

Fragilisation des aciers par l'hydrogène



Forum ALPHEA sur l'Hydrogène
Vendredi 16 décembre 2005

Pr. M. LEBIENVENU (ENIM)

Présenté par Mr J. CAPELLE

Ingénieur ENIM

1^{ère} année de thèse

(Laboratoire de Fiabilité Mécanique)

Sommaire :

1. Généralités.
2. Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.
3. Manifestations industrielles des problèmes de fragilisation.
4. Différents faciès de ruptures rencontrés.
5. Réduction des effets de l'hydrogène.
6. Conclusion.

1. Généralités.

1.1 Origine de la présence d'hydrogène dans les aciers.

- Adsorption de molécules H_2 ,
- Décharge de protons ou d'espèces chargées issues d'un électrolyte,
- Décomposition d'espèces hydrogénées à la surface du métal,
- Introduction préalable lors de diverses opérations (élaboration du métal, soudage, ...).

1. Généralités.

1.2 Solubilité.

- Faible solubilité et forte mobilité → Tendance à la ségrégation,
- La solubilité diminue avec la température,
- Elle est plus grande dans le fer CFC que dans le fer CC.

Cas 1 :

$$S_{Fe_{\alpha}} = 3,3 \cdot 10^{-5} P^{1/2} \exp\left(\frac{-28600}{RT}\right)$$

à 20°C, sous 1 atm H₂ :

$$S_{Fe_{\alpha}} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ ppm masse}$$

Cas 2 :

$$S_{Fe_{\gamma}} = 33,1 \cdot 10^{-5} P^{1/2} \exp\left(\frac{-11080}{RT}\right)$$

à 20°C, sous 1 atm H₂ :

$$S_{Fe_{\gamma}} = 0,35 \text{ ppm masse}$$

1. Généralités.

1.3 Considérations d'ordre électronique.

- L'aptitude de l'hydrogène interstitiel à transférer tout ou partie de sa charge électronique aux atomes voisins est à l'origine de son rôle particulier sur la cohésion des réseaux métalliques et, notamment, de son effet fragilisant.
- Dans le cas des métaux de transition tels que le fer, cet effet se traduit par une diminution des forces de cohésion.

2. Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.

2.1 Piégeage de l'hydrogène.

Il résulte de son interaction attractive avec des sites énergétiquement plus favorables que les sites interstitiels.

- Piégeage d'atomes sur les sites micro structuraux (interaction élastique ou électronique) :
→ défauts, interfaces, impuretés, ...
- Adsorption d'atomes ou de molécules sur les surfaces ou interfaces,
- Recombinaison moléculaire sur des défauts (fissures, cavités...) lorsque l'activité de l'hydrogène dans le réseau est élevée,
- État combiné avec des impuretés (formation de CH_4 , NH_3 ...) à pression et température élevées.

Cette faible solubilité favorise la migration de l'hydrogène interstitiel vers des sites micro structuraux (défauts, interfaces, impuretés...) énergétiquement plus favorables, communément appelés « pièges ».

2. Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.

2.2 Fragilisation induite par la précipitation d'hydrures.

- Ne concerne que les inox CFC :

Sursaturation en H_2

+

Champ des contraintes pouvant
conduire à la fissuration

Fragilisation induite par
la précipitation d'hydrures

2. Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.

2.3 Fragilisation par décohésion du réseau cristallin induite par l'hydrogène .

- En sursaturation de H_2 associée à un brusque changement de température ou en présence de H_2S on peut observer en absence de contrainte imposée :
 - Cloquage,
 - Fissuration interne,
 - Disbonding.

2. Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.

2.4 Mécanisme de diminution de l'énergie de surface en tête de fissure.

- Diminution de la contrainte nécessaire pour la propagation de la fissure.
- Ce mécanisme n'est valide que si l'adsorption d'hydrogène sur la surface est importante. Cela suppose un taux de recouvrement en hydrogène élevé, donc une température modérée.
 - Il peut également être applicable à des phénomènes de rupture inter granulaire induite par l'hydrogène en présence d'impuretés ségréguées aux joints des grains.

2. Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.

2.5 Mécanisme de décohésion : interactions électroniques hydrogène/métal.

- Il attribue un rôle déterminant à l'hydrogène interstitiel dans la fragilisation d'un matériau soumis à des sollicitations mécaniques.
- Il est fondé sur :
 - l'augmentation de la concentration locale en hydrogène dans des champs de contraintes hydrostatique positives en tête de fissure,
 - un affaiblissement des liaisons métal-métal par modification de l'environnement électronique des atomes.
- L'effet étant d'autant plus marqué que la concentration locale en hydrogène est grande.
- Le paramètre principal est l'intensité du champ de contrainte élastique qui dépend des conditions de sollicitation mécanique et de la microstructure du matériau.

Ce mécanisme est fréquemment évoqué pour expliquer la fragilisation et la rupture différée des aciers à hautes caractéristiques mécaniques.

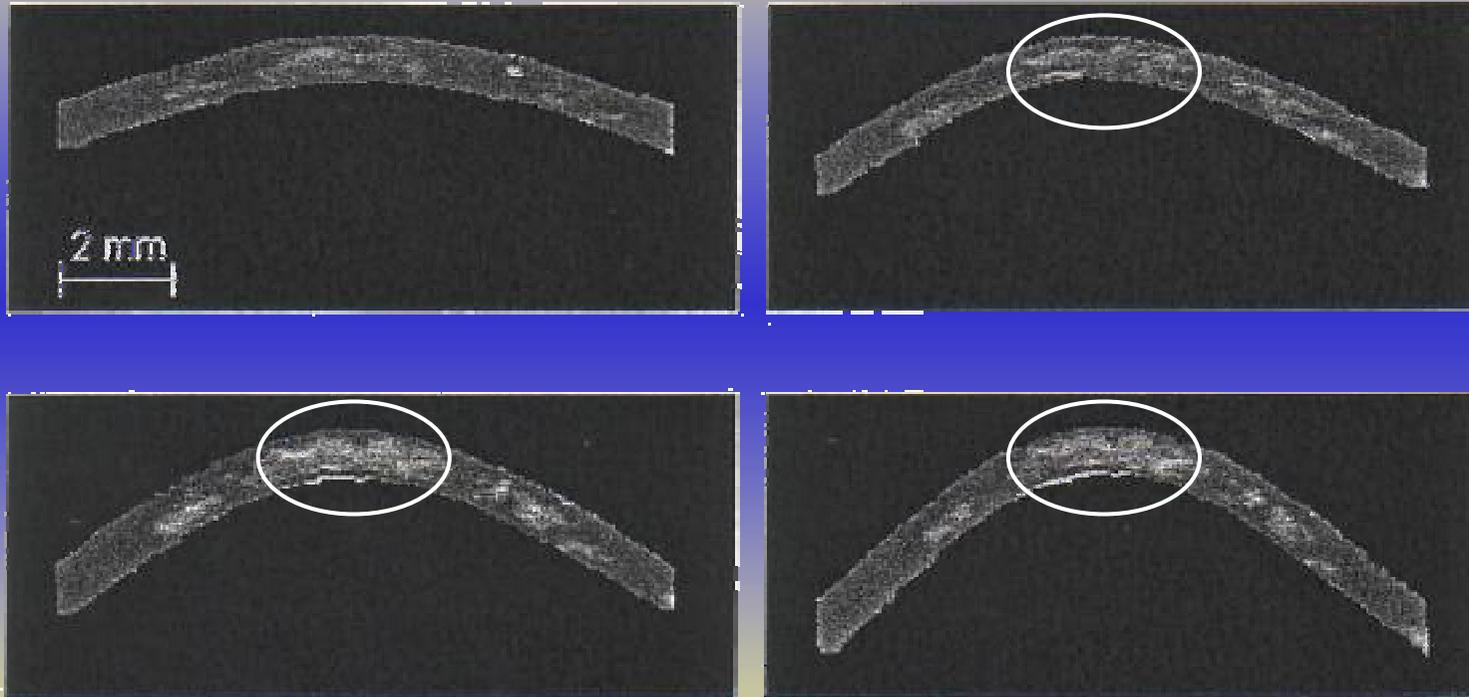
2. Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.

2.6 Fragilisation associée à une interaction hydrogène-dislocations .

- Ce mécanisme associé à un transport par les dislocations est fondé sur :
 - l'existence d'un piégeage de l'hydrogène dans le champ de contrainte des dislocations,
 - la possibilité d'un transport accéléré de l'hydrogène par les dislocations en mouvement (vitesses de déformations faibles).
- On admet qu'elles peuvent accumuler l'hydrogène sur des défauts qui sont des obstacles à leur mouvement.
- Cette accumulation, combinée aux fortes contraintes associées aux empilements de dislocations, peut favoriser l'amorçage et/ou la propagation d'une fissure.

2. Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.

2.6 Fragilisation associée à une interaction hydrogène-dislocations .



Images obtenues par microscopie photoélectrochimique d'un échantillon d'acier X46 chargé en hydrogène, pour différents moments de flexion appliqués

2. Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.

2.7 Plasticité locale induite par l'hydrogène.

- Ce mécanisme est également fondé sur l'existence d'une interaction de l'hydrogène avec le champ de contrainte des dislocations.
- Il en résulte une augmentation locale de la mobilité des dislocations dans le matériau hydrogéné qui conduit à la rupture par plastification localisée.
- Un mécanisme de même type, mais qui attribue à l'hydrogène adsorbé sur la surface un rôle privilégié dans lequel un effet de diminution des liaisons métal-métal est combiné à l'émission de dislocations, a été proposé pour expliquer la propagation d'une fissure par plastification locale .

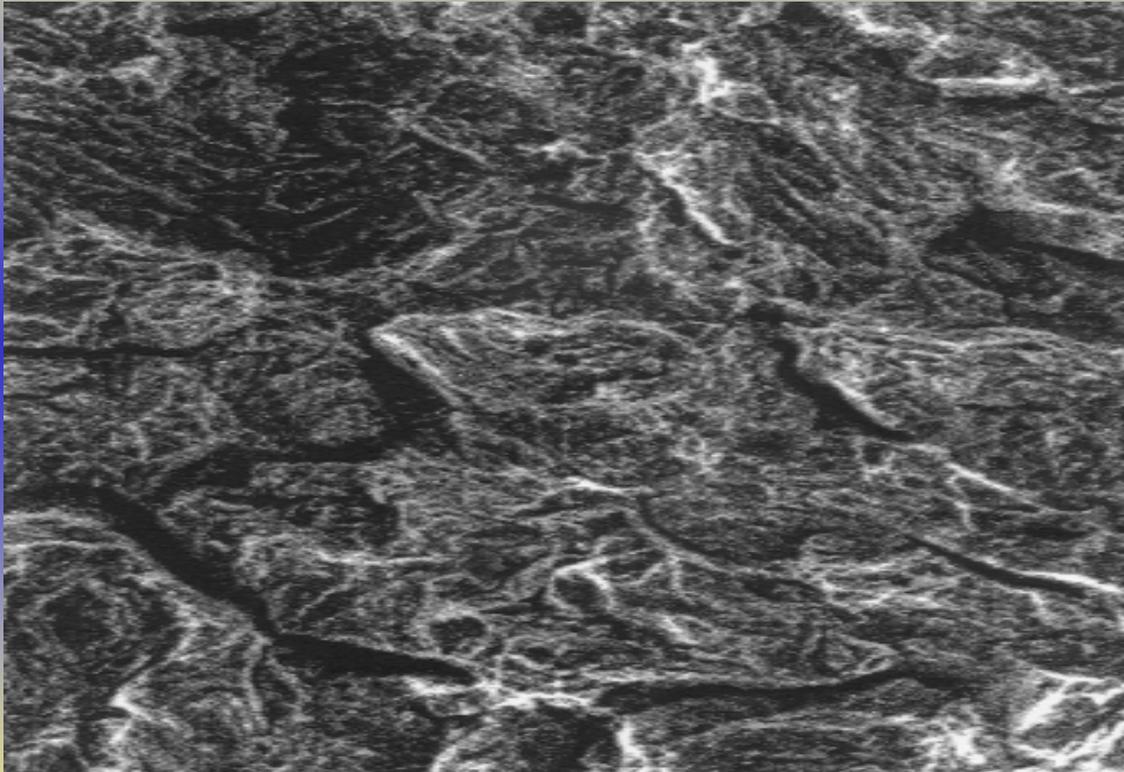
3. Manifestations industrielles des problèmes de fragilisation.

Source d'hydrogène	Activité	Types de contraintes	Effets
Externe	Faible	Externes	Fragilisation par H ₂
			Rupture différée
	Forte	Internes (p H ₂)	Fissuration interne
		Externes	Rupture différée
Interne	Forte	Internes (p H ₂ + Contraintes résiduelles)	Flocons, œil de poisson, fragilisation à froid
		Externes	Chute de ductilité
			Rupture différée

Rupture différée : Cas des aciers à haute résistance ayant subi un revêtement de surface électrolytique. C'est l'hydrogène introduit lors du dépôt électrolytique qui est à l'origine de la rupture différée après mise sous contrainte des pièces.

4. Différents faciès de ruptures rencontrés.

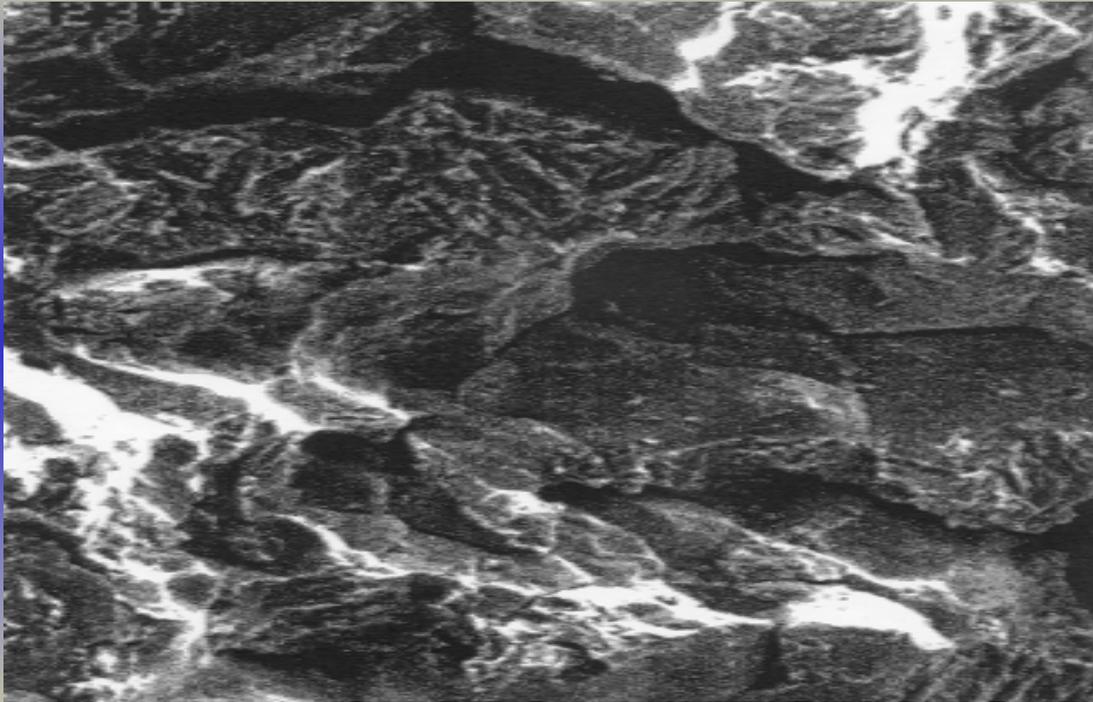
4.1 Faciès ductile à cupules.



- Ce type de faciès (quasi-clivage), ne se distingue pas d'une rupture ductile purement mécanique.
- Généralement observé pour des conditions de fragilisation par l'hydrogène peu sévères.
- L'hydrogène a pour effet de diminuer la taille des cupules.

4. Différentes ruptures rencontrées.

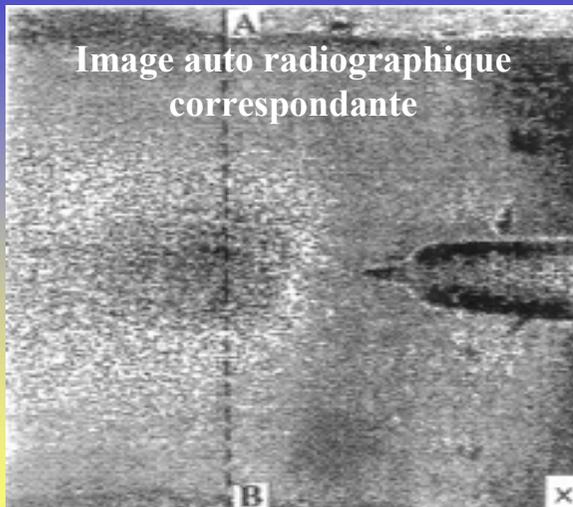
4.2 Rupture transgranulaire par quasi-clivage.



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

4. Différentes ruptures rencontrées.

4.3 Rupture inter granulaire.



- La fissuration inter granulaire se produit dans les conditions les plus sévères (matériau sensible, contraintes élevées, activité en hydrogène forte), le quasi-clivage se produisant dans les situations intermédiaires entre la rupture inter granulaire et la rupture ductile à cupules.
- Le mode de rupture dépendrait, pour un matériau donné, du couple concentration en hydrogène en pointe de défaut et facteur d'intensité de contrainte (K).
- Par ailleurs, une diminution de la taille de la zone plastique en pointe de fissure contribuerait à favoriser la fissuration inter granulaire.

5. Réduction des effets de l'hydrogène.

5.1 Hydrogène externe.

- Des revêtements peuvent constituer des barrières efficaces à la diffusion d'hydrogène :
 - Cu, Mo, Co, Ni, Pt-Ir, W,
 - L'or et l'argent (bas coefficient de diffusion ou faible solubilité en hydrogène),
 - Chromage, zingage, cadmiage, sont effectués sur les aciers haute résistance pour les protéger de la corrosion.
- Dans des environnements contenant H₂S humide, l'utilisation de tôles plaquées permet d'éviter les problèmes de corrosion et de fragilisation par l'hydrogène (acier au carbone ou faiblement allié).

5. Réduction des effets de l'hydrogène.

5.1 Hydrogène interne.

- Le dégazage, basé sur la haute diffusion de H_2 à haute température est largement utilisé par les aciéristes pour la fabrication de produits épais (tôles, pièces forgées...). Ils sont obtenus soit par des refroidissements lents des produits (refroidissement en tas, sous cloche...), soit par des dégazages isothermes dans un four (à 650°C , par exemple).
- Après revêtement électrolytique, les aciers à hautes caractéristiques mécaniques subissent également un traitement de dégazage à des températures de l'ordre de 180°C , de façon à homogénéiser la répartition de l'hydrogène dans les pièces sans dégrader les caractéristiques mécaniques.

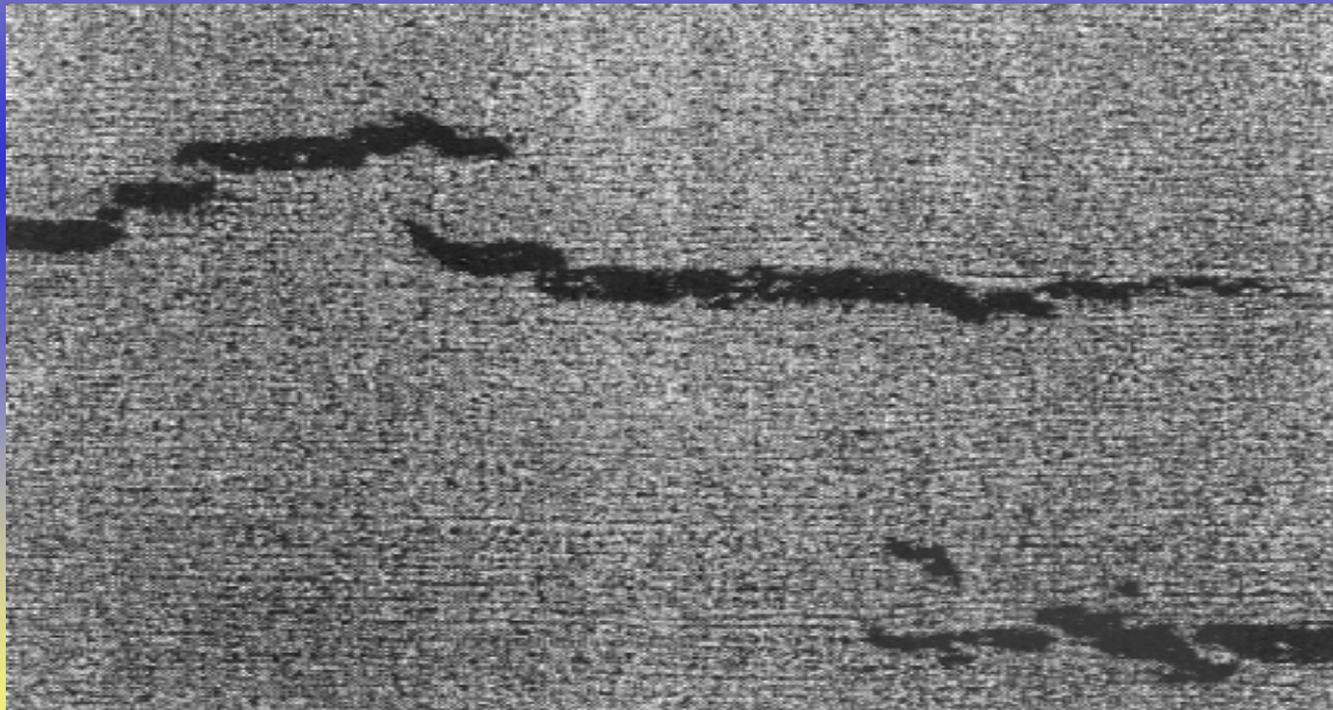
6. Conclusion.

- La fragilisation par l'hydrogène est un phénomène dont les effets sont connus. Plusieurs solutions sont utilisées pour limiter son influence catastrophique sur les durée de vie des aciers à son contact.
- Elle reste tout de même sujet à de multiples de controverses quand à l'explication du processus qui conduit à ces effets (grand nombre de mécanismes).
- Mais ses propriétés de piégeage dans les matériaux, ne sont pas toujours perçus de la même manière. En effet, des études sont menées pour maîtriser ce phénomène et l'utiliser dans le transport et le stockage d'hydrogène sous forme gazeuse.

Merci de votre attention.

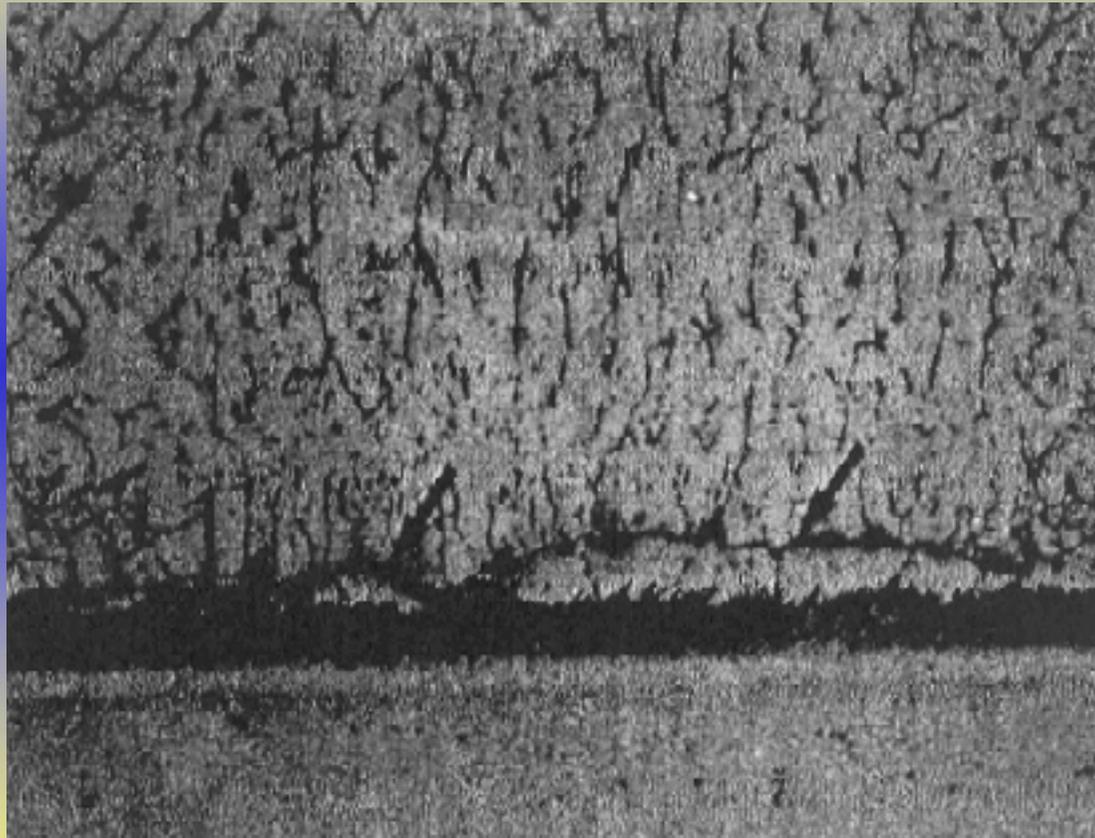


Ce type d'endommagement est souvent décrit dans l'industrie pétrolière pour les environnements contenant H_2S , en présence d'humidité. Dans ces environnements généralement acides en raison de la présence de CO_2 , une réaction de corrosion se produit en surface du matériau. À la réaction anodique de dissolution du métal de base est associée une réaction cathodique de décharge d'hydrogène à la surface du matériau. H_2S agit comme un poison qui, en freinant la recombinaison d'hydrogène sous forme moléculaire, favorise la diffusion d'hydrogène dans l'acier.



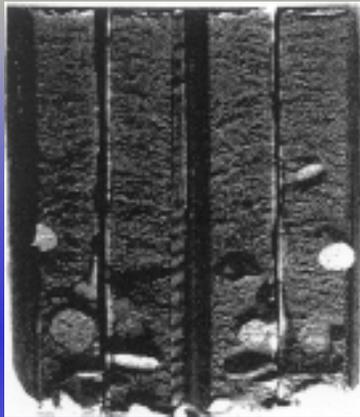
Fissuration observée dans un appareil à pression fonctionnant en atmosphère H_2S humide. →

Cette accumulation d'hydrogène se produit lors du refroidissement d'appareils revêtus ayant fonctionné à haute température sous pression élevée d'hydrogène (réacteur d'hydrotraitement dans l'industrie du raffinage):

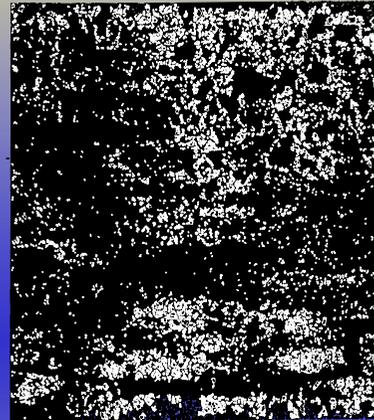


Le disbonding est la conséquence des différences de solubilité et de diffusion de l'hydrogène entre les structures ferritiques et austénitiques.

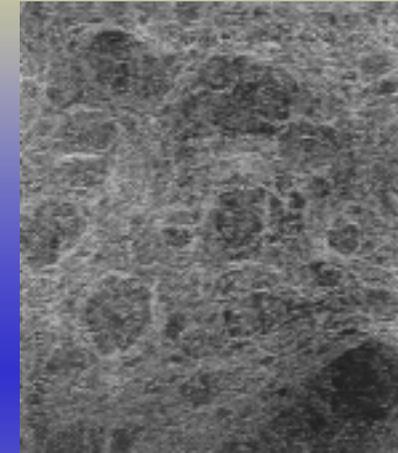




Flocon



Fissure de ségrégation



"œils de poisson"

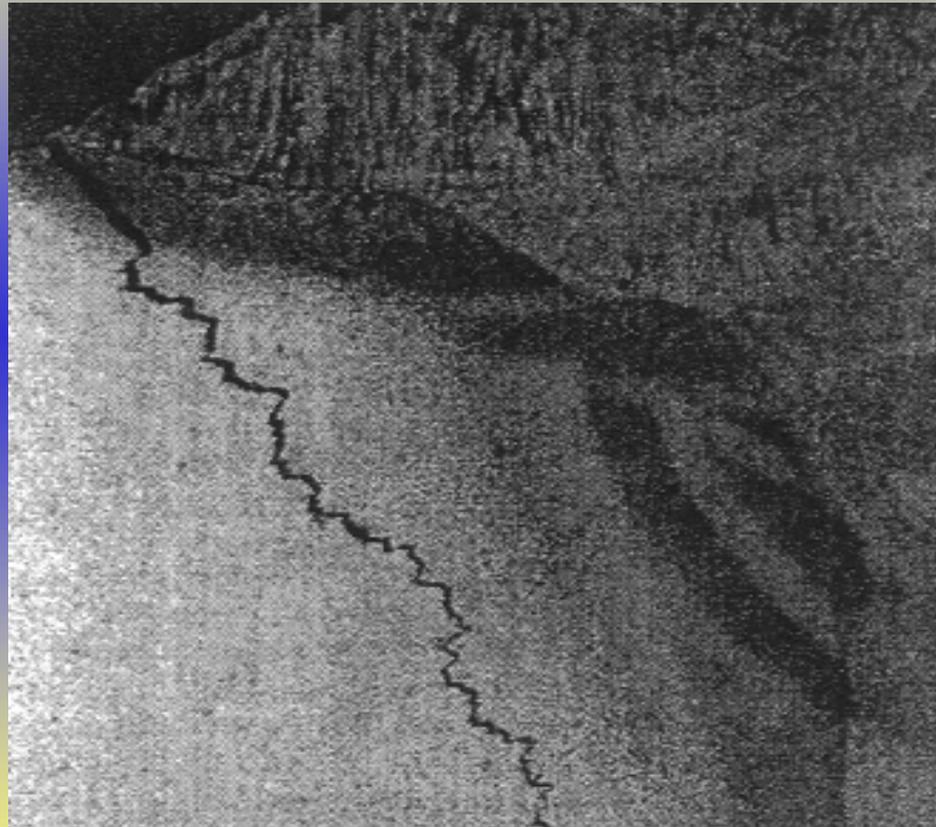
Flocons : ils correspondent à des zones où il y a eu recombinaison d'hydrogène sous forme moléculaire. Ils disparaissent après dégazage sous vide.

Fissures de ségrégation : elles se manifestent, le plus généralement, dans les pièces épaisses et résultent de l'enrichissement en hydrogène dans les zones ségréguées du matériau.

" œil de poisson " : il présente un faciès transgranulaire caractéristique, rayonnant à partir d'un site d'initiation (inclusion). Il se traduit par une diminution de l'allongement à la rupture et de la striction (lors d'un essai de traction).



Rupture différée, propagation de fissures : les conditions de service qui permettent l'absorption de quantités importantes d'hydrogène peuvent également conduire à des problèmes de rupture différée ou de propagation de fissures. Là encore les environnements contenant H_2S humide sont propices à ce type d'endommagement.



Fissuration dans la soudure d'un appareil de traitement de gaz

