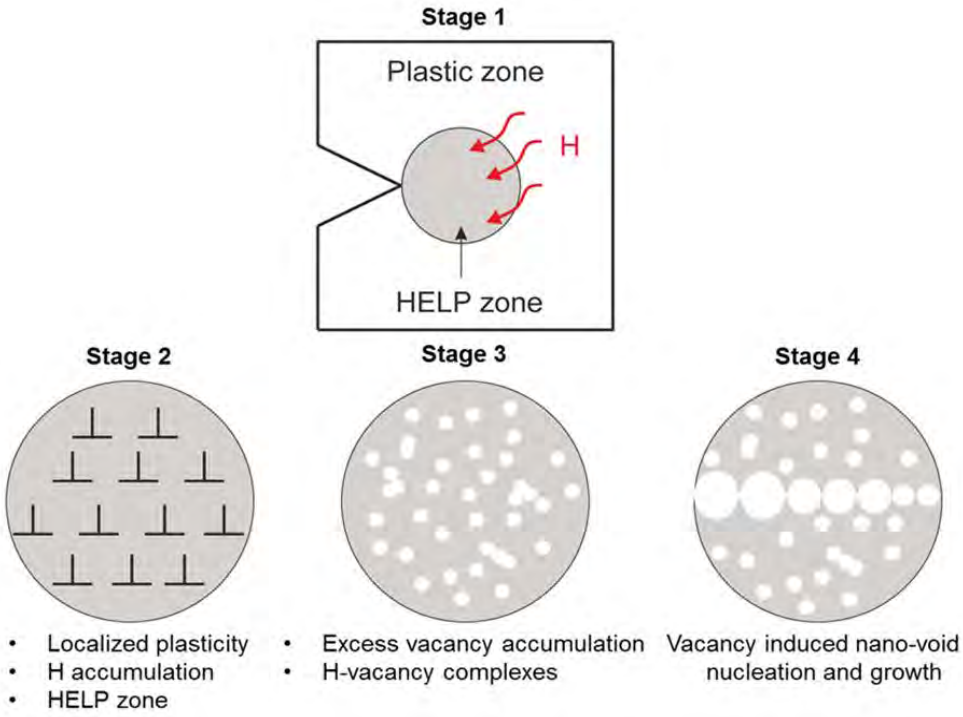

Figure 3.10: Schéma de nucléation et de coalescence des nano-vides (NVC) [58]

3.5. Paramètres influant sur la FPH

Les différents phénomènes de FPH sont le résultat de l'interaction entre un matériau (volume et surface) et un milieu d'exposition [28]. Les dégradations dépendent à la fois des paramètres du matériau et mais aussi du milieu d'exploitation.

a. Influence de l'alliage et la microstructure

Comme il est bien connu, les éléments d'alliage ont un impact important sur les propriétés des aciers. Il n'est donc pas surprenant qu'ils ont également un effet sur la FPH. La modification de la composition chimique affecte des paramètres tels que la microstructure, la taille des grains et les précipitations de carbure, mais peut également modifier la susceptibilité à la FPH ainsi que le coefficient de diffusion de l'hydrogène [51]. Ces facteurs peuvent à leur tour influencer la diffusion, la solubilité et les concentrations critiques d'hydrogène qui affectent la résistance à la FPH des aciers. Néanmoins, il faut tenir compte qu'un changement dans la composition chimique ou la microstructure peut également modifier d'autres propriétés du matériau, ce qui en fait un moyen indésirable ou tout simplement trop coûteux de contrer le problème de la FPH.

Les éléments d'alliage jouent un rôle principal dans la FPH des aciers. La FPH diminue avec la réduction des éléments C, Si, P, S ou avec l'augmentation des éléments Ni,

Al, Mo. Cependant, la susceptibilité à la FPH reste constante pour une teneur en carbone supérieure à 0,3 % [53]. De plus, les éléments Mo, V et Ti sont des éléments carburigènes, donc ils forment souvent avec le carbone des carbures, qui servent de pièges à hydrogène irréversibles et, ainsi ils améliorent la résistance à la FPH de l'alliage.

La FPH des aciers dépend beaucoup de leurs microstructures. Ainsi, un classement selon un ordre croissant de résistance à la FPH a été établi suivant la microstructure des aciers:

Martensite →Bainite →Ferrite/Perlite →Bainite revenue →Martensite revenue

Notons que, pour ce classement, on considère la FPH de manière générale et ne différencie pas les divers modes de FPH.

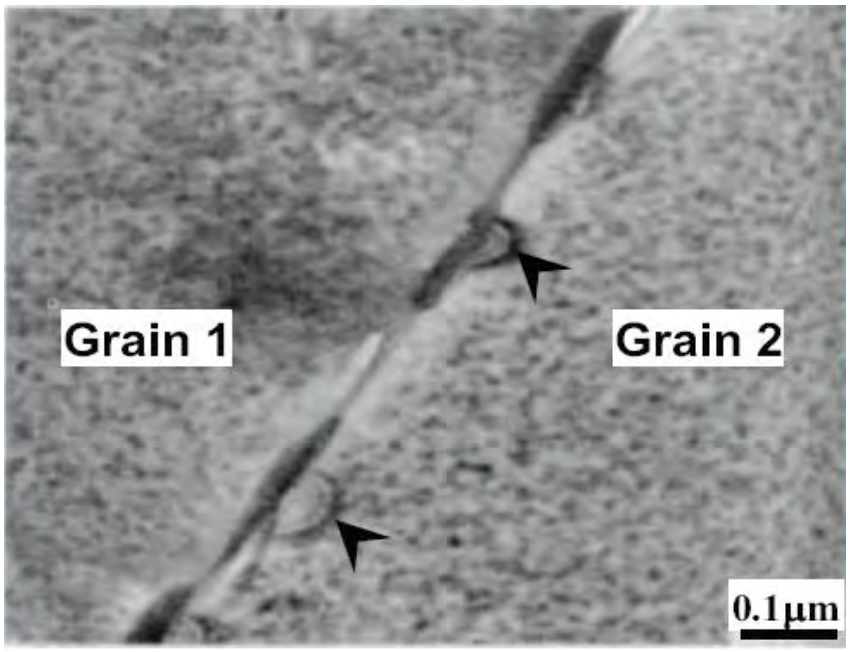

Figure 3.11: Bulles d'hydrogène au voisinage des précipités intergranulaires sur un faciès de rupture fragile [60].

Dans les aciers ferrito-perlitiques, la faible résistance à la FPH s'explique par la présence de structure en bandes. La perlite est un site privilégié, le long desquels en présence d'hydrogène se propagent les fissures. D'une part, ces zones sont des zones de ségrégation privilégiées d'éléments nocifs (P, S, C, Mn, Ni). D'autre part, elles présentent une résistance mécanique plus élevée qui favorise la propagation des fissures [34].

Pour les structures de bainite et martensite brutes (c'est-à-dire non revenues), avec des duretés élevées impliquées par la présence des contraintes résiduelles expliquent leur mauvaise résistance à la FPH de type CSC.

Après revenu, la bainite et la martensite présentent une bonne résistance à la FPH, suite à la relaxation des contraintes résiduelles et l'homogénéisation de leur microstructure.
En revanche, les précipités dans les aciers servent de pièges à hydrogène réversibles et réduisent l'accumulation locale de l'hydrogène, ce qui entraîne une faible susceptibilité à la FPH. A la fin, on peut suggérer qu'une réduction de la quantité des inclusions améliore aussi la tenue à la FPH des alliages.

En conclusion, la résistance des aciers à la FPH peut être ajustée en fonction de leurs compositions chimiques, et de leurs modes d'élaboration.

b. Influence de la résistance mécanique

Il est généralement admis que plus la résistance mécanique des aciers est élevée, plus ces aciers sont sensibles à la FPH. En effet, ce sont les aciers à haute résistance ayant une résistance à la traction supérieure à 1000 MPa qui sont les plus sensibles à la FPH.
Au contraire, les aciers dont la résistance mécanique est moyenne ou plutôt faible, leur susceptibilité à la FPH est moins marquée.

Dans les aciers perlitiques [61], l'hydrogène accélère les trois stades de la rupture ductile, c'est-à-dire la nucléation, la croissance et la coalescence des cavités. Toutefois, il est impossible de séparer le rôle des propriétés mécaniques de celui de la composition chimique et surtout de la microstructure des aciers sur la susceptibilité à la FPH.
On peut noter que plus la résistance mécanique des aciers est élevée, plus ils ont sensibles à la FPH de type CSC.

c. Influence du milieu et la température

La composition du milieu d'exposition peut accélérer ou inhiber la FPH. La pénétration d'hydrogène dans le matériau est liée à l'environnement, dont le plus important est le pH, la pression partielle de l'hydrogène et la température. Ces paramètres peuvent jouer en couple, le pH et la pression de H_2S.

A basse température, une vitesse de corrosion plus faible ainsi qu'un ralentissement de la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau peuvent expliquer la baisse de sensibilité de l'acier à la FPH. A haute température, le phénomène d'absorption mais aussi celui de diffusion seraient plus importants. Ainsi, la possibilité de sortie de l'hydrogène serait plus élevée. La fragilisation disparaît au-delà de 100°C.

3.6. Moyens de prévention de la FPH

Suite aux différents de la concentration d'hydrogène et du gradient de contrainte, l'hydrogène diffuse et s'accumule au niveau de la zone de concentration de contrainte. Lorsque la concentration locale d'hydrogène atteint une valeur critique, qui est encore non déterminée, la rupture se produit comme le montre schématiquement la figure 8.

Il est admis l'existence de deux sources d'hydrogène - interne et externe. Ainsi, la prévention contre la FPH doit être envisagée selon deux approches. La première approche est l'utilisation de traitements de surface, c'est à dire des revêtements et modification de surface, cela pour prévenir la FPH externe. La deuxième approche est la modification de la microstructure du matériau telle que l'ajout ou l'élimination des éléments d'alliage appropriés avec une optimisation de la microstructure de l'alliage.

a. Revêtement de surface

Lorsqu'une surface métallique est recouverte d'un film, la pénétration de l'hydrogène dans l'alliage est bloquée et les alliages présentent une meilleure tenue à la FPH. Par exemple, le traitement de noircissement de surface par la une couche d'oxyde d'une épaisseur de 1 à 3 μm sur la surface du métal, ce qui améliore aussi la résistance à la corrosion atmosphérique des aciers.

b. Modification de surface

Les traitements thermochimiques (nitruration, cémentation) et le grenaillage sont des approches prometteuses pour améliorer la résistance à la FPH. De plus, les atomes de carbone et d'azote interstitiels réduisent l'espacement du réseau générant une contrainte de compression à la surface. Suite à la stabilisation de l'austénite et l'état de contrainte de compression généré par la nitruration ou cémentation, les alliages ainsi traités présentent une résistance élevée à la FPH [62]. Il est remarqué que la résistance à la FPH des alliages augmente nettement lorsque l'épaisseur de la couche nitrurée est supérieure à l'épaisseur de la couche de perméation d'hydrogène [63].

D'autre part, le traitement de grenaillage de surface induit non seulement une contrainte de compression, mais augmente également la densité des sites de piégeage d'hydrogène. Pendant le chargement d'hydrogène, les sites de piégeage d'hydrogène près de la surface sont d'abord occupés par l'hydrogène, puis l'hydrogène se diffuse à l'intérieur des alliages. En raison de la barrière de la couche grenaillée, la couche d'invasion d'hydrogène dans les aciers est limitée et les alliages présentent une faible sensibilité à la FPH. L'observation de la surface de fracture a montré que le traitement de grenaillage obstruait l'apparition d'une fracture intergranulaire. Cependant, une autre étude [64] prétend que la FPH

réversible diminue, mais la FPH irréversible augmente sous la pression de grenaillage.

3.7. Discussion

Ainsi, à l'heure actuelle, l'une des théories prometteuses de la FPH est la "théorie des pièges" proposée par McNabb et Foster [65] au début des années 60 du XXe siècle et elle est basée sur l'interaction de l'hydrogène avec les défauts et les imperfections du réseau cristallin des matériaux métalliques, tels que dislocations, lacunes, impuretés, joints de grains, particules de la deuxième phase et vides [66].

Jusqu'à présent, de nombreux mécanismes ont été proposés pour expliquer les phénomènes de FPH: HIPT (transformation de phase induite par l'hydrogène), HEDE (décohésion induite par l'hydrogène), HELP (plasticité localisée induite par l'hydrogène) et HESIV (vides induits par la déformation améliorée par l'hydrogène).

Il est clair que le mécanisme HIPT peut expliquer la FPH irréversible, tandis que les autres mécanismes HEDE, HELP et HESIV peuvent expliquer la FPH réversible. Cependant, qu'aucun mécanisme de FPH ne fait l'unanimité pour expliquer totalement la FPH réversible (fig.3.12).

Malgré que jusqu'à présent, on n'est pas arrivé à un mécanisme unifié de la FPH, on pense que des combinaisons de ces mécanismes ont lieu simultanément [11, 38]. Étant donné que les mécanismes de la FPH utilisent l'hydrogène pour différents rôles afin de favoriser une fracture sous-critique, il est tout à fait possible que ces mécanismes puissent se produire simultanément et même se soutenir mutuellement.

Toutes les théories soulignent le rôle de l'hydrogène dans la déformation plastique des aciers, notamment par la diminution de la force de cohésion entraînant une rupture fragile pour le mécanisme HEDE [30, 68], ainsi la théorie des autres mécanismes HELP [9] et HESIV qui tente d'expliquer l'effet de l'hydrogène sur la rupture ductile.

Certains auteurs [34] suggèrent beaucoup plus des transitions de rupture ductile à quasi-fragile, avec augmentation de la limite d'élasticité et/ou de la triaxialité de l'état de contrainte. La coexistence et l'application de l'ensemble des mécanismes HELP, HEDE et HESIV semblent nécessaires pour expliquer les phénomènes de FPH.

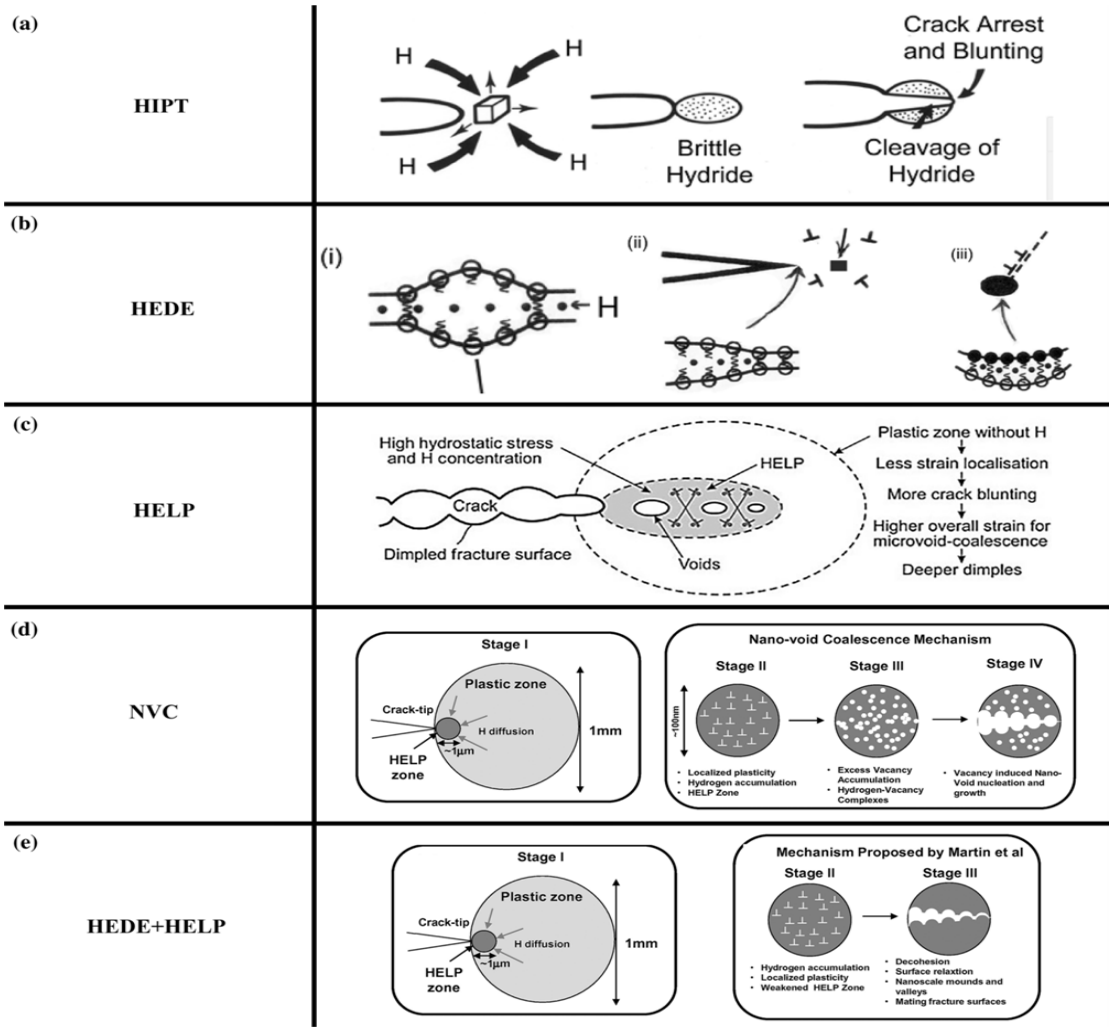

Figure 3.12 : Schémas de principe des différents mécanismes de FPH [67]

Bien que de nombreuses combinaisons des effets des principaux mécanismes de la FPH puissent être composées pour décrire une rupture. Mais il est difficile d'identifier quel mécanisme ou combinaison de mécanismes se trouve derrière la défaillance d'un matériau fracturé atteint de FPH.

Le mécanisme AIDE (fig.3.13) est une tentative de créer un mécanisme unifié de la FPH qui combine les principes de base des mécanismes HELP et HEDE. Il est basé sur l'affaiblissement des liaisons interatomiques induit par l'hydrogène (cas HEDE), mais avec une croissance des fissures par glissement localisé (cas HELP) [34]. Le mécanisme AIDE-HELP réduirait la contre-contrainte due à l'émission des dislocations et permettrait à la formation de plus de dislocations à un rythme plus rapide tout en provoquant une MVC. Le MVC qui est principalement causé par le mécanisme AIDE peut également être pris en charge par HELP, dans les intersections des plans de glissement, ou par le mécanisme HEDE, dans les sites interstitiels (fig.3.14).

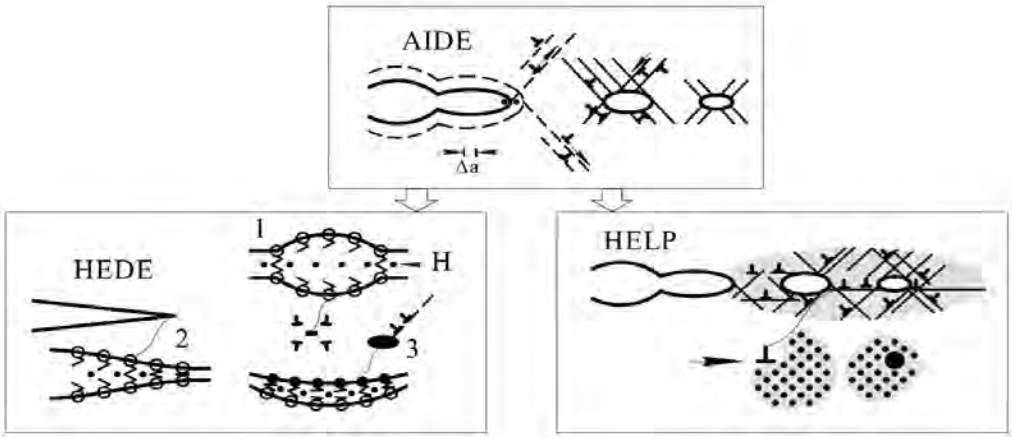

Figure 3.13 : Mécanisme de fragilisation par l'hydrogène associé à l'émission de dislocations lors de l'adsorption d'hydrogène : 1 - hydrogène dissous ; 2- hydrogène absorbé ; 3- hydrogène dans les particules d'interfaces matricielles ; H - hydrogène atomique [67]

Alternativement, un mécanisme hybride sans MVC impliquant AIDE et HEDE pourrait également être un processus important dans la FPH.

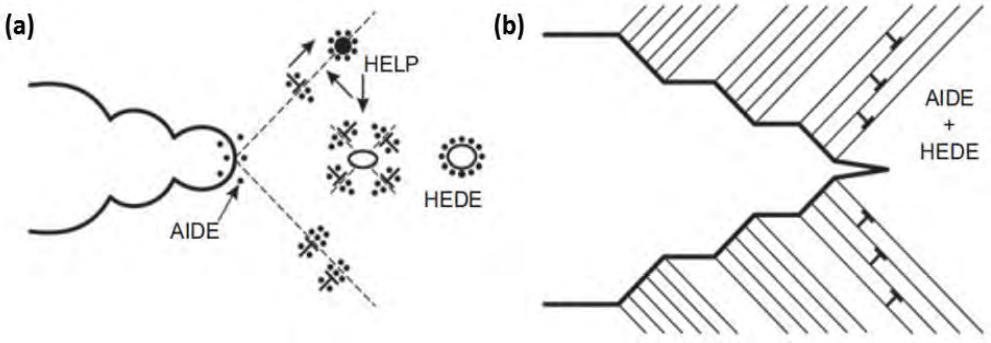

Figure 3.14 : Exemples de combinaisons de mécanismes : a-mécanisme AIDE - HELP et HEDE avec MVC ; b-mécanisme d'alterné AIDE/HEDE avec absence de MVC [67]

À l'aide d'équipements de pointe, la compréhension du mécanisme de la FPH est passée de l'échelle microscopique (HEDE) à l'échelle nanométrique (HELP, HESIV). Cependant, certains problèmes restent d'actualité :

- pour le mécanisme HEDE, la preuve expérimentale de la relation quantitative entre la concentration locale d'hydrogène et les interactions de liaison atomique fait défaut, bien que les données des calculs théoriques soient disponibles ;
- le rôle de la déformation plastique dans les mécanismes de la FPH n'est pas encore clair ;
- selon la caractérisation de l'évolution microstructurale et de la surface de rupture, le mécanisme MVC et l'effet synergique du mécanisme, on a proposé l'unification des mécanismes HEDE et HELP en un seul mécanisme AIDE. Cependant, jusqu'à présent, aucune preuve directe n'appuie ces mécanismes;

- tous les mécanismes FPH existants ne sont valables que pour certains matériaux dans certaines applications et un mécanisme FPH uniforme pour tous les matériaux n'a pas encore été mis au point.

Comme les revêtements sont utilisés pour protéger les matériaux et prévenir les défaillances de la FPH, donc il faut prendre en considération les défauts de revêtement, la plasticité et la liaison entre le matériau et le revêtement.

Bibliographie

[1] W. H. Johnson, "On some remarkable changes produced in iron and steel by the actionof hydrogen and acids," Proceedings of the Royal Society of London, vol. 23, p. 168–179, 1875.

[2] A. Barnoush, "Hydrogen Embrittlement," PhD Thesis, 2011.

[3] N. Mabho, K. Bergers, J. Flock, and U. Telgheder, "Determination of diffusible and total hydrogen concentration in coated and uncoated steel using melt and solid extraction techniques: Part I," Talanta, vol. 82, no. 4, p.1298–1305, Sep. 2010.

[4] J.P. Hirth, "Effect of hydrogen on the properties of iron and steel," Metal. Trans., llA, No. 6, 861-890 (1980).

[5] ASM Handbook, vol. 11: Failure Analysis & Preservation, Hydrogen Damage & Embrittlement; 2013, 810 p.

[6] A. Shterenlikht ; S.H. Hashemi ; I.C. Howard ; J.R. Yates ; R.M. Andrews, A specimen for studying the resistance to ductile crack propagation in pipes. Eng. Fract. Mech. 2004, 71, p.1997–2013.

[7] T. Michler, Surf. Coat. Technol. 203, 1819 (2009)

[8] H.K.Birnbaum , I.M. Robertson, P.Sofronis , Hydrogen effects on plasticity. In: J. Lépinoux, editor. Multiscale phenomena in plasticity. Kluwer Academic Pub. 2000; p.367 - 381.

[9] M.S,Daw ,M.I. Baskes . Application of embedded atom method to hydrogen embrittlement. In: Jones RH, Latanision, RM editors. Chemistry and physics of fracture. Martinus Nijhoff, Netherlands. 1987; p.196-218.

[10] A. Troiano, « The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals », Trans ASM, vol. 52, n°1, p.54‑80, 1960.

[11] S.P.Lynch . Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // Corros. Rev. 2012. Vol. 30, № 3-4. p. 63–133.

[12] X.C.Ren . A nucleation mechanism of hydrogen blister in metals and alloys / X. C. Ren [et al.] / Metall. Mater. Trans. A. 2008. Vol. 39, № 1. P. 87–97.

[13] I.M,Bernstein , B.B.Rath . The role of grain boundary solutes and structure on the yielding and intergranular cracking of iron / I. M. Bernstein, B. B. Rath // Metall. Trans. 1973. Vol. 4. p. 1545–1551.

[14] S.Wang. Hydrogen-induced intergranular failure of iron / S. Wang [et al.] // Acta Mater. 2014. Vol. 69. P. 275–282.

[15] M.Iino. The extension of hydrogen blister-crack array in linepipe steels // Metall. Trans. A. 1978. Vol. 9, № 11. p. 1581–1590.

[16] B. A.Kolachev. Hydrogen Embrittlement of Non-ferrous Metals, Materials Science,1968

[17] X. Ren. Initiating, growing and cracking of hydrogen blisters / X. Ren [et al.] // Chinese Sci. Bull. 2005. Vol. 50, № 17. p. 1962–1965.

[18] X.Ren. The mechanism of nucleation of hydrogen blister in metals / X. Ren [et al.] // Chinese Sci. Bull. 2007. Vol. 52, № 14. P. 2000–2005.

[19] A.Griesche. Three-dimensional imaging of hydrogen blister in iron with neutron tomography / A. Griesche [et al.] // Acta Mater. 2014. Vol. 78. p. 14–22.

[20] M.R. Louthan Jr. Hydrogen embrittlement of metals / Jr M. R. Louthan [et al.] // Mater. Sci. Eng. 1972. Vol. 10. P. 357–368.

[21] R.A. Oriani. Hydrogen embrittlement of steels//Annu. Rev. Mater. Sci. 1978. Vol. 8, № 1. p. 327–357.

[22] I.M. Bernstein. The role of hydrogen in the embrittlement of iron and steel // Mater. Sci. Eng. 1970. Vol. 6, № 1. p. 1–19.

[23] M. Nagumo. Fundamentals of hydrogen embrittlement / M. Nagumo.– Singapore: Springer, Singapore, 2016. – 241 p.

[24] J. Tien. Hydrogen transport by dislocations / J. Tien [et al.] // Metall. Mater. Trans. A. 1976. Vol. 7, № 6. P. 821–829.

[25] R.A. Oriani. « The diffusion and trapping of hydrogen in steel », Acta Metall., vol. 18, no1, p. 147‑157, 1970.

[26] R. A. Oriani et P. H. Josephic, « Equilibrium and kinetic studies of the hydrogen-assisted cracking of steel », Acta Metall., vol. 25, n°9, p. 979‑988, 1977.

[27] R.A.Oriani. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., (1972) p.848 - 857.

[28] R.A.Oriani. « Whitney Award Lecture-1987: Hydrogen-The Versatile Embrittler »,

Corrosion, vol. 43, no7, p. 390‑397, 1987

[29] R. A. Oriani, P. H. Josephic, Testing of the decohesion theory of hydrogen-induced crack propagation, Scripta Metall, 6 (1972), p. 681-688.

[30] S.P. Lynch, « Mechanisms of hydrogen assisted cracking-A review », Hydrog. Eff. Mater. Behav. Corros. Deform. Interact., p. 449‑466, TMS, 2003.

[31] D. Birenis "Fundamental investigations of hydrogen embrittlement by using electron microscopy" PhD Thesis 2020.

[32] M. S. Daw, M. I. Baskes, "Application of the embedded atom method to hydrogen embrittlement," in Chemistry and Physics of Fracture, p. 196–218,Springer Netherlands, 1987.

[33] C. J. McMahon, "Hydrogen-induced intergranular fracture of steels," Engineering Fracture Mechanics, vol. 68, no. 6, p. 773–788, 2001.

[34] H.K.Birnbaum,P.Sofronis. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. Mater Sci Eng A 176(1):191–202,1994.

[35] C.D. Beachem, A new model for hydrogen assisted cracking (Hydrogen embrittlement), Metall. Trans., 3, p.437 – 451,1972.

[36] H. K. Birnbaum et P. Sofronis,Hydrogen-enhanced localized plasticity a mechanism for hydrogen-related fracture, Mater. Sci. Eng. A, vol. 176, no1, p. 191‑202, 1994.

[37] P. J. Ferreira, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum, "Hydrogen effects on the interaction between dislocations," Acta Mater., vol. 46, no. 5, p. 1749–1757, 1998.

[38] H.K. Birnbaum. Mechanisms of hydrogen related fracture of metals. In: Moody NR, Thompson AW, editors. Hydrogen effects on materials behavior. TMS. 1990; p.639 - 658.

[39] H.K. Birnbaum, I.M. Robertson, P. Sofronis, D. Teter, Mechanisms of Hydrogen Related Fracture — A Review, Jnl. of the Institute of Materials, Conf Proc. of the Corrosion-Deformation Interactions, ′96 Publication No. 21, p.172–195,1997.

[40] M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang et al., Hydrogen embrittlement understood, Metall. Mater. Trans. A, vol.46, p.2323-2341, 2015.

[41] S. P.Lynch, « Hydrogen embrittlement and liquid-metal embrittlement in nickel single crystals », Scr.Metall., vol. 13, no11, p. 1051‑1056, 1979.

[42] S. P. Lynch, Environmentally assisted cracking: overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, Acta Metall.,vol. 36, no10, p. 2639‑2661, 1988.

[43] S. P. Lynch, « Comments on "A unified model of environment-assisted cracking" », Scr. Mater., vol.61, no3, p. 331‑334, 2009.

[44] S. P. Lynch, « Mechanisms and Kinetics of Environmentally Assisted Cracking: Current Status, Issues, and Suggestions for Further Work », Metall. Mater. Trans. A, vol. 44, no3, p. 1209‑1229, Mars 2013.

[45] S.P. Lynch . A fractographic study of hydrogen-assisted cracking and liquid–metal embrittlement in nickel. J. Mater Sci 21(2); p.692–704,1986.

[46] T.E. Fischer. Hydrogen on metal surfaces. In: Fiore NF, Berkowitz BJ, editors. Advanced techniques for characterizing hydrogen in metals. Met Soc AIME 1982; p.135 - 148.

[47] K. Christmann. Some general aspects of hydrogen chemisorption on metal surfaces. Prog Surf Sci; 48; p.15 – 26,1995.

[48] A. Pundt , R. Kirchheim. Hydrogen in metals: microstructural aspects. Annual Rev Mater Res ; 36; p.555 – 608, 2006.

[49] G.Lu, Q. Zhang, N.Kioussi, E. Kaxiras. Hydrogen enhanced local plasticity in aluminum: an ab-initio study. Phys Rev Lett 2001; 87, 9:095501

[50] R.A. Oriani. On the possible role of surface stress in environmentally induced embrittlement and pitting. Scripta Metall; 1; p.265 – 268, 1984.

[51] J. Rehrl, K. Mraczek, A. Pichler, E. Werner, "The Impact of Nb, Ti, Zr, B, V, and Mo on the Hydrogen Diffusion in Four Different AHSS/UHSS Microstructures," Steel Res. Int., vol. 85, no. 3, p. 336–346, Mar. 2014.

[52] M. Nagumo, T. Ishikawa, T. Endoh, Y. Inoue, Amorphization associated with crack propagation in hydrogen-charged steel, Scr. Mater. 49, p.837–842, 2003.

[53] S.P. Lynch, Environmentally assisted cracking: overview of evidence for anadsorption-induced localised-slip process, Acta Metall., 20, 2639 – 2661, 1988.

[54] M. Nagumo, "Function of hydrogen in embrittlement of high-strength steels," ISIJ Int., vol. 41, no. 6, p. 590–598, 2001.

[55] M. Nagumo, Hydrogen related failure of steels – a new aspect, Mater. Sci.Technol. 20 p.940–950, 2004.

[56] M. Nagumo, M. Nakamura, K. Takai, Hydrogen thermal desorption relevant to delayed-fracture susceptibility of high-strength steels, Metall. Mater. Trans. a-Physical Metall. Mater. Sci. 32, p.339–347, 2001.

[57] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties, 2nd ed., Springer, Heidelberg, 2005.

[58] D.P. Abraham, C.J Altstetter. Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel. MMTA 26, p.2859–2871, 1995.

[59] T. Neeraj, R. Srinivasan, J. Li, Hydrogen embrittlement of ferritic steels:Observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding, Acta Mater. 60, p.5160–5171, 2012.

[60] L. Christodoulou, H. Flower, H. Acta Metallurgica 28, p.481–487, 1979.

[61] X. Liu, W. Xie, W. Chen, and H. Zhang, J. Mater. Res. 26, 2735 ,2011.

[62] T. Tsuchiyama, K. Tsuboi, S. Iwanaga, T. Masumura, A. Macadre, N. Nakada, S. Takaki, Scr. Mater., p. 90-91. 14, 2014.

[63] K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki, M. Nagumo, "Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals," Acta Mater., vol. 56, p. 5158–5167, 2008.

[64] X. Li, J. Zhang, Y. Wang, M. Ma, S. Shen, X. Song, Mater. Des. 110, 602 ,2016.

[65] A. McNabb, P.K. Foster. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels // Trans. Met. Soc. AIME. V. 227. n^{o} 3, p. 618-627, 1963.

[66] R.K. Dayal, N. Parvathavarthini. Hydrogen embrittlement in power plant steels // Sadhana, V. 28, p. 431-451, 2003.

[67] S.P. Lynch, Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms, in Stress Corrosion Cracking,London: Woodhead, ch. 2, p. 90–130, 2011.

[68] R.A. Oriani, P. H. Josephic, Testing of the decohesion theory of hydrogen-induced crack propagation, Scripta Metall, 6, p.681-688, 1972.

Introduction

L'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des matériaux des structures métalliques est un problème d'actualité, parce que ces derniers temps l'hydrogène est très utilisé dans différents domaines industriels. L'hydrogène a un effet destructif sur les matériaux et les structures à des températures et des pressions élevées, ainsi qu'à des températures normales appelées conventionnellement basses [1 - 14].

Cependant, l'utilisation de l'hydrogène a ses propres problèmes. Le danger particulier de l'action de l'hydrogène est que tout se déroule à l'intérieur du métal, sans aucun signe extérieur et il est difficile de le contrôler.

A l'heure actuelle, on entend par fragilisation par l'hydrogène toute influence néfaste de l'hydrogène sur les propriétés des matériaux.

Comme il est connu, l'hydrogène interagit différemment avec les métaux et leurs alliages, en fonction de la température et de la pression exercées sur la structure.

L'hydrogène aux températures et pressions élevées, au cours de son interaction avec les matériaux des structures, peut provoquer ce qui est appelée la corrosion par l'hydrogène, au cours de laquelle a lieu une décarburation d'une partie de la section, conduisant ainsi à la diminution des propriétés mécaniques (résistance à la traction, module d'élasticité,...). A la suite de ces changements, l'état contrainte-déformation dans les structures change, et réduit leur longévité. À ce jour, on a mis au point un certain nombre de modèles de déformation et de rupture des structures dans les conditions de la fragilisation par l'hydrogène à haute température [15, 16].

A la différence de l'hydrogène à température élevée, l'hydrogène aux basses températures a un effet sélectif sur le matériau des structures de telle sorte que les propriétés mécaniques ne sont pas modifiées dans les zones sous compression, mais elles changent dans les zones sous traction, toutefois la grandeur de la variation dépend de la concentration d'hydrogène et du schéma de l'état de contrainte dans le point considéré. Pour un seul et même schéma de l'état de contrainte, une grande concentration d'hydrogène provoque une forte variation des propriétés mécaniques, et pour une seule et même concentration d'hydrogène, un schéma d'état de contrainte plus rigide provoque un changement significatif des propriétés mécaniques.

L'examen et l'analyse des données expérimentales sur l'effet de l'hydrogénation à basse température sur les caractéristiques mécaniques des matériaux, provoquant la fissuration

par corrosion, sont présentés dans les travaux [15 - 18].

L'introduction d'hydrogène dans les métaux et alliages, à basse température, s'effectue à la suite de processus électrochimiques, avec la participation d'ions hydrogène, qui sont réduits et absorbés par l'acier, entraînant une fragilisation par l'hydrogène avec une modification des propriétés mécaniques du métal. Ce processus est souvent appelé fragilisation par l'hydrogène à basse température.

Un tel effet négatif de l'hydrogène sur les caractéristiques mécaniques des métaux conduit à la nécessité de prendre en compte cet effet dans la conception et le calcul des structures; cela permettra d'assurer une meilleure sécurité de travail des structures.

Le problème de la modélisation du comportement des éléments des structures métalliques dans des conditions de fragilisation par l'hydrogène est d'un très grand intérêt, puisque sa résolution assurera la sécurité de leur exploitation.

Lors de l'élaboration des modèles, il faut prendre en considération les effets suivants de l'interaction des structures avec l'hydrogène :

- l'hydrogène pénètre dans la structure selon le mécanisme de la diffusion activée, dans lequel il y a une diffusion de l'hydrogène dans les zones avec une prédominance des composantes de traction, et éventuellement une extraction de l'hydrogène à partir des zones avec prédominance des composantes de compression, c'est-à-dire que le schéma de l'état de contrainte influe sur la cinétique d'hydrogénation ;
- l'hydrogène pénétrant dans le métal conduit à une diminution de sa résistance et de sa plasticité en fonction de la concentration d'hydrogène, et en plus le changement des propriétés mécaniques dépend de la concentration d'hydrogène et ne dépend pas du caractère de l'opération d'hydrogénation ;
- le type et le niveau de l'état de contrainte influent sur l'interaction du métal avec l'hydrogène de telle sorte qu'au cours de la prédominance des composantes de compression, le métal, et après une hydrogénation intensive, conserve ses propriétés, mais avec une prédominance des composantes de traction, les propriétés de résistance et de plasticité diminuent, et en plus avec la rigidité du schéma de l'état de contrainte, le changement des propriétés est plus important.

À ce jour, il a été mis au point un certain nombre de modèles pour le calcul des structures métalliques soumises à l'hydrogénation. Dans la plupart des travaux, on a tenté de prendre en compte l'influence de la concentration d'hydrogène et du schéma de l'état de contrainte sur le changement des propriétés des matériaux, mais sans prendre en considération l'influence de l'état de contrainte sur la pénétration de l'hydrogène dans le volume de la structure.

4.1 Hydrogénation à basse température

La fragilisation par l'hydrogène à basse température est observée à des températures ne dépassant pas 200°C (de -20°C à 200°C), et dans ce cas, soit l'hydrogène lui-même agit comme une source d'hydrogène (alors l'hydrogène pénètre simplement dans le métal sous pression), ou l'hydrogène peut apparaître comme un sous-produit de certains processus technologiques.

L'exposition à l'hydrogène à basse température diffère en ce que l'hydrogène pénètre dans les éléments de structures métalliques par un mécanisme de diffusion. De plus, l'hydrogène pénètre plus intensément dans les zones sous traction, et beaucoup moins dans les zones sous compression. Ainsi, il s'accumule et, après avoir atteint une certaine concentration, il provoque une modification des propriétés mécaniques du matériau de la structure, en fonction de sa concentration. Pour une faible concentration d'hydrogène, il n'y a pratiquement aucune modification des propriétés mécaniques. Mais en atteignant un niveau de concentration critique, l'hydrogène provoque une dégradation intense des propriétés, et pour une concentration maximale (limite de saturation), le changement des propriétés mécaniques est ralenti, bien que la saturation en hydrogène du matériau continue [17].

Dans les structures sous contraintes et soumises à une hydrogénation à basse température, on a une variation plus intense des propriétés mécaniques du matériau dans les zones sous traction que dans les autres zones sous compression. La variation non uniforme des propriétés mécaniques provoque une redistribution du champ de contraintes, qui à son tour affecte la distribution de la concentration en hydrogène. La redistribution des contraintes et du champ d'hydrogène dans l'élément de structure restera instable tant que l'état de la structure n'est pas stabilisé.

Selon le travail [15], il existe deux axes principaux de recherche sur la fragilisation par l'hydrogène à basse température :

- étude des principes fondamentaux des processus de fragilisation par l'hydrogène ;

- développement des modèles de déformation et estimation de la longévité des éléments de structure interagissant avec l'hydrogène.

Le premier axe a été étudié et analysé de manière suffisamment détaillée dans de nombreuses études et il a été constaté que les processus de fragilisation par l'hydrogène et de dégradation des propriétés mécaniques des matériaux de canalisation n'étaient pas suffisamment étudiés [17 - 19].

Dans ce travail, nous examinons la modélisation par éléments finis du comportement d'un long cylindre creux dans des conditions d'hydrogénation, en tenant compte de l'effet et de la concentration de l'hydrogène ainsi que de la rigidité de l'état de contrainte sur la cinétique de pénétration de l'hydrogène dans le tube cylindrique.

4.2. Formulation du problème

On examine le modèle de comportement d'un long cylindre creux dans des conditions de fragilisation par l'hydrogène à basse température, dans lequel l'hydrogène, sans interaction chimique avec le métal, pénètre dans le volume de l'élément de structure et s'y accumule.
Il est admis que la pénétration de l'hydrogène s'effectue par le mécanisme de diffusion. Dans ce cas, comme le montrent les données expérimentales, l'hydrogène ne pénètre pas de manière égale dans les différentes zones de l'élément de structure: dans les zones où prédominent les contraintes de compression, l'hydrogène pénètre plus lentement, dans les zones où les contraintes de traction sont prédominantes, l'hydrogène pénètre plus rapidement. Ainsi, nous avons un milieu dont les caractéristiques de diffusion dépendent de l'état de contrainte [15 - 18].

Toujours selon des données expérimentales, les caractéristiques de diffusion du matériau du cylindre dépendent de la concentration en hydrogène.

C'est pourquoi, on suppose en outre que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la structure $D\ (C,\ S)$ dépend de la rigidité du schéma de l'état de contrainte S et de la concentration en hydrogène C:

$$D(C,S) = D\ \cdot (1 + \alpha C + \beta S) \qquad (4.1)$$

Où : D - coefficient de diffusion, sans tenir compte de l'effet de l'hydrogène dans la structure non chargée ; α et β - coefficients à déterminer sur la base des données expérimentales ; C - concentration d'hydrogène ; S - paramètre, caractérisant la rigidité du schéma de l'état de contrainte, avec :

$$S = \sigma_o / \sigma_i \qquad (4.2)$$

Où : σ_o - contrainte moyenne ; σ_i - intensité des contraintes.

Selon la formule (4.1), avec l'augmentation de la concentration en hydrogène, le coefficient de diffusion augmente également. Le paramètre *S* prend des valeurs négatives, si les composants de compression prédominent dans le schéma de l'état de contrainte. Dans ce cas, le coefficient de diffusion diminue. Par contre, avec une prédominance des composants de traction, le paramètre S prend des valeurs positives, ce qui entraîne une augmentation du coefficient de diffusion.

Nous considérons que l'élément de structure est constitué d'un matériau élastique non linéaire dont le diagramme de déformation est approximé par la fonction:

$$\sigma = A \cdot \varepsilon - B \cdot \varepsilon_i^m \qquad (4.3)$$

Où : *A*, *B* et *m* – coefficients connus ; ε_i – intensité des déformations.

Pour prendre en compte l'influence de l'hydrogène sur le diagramme de déformation, par analogie avec [48,50], nous utilisons une fonction d'influence $\theta\ (C, S)$:

$$\sigma = A \cdot \varepsilon - B \cdot \varepsilon \cdot \theta(C,S)^{m-}\ , \qquad (4.4)$$

Où : $\theta(C,S) = \begin{matrix} 1 - \quad pour\ S < S_0 \\ exp(-k \cdot C^a \cdot (S - S_0)^b) - pour\ S \geqslant S_0 \end{matrix}$

Où : S_0 – une certaine valeur seuil du paramètre *S*, à laquelle l'hydrogène n'affecte pas le diagramme de déformation du matériau ; *k*, *a*, *b*- coefficients connus.

Le travail de modélisation consiste à analyser la redistribution des contraintes dans le volume d'un élément de structure à la suite d'une corrosion à l'hydrogène à basse température, ainsi qu'à identifier les modes de fonctionnement les plus dangereux.

4.3 Implémentation du modèle dans le progiciel d'éléments finis ANSYS.

Pour résoudre ce problème, on a choisi le logiciel ANSYS implémentant la méthode des éléments finis (MEF) [20–23].

La méthode des éléments finis (MEF) est actuellement l'une des méthodes les plus efficaces pour la résolution numérique des problèmes d'ingénierie. Elle permet de calculer des structures complexes qui sont sous l'influence de diverses charges qui varient à la fois dans le temps et avec les coordonnées.

L'idée de l'approche est que, dans ANSYS, chaque élément fini (EF) peut définir ses propres propriétés. Par exemple, lors de la résolution d'un problème de structure, chaque élément fini peut se voir attribuer un module d'élasticité individuel, un coefficient de déformation transversale ou des points du diagramme de déformation. Avec le langage ADPL, intégré dans ANSYS, on a écrit un certain nombre de macros, qui ont permis de résoudre ce problème.

Tous les paramètres du modèle sont conventionnellement répartis en groupes :

- les paramètres géométriques du cylindre creux (rayons intérieur et extérieur, longueur) ;
- les paramètres de chargement de l'élément de structure (pressions interne et externe, concentrations d'hydrogène sur les surfaces interne et externe, nombre de pas de temps);
- les paramètres des propriétés mécaniques initiales du matériau (module d'élasticité, coefficient de déformation transversale, coefficient de diffusion, densité, diagramme de contrainte, etc.);
- les paramètres du modèle d'éléments finis qui déterminent la qualité du maillage ;
- les paramètres-massifs, contenant les propriétés mécaniques du matériau variables dans le temps et l'espace. Il existe également des paramètres-massifs pour stocker les résultats des calculs. Dans le tableau 1, sont présentés les noms et les dimensions des massifs utilisés.

Grâce à ce regroupement des paramètres, il est possible de modifier facilement les dimensions géométriques du modèle, les propriétés mécaniques du matériau, la densité du maillage, ainsi que de définir les différents modes de chargement de l'élément de structure.

Dans le tableau 1 : *n* - nombre de pas de temps nécessaires pour résoudre le problème ; *el_amount* - nombre total d'éléments finis du modèle ; *point* - nombre de points par lesquels le diagramme de déformation est construit.

Le massif *strain_stress* est tridimensionnel. Il est donc possible de sauvegarder un diagramme de déformation pour chaque *EF* à chaque pas de temps.

La solution du problème est commodément divisée en plusieurs étapes :

Étape 1 : *Construct on du odè le géo étr que de l'élé ent de structure*

A ce stade, est réalisée la construction d'un modèle géométrique d'un fragment du long cylindre creux.

