

Sélection et durée de vie des alliages métalliques pour des sollicitations thermomécaniques normales ou sévères sous hydrogène gazeux

PATRICE JOUINOT^a ET VLADIMIR GANTCHENKO

ISMEP-LISMMA, 3 rue Fernand Hainaut, 93407 Saint-Ouen, France

Reçu le 23 mars 2007, accepté le 29 août 2008

Résumé – Depuis plus de 30 ans, le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) a mis au point et systématiquement utilisé l'essai de disques pour étudier et mesurer la sensibilité à l'hydrogène gazeux des matériaux. En 1990, cette technique expérimentale est devenue une norme AFNOR pour sélectionner les alliages métalliques destinés à réaliser des bouteilles et réservoirs d'hydrogène sous haute pression. L'essai de disques compare la résistance à la pression de membranes essayées sous hélium et sous hydrogène dans les mêmes conditions expérimentales. La technique est simple, sensible et ses résultats sont fiables; l'essai de disques permet des études originales et variées; il révèle des paramètres qui ne sont pas toujours significatifs avec des méthodes d'essais moins performantes. Tout d'abord, nous présentons une synthèse de différents résultats généraux: la fragilisation par l'hydrogène en fonction de la résistance mécanique du matériau, de sa composition chimique et de ses traitements mécaniques et thermiques, l'influence du milieu gazeux (teneur en hydrogène ou en impuretés)... Ensuite, nous montrons plusieurs cas d'endommagement de matériaux: la fragilisation métallurgique consécutive à l'utilisation à température élevée ou moyenne de différents alliages, l'influence d'un vieillissement thermique sur la fragilisation par l'hydrogène gazeux, les différentes fragilisations si l'hydrogène est introduit dans le matériau avant ou pendant l'utilisation de l'équipement, l'influence du mécanisme de durcissement sur le vieillissement thermique et la fragilisation par l'hydrogène, la réduction de la durée de vie en fatigue consécutive au vieillissement thermique en service, au contact avec de l'hydrogène gazeux et à l'importante synergie entre ces deux phénomènes. Les résultats de fragilisation par la température et par l'hydrogène sont analysés de façon à être extrapolés aux conditions extrêmes de sollicitation d'un moteur de fusée: utilisation à haute température sous faible pression partielle d'hydrogène, refroidissement rapide, sursaturation en hydrogène et déformations oligocycliques d'origine thermique.

Mots clés : Essais de disques / choix de matériau / fragilisation par l'hydrogène / fragilisation thermique / fatigue oligocyclique

Abstract – **Selection and life of metallic alloys for usual or severe thermomechanical sollicitations under gaseous hydrogen.** Since three decades, the French nuclear centre (CEA) has defined and systematically used the disk pressure testing for studying and measuring the metals sensitivity to gaseous hydrogen. In 1990, this experimental method became a French standard to select metallic alloys used to construct high-pressured vessels under gaseous hydrogen. The disk pressure testing compares the pressure resistance of membranes similarly tested under helium and hydrogen. The experimental method is simple and sensitive and its results have always been sure; the disk testing allows original and various studies and reveals parameters that are not significant with less sensitive methods. First, we present an overview of different experimental results: the influence of the mechanical resistance on the hydrogen embrittlement, the influence of the chemical composition and the mechanical or thermal treatments of the materials, the influence of the gas composition (hydrogen content and impurities content)... Then, we present different types of metals damage: the metallurgical embrittlement of different alloys used at medium and high temperatures, the influence of the thermal ageing on gaseous hydrogen embrittlement, the embrittlements by gaseous and internal hydrogen when hydrogen enters the material before or during mechanical loading, the influence of the initial hardening mechanism

^a Auteur pour correspondance : jouinot@supmeca.fr

on thermal ageing and on the hydrogen embrittlement, the shortened fatigue life due to thermal ageing and gaseous hydrogen and the synergy induced by the mutual presence of both these phenomena. The embrittlements are discussed and extrapolated to the loading and the extreme environment found within a space launcher engine: high temperatures with low partial pressure of hydrogen, rapid cooling, hydrogen super-saturation and high thermal cyclic strains.

Key words: Disk pressure testing / material selection / hydrogen embrittlement / thermal embrittlement / low cycle fatigue

1 Introduction

Les problèmes de fragilisation par l'hydrogène des métaux ont été identifiés depuis plus d'un siècle.

Pour de nombreux alliages métalliques, la résistance mécanique, la ductilité et la durée de vie en fatigue peuvent être très fortement diminuées si les équipements sont utilisés sous hydrogène [1].

Les problèmes de fragilisation par l'hydrogène sont très variés puisque cet élément peut être introduit dans le matériau au cours de son élaboration puis pendant la fabrication des pièces et enfin en service lorsque l'équipement est en contact avec un gaz hydrogéné ou même avec de l'eau et lorsqu'il est soumis à de la corrosion par exemple.

De nombreuses études et recherches sur la sensibilité des métaux à l'hydrogène ont permis de mettre au point des solutions sûres et maintenant parfaitement éprouvées dans un contexte donné.

En revanche, le contexte peut évoluer et des performances plus élevées peuvent être demandées à des matériaux alors que la résistance à l'hydrogène ne doit pas être affectée.

L'approche théorique et bibliographique des problèmes de fragilisation par l'hydrogène permet de présélectionner des matériaux ; comme les paramètres de la fragilisation sont très nombreux et que leur superposition ne donne pas toujours des résultats prévisibles, les matériaux présélectionnés doivent être qualifiés par des essais traduisant bien les conditions de service.

Dans cet article, nous présentons une technique spécifique de caractérisation des métaux sous hydrogène et l'influence de plusieurs paramètres ; nous présentons également un ensemble de résultats numériques de façon à sensibiliser les concepteurs ou les calculateurs aux problèmes liés à l'hydrogène.

En revanche, les mécanismes intrinsèques de la fragilisation par l'hydrogène ne seront abordés que très succinctement dans cet article.

Par ailleurs, l'approche habituelle des problèmes de fragilisation par l'hydrogène peut ne pas être suffisante dans le cas d'équipements soumis à des sollicitations très sévères. Par exemple, les moteurs de fusée doivent être réalisés avec des matériaux peu dégradés par l'hydrogène dans des gammes étendues de température.

Les techniques habituelles de caractérisation des métaux sous hydrogène ne simulent pas le comportement

des chambres de combustion car ces dernières sont soumises à plusieurs cycles marche–arrêt très nocifs :

- quand le moteur de la fusée est essayé avant le vol, il est porté à haute température dans une atmosphère hydrogénée si bien que de grandes quantités d'hydrogène sont introduites par absorption–diffusion dans les parois ;
- lorsque le moteur est arrêté après essai, le refroidissement très rapide empêche la désorption de l'hydrogène ;
- puis au redémarrage du moteur, les matériaux sont déformés plastiquement à basse température alors qu'ils sont sursaturés en hydrogène. Cette sursaturation en hydrogène peut très fortement réduire la durée de vie en fatigue du moteur.

Un autre endommagement des moteurs est le vieillissement thermique consécutif à une utilisation à température moyenne ou élevée : souvent, les fins précipités initiaux croissent et ils deviennent moins bien répartis dans la matrice notamment au voisinage des joints de grains.

Ce vieillissement thermique crée une fragilisation métallurgique puisque des fissures s'amorcent facilement au niveau des interfaces peu résistantes entre les précipités et la matrice ; de plus, cette fragilisation peut être fortement amplifiée si le matériau est utilisé dans des atmosphères hydrogénées.

Dans cet article, nous présentons des caractérisations de matériaux au moyen de l'essai de disques dans le but de révéler l'influence du vieillissement thermique et de l'hydrogène sur la durée de vie des moteurs de fusée soumis à des cycles marche–arrêt.

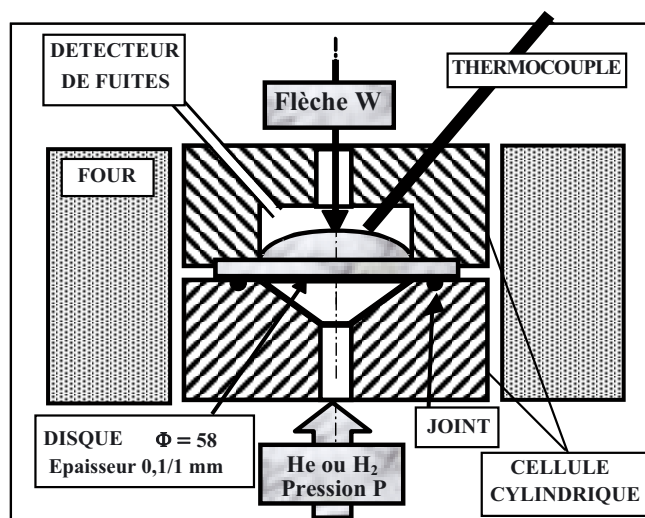
2 Techniques expérimentales

2.1 Les essais de disques sous pression

Avant essai, l'échantillon est un disque plat de diamètre 58 mm et d'épaisseur 0,75 mm. Le disque est encastré à partir d'un diamètre de 26,5 mm entre les deux flasques cylindriques en acier de la cellule d'essai (Fig. 1) ; ce disque est déformé par une pression continûment croissante de gaz jusqu'à sa rupture ou sa fissuration finale.

La cellule est normalement étanchée par un joint torique en élastomère ; un joint métallique torique est utilisé lorsque la température dépasse 150 °C ou lorsque des conditions de pureté du gaz l'exigent.

Les gaz sont stockés dans des bouteilles dont la pression peut atteindre 150 MPa. La pressurisation du



Rayon r à l'encastrement et gaz

- Essais de fragilisation : $r = 0,5$ mm, hélium ou hydrogène.
- Essais mécaniques : $r = 4$ mm, hélium.

Possibilités actuelles

- Vitesse de pressurisation : 10^{-2} à 2×10^4 MPa.min $^{-1}$.
- Température : 20 à 900 °C.
- Sensibilité du détecteur : 1 Ncm 3 .an $^{-1}$.

Le disque est gonflé sous pression continûment croissante de gaz. Pendant l'essai sont enregistrés la pression P , la flèche W au pôle, la température, le débit de gaz au travers du disque.

Fig. 1. Cellule de l'essai de disque sous pression de gaz.

disque est réalisée à vitesse constante par l'intermédiaire d'actionneurs pneumatiques contrôlés par un micro-ordinateur; la vitesse de pressurisation peut être choisie entre 10^{-2} et 2×10^4 MPa.min $^{-1}$.

La pression P du gaz définit le chargement mécanique et la flèche W au pôle du disque traduit la déformation macroscopique; ces deux paramètres sont mesurés en continu jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

La cellule et le disque peuvent être chauffés jusqu'à 900 °C grâce à un four annulaire; la température est contrôlée par un thermocouple en contact avec le disque.

De très fines fuites d'hélium au travers d'un disque endommagé peuvent être détectées par un spectromètre de masses qui analyse l'atmosphère au dessus du disque.

2.2 Essais normalisés de fragilisation par l'hydrogène gazeux

Au niveau de l'encastrement, le rayon de l'outillage est assez faible ($r = 0,5$ mm) pour concentrer les déformations et ainsi, pour amplifier localement la diffusion de l'hydrogène et la fragilisation qui peut en découler.

La sensibilité à l'hydrogène est mesurée par l'indice de fragilisation p_{He}/p_{H_2} ; p_{He} et p_{H_2} sont les pressions de

rupture de disques essayés sous hélium et sous hydrogène dans les mêmes conditions [2, 3] :

- $p_{He}/p_{H_2} = 1$: le matériau n'est pas sensible à l'hydrogène;
- $1 < p_{He}/p_{H_2} < 2$: le matériau est un peu sensible à l'hydrogène mais la fragilisation est trop faible pour amener des problèmes en service, quelle qu'en soit la durée;
- $p_{He}/p_{H_2} > 2$: le matériau ne doit pas être utilisé sous hydrogène.

2.3 Autres essais de disques à chargement mécanique monotone

Avec la même technique expérimentale, d'autres types de fragilisation sont caractérisés en comparant les pressions ou les flèches de rupture obtenues avec des disques ayant subi ou non différents traitements mécaniques et/ou thermiques [4, 5].

Par exemple, la fragilisation par l'hydrogène interne est déterminée en comparant les flèches de rupture sous hélium pour des disques chargés ou non en hydrogène avant l'essai mécanique. Le chargement préalable en hydrogène est obtenu lorsque le disque est soumis à une atmosphère d'hydrogène à moyenne ou haute température puis refroidi rapidement pour créer une sursaturation à température ambiante.

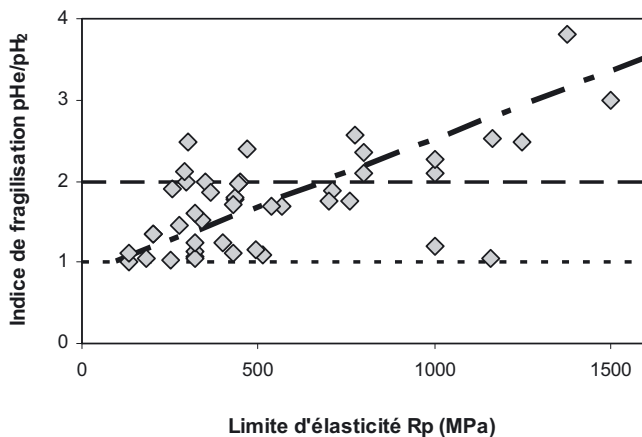
En parallèle, nous avons mis au point une méthode originale pour déterminer les propriétés mécaniques rationnelles au pôle du disque déformé sous pression; dans ce cas, le rayon à l'encastrement aval du disque est assez grand ($r = 4$ mm) pour localiser la sollicitation mécanique maximale au pôle; les propriétés mécaniques au pôle sont calculées grâce à une méthode analogue à l'analyse proposée par Hill [6] pour une membrane gonflée par un fluide sous pression.

Les comportements thermomécaniques des disques sont décrits par les mêmes lois qu'en traction avec des paramètres aux valeurs similaires; l'intérêt de l'essai de disques est de fournir des résultats fiables et reproductibles dans des gammes très étendues de vitesse et de température [7, 8].

La résistance mécanique et la ductilité d'un disque peuvent être différentes de celles d'une éprouvette de traction pour plusieurs raisons : la sollicitation biaxiale du disque est plus sévère que la traction uniaxiale; les défauts de bord amorcent des strictions et des ruptures en traction alors qu'ils ne sont pas sollicités pendant la pressurisation du disque; la géométrie de l'éprouvette amène également des endommagements plus ou moins rapides car une singularité déterminée (inclusion, précipité) affecte plus les propriétés d'un disque mince que celles d'une éprouvette de traction plus épaisse.

2.4 Essais de fatigue de disques

Des disques identiques et des cellules légèrement modifiées sont utilisés pour réaliser des essais de fatigue;



R_p : Limite conventionnelle d'élasticité
(allongement plastique de 0,2 %)

Aciers peu et fortement alliés, alliages d'aluminium, de cuivre, de titane, de nickel.

En règle générale, la fragilisation par l'hydrogène gazeux augmente comme la limite d'élasticité des matériaux.

Fig. 2. Fragilisation par l'hydrogène des métaux en fonction de leur limite d'élasticité.

des pressions cycliques P_0 et P_1 sont appliquées sur les faces inférieure et supérieure du disque; le chargement mécanique est donné par la différence $|P_0 - P_1|$ qui crée une déformée de flèche W alternativement vers le haut et vers le bas. Le cycle dure environ 30 s.

L'exploitation rationnelle des résultats se fait au moyen d'une méthode originale qui donne des lois de Manson-Coffin identiques à celle des autres essais de fatigue [8, 9]. Bien sûr, la fatigue de disques peut être réalisée avec différents gaz : l'hélium est utilisé pour déterminer la durée de vie intrinsèque du matériau et des essais en gaz hydrogéné donnent l'éventuelle réduction de durée de vie due à l'hydrogène.

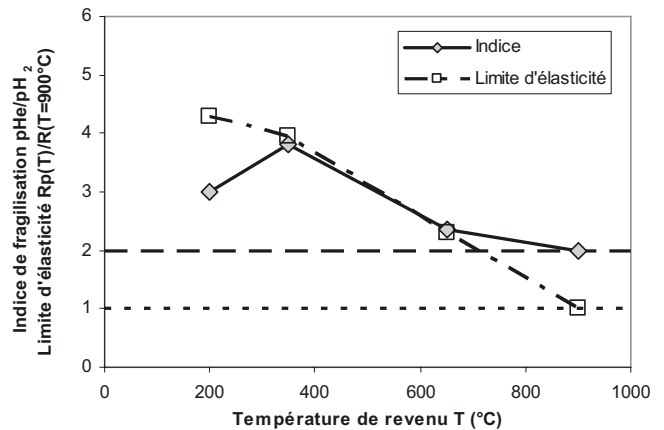
3 Sélection des métaux pour une utilisation normale sous hydrogène

3.1 Fragilisation par l'hydrogène des métaux en fonction de leur résistance mécanique

La fragilisation par l'hydrogène est un critère de choix de matériau dont il faut tenir compte en parallèle avec d'autres propriétés; ainsi, le mécanicien peut avoir besoin d'un matériau à haute résistance mécanique et peu sensible à l'hydrogène.

En général, la fragilisation par l'hydrogène (ou son indice pHe/pH_2) augmente comme la résistance mécanique des métaux (ou leur limite d'élasticité R_p); la plupart des matériaux ne sont pas utilisables sous hydrogène lorsque leur limite d'élasticité dépasse 700 MPa (Fig. 2).

Seulement deux matériaux (Fig. 2) offrent un très bon compromis entre résistance mécanique et sensibilité à l'hydrogène ($R_p > 1000$ MPa et $pHe/pH_2 \approx 1$); en



R_p : Limite conventionnelle d'élasticité
(Allongement plastique de 0,2 %)
Acier 35CrMo4 trempé puis revenu

Les revenus à haute température permettent de diminuer la fragilisation par l'hydrogène.

Fig. 3. Fragilisation par l'hydrogène et résistance mécanique en fonction de la température de revenu.

revanche, plusieurs matériaux sont peu résistants et trop sensibles à l'hydrogène ($R_p < 500$ MPa et $pHe/pH_2 > 2$).

Ces résultats généraux vont être maintenant détaillés en fonction des types d'alliages de façon à montrer l'influence de plusieurs paramètres importants de la fragilisation par l'hydrogène.

3.2 Fragilisation par l'hydrogène des aciers peu alliés

Influence des traitements thermiques

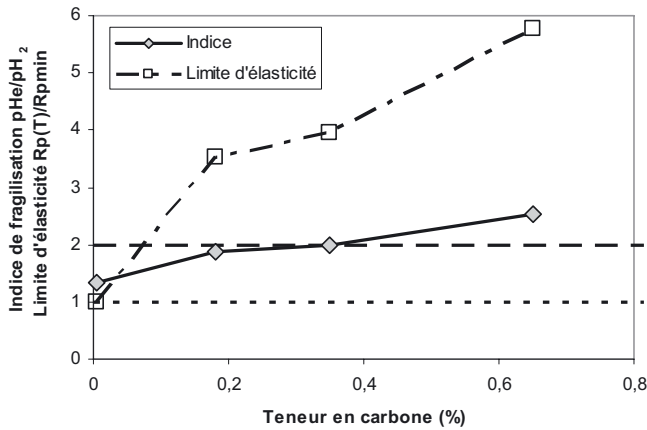
Le traitement de trempe martensitique des aciers permet d'obtenir des matériaux très résistants mais intrinsèquement très fragiles; un traitement isotherme de revenu permet d'ajuster un compromis entre résistance et fragilité.

Pour un acier 35CrMo4 (Fig. 3), les revenus aux plus basses températures ne modifient que peu les phases métallurgiques, martensite ou bainite, obtenues après trempe : le matériau reste très résistant mais ces phases sont très sensibles à l'hydrogène comme le montrent les indices de fragilisation largement supérieurs à 2.

Les revenus aux plus hautes températures diminuent la sensibilité à l'hydrogène car ils transforment la bainite et la martensite en phases moins fragilisées; malheureusement, ces revenus à haute température diminuent également la résistance du matériau.

L'acier 35CrMo4 est utilisé pour fabriquer des bouteilles ou des réservoirs destinés à stocker de l'hydrogène sous pression; son traitement thermique a été optimisé de façon à obtenir la résistance mécanique maximale (donc la masse minimale) compatible avec une sensibilité acceptable à l'hydrogène.

Les lots d'acier doivent être qualifiés pour la fabrication des bouteilles en suivant les recommandations d'une



R_p : Limite conventionnelle d'élasticité (Allongement plastique de 0,2 %)
Aciers peu alliés trempés puis revenus à haute température

L'augmentation de la teneur en carbone donne les meilleures performances mécaniques après traitement mais elle rend également inacceptable la fragilisation par l'hydrogène.

Fig. 4. Fragilisation par l'hydrogène et résistance mécanique en fonction de la teneur en carbone.

norme AFNOR [3] utilisant les essais de disques; cette technique expérimentale a été retenue car elle est sensible et fiable.

Influence de la composition chimique

Les propriétés des métaux dépendent de leur composition chimique; pour un acier peu allié après traitement thermique, la résistance mécanique et la fragilisation par l'hydrogène augmentent comme la teneur en carbone (Fig. 4).

En fait, le carbone permet d'obtenir, par traitement thermique, les phases bainitiques et martensitiques qui sont dures et résistantes mais sensibles à l'hydrogène.

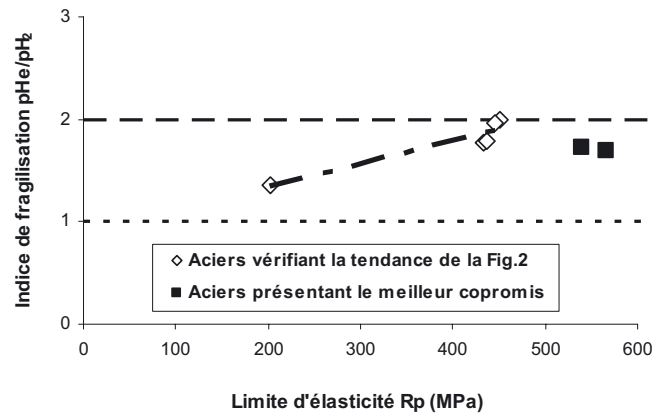
D'autres éléments comme le manganèse peuvent avoir des influences identiques tout en faisant intervenir des mécanismes différents pour le durcissement et la fragilisation par l'hydrogène.

De plus, des impuretés (soufre, oxygène...) sont à l'origine d'inclusions non métalliques qui piègent assez d'hydrogène pour amorcer des fissures sous contrainte.

Influence d'un durcissement par microprécipitation et par écrouissage

Les aciers peu alliés peuvent être durcis par l'écrouissage créé lors d'une déformation plastique à froid et/ou par la précipitation de carbonitrides très fins formés avec différents éléments comme le titane, le niobium, le vanadium (teneur en masse d'environ 0,03 %).

Les microprécipités et l'écrouissage sont favorables car ils créent des pièges fins et bien répartis qui diminuent la mobilité de l'hydrogène; au contraire, des précipités trop



R_p : Limite conventionnelle d'élasticité (Allongement plastique de 0,2 %)
Aciers peu alliés (C : 0,05 à 1 % - Mn : 1 à 2 %)

Les aciers peu alliés présentent une fragilisation par l'hydrogène acceptable et une bonne limite d'élasticité après durcissement par écrouissage et par microprécipitation.

Fig. 5. Fragilisation par l'hydrogène en fonction de la limite d'élasticité.

grossiers sont défavorables car ils concentrent l'hydrogène et amorcent des fissures.

Quand la précipitation et l'écrouissage sont bien contrôlés, des aciers peu coûteux peuvent être élaborés alors que leur résistance mécanique est relativement élevée et qu'ils restent utilisables sous hydrogène (Fig. 5 : ■ $R_p \approx 550$ MPa et $pHe/pH_2 \approx 1,75 < 2$).

3.3 Fragilisation par l'hydrogène des aciers inoxydables

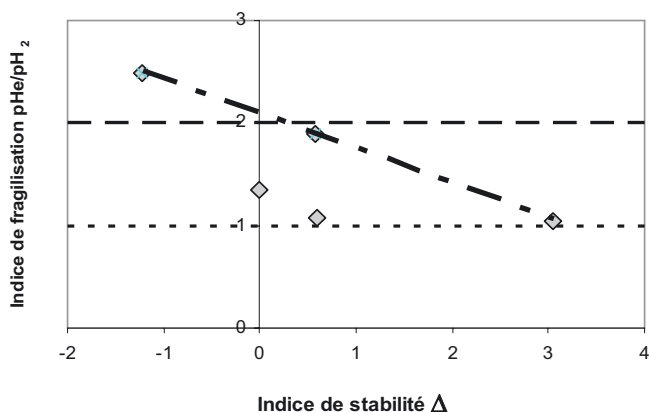
Les aciers inoxydables sont des matériaux résistant bien à l'hydrogène lorsque leur structure est austénitique; l'austénite est obtenue par addition de certains éléments comme le nickel.

Avant de sélectionner un acier austénitique pour une utilisation sous hydrogène, il faut s'assurer que la structure du matériau reste stable; elle ne doit pas évoluer en cours de fabrication ou d'utilisation pour donner d'autres phases ou des précipités rendant le matériau sensible à l'hydrogène.

De plus, comme les aciers austénitiques présentent une résistance mécanique relativement peu élevée, ils sont durcis par différents moyens de façon à les utiliser dans des structures sous forte charge mécanique; si ces structures travaillent sous hydrogène, il faut vérifier que le durcissement est sans incidence sur la fragilisation.

Influence de la stabilité de l'austénite sur la fragilisation par l'hydrogène

Un acier austénitique est métastable si une déformation plastique modifie sa structure cristallographique; en effet, l'austénite de structure cubique à faces centrées peut



Indice de stabilité Δ (Teneur en masse des éléments) $\Delta = 12 + (\%Ni) + 0,5(\%Mn) + 35(\%C) - ([0,0833(\%Cr) + 1,5(\%Mo) - 20]^2)$ Les aciers austénitiques métastables ($\Delta < 0$) ne doivent pas être utilisés sous hydrogène.

Fig. 6. Fragilisation par l'hydrogène en fonction de la stabilité métallurgique.

se transformer partiellement en martensite de structure quadratique à corps centré.

La stabilité d'un acier peut être estimée par l'indice Δ calculé à partir de sa composition chimique.

Les aciers austénitiques stables ne sont pas sensibles à l'hydrogène (Fig. 6 : $\Delta \gg 0$ et $pHe/pH_2 \approx 1$); la martensite des aciers instables les rend inutilisables sous hydrogène (Fig. 6 : $\Delta \ll 0$ et $pHe/pH_2 > 2$).

Pour les aciers au voisinage de la stabilité théorique ($\Delta \approx 0$), la dispersion des résultats incite à rester prudent; de légères fluctuations de la composition chimique (par exemple la teneur en nickel d'un lot à l'autre) donnent des matériaux utilisables ou non sous hydrogène.

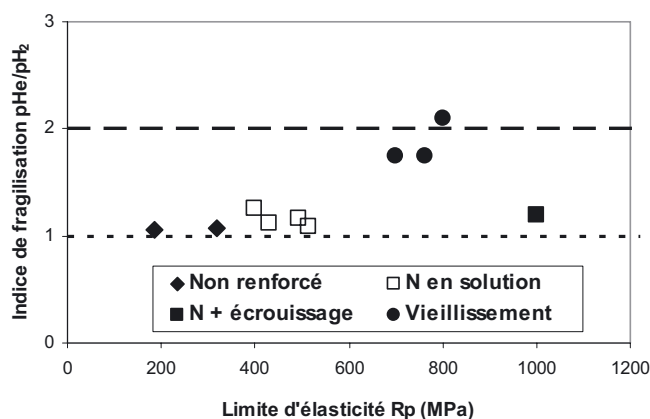
Influence de différents modes de durcissement

La résistance mécanique des aciers austénitiques stables peut être améliorée par la formation de précipités fins et bien distribués dans la matrice; cette précipitation est obtenue par vieillissement thermique au cours d'un traitement isotherme de revenu à température moyenne. Ces micro-précipités diminuent la résistance à l'hydrogène car ils piègent assez d'hydrogène pour amorcer des fissures sous contrainte.

Toutefois, certains aciers vieillis donnent de bons compromis entre une résistance mécanique élevée et une sensibilité à l'hydrogène acceptable (Fig. 7 : ● $R_p \approx 700$ MPa et $pHe/pH_2 < 2$); ces matériaux sont, entre autres, utilisés pour réaliser les cellules et bouteilles des bancs d'essais de disques.

Quand des aciers austénitiques stables sont durcis par de l'azote (N) en solution, la sensibilité à l'hydrogène reste très faible mais leur résistance est inférieure à celle des nuances durcies par vieillissement thermique (Fig. 7 : □ $R_p \approx 500$ MPa et $pHe/pH_2 \approx 1,2$).

Après écrouissage, un acier austénitique renforcé par de l'azote en solution devient un des matériaux les plus



R_p : Limite conventionnelle d'élasticité (Allongement plastique de 0,2 %) Aciers austénitiques durcis ou non

Certains aciers durcis à l'azote (N), écrouis ou non, ne sont que peu sensibles à l'hydrogène tout en présentant de bonnes caractéristiques mécaniques.

Fig. 7. Fragilisation par l'hydrogène en fonction de la limite d'élasticité.

résistants utilisables sous hydrogène (Fig. 7 : ■ $R_p \approx 1000$ MPa et $pHe/pH_2 \approx 1,2$).

3.4 Fragilisation par l'hydrogène des métaux non ferreux

La fragilisation par l'hydrogène des métaux non ferreux dépend de nombreux facteurs dont certains sont identiques à ceux des aciers.

Ainsi, un alliage d'aluminium de structure cubique à faces centrées renforcé par un élément en solution (tel le magnésium dans les alliages 5xxx) n'est pas sensible à l'hydrogène.

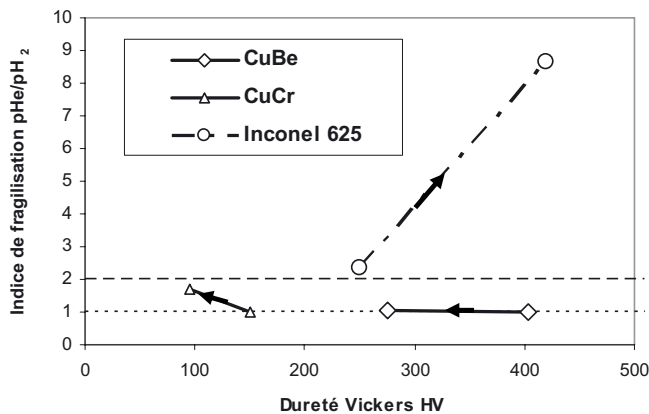
Dans le cas de matériaux ayant subi des précipitations, la sensibilité à l'hydrogène dépend fortement des paramètres décrivant les précipités.

D'autres modes de fragilisation par l'hydrogène apparaissent également dans les métaux non ferreux; ainsi, l'hydrogène en sursaturation peut donner des hydrures en se combinant avec un ou plusieurs éléments de l'alliage; ces précipités d'hydrures durcissent l'alliage et diminuent sa ductilité. Ce mode de fragilisation existe pour certains alliages de magnésium, de titane, de zirconium...

La formation des hydrures, leur stabilité et leur influence sur la fragilisation dépendent de différents facteurs que nous ne présentons pas dans cet article : la composition chimique et notamment la teneur en éléments interstitiels, la vitesse de sollicitation, la température...

Influence des paramètres de la précipitation

Dans leur état de livraison, certains alliages de cuivre (cupro-chrome, cupro-béryllium...) ont été durcis par un traitement thermique de vieillissement à température



Brut de livraison → Après traitement thermique
Alliages de cuivre de nickel

Après traitement thermique à 650 °C, l'Inconel 625 présente des précipités qui amènent une fragilisation très élevée.

Fig. 8. Fragilisation par l'hydrogène en fonction de la dureté.

moyenne donnant des précipités fins et bien répartis dans la matrice ; de plus, ces précipités initiaux sont cohérents c'est-à-dire qu'il y a continuité cristallographique avec la matrice. Comme les précipités fins et cohérents ne piègent que très peu d'hydrogène, la fragilisation est inexistante (Fig. 8).

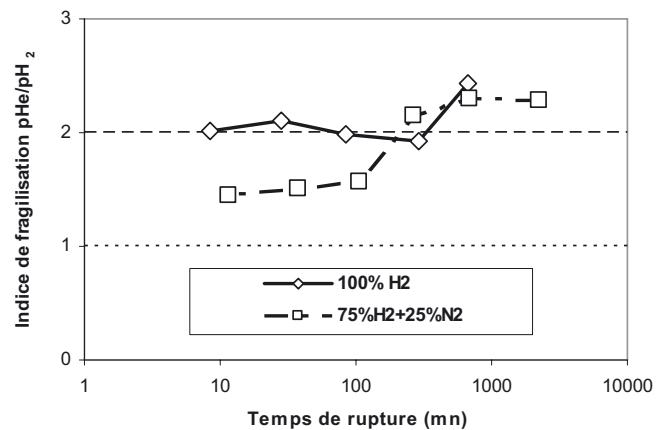
Un traitement thermique à température égale ou supérieure à celle du vieillissement initial déstabilise les précipités qui deviennent moins fins, moins bien répartis dans la matrice et partiellement incohérents. Le grossissement des précipités et la baisse de leur cohérence diminue la résistance mécanique et la dureté d'une part et amplifie le piégeage de l'hydrogène d'autre part ; il s'ensuit une fragilisation modérée du cupro-chrome (Fig. 8). Pour le cupro-béryllium l'évolution des précipités est trop limitée pour qu'ils deviennent des pièges à hydrogène suffisamment efficaces pour amorcer des fissures sous contrainte.

Dans le cas de l'Inconel 625, un maintien à température élevée amplifie la fragilisation initiale ; cette amplification est due à l'apparition de précipités dont la taille et la morphologie sont favorables au piégeage de l'hydrogène.

Il faut noter que ce matériau est alors très sensible à l'hydrogène ($p_{He}/p_{H_2} = 8,6$) alors qu'il n'a été traité qu'à une température habituelle d'utilisation (650 °C) pour un « superalliage » de nickel.

3.5 Facteurs environnementaux de la fragilisation

Des paramètres chimiques et physiques de l'environnement des matériaux ont une grande influence sur l'introduction et la mobilité de l'hydrogène et par conséquent, sur la fragilisation. Nous allons présenter plusieurs facteurs liés à l'environnement du matériau.



Temps de rupture : $t_{max} = p_{max}/\dot{p}$
 p_{max} : pression de rupture
 \dot{p} : vitesse constante de pressurisation
 Acier peu allié (C : 0,15 % - Mn : 1 %) normalisé à 900 °C

À long terme, la dilution de l'hydrogène dans l'azote ne modifie pas la fragilisation d'un acier peu allié.

Fig. 9. Fragilisation par l'hydrogène pur ou mélangé.

Influence de la composition du gaz hydrogéné

Aux temps les plus longs, la fragilisation est identique pour l'hydrogène pur ou pour le mélange hydrogéné utilisé en service (Fig. 9 : $p_{He}/p_{H_2} \approx 2,4$). Pour les temps les plus courts, la fragilisation est plus faible avec le mélange.

En conclusion, les risques à long terme sont identiques pour l'hydrogène pur et le mélange, ce qui n'est pas révélé par des essais trop courts.

Ce type de résultats obtenus dans des conditions particulières ne doit être interpolé ni à d'autres mélanges de gaz, ni à d'autres teneurs en hydrogène, ni à d'autres alliages.

Influence de la pureté de l'hydrogène

Avant déformation, les métaux passivables sont recouverts d'une couche d'oxyde qui réduit plus ou moins l'absorption d'hydrogène ; en cours d'essai de fragilisation, la déformation du matériau fait apparaître des surfaces fraîches au travers desquelles l'hydrogène pur est absorbé.

Certains éléments (O_2 , H_2O ...) s'adsorbent sur les surfaces fraîches beaucoup plus facilement que l'hydrogène même s'ils ne sont présents dans le gaz qu'en très faible teneur ; le film passif créé par ces impuretés diminue l'absorption d'hydrogène (Fig. 10) et par conséquent la fragilisation.

Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'alliage est facilement passivable : un acier inoxydable ou un alliage de titane sont partiellement insensibilisés à l'hydrogène par le film passif créé sous hydrogène pollué alors qu'ils sont trop fragilisés par de l'hydrogène pur (Fig. 11) ; la différence entre gaz pur et pollué est beaucoup moins marquée pour un acier peu allié car il se recouvre moins facilement d'un film passif.

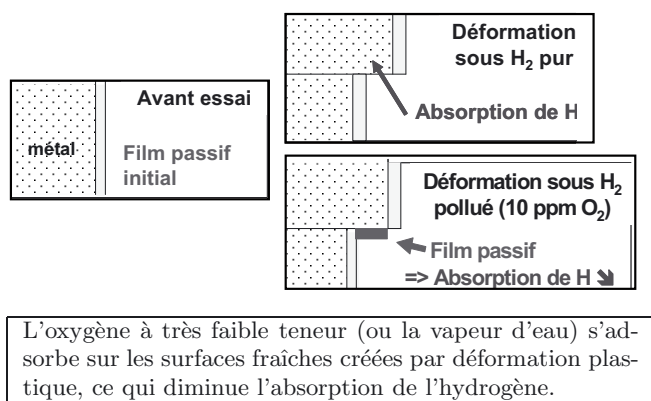


Fig. 10. Introduction de l'hydrogène dans un métal passivable.

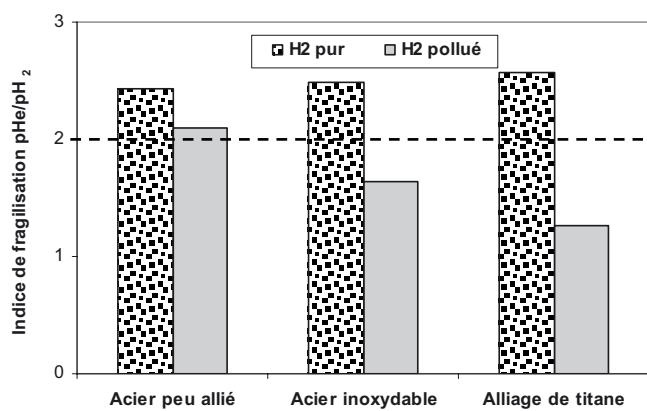


Fig. 11. Fragilisation par l'hydrogène pur ou pollué par de l'oxygène.

Le taux d'impureté nécessaire pour diminuer la fragilisation dépend de l'alliage mais il reste toujours faible : par exemple, un acier peu allié n'est pas fragilisé lorsque l'hydrogène est pollué par de l'oxygène en teneur volumique supérieure à 10^{-5} .

Influence de la température

Une élévation de température modifie la fragilisation par l'hydrogène car elle augmente sa diffusivité et sa solubilité ; il en résulte une diminution du piégeage de l'hydrogène et de la fragilisation résultante.

Mais ces tendances générales peuvent être modifiées si le matériau subit des évolutions métallurgiques comme des précipitations aux températures intermédiaires.

Dans le cas d'un acier austénitique, la fragilisation existe à température ambiante si l'austénite instable forme de la martensite (Fig. 12) ; à température plus élevée, la fragilisation disparaît car l'acier devient stable et reste austénitique au cours de la déformation.

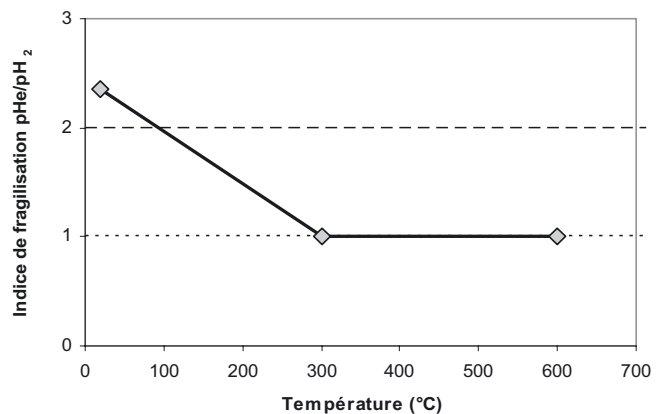


Fig. 12. Fragilisation par l'hydrogène en fonction de la température.

La température minimale pour obtenir la stabilité d'un acier austénitique peut être estimée à partir de sa composition chimique. Pour l'acier austénitique caractérisé sur la figure 12, la température estimée pour la stabilité est égale à 125 °C ; les résultats montrent que l'acier n'est pas fragilisé au cours d'essais à température supérieure à 125 °C car il ne se forme plus de martensite sensible à l'hydrogène.

4 Durée de vie des équipements soumis à un vieillissement thermique ou/et à de l'hydrogène

Lorsqu'un alliage est soumis à des températures moyennes ($T = 0,30 \text{ à } 0,50 T_{\text{fusion}} - T_{\text{fusion}}$: température absolue de fusion) ou élevées ($T > 0,50 T_{\text{fusion}}$), il peut subir plusieurs types d'évolution : des évolutