
II. ETUDE EXPERIMENTALE

II. 1. Matériaux et méthodes expérimentales

II. 1. 1. Matériaux étudiés

Dans cette thèse, deux aciers peu alliés et un acier inoxydable ont été étudiés :

- **X52 – l'acier au carbone microallié du standard API 5L – grade X52**

Dénominations des aciers similaires :

DIN 1629 St 52.0 1.0421

EN 10208-2 L360 NB

NF A49-401 TS E360

- **X60 – l'acier au carbone microallié du standard API 5L – grade X60**

Dénominations des aciers similaires :

EN 10208-2 L415 NB

NF A49-401 TS E415

- **22-05 – l'acier inoxydable du type DUPLEX (ferrito-austénitique)**

Dénominations équivalentes :

EURONORM 1.4462 X2CrNiMoN 22.5.3

AFNOR Z3 CrNi 22.05 AZ

DIN W. Nr 1.4462

La composition chimique des aciers est présentée dans le tableau II. 1. Les aciers au carbone sont appelés « microalliés » en rapport avec son contenu en éléments d'alliage : niobium (0,03-0,08 % en masse), vanadium (max. 0,05 %) et titane (< 0,11 %). Selon une définition, la somme de contenu (Nb+V+Ti) ne doit pas dépasser 0,22 % en masse [II. 1].

Tab. II. 1. Composition chimique des aciers étudiés

acier / élément	X52_A	X52_B	X60	22-05
	% en masse			
C	0,16	0,16	0,21	0,019
Mn	1,22	1,17	1,52	1,68
Si	0,22	0,23	0,19	0,44
P	0,007	0,007	0,012	0,024
S	0,009	0,007	0,003	0,0002
Cr	0,12	0,28	0,16	22,67
Ni	0,08	0,12	0,15	5,48
Cu	0,12	0,19	0,15	NM
Mo	0,01	0,06	0,16	2,98
V	0,06	0,01	0,05	NM
Al	0,019	0,04	0,022	NM
W	-	-	-	NM
Ti	<0,01	0,01	0,01	NM
Nb	0,05	0,01	0,03	NM
N	-	-	-	0,17

NM – non mesuré

Les deux coulées de l'acier X52 sont utilisées pour l'évaluation de la résistance à la fissuration induite par l'hydrogène (HIC) et à la fissuration sous contrainte en présence d'hydrogène sulfuré (SSC). La coulée X52_B est en fait l'acier DIN 1629-84 grade St52.0,

mais vu composition chimique et ses propriétés mécaniques comparables à celles de l'acier X52, on peut l'assimiler à l'acier X52. La composition chimique des aciers étudiés est conforme aux spécifications standards, comme on peut voir dans le tableau II.2.

Ces aciers sont utilisés pour fabriquer des tubes pour pipe-lines ou des tôles. A la production, pendant la solidification des lingots, les zones de ségrégation entre les dendrites se forment. Cette opération cause très souvent des hétérogénéités de la microstructure. Ensuite, le matériau subit un laminage qui oriente les zones de non-homogénéité. L'homogénéisation peut être réalisée par application d'un traitement thermique approprié.

Tab. II. 2. Composition chimique des aciers étudiés (% en masse) selon les standards

acier	C(max)	Mn(max)	P(max)	S(max)	Nb	V	Ti
X52 ⁽¹⁾	0,22	1,40	0,025	0,015	$\Sigma = 0,15$		
(St52.0) ⁽²⁾	(0,22)	(1,60)	(0,040)	(0,035)			
X60 ⁽¹⁾	0,26	1,40	0,025	0,015	$\Sigma = 0,15$		

acier	C	Cr	Ni	Mo	S	N
22-05 ⁽³⁾	0,03	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	0,001	0,10-0,22

⁽¹⁾ selon API 5L

⁽²⁾ selon DIN 1626-84

⁽³⁾ selon DIN EN 10088-2

Les aciers ont été livrés sous la forme de tube ou de tôle :

- acier **X52** :
 - coulée **X52_A** \Rightarrow tube 508 mm de diamètre, 20,62 mm d'épaisseur
 - coulée **X52_B** \Rightarrow tube 559 mm de diamètre, 30 mm d'épaisseur
- acier **X60** \Rightarrow tube 457 mm de diamètre, 19 mm d'épaisseur
- acier **22-05** \Rightarrow tôle d'épaisseur 12 mm

Pour comparer l'influence de la microstructure, deux états de base des échantillons sont choisis :

- état brut de réception, noté **AR** (as received)
- après traitement thermique de trempe et revenu ou recuit (précisé ci-après pour chaque acier), noté **HT** (heat treatment)

L'influence de l'orientation des échantillons a également été prise en compte :

- **LONG** - sens longitudinal
- **TRC** - sens de l'épaisseur – travers-court

La figure II.1. précise ces sens de prélèvements.

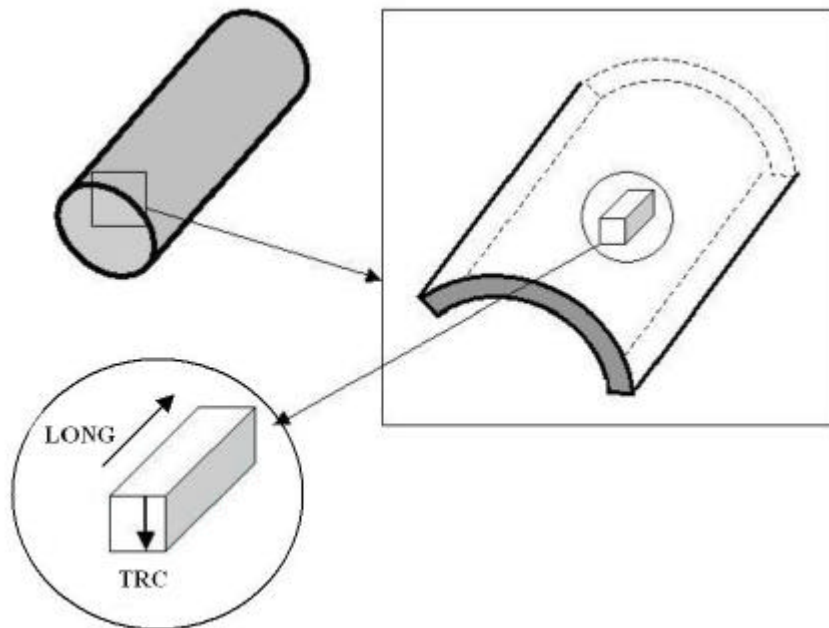


Fig. II. 1. Prélèvement des échantillons sur tube

Les propriétés mécaniques des aciers étudiés sont présentées dans le tableau II. 3. Il est évident que ces caractéristiques sont conformes aux spécifications standards (voir dans le tableau II. 4.).

Tab. II. 3. Propriétés mécaniques des aciers étudiés dans les états AR et HT

acier / état	R _e [MPa]	R _m [MPa]	A ₅ [%]	R _e /R _m	HRC	KV _{0°C} [J]
X52_A / AR	393	545	33,7	0,72	-	-
X52_B / AR	390	515	24,5	0,76	-	196
X52_B / HT	486	610	22,6	0,80	-	218
X60 / AR	593	770	21,8	0,77	18	148
X60 / HT	733	792	18,2	0,93	21	165
22-05 / AR	540*	741	33,5	0,73	-	-
22-05 / HT	534*	714	28,5	0,75	-	-

Tab. II. 4. Propriétés mécaniques des aciers étudiés selon les standards

acier	R _e [MPa]		R _m [MPa]		A [%]
	min.	max.	min.	max.	
X52 ⁽¹⁾	359	531	455	758	19,5 - 27
X60 ⁽¹⁾	414	565	517	758	17,5 - 24
22-05 ⁽²⁾	448*	-	620	950	min. 25

⁽¹⁾ selon standard API 5L

⁽²⁾ selon standard DIN EN 10088-2

R_e : limite d'élasticité [MPa]

R_m : résistance à la rupture [MPa]

* Rp_{0,2} : limite d'élasticité conventionnelle [MPa]

KV : résilience [J]

A : allongement à la rupture[%]

II. 1. 2. Techniques expérimentales

II. 1. 2. 1. *Microscopie optique et électronique*

La microstructure des aciers a été étudiée à l'aide des microscopies optique et électronique. Les surfaces observées sont polies jusqu'à 1 μm , nettoyées à l'acétone et séchées.

La présence d'inclusions non-métalliques peut être observée directement sur la surface polie. Pour visualiser les différentes phases de la microstructure, une attaque chimique ou électrochimique doit être effectuée. Les aciers au carbone ont été attaqués par le nital (4% solution de HNO_3 dans l'éthanol) pendant quelques secondes. Après cette attaque la ferrite apparaît au microscope optique comme une phase blanche, la perlite est plus foncée. Au microscope électronique à balayage (MEB) les grains de ferrite sont foncés et la perlite est claire.

L'acier inoxydable peut être attaqué électrolytiquement dans une solution d'acide oxalique (pour visualiser les joints de grains) ou dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 10 N (visualisation des phases). L'austénite apparaît au microscope optique comme une phase claire dans la matrice de ferrite foncée.

II. 1. 2. 2. *Test HIC selon la norme NACE TM 0284*

Ce test normalisé consiste à exposer un échantillon métallique de forme parallélépipédique à une solution aqueuse saturée en hydrogène sulfuré pendant 96 heures (4 jours). On examine ensuite des coupes polies pour y déceler la présence de fissures. Deux solutions (A ou B) peuvent être utilisées :

Solution A : chlorure de sodium (5 % en masse)
acide acétique (0,5 % en masse)
eau distillée ; pH initial = 2,7

barbotage d'hydrogène sulfuré

Solution B : eau de mer synthétique avec pH initial entre 8,1 – 8,3.

barbotage d'hydrogène sulfuré

Le test doit être effectué dans un récipient étanche à l'air adapté à la taille des échantillons. La température doit être maintenue à 25 ± 3 °C. Après le test, le pH est mesuré pour confirmer la validité du test. Le pH pour la solution A doit rester inférieur à 4; celui de la solution B doit varier entre 4,8 et 5,4. Le montage expérimental est schématisé sur la figure II. 2.

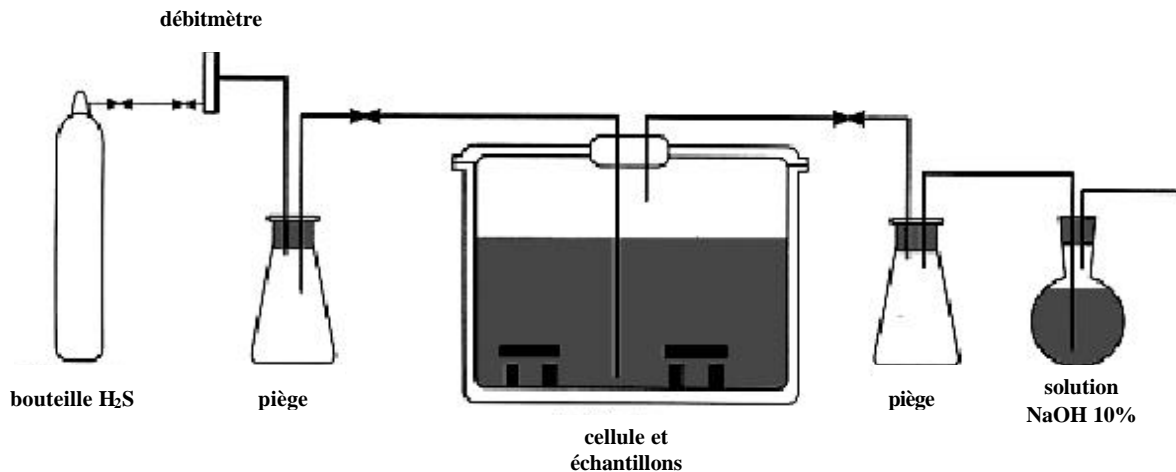


Fig. II. 2. Schéma du montage expérimental pour le test de HIC selon NACE TM 0284

La norme NACE décrit très précisément les conditions du test. Les échantillons sont dégraissés avec du 1,1,1-trichlorure de vinyle (ou avec un dégraissant similaire) et rincés avec un solvant (acétone). Si les échantillons sont restés plus de 24 heures dans un dessiccateur avant l'exposition à la solution, ils doivent être dégraissés à nouveau. Le nettoyage des échantillons est effectué avec un détergent et une brosse métallique. Les acides ou les produits qui favorisent l'absorption de l'hydrogène sont à proscrire pour le nettoyage.

Pour le test de HIC, trois éprouvettes en forme de parallélépipède sont préparées. Pour un produit de forme initiale tôle ou tube, les dimensions sont 100 x 20 x [épaisseur] (mm), dont la cote de 100 mm est orientée dans le sens longitudinal de la forme initiale (sens du laminage). Pour un produit épais, l'échantillonnage se fait de la manière suivante :

- pour une épaisseur entre 30 et 88 mm, les parallélépipèdes sont prélevés dans l'épaisseur entière ;
- si l'épaisseur est supérieure à 88 mm, l'échantillonnage est effectué selon le schéma sur la figure II. 3.

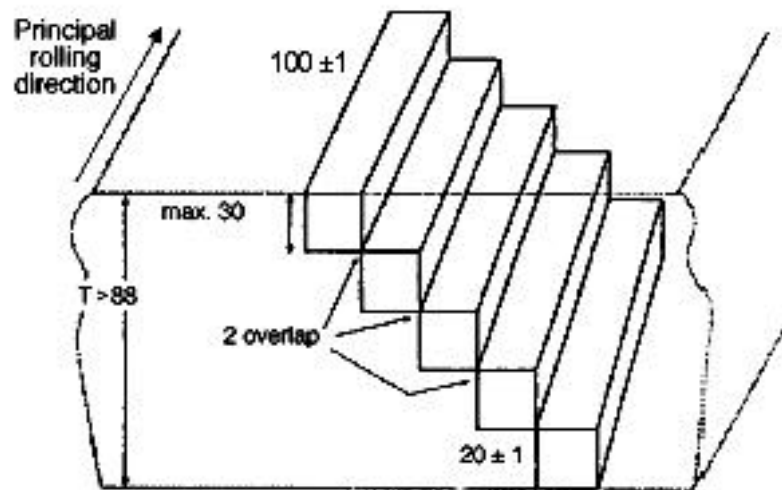


Fig. II. 3. Schéma d'échantillonnage des produits de l'épaisseur supérieure à 88 mm selon la norme NACE TM 0284 (cotes en mm) [I. 85]

Après exposition dans la solution de test, trois polis métallographiques sont préparés pour chacun des échantillons exposés. Les polis sont orientés perpendiculairement à la longueur 100 mm. Sur les polis, la longueur a et la largeur b de toutes les fissures visibles au grossissement 100 sont mesurées. On évalue ensemble toutes les fissures pour lesquelles la distance entre elles est inférieure à 0,5 mm.

Le mode d'échantillonnage et de mesure des fissures est présentée sur la figure II. 4. a) et b).

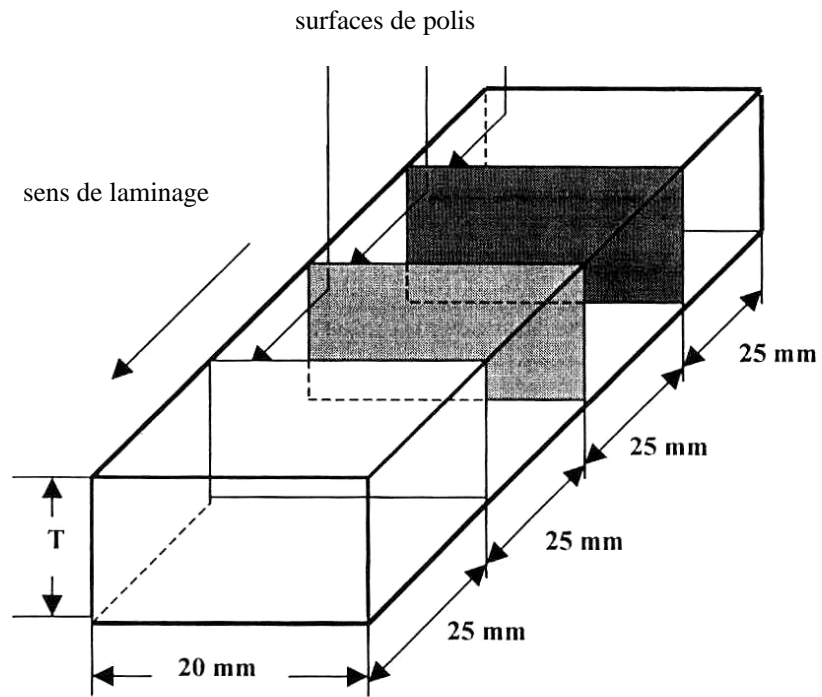


Fig. II. 4.a) Mode d'échantillonnage pour le test HIC selon NACE TM 0284

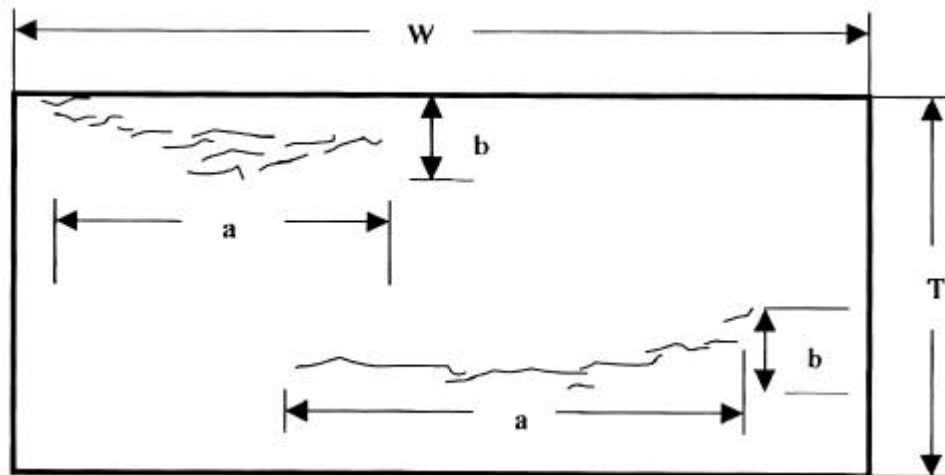


Fig. II. 4. b) Schéma de mesure des paramètres de fissures pour le test HIC selon NACE TM 0284

Les mesures obtenues permettent d'établir les paramètres suivants :

- ratio de la longueur de fissure (**Crack Length Ratio - CLR**)

$$\text{CLR} = \frac{S_a}{W} 100 \quad [\%] \quad (\text{II. 1})$$

- ratio de largeur de fissure (**Crack Thickness Ratio - CTR**)

$$\text{CTR} = \frac{S_b}{T} 100 \quad [\%] \quad (\text{II. 2})$$

- ratio de la sensibilité de la fissure (**Crack Sensitivity Ratio - CSR**)

$$\text{CSR} = \frac{S(a.b)}{W.T} 100 \quad [\%] \quad (\text{II. 3})$$

où : a – longueur de fissures b – largeur de fissures
 W – largeur du poli T – l'épaisseur du poli

Ces paramètres sont établis d'une part pour chaque poli, d'autre part comme la valeur moyenne de trois valeurs pour l'éprouvette de départ. Selon la norme, une évaluation comprend les trois éprouvettes exposées donc neuf polis métallographiques.

La norme NACE TM 0284 ne définit pas des critères pour évaluer la conformité des matériaux. La décision est prise en commun accord par le fournisseur et le client. Mais généralement, pour l'évaluation de la résistance à la HIC on considère le matériau

conforme si le paramètre CLR est nul dans le cas d'utilisation de la solution **B** avec le pH plus élevé. Dans le cas d'utilisation de la solution **A** (pH plus bas), une valeur de CLR inférieure à 15% est généralement acceptable [II. 2], mais le client peut aussi demander une valeur plus basse, pour exemple $CLR \leq 10\%$ ou $CLR \leq 5\%$.

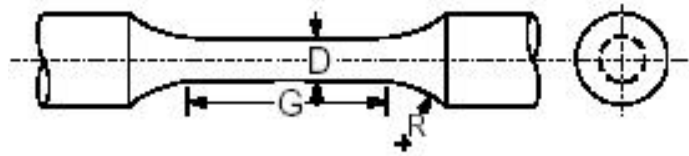
II. 1. 2. 3. Test SSC selon la norme NACE TM 0177

L'un des tests déterminés par la norme NACE TM 0177 [I. 86] consiste à évaluer la résistance d'un matériau lors d'une sollicitation externe, dans une solution aqueuse acide saturée par l'hydrogène sulfuré (méthode A – essai de traction). Il a lieu à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Il s'agit le plus souvent d'un test de rupture différée : une traction statique au-dessous de la limite d'élasticité est appliquée, et l'on détermine le temps nécessaire à la rupture. On définit dans ce cas la contrainte limite qui, après 720 heures de sollicitation, ne provoque pas la rupture ni la formation de défauts visibles sur la surface d'éprouvette au grossissement 10.

La solution du test standard est une solution aqueuse de sodium de chlorure (5% en masse) et d'acide acétique (0,5% en masse), saturée par l'hydrogène sulfuré. Le pH initial de la solution avant le contact avec l'éprouvette doit être entre 2,6 et 2,8. Durant le test, le pH peut augmenter jusqu'à la valeur maximale de 4,0.

Le schéma de l'éprouvette standardisée et les dimensions acceptables sont donnés sur la figure II. 5.

La figure II.6 donne le schéma de la cellule de test SSC selon NACE TM 0177 et la figure II. 7 présente le montage complet (avec l'anneau dynamométrique) conforme à cette norme.



cote	épreuve standard	épreuve plus petite
D	$6,35 \pm 0,13$ mm	$3,81 \pm 0,05$ mm
G	25,4 mm	25,4 mm
R(min)	15 mm	15 mm

Fig. II. 5. Schéma et dimensions de l'éprouvette pour le test selon NACE TM 0177 [I. 86]

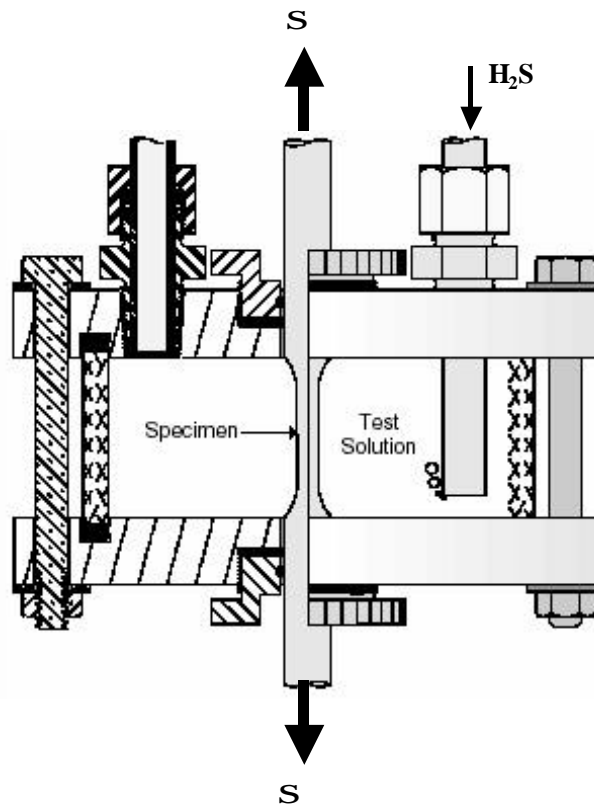


Fig. II. 6. Schéma de la cellule pour le test selon NACE TM 0177 [I. 86]



Fig. II. 7. Montage pour le test d'évaluation de la résistance à la fissuration sous contrainte induite en présence de l'hydrogène sulfuré selon la norme NACE TM 0177

La surface des éprouvettes doit être bien usinée. Il ne faut pas les surchauffer ni provoquer de déformation à froid. La rugosité doit être $0,81 \mu\text{m}$ ou mieux, elle peut être obtenue par polissage et finition par polissage mécanique ou électrolytique. Les éprouvettes sont dégraissées par un solvant et rincées à l'acétone avant le test.

Là encore, la norme ne détermine aucun critère de conformité du matériau. Dans la pratique, le critère acceptable est que le matériau ne casse pas sous une sollicitation à 80% de la limite d'élasticité, au bout de 720 heures (30 jours).

La norme NACE TM 0177 [I. 86] permet aussi d'effectuer l'évaluation de la résistance à la fissuration sous contrainte en présence de H_2S par le test de la flexion à trois points, le test par les anneaux C ou sur les éprouvettes utilisées en mécanique de rupture. La composition des solutions et la durée du test peuvent être modifiées dans certains cas.

Le document de la Fédération Européenne de la Corrosion [I. 84] dit que le matériau est conforme s'il supporte sans rupture une sollicitation égale au moins 90% de la limite d'élasticité réelle du matériau qui était mesurée sur les éprouvettes prélevées à côté d'éprouvettes utilisées pour le test selon NACE. Dans ce document on trouve un assouplissement des conditions par rapport à la norme NACE car ces conditions sont

considérées trop rigoureuses. Il s'agit par exemple de la possibilité d'utilisation de mélange gazeux (gaz carbonique) pour baisser la pression partielle d'hydrogène sulfuré.

II. 1. 2. 4. Méthode de la perméation électrochimique

Le principe de la méthode de perméation électrochimique est présenté dans la partie I. 10. 2. Le schéma électrique du montage est montré sur la figure II. 8. a). La figure III. 8. b) représente la photo de la cellule au laboratoire.

En pratique, la face d'entrée est au contact d'une solution électrolytique (acide sulfurique ou hydroxyde de sodium) et la réduction du cation H^+ est réalisée à l'aide d'un montage intensiostatique. La détection sur la face de sortie se fait à l'aide d'un montage potentiostatique, en solution basique (0,1N NaOH), en maintenant le potentiel de la face de sortie à une valeur supérieure au potentiel d'équilibre de l'hydrogène (réaction $H^+_{sol} + e^- \rightleftharpoons H_{ads}$). La loi de NERNST donne pour ce potentiel d'équilibre de l'hydrogène, à la température ambiante :

$$E_H = -59 \text{ pH} \quad (\text{en mV})$$

soit, dans la soude décimale, une valeur de l'ordre de -770 mV/ENH , tandis que le potentiel d'oxydation imposé est de -200 mV/ENH .

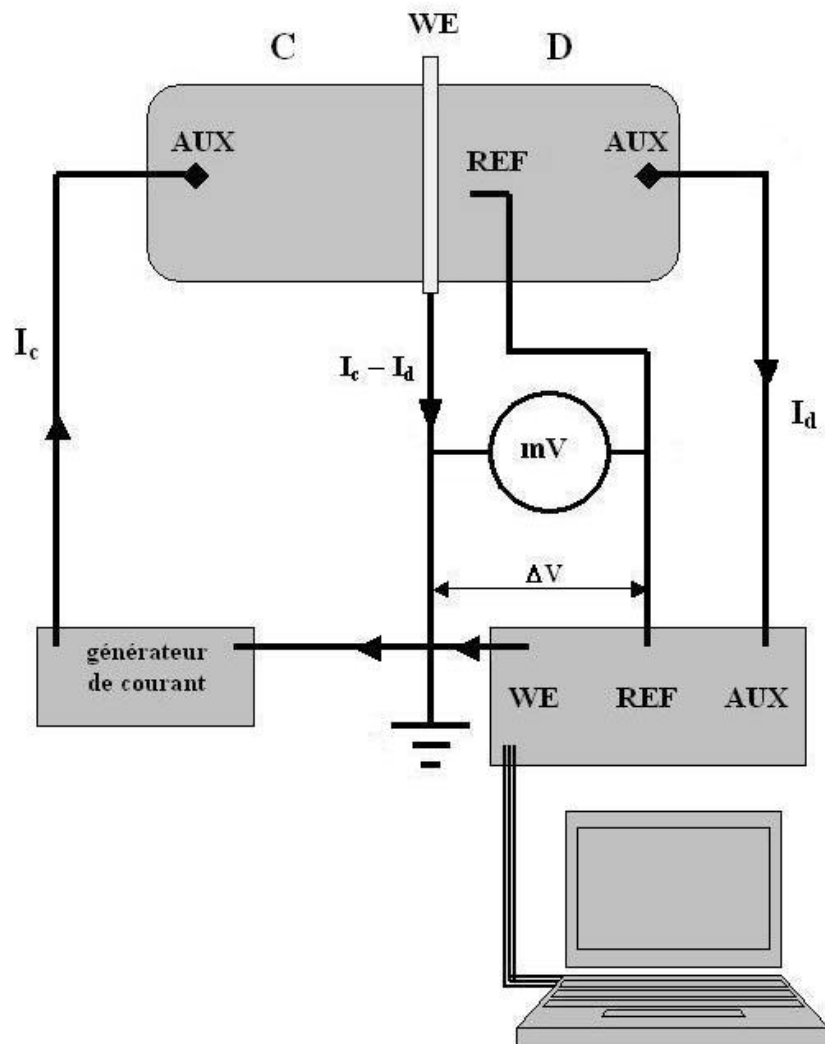


Fig. II. 8.a) Schéma électrique du montage utilisé pour la méthode de perméation électrochimique

WE – électrode de travail (échantillon)

REF – électrode de référence

AUX – électrodes auxiliaires

C – cellule de chargement

D – cellule de détection

DV – potentiel imposé

Ic – courant de chargement imposé

Id – courant de détection

mV – millivoltmètre

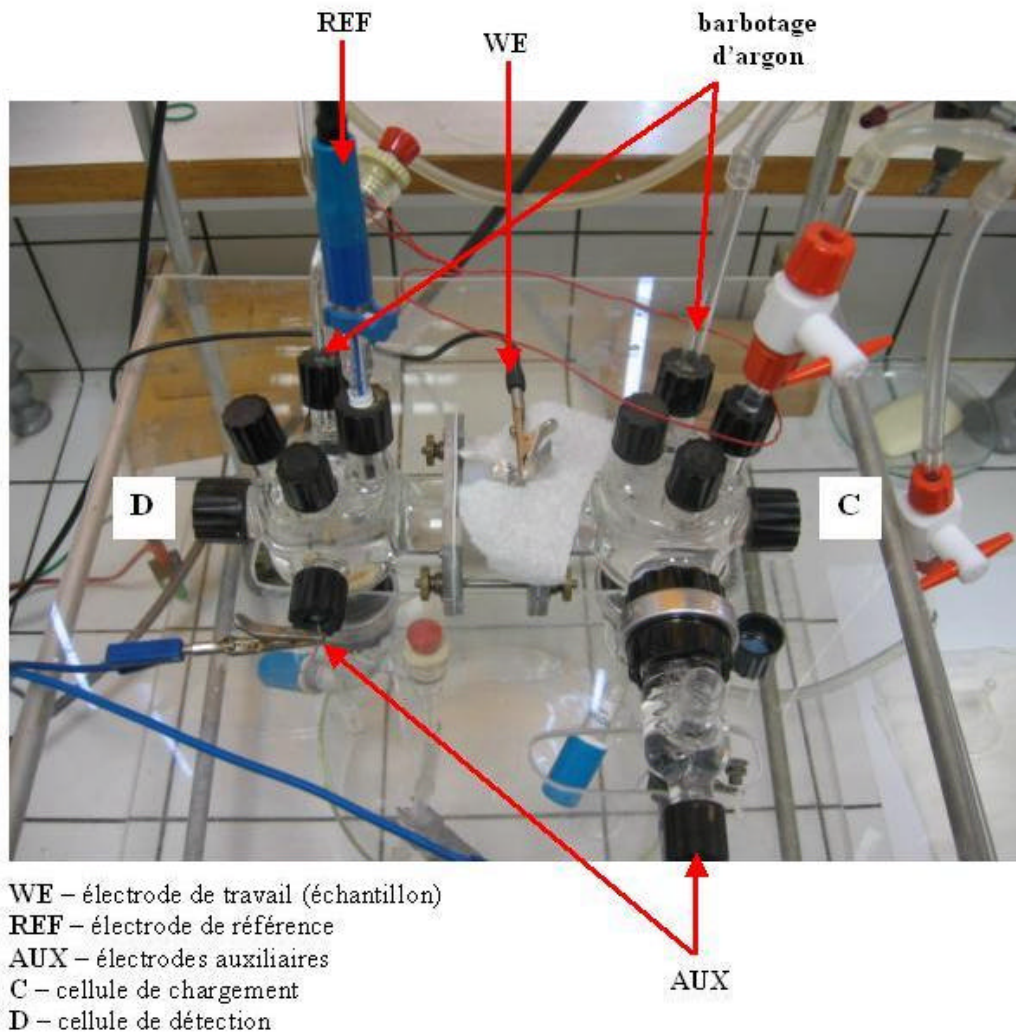


Fig. II. 8. b) Photo du montage de deux cellules utilisé pour la méthode de perméation électrochimique

Dans les études de perméation électrochimique de l'hydrogène dans les aciers, l'application du potentiel d'oxydation de l'hydrogène provoque une passivation ou dissolution de l'acier. Pour éviter la formation de cette couche passive, qui peut perturber la diffusion de l'hydrogène, ou la dissolution de l'acier qui conduirait à un courant s'ajoutant à l'oxydation de l'hydrogène, nous avons choisi de palladier la face de détection. Ce dépôt a aussi un rôle catalytique, favorisant l'oxydation de l'hydrogène et évitant ainsi son accumulation sur la surface de sortie. Il doit ainsi répondre essentiellement à deux exigences [I. 75] :

- excellente adhérence : il doit isoler le fer du milieu de détection, afin d'empêcher la formation d'une couche passive ;
- faible épaisseur : tout en couvrant toute la surface, une épaisseur minimale est souhaitable, de manière à perturber le moins possible la cinétique de diffusion ; le coefficient de diffusion de l'hydrogène est en effet plus faible dans le palladium que dans le fer ($D_{Pd} \sim 3 - 3,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ contre $D_{Fe} \sim 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), et il faut au minimum pouvoir négliger le temps de transfert dans le palladium.

La déposition de palladium s'effectue par plusieurs méthodes. A la base d'étude de Manolatos et Jérôme [II. 2] [II. 3] et suivant les conditions dans le laboratoire, nous avons effectué une déposition électrolytique de palladium sur le côté de détection des échantillons. Après le polissage mécanique, l'échantillon subit un décapage acide (HCl 18% en poids) de 3 secondes, juste avant immersion dans le bain de palladiage, dont la composition est : NH_4OH (28% en poids) + PdCl_2 (5 g.l⁻¹). Le dépôt est réalisé par voie galvanostatique, sous $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pendant 90 s à la température ambiante. Dans ces conditions, le seul processus est le dépôt cathodique de palladium ; on évite en effet un dégagement d'hydrogène qui altérerait ce revêtement.

Jérôme et Manolatos ont réalisé, pour des échantillons de fer pur, un dépôt homogène, parfaitement adhérent, d'épaisseur 0,1 μm . Mais ils signalent, que pour d'autres matériaux que le fer pur, la réussite du dépôt n'est pas assurée. On peut supposer que le dépôt sur les aciers peu alliés est acceptable, mais par exemple pour les aciers inoxydables, le dépôt est généralement imparfait en raison de la difficulté à dépasser l'acier avant palladiage.

Nous avons effectué le dépôt de palladium sur tous nos échantillons (les aciers peu alliés et inoxydable) selon le procédé précité. Le contrôle de qualité de dépôt a été effectué visuellement.

Une expérience débute par la polarisation de la face palladiée au potentiel d'oxydation ($-200 \text{ mV} / \text{ENH}$), et on attend la stabilisation du courant résiduel. Après cette stabilisation du courant, on introduit la solution de chargement et on impose le courant I_c . A partir de cet instant, on enregistre, jusqu'à obtention du régime permanent (I_d^{st}), la

densité de courant détectée I_d , qui est une mesure de la vitesse de la réaction $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}^-$, c'est-à-dire du flux de sortie de l'hydrogène.

La loi de FARADAY permet en effet de relier i_d (ou la densité de courant I_d) avec le flux sortant P (voir partie I. 10. 3, équation I. 11) :

$$P = 6,25.10^{12} i_d / S = 6,25.10^{12} I_d \quad (\text{II. 4})$$

où P [(atomes H).cm⁻² s⁻¹] : flux d'hydrogène
 i_d [μA] : courant anodique détecté
 S [cm²] : surface utile de l'échantillon
 I_d [μA.cm⁻²] : densité de courant détectée.

La polarisation est réalisée à l'aide d'un potentiostat PGP201 (Radiomètre Analytical), piloté par un ordinateur équipé du logiciel Voltalab 4. Les données (I_d en fonction du temps notamment) sont enregistrées dans un fichier texte, puis traitées avec Microsoft Excel.

La courbe obtenue, qui donne donc l'évolution dans le temps du flux de sortie de l'hydrogène, est appelée transitoire de perméation. Il existe plusieurs méthodes de calcul du coefficient de diffusion D [cm².s⁻¹] à partir de la transitoire de perméation. On va utiliser une formule proposée par Jérôme [I. 75], où on choisie deux points de la partie linéaire sur la transitoire (Fig. II. 9.) ayant les coordonnées:

$$[(t_1 - t_0), (I_{d1} - I_{d0})] \text{ et } [(t_2 - t_0), (I_{d2} - I_{d0})].$$

Le temps t_0 [s] signifie le moment de début de chargement cathodique et I_{d0} [μA.cm⁻²] c'est la densité de courant détecté en moment de t_0 :

$$D = \frac{e^2 \cdot \left(\frac{1}{t_1 - t_0} - \frac{1}{t_2 - t_0} \right)}{4 \ln \left(\frac{(I_{d2} - I_{d0}) \sqrt{(t_2 - t_0)}}{(I_{d1} - I_{d0}) \sqrt{(t_1 - t_0)}} \right)} \quad (\text{II. 5})$$

où e : épaisseur de la membrane métallique [cm]

Le calcul de la formule (II. 5) est montré dans l'Annexe B.

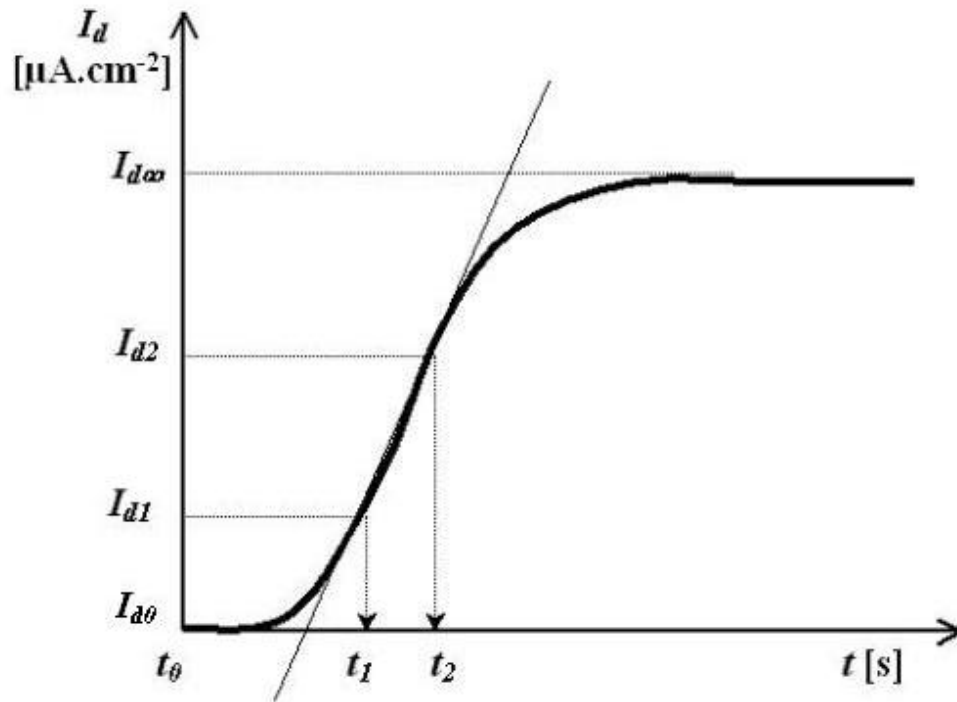


Fig. II. 9. Schéma de l'obtention des données pour calcul de coefficient de diffusion D

œ œ œ