Tableau 4.1 : Noms et dimensions utilisés dans les calculs des massifs

Nom du massif	**Contenu**	**Dimension**
psy_func	valeurs de la fonction $\Psi(\varepsilon_i, C, S)$ pour chaque EF à chaque pas de temps	$n \times el_amount$
nu_func	valeurs de la fonction $v(\varepsilon_i, C, S)$ pour chaque EF à chaque pas de temps	$n \times el_amount$
teta_func	valeurs de la fonction $\theta(C, S)$ pour chaque EF sur chaque pas de temps	$n \times el_amount$
strain_stress	Valeurs des déformations et des contraintes correspondantes sous l'influence de l'hydrogène	$n \times el_amount$
s_factor	Valeurs du paramètre, caractérisant la rigidité du modèle de l'état de contrainte pour chaque EF à chaque pas de temps	$n \times el_amount$
d_factor	Valeurs du coefficient de diffusion pour chaque EF à chaque pas de temps	$n \times el_amount$
strain_int	Valeurs de l'intensité des déformations pour chaque EF à chaque pas de temps	$n \times el_amount$
stress_int	Valeurs de l'intensité des contraintes pour chaque EF à chaque pas de temps	$point \times el_amount \times n$
stress_avg	Valeurs de la contrainte moyenne pour chaque EF à chaque pas de temps	$n \times el_amount$
concentr	Valeurs de la concentration d'hydrogène pour chaque EF à chaque pas de temps	$n \times el_amount$

La construction du modèle géométrique a été réalisée selon le principe de "*bottom-up*", c'est-à-dire d'abord, les points clés sont définis, ensuite sont tracées les lignes passant par ces points. Selon les lignes, a été construite la section axiale du cylindre. Ensuite, par la rotation de la section autour de l'axe *OZ*, d'un angle de 90 degrés, est construit un volume - fragment de cylindre (afin d'économiser la mémoire de l'ordinateur). On pourrait tourner la section sur 360 degrés, pour obtenir la totalité du cylindre. Pour la construction du modèle géométrique, il a été choisi le système de coordonnées cylindriques.

Étape 2 : *Construction du modèle d'éléments finis*

Comme il est connu, l'utilisation d'un maillage ordonné permet d'obtenir des solutions plus précises, par rapport à un maillage désordonné. Pour construire une maille ordonnée, il faut préparer un modèle. Pour cela, chaque ligne faisant partie du volume doit être divisée en un nombre déterminé de segments. Pour les directions axiale, radiale et angulaire, le nombre de segments est donné sous forme de paramètres *n_axis*, *n_tang* et *n_thickness*. En modifiant les valeurs de ces paramètres, il est possible d'agrandir ou d'affiner facilement le maillage d'éléments finis dans l'ensemble de l'élément de structure.

Lors de l'application du maillage d'éléments finis, il est important d'avoir selon l'épaisseur de la paroi du cylindre plusieurs *EF* (pas moins de 10), parce qu'à la suite de l'influence du milieu hydrogéné aura lieu des changements dans les propriétés mécaniques, y compris suivant l'épaisseur du cylindre. Dans ce cas, il faut suivre la forme *EF*. Les éléments trop fins et allongés peuvent donner une plus grande erreur. En cas de violation flagrante de la géométrie de l'élément fini, ANSYS émettra un avertissement. C'est pourquoi, en augmentant le nombre d'éléments selon l'épaisseur, il est souhaitable de l'augmenter et selon d'autres directions.

Pour résoudre le problème, il a fallu trois types d'élément finis de la bibliothèque ANSYS. Pour le problème de diffusion, a été choisi l'élément *SOLID239*, pour le problème structurel - *SOLID95*, et pour le maillage d'éléments finis - *MESH200*. Tous les types d'éléments ont une modification de 2 nœuds (hexaèdres), c'est pourquoi le changement du type d'élément pour résoudre le problème correspondant n'ajoute pas de difficultés - tous les nœuds du modèle d'éléments finis restent en place.

L'élément fini *SOLID95* a été choisi parce qu'il prend en charge le matériau, pour lequel on peut donner un diagramme de déformation. À l'heure actuelle, ce type d'élément est considéré comme obsolète, mais il convient pour la résolution de certains problèmes. Le nombre de points sur le diagramme de déformation ne doit pas dépasser 100.

Étape 3 : *Application des charges et résolution du problème*

A ce stade, les conditions initiales et limites sont définies et le problème est résolu.

Pour construire le diagramme initial de déformation (avant l'effet de l'hydrogène, $\theta\ (C, S) = 1$), nous avons besoin des valeurs des intensités des déformations contrainte, selon lesquelles seront calculées les intensités de contrainte conformément à l'équation (4.4). C'est pourquoi, tout d'abord, le problème de Lame est résolu pour un cylindre creux en matériau linéairement

élastique pour les pressions (externes et internes), que nous utiliserons plus tard dans des calculs sous l'action de l'hydrogène. Le diagramme initial de déformation est présenté à la figure 4.1.

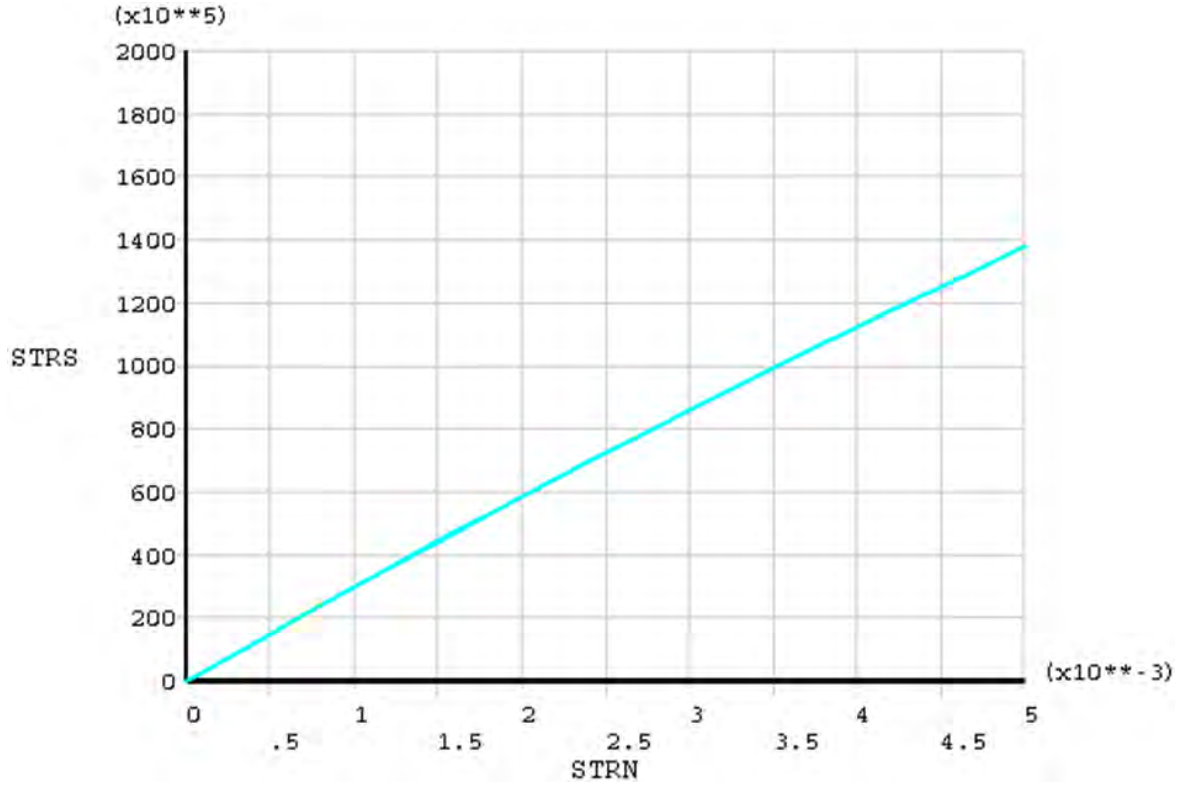

Figure 4.1. Diagramme initial de déformation du matériau

La solution du problème se produit selon l'algorithme suivant:

1. Définir les conditions aux limites et déterminer l'état initial contrainte-déformation de l'élément de structure. Déterminer la valeur du paramètre S pour chaque élément fini.

2. Définir les conditions aux limites pour l'équation de diffusion et déterminer la valeur initiale de la concentration en hydrogène C pour chaque élément fini.

3. Exécuter un nouveau calcul:

- coefficient de diffusion *D* pour chaque élément fini suivant la relation (4.1) ;
- points du diagramme de déformation pour chaque élément fini suivant la relation (4.4).

4. Définir les conditions aux limites correspondant à un pas de temps donné pour l'équation de diffusion et sa résolution avec de nouvelles valeurs du coefficient de diffusion pour chaque élément fini.

5. Définir les conditions aux limites correspondant à un pas de temps donné et déterminer le nouvel état de contrainte-déformation et les nouvelles valeurs du paramètre *S*

pour chaque élément fini.

6. Pas de temps incrémental.

7. Répéter les étapes 3- 6 jusqu'au moment de la destruction de l'élément de structure.

La figure 4.2 montre le diagramme de déformation, construit en tenant compte des effets de l'hydrogène à basse température.

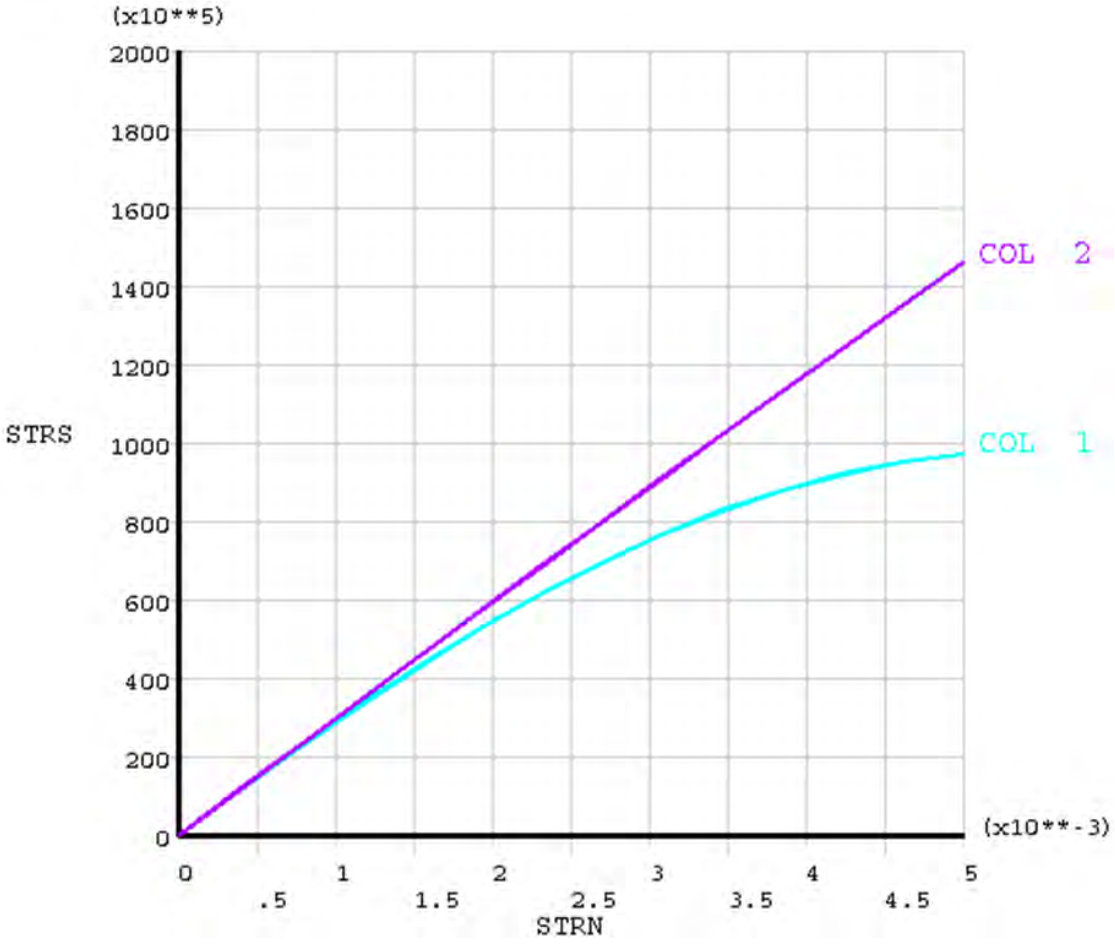

Figure 4. 2. Diagramme de déformation initial (*COL2*)
et modifié par l'influence de l'hydrogène (*COL1*).

Etape 4: Analyse des résultats.

4.4. Calcul et analyse des résultats

Les calculs ont été effectués pour un cylindre creux avec les paramètres: rayon intérieur de *0,3 m*; rayon extérieur de *0,5 m*; longueur de cylindre de *3,5 m*. Les caractéristiques du matériau: module d'élasticité *E=3.0e10*, coefficient de déformation transversale *Nu=0.2;* coefficient de conductibilité thermique Alpha=1.4e-5; densité du

matériau *Dens*=7659; coefficients de la fonction d'approximation du diagramme de déformation: A_0=*3.0e10,* B_0=*2.0e11.*

Le module d'élasticité, les paramètres du diagramme de déformation et toutes les contraintes sur les figures sont mesurés en *Pa* (Pascal), le temps est mesuré en heures.

Le tableau 2 présente les différents cas de chargement du cylindre creux.

Tableau 4.2: Cas de chargement et effets de l'hydrogène

№ Chargement	P_{in}, МПа	P_{out}, МПа	C_{in}, $1/\text{м}^3$	C_{out}, $1/\text{м}^3$
1.	0	20	3,2E-4	3,2E-4
2.	0	20	7,2E-4	1,5E-4
3.	0	30	7,2E-4	1,5E-4
4.	20	11	$0{,}5E-4+0{,}00005\cdot t$	3,2E-4

Chargement №1.

Le cylindre creux est sous pression externe *Pout,* le champ de concentration de l'hydrogène est homogène.

Le champ de concentration a la forme indiquée à la figure 4.3, et il ne varie pas dans le temps. L'intensité des contraintes est présentée à la figure 4.4. Les contraintes radiale, tangentielle et axiale à l'instant *t=10* sont présentées aux figures 4.5, 4.6, 4.7.

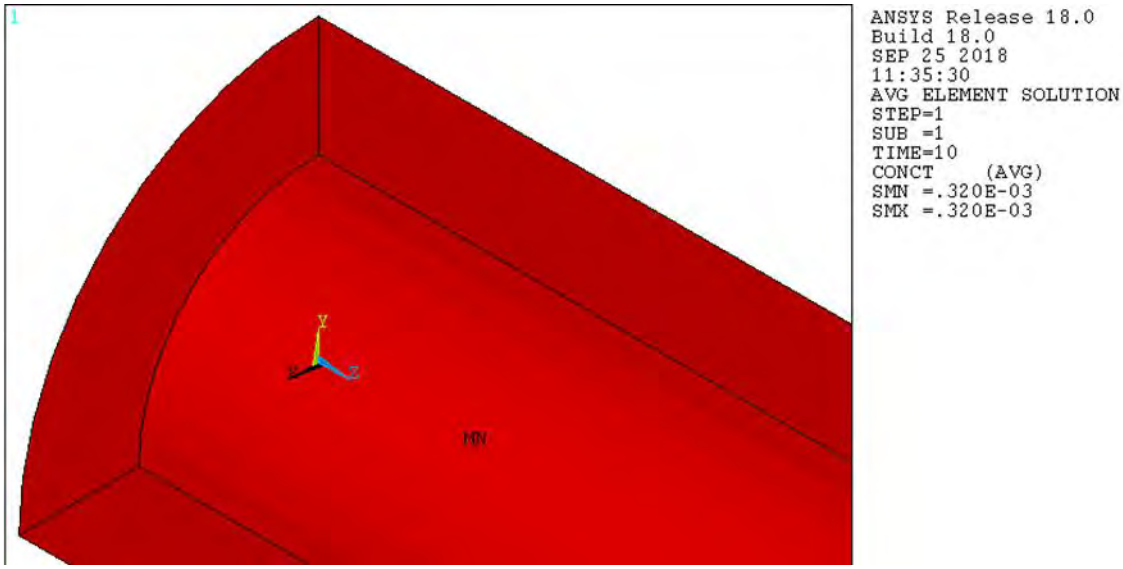

Figure 4.3 : Champ de concentration de l'hydrogène

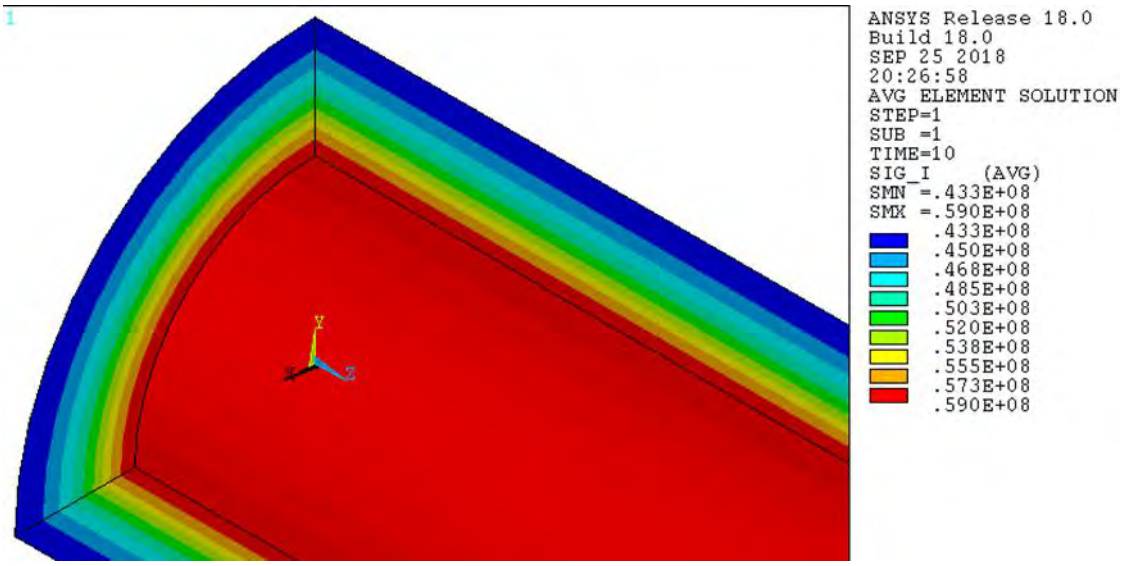

Figure 4.4 : Intensité des contraintes à l'instant *t=10*

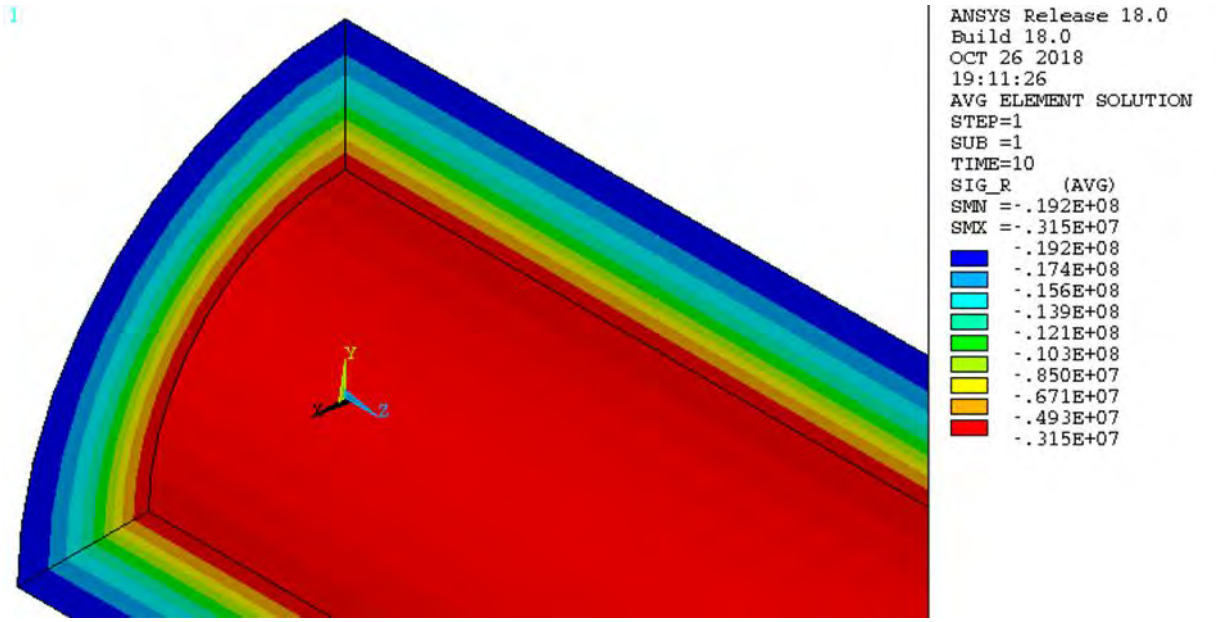

Figure 4.5 : Contraintes radiales à l'instant *t*=10

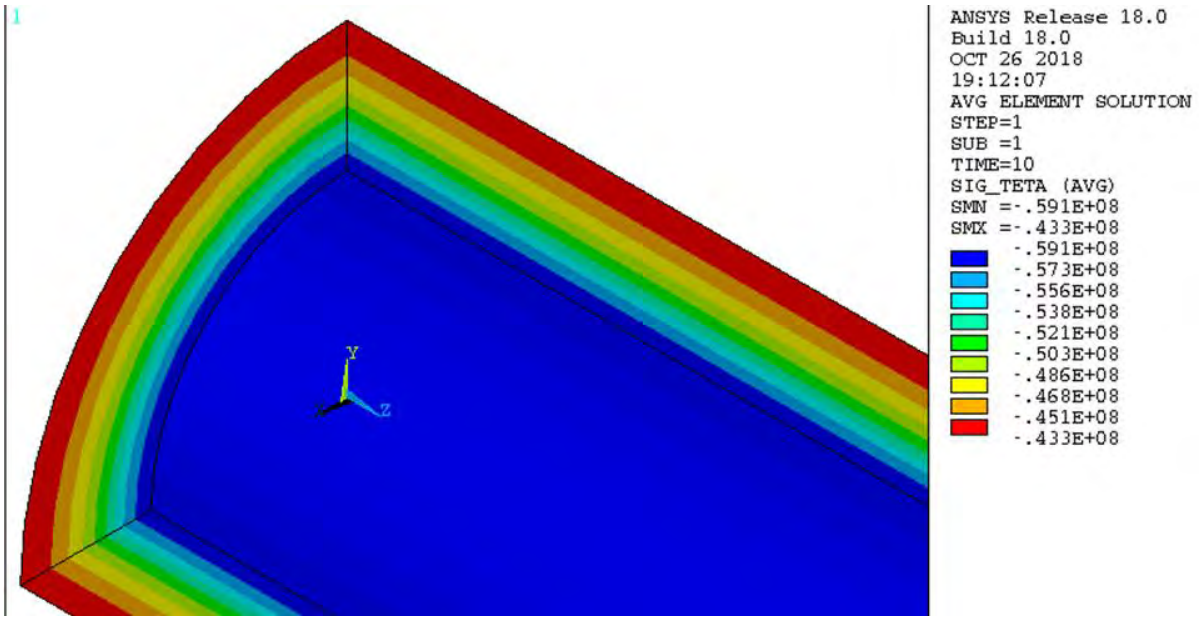

Figure 4.6 : Contraintes tangentielles à l'instant t=10

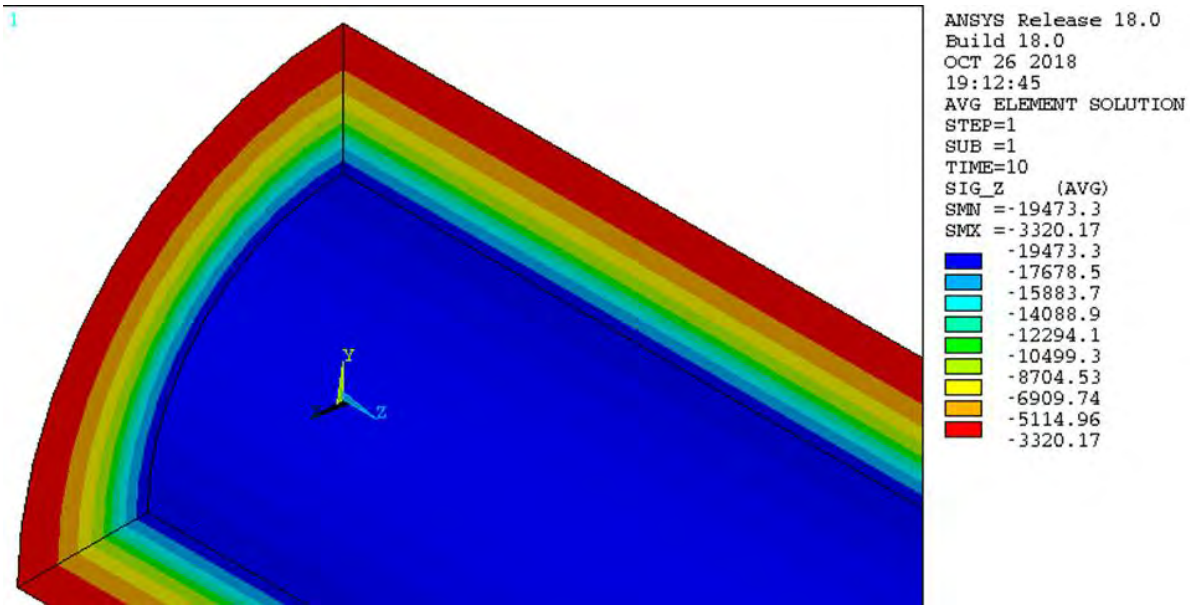

Figure 4.7 : Contraintes axiales à l'instant t=10

La figure 4.8 présente les courbes d'intensité des contraintes S_{INT}, les contraintes axiales S_Z, radiales et tangentielles S_X *et* S_Y selon l'épaisseur de la paroi du cylindre.

Les calculs montrent qu'il n'y a pas de redistribution des contraintes, car la concentration en hydrogène ne change pas à la fois dans le temps et dans le volume de l'élément de structure. En conséquence, l'hydrogène n'a pratiquement aucun effet sur l'état de contrainte de l'élément de structure.

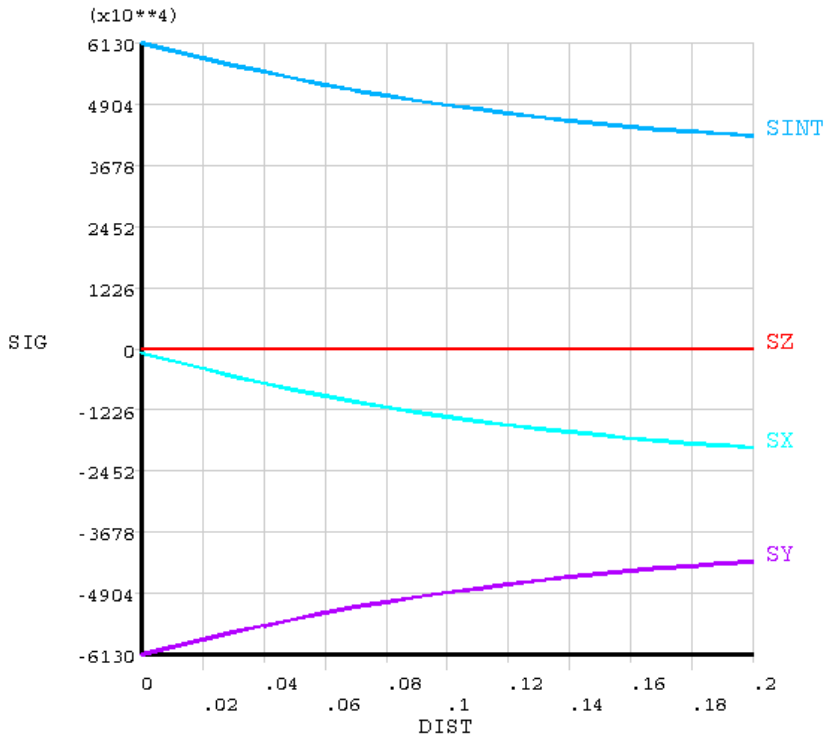

Figure 4.8 : Courbes des contraintes selon l'épaisseur à l'instant t=10

Chargement №2.

Le cylindre creux est sous pression externe P_{out} =2 MP a, la pression interne est égale à 0. La concentration d'hydrogène sur les surfaces interne et externe est maintenue constante, mais avec des valeurs différentes. Le champ de concentration de l'hydrogène est montré à la figure 4.9. L'intensité des contraintes est présentée à la figure 4.10. Les contraintes radiales, tangentielles et axiales à l'instant t= 10 sont présentées aux figures 4.11, 4.12, 4.13.

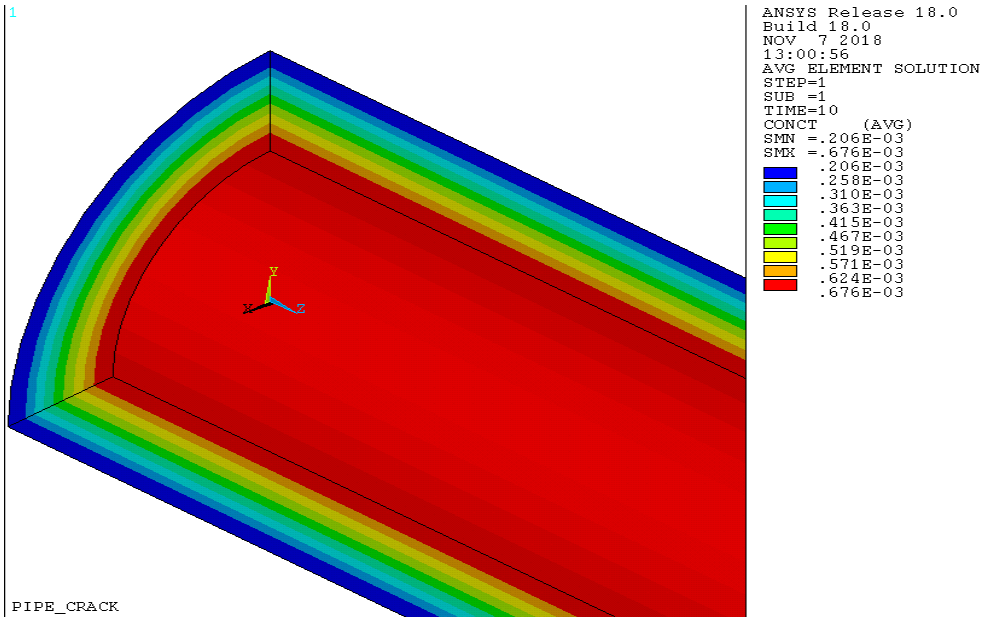

Figure 4.9 : Champ de concentration de l'hydrogène

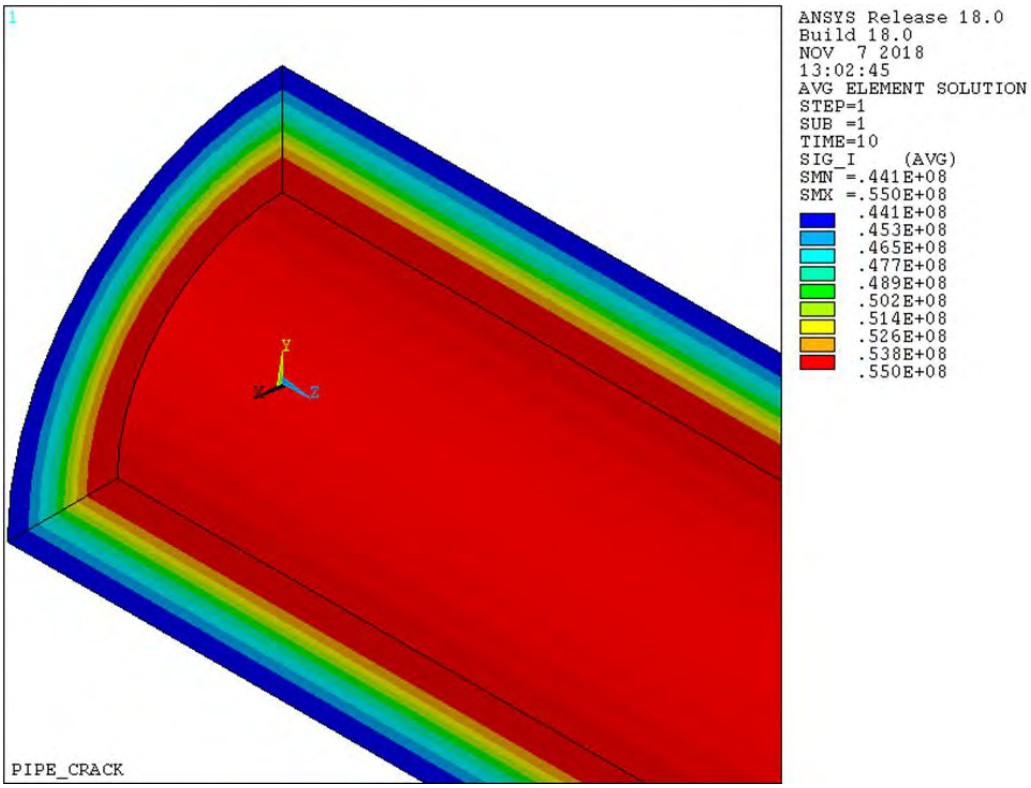

Figure 4.10 : Intensité des contraintes à l'instant t=10.

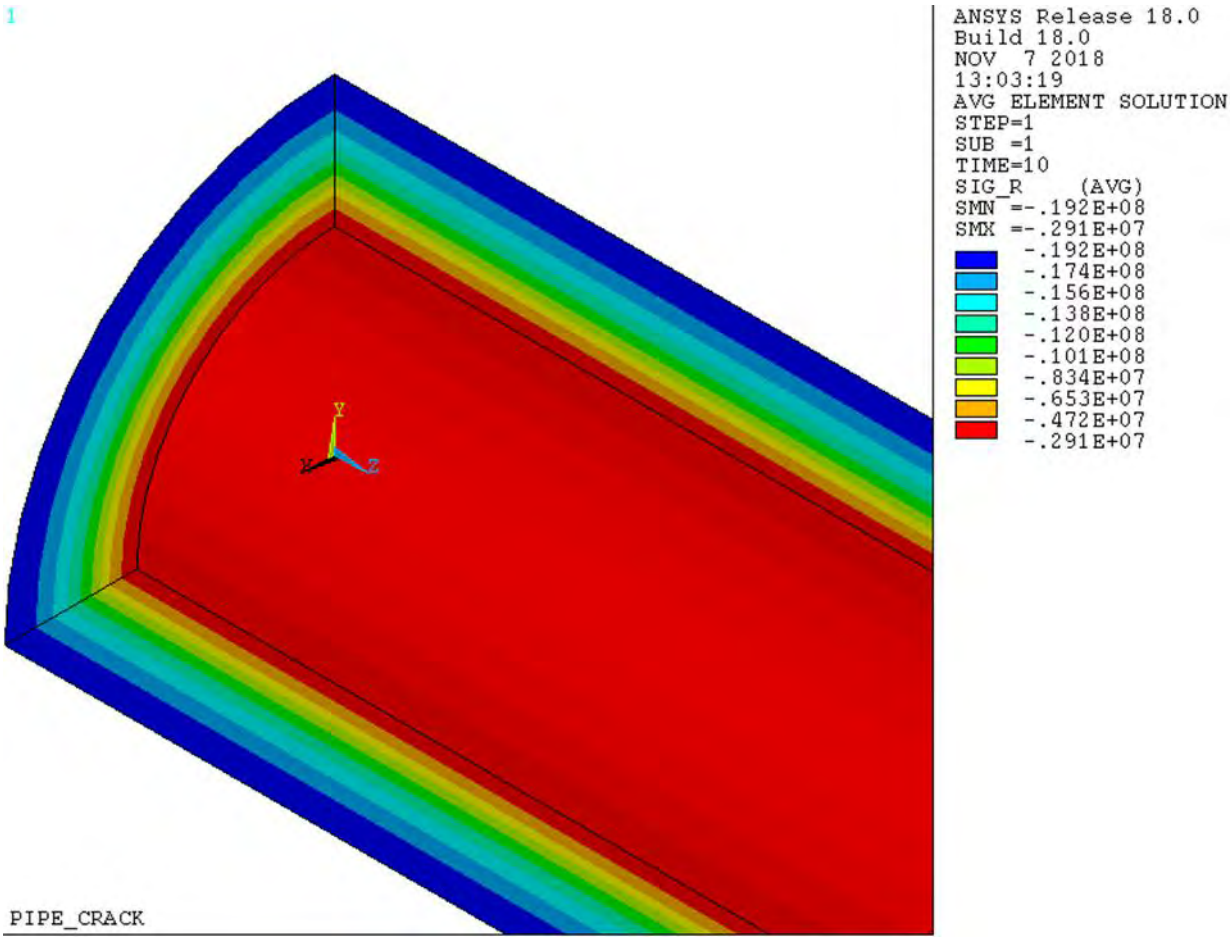

Figure 4.11 : Contraintes radiales à l'instant t=10

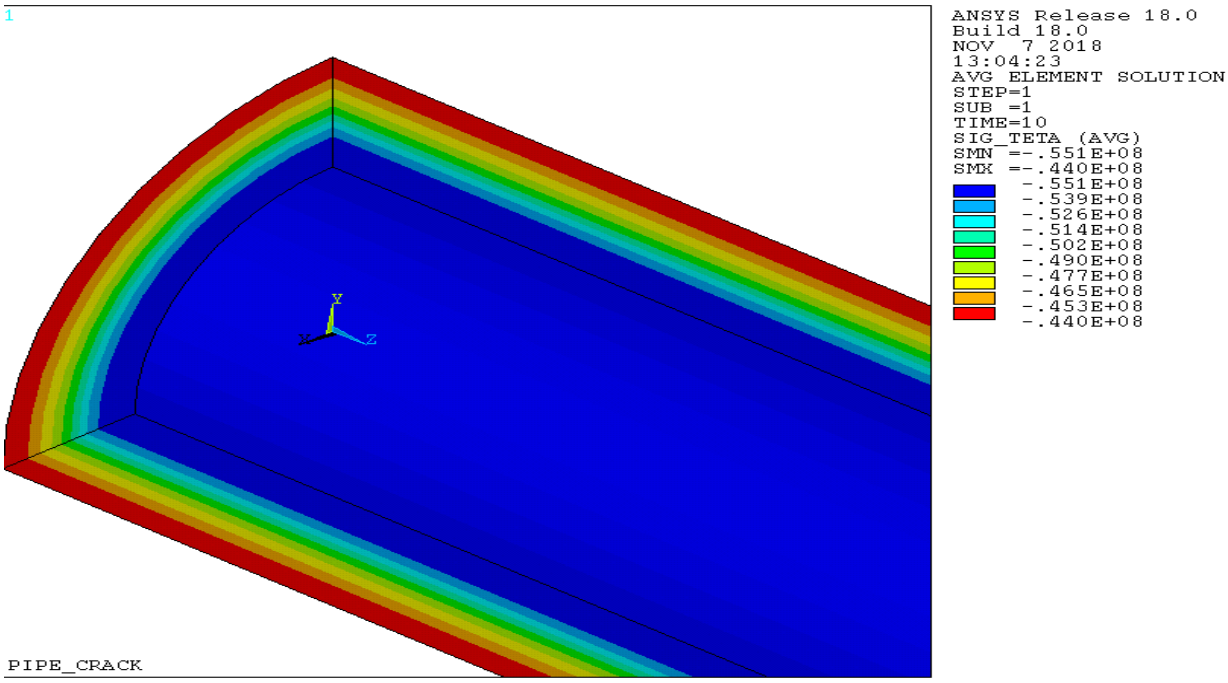

Figure 4.12 : Contraintes tangentielles à l'instant t=10

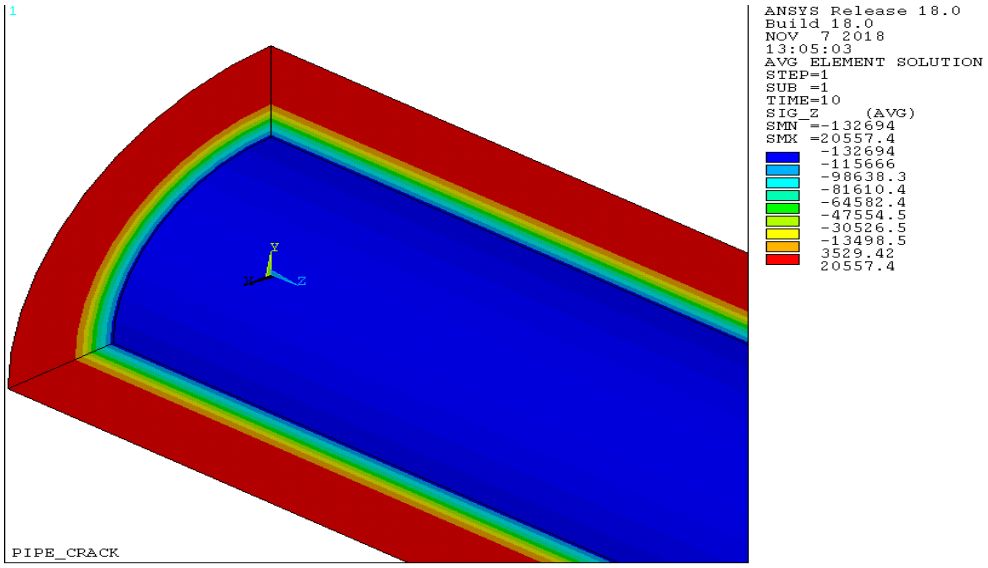

Figure 4.13 : Contraintes axiales à l'instant t=10

A la figure 4.14, sont présentées les courbes d'intensité des contraintes S_{INT}, les contraintes axiales S_Z, radiales et tangentielles S_X et S_Y selon l'épaisseur de la paroi du cylindre au moment t=10

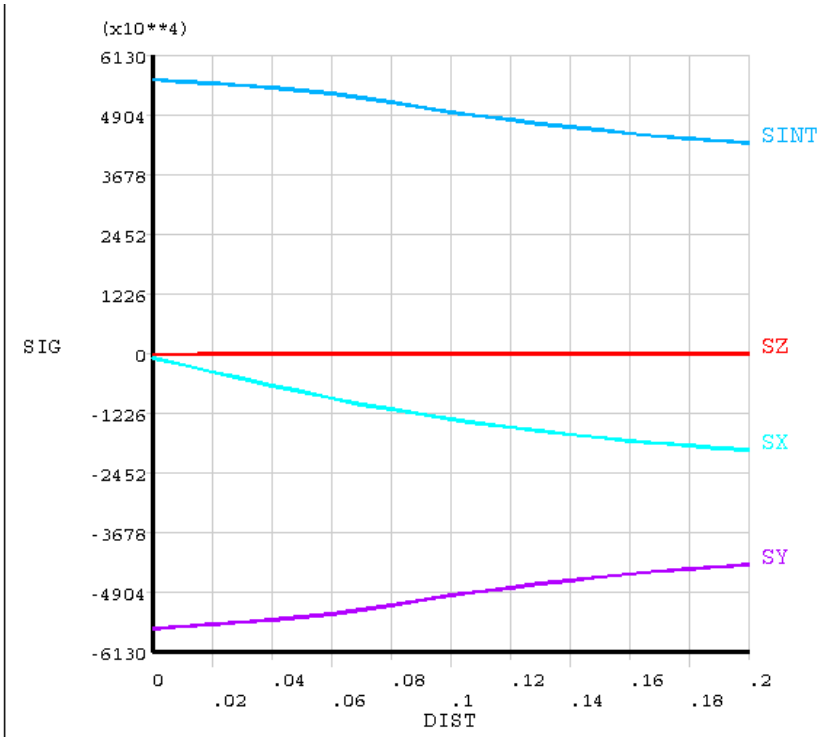

Figure 4.14 : Courbes des contraintes selon l'épaisseur de la paroi à l'instant t=10

Il faut noter que le diagramme de déformation ne change pas avec le temps, cependant, il est individuel pour chaque élément fini en raison du fait que le champ de concentration n'est

pas uniformément réparti dans le volume de l'élément de structure.

Les graphes montrent un changement dans le caractère des courbes des contraintes. La redistribution des contraintes tangentielles et, par conséquent, des intensités de contrainte est particulièrement remarquable.

Chargement №3.

Le chargement est similaire au chargement n°2, seulement la pression externe est P_{out} =30MPa.

Le champ de concentration est stationnaire et il est représenté à la figure 4.15. L'intensité des contraintes est présentée à la figure 4.16.

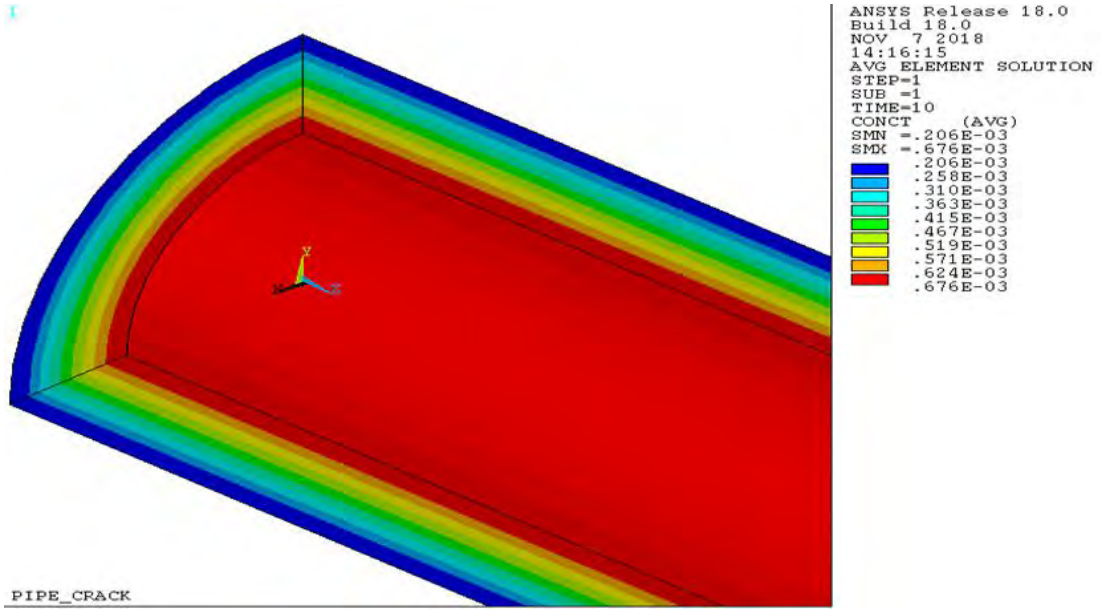

Figure 4.15 : Champ de concentration de l'hydrogène

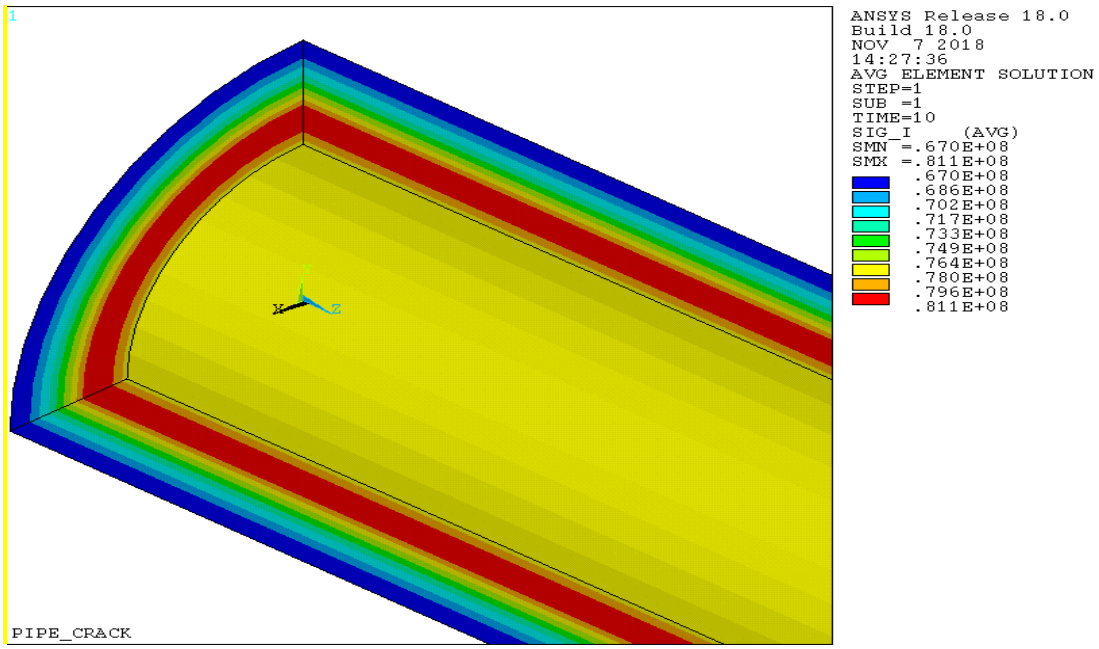

Figure 4.16 : Intensité des contraintes à l'instant *t*=10

Les contraintes radiales, tangentielles et axiales à l'instant *t* = 10 sont présentées aux figures 4.17, 4.18 , 4.19.

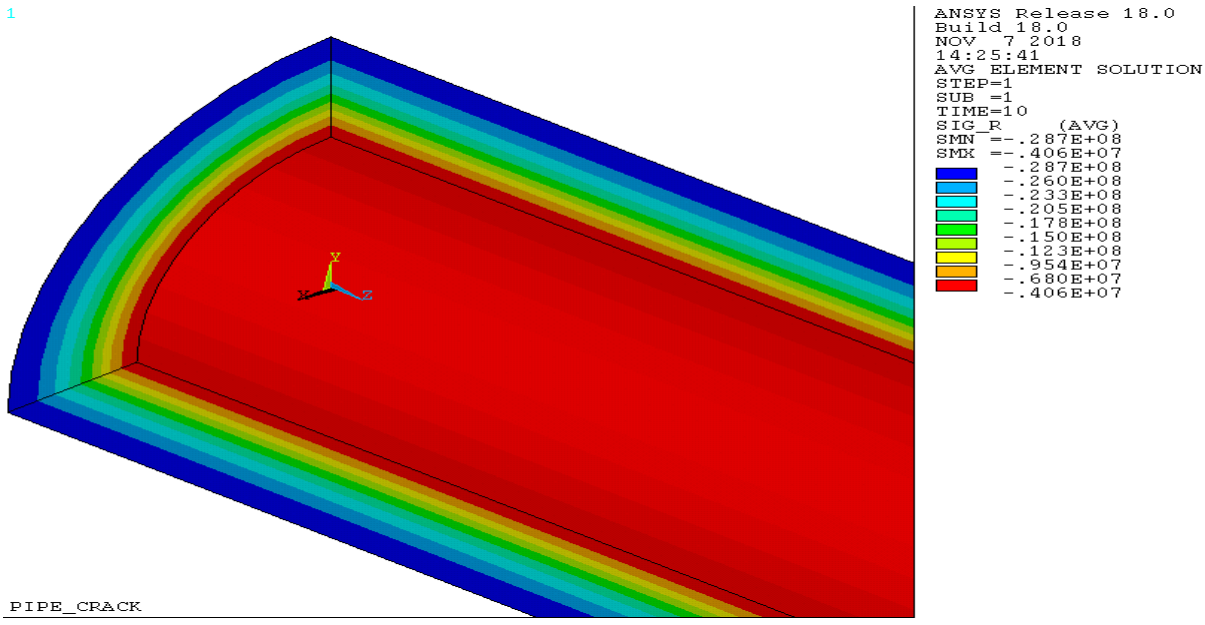

Figure 4.17 : Contraintes radiales à l'instant *t*=10

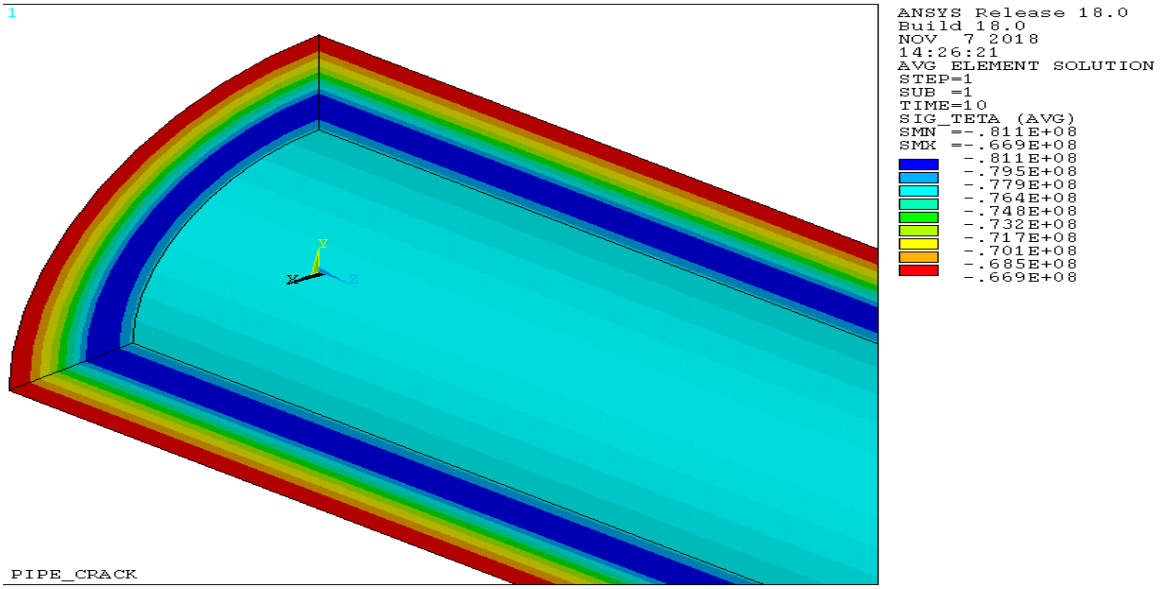

Figure 4.18 : Contraintes tangentielles à l'instant t=10

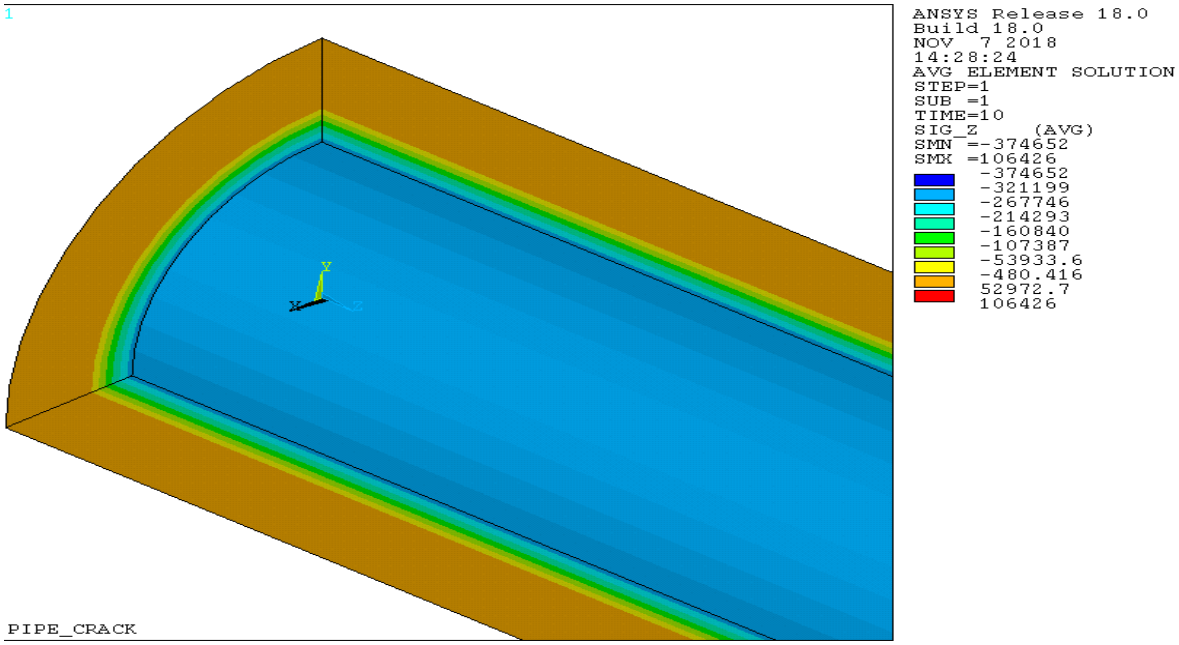

Figure 4.19 : Contraintes axiales à l'instant t=10

A la figure 4.20, sont présentées les courbes d'intensité des contraintes S_{INT}, les contraintes axiales S_Z, radiales et tangentielles S_X et S_Y selon l'épaisseur de la paroi du cylindre au moment t =10.

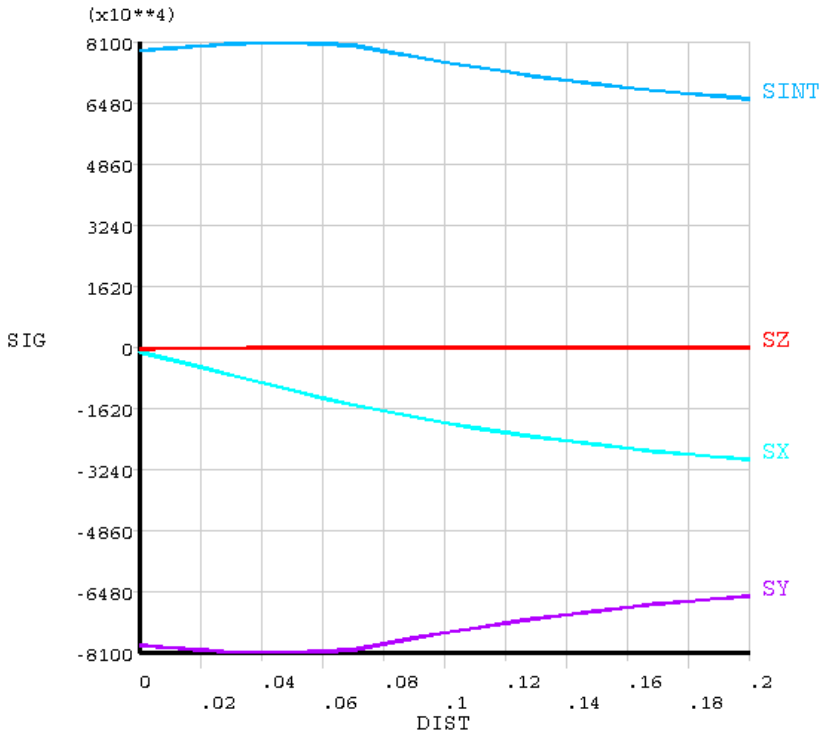

Figure 4.20 : Courbes des contraintes selon l'épaisseur de la paroi à l'instant t=10

Dans ce cas, la redistribution des contraintes est également observée.

Chargement №4.

Le cylindre creux est soumis aux pressions interne et externe *Pin* et P_{out} respectivement, et $P_{in} > P_{out}$, la concentration d'hydrogène à la surface externe est constante, et à l'intérieur - elle augmente linéairement avec chaque pas de temps à partir d'une certaine valeur initiale. De ce fait, nous obtenons un champ de concentration variant dans le temps (fig. 4.21 et 4.22).

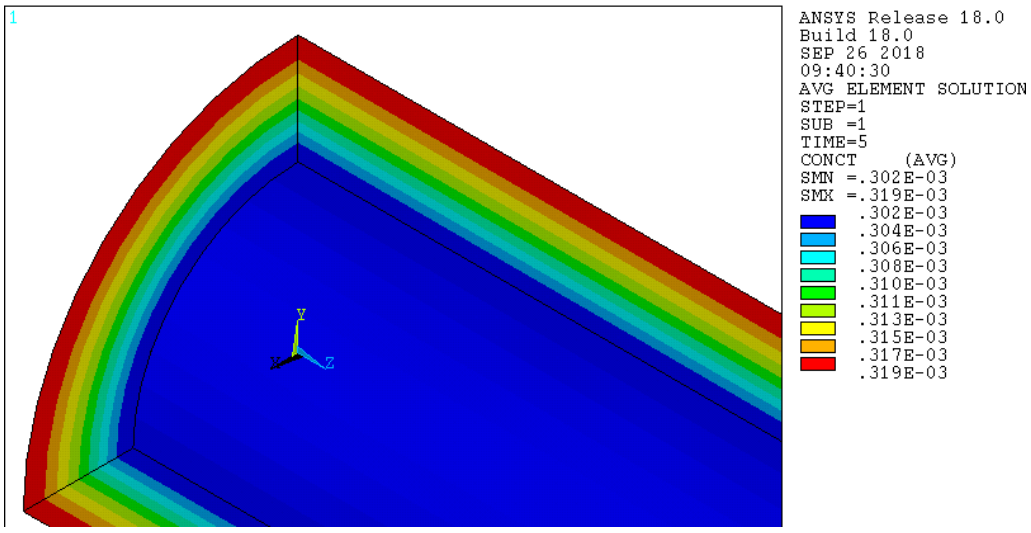

Figure 4. 21 : Champ de concentration de l'hydrogène à l'instant $t = 5$

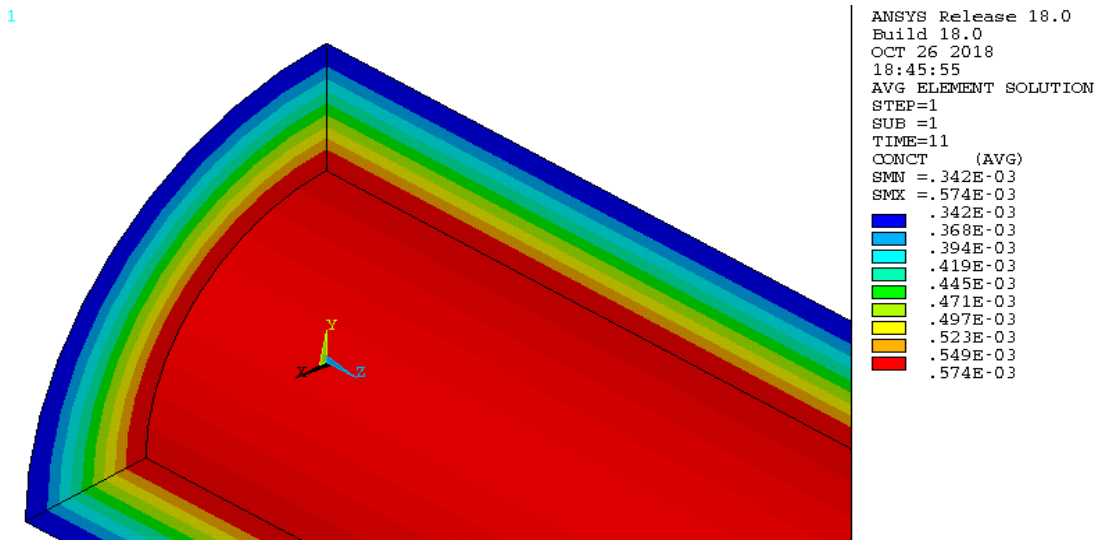

Figure 4.22 : Champ de concentration de l'hydrogène à l'instant t=11

L'intensité des contraintes est présentée à la figure 4.23. Les contraintes radiales, tangentielles et axiales à l'instant $t = 11$ sont présentées aux figures 4.24, 4.25, 4.26.

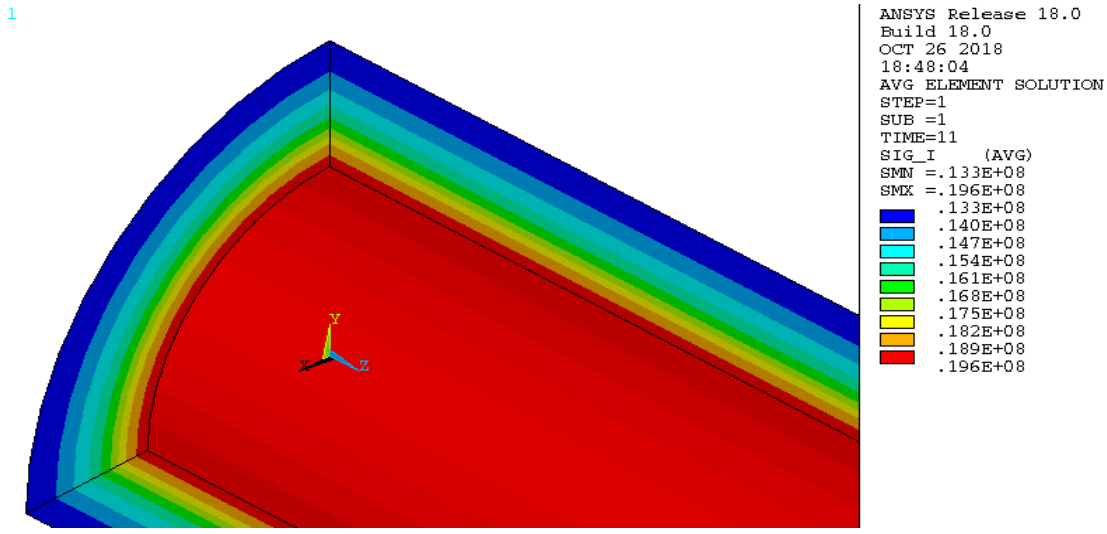

Figure 4.23 : Intensité des contraintes à l'instant t=11

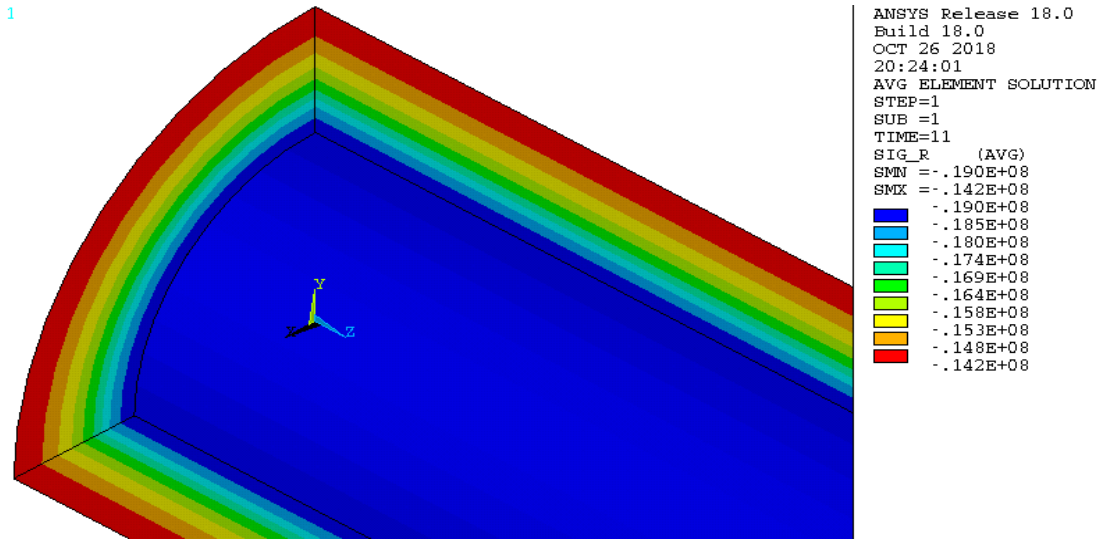

Figure 4.24 : Contraintes radiales à l'instant *t*=11

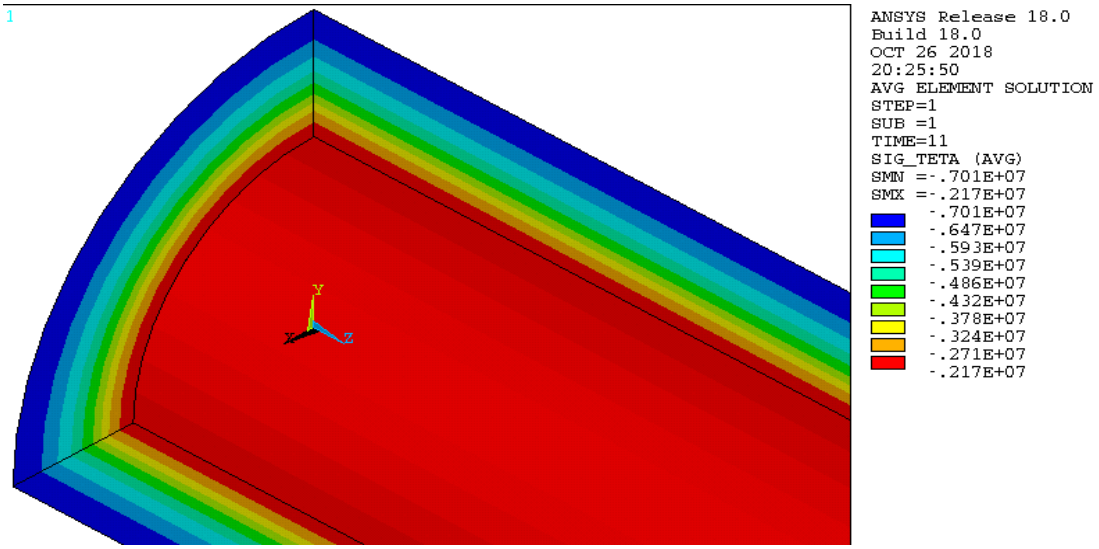

Figure 4.25 : Contraintes tangentielles à l'instant *t*=11

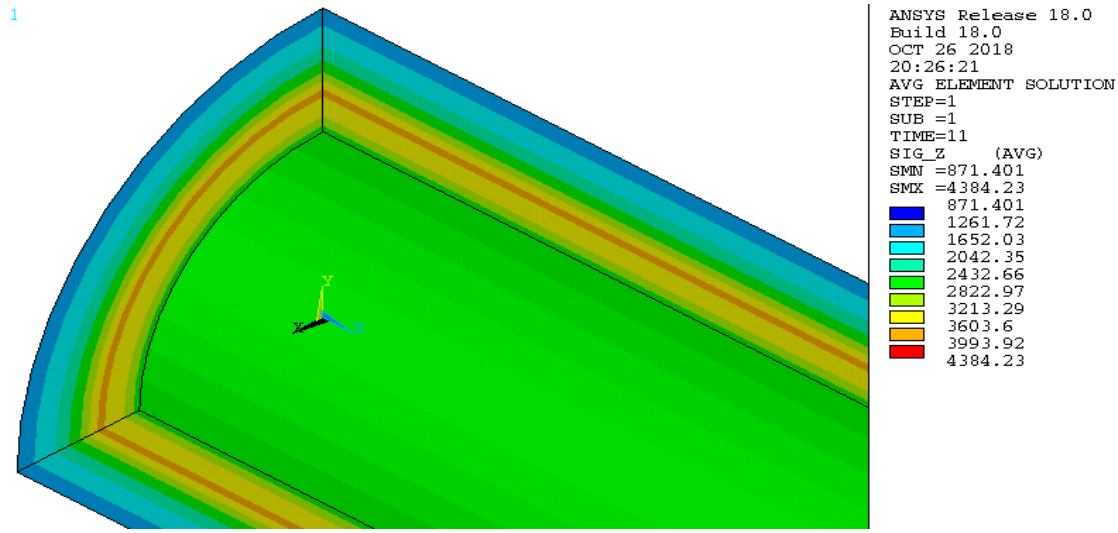

Figure 4.26 : Contraintes axiales à l'instant *t*=11

A la figure 4.27, sont présentées les courbes d'intensité des contraintes S_{INT}, les contraintes axiales S_Z, radiales et tangentielles S_X et S_Y selon l'épaisseur de la paroi du cylindre à l'instant t =11.

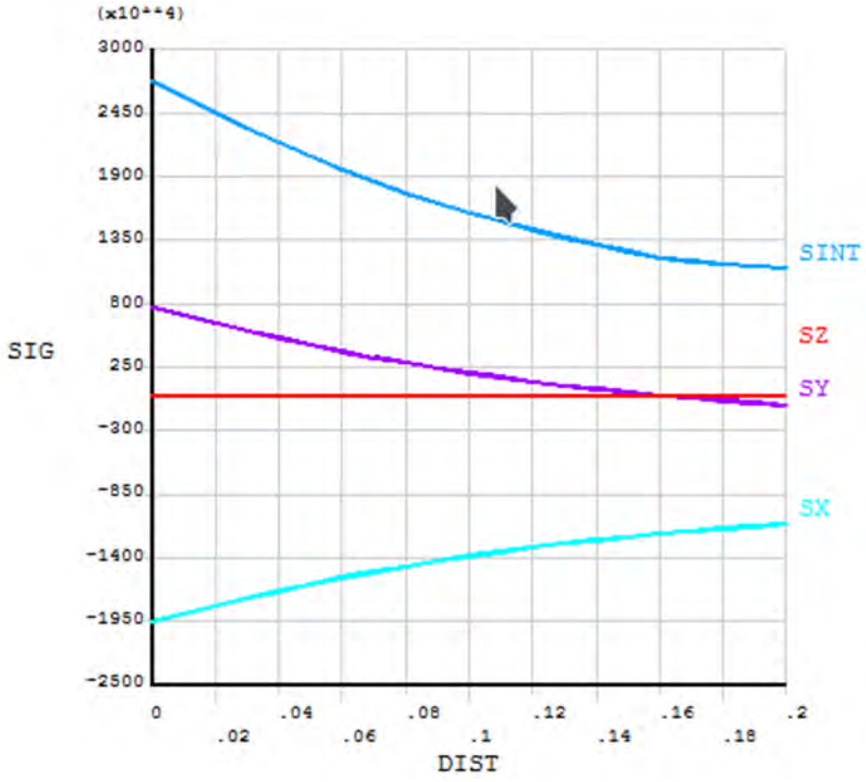

Figure 4.27 : Courbes des contraintes selon l'épaisseur de la paroi à l'instant t=10

Il existe également une redistribution des contraintes, et plus intense que dans les cas de chargement précédemment envisagés.

Bibliographie

[1] S. Lynch, Discussion of some recent literature on hydrogen-embrittlement mechanisms: addressing common misunderstandings, Corrosion Reviews; 37(5), p. 377-395, 2019.

[2] M.B. Djukic, G.M. Bakic, V. Sijacki Zeravcic, A. Sedmak, B. Rajicic, Hydrogen Embrittlement of Industrial Components: Prediction, Prevention, and Models, Corrosion; 72 (7), p. 943-961,2016.

[3] A. Bueno, E. Moreira, J. Gomes, Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel, Engineering Failure Analysis; 36, p. 423–431,2014.

[4] S. Serebrinsky, E.A. Carter, M. Ortiza, A quantum mechanically informed continuum model of hydrogen embrittlement, J. of the Mechanics and Physics of Solids; 52 (10), p. 2403 – 2430, 2004.

[5] B.A. Kolachev, Hydrogen in metals and alloys, Metal Science and Heat Treatment; 41(3), p. 93-100, 1999.

[6] J. Woodtli, R. Kieselbach, Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, Eng. Failure Analysis; 7, p.427- 450, 2000.

[7] S.Lynch, Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms, Corrosion Reviews; 30(3-4), p. 105–123, 2012.

[8] L.M. May, M. Dadfarnia, A.Nagao, S.Wang, P. Sofronis, Enumeration of the hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials, Acta Materialia; 165, pp. 734-750, 2019.

[9] M.B. Djukic, G.M. Bakic, V.S. Zeravcic, A. Sedmak, B. Rajicic, The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion, Eng. Fracture Mechanics; 216, p. 106-528, 2019.

[10] M.B. Djukic, V. Sijacki Zeravcic, V., G.M. Bakic, A. Sedmak, B. Rajicic, Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model, Eng. Failure Analysis; 58 (2), p. 485-498, 2015.

[11] A. Balueva, Modeling of Hydrogen Embrittlement Cracking in Pipe-lines under High Pressures, Procedia Materials Science.; 3, p. 1310-1315, 2014.

[12] D. Hardie, E.A. Charles, A.H. Lopez, Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels; Corrosion Science. ; 48 (12), pp. 4378–4385, 2006.

[13] P. Novak, R. Yuan, B.P. Somerday, P. Sofronis, R.O. Ritchie, A statistical, physical-based, micro-mechanical model of hydrogen-induced intergranular fracture in steel, J. of Mechanics and Physics of Solids; 58 (2), p. 206– 226, 2010.

[14] N.H. Kim, C. S. Oh, Y.J. Kim, Ke, B Yoon, Y.W. Ma, Hydrogen-assisted stress corrosion cracking simulation using the stress-modified fracture strain model, J. of Mechanical Science and Technology; 26 (8), p. 2631-2638, 2012.

[15] I.G. Ovchinnikov, T.A. Khvalko, Serviceability of structures under high-temperature hydrogen corrosion, ed. Sarat. Gos. Tekhn. Un-t. Saratov, 2003, Russia.

[16] A. A. Bubnov, S.A. Bubnov, I.I. Ovchinnikov, (2011). Modelling of stress state and fracture of thick-walled piping in hydrogen corrosion and heterogeneous thermal field, ed. Goryachaya Liniya –Telekom. Moscow, Russia.

[17] S. A. Bubnov, I.I. Ovchinnikov, A. A. Bubnov, (2012). Investigation of the destruction and kinetics of decarburization of a thick-walled pipe under conditions of hydrogen corrosion. Vestn. Myself. State Tech. University, 2012. No. 1 (26). p. 1-9.

[18] V.V. Kabanin, V.S. Mavzovin, I.I. Ovchinnikov, S.N. Mavzovina, Modeling of corrosion

cracking of shell structures, ed. Sarat. Gos. Tekhn. Un-t. Saratov, Russia, 2006, 124 p.

[19] I.I. Ovchinnikov, Investigation of the behavior of shell structures operating in environments causing corrosion cracking, Naukovedenie: Internet Journal, n° 4, p. 1-30, 2012.

[20] ANSYS Element Reference. ANSYS Release 18.0. Documentation Inc., 2017.

[21] ANSYS Theory Reference. ANSYS Release 18.0. Documentation Inc., 2017.

[22] ANSYS Parametric Design Language Guide. ANSYS Release 18.0. Documentation Inc., 2017.

[23] ANSYS Modeling and Meshing Guide. ANSYS Release 18.0. Documentation Inc., 2017.

Conclusion générale

1. L'étude a montré que l'utilisation du logiciel d'éléments finis ANSYS permet des simulations numériques des changements du champ de concentration d'hydrogène et de l'état de contrainte d'un cylindre creux, pas seulement à haute température, mais aussi à basse température.

2. Adapté à la résolution de tels problèmes, le progiciel ANSYS est utilisé pour modéliser le comportement de différentes structures dans un environnement contenant de l'hydrogène, en tenant compte des effets causés à la fois par l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques du matériau et de état de contrainte des structures, tout en considérant l'influence de l'état de contrainte sur la cinétique de l'interaction de l'hydrogène avec les structures..

3. Le modèle élaboré du comportement des matériaux des éléments de structure en milieu hydrogéné prend en compte l'effet sélectif de l'hydrogène à basse température sur les propriétés mécaniques des matériaux. La sélectivité est exprimée en fonction de l'anisotropie induite par la concentration en hydrogène et la rigidité du schéma d'état de contrainte.

4. Le modèle proposé prend en compte l'influence du type et du niveau de l'état de contrainte du matériau sur la cinétique de pénétration (perméation) de l'hydrogène dans le matériau à travers la dépendance du coefficient de diffusion et de la limite d'absorption d'hydrogène du paramètre spécial, caractérisant le schéma de l'état de contrainte.

5. Il est à noter que les relations établies décrivent assez adéquatement le comportement du tube sous l'action combinée de la charge et de l'hydrogénation, tout en tenant compte de l'action destructrice de l'hydrogène.

6. La simulation numérique montre que le cas le plus dangereux est le cas de l'action simultanée de la charge et de l'hydrogène sur la surface interne de la paroi du tube, car dans ce cas l’action combinée des contraintes de traction et l'hydrogène entraîne une dégradation intensive du matériau du tube.

7. Il est à noter que, contrairement au cas de l'hydrogène à haute température, la pénétration de l'hydrogène se fait par le mécanisme de diffusion activée et que la cinétique de pénétration de l'hydrogène dépend de la rigidité du schéma de l'état de contrainte. Étant donné que l'état de contrainte change avec le temps sous l'influence de l'hydrogène entrant dans la structure, la cinétique de pénétration de l'hydrogène dans l'élément de structure change également avec le temps.

8. La fragilisation par l'hydrogène des structures métalliques est étroitement liée à leur microstructure, et en particulier aux processus de ségrégation et de diffusion se produisant au niveau des interfaces et des défauts.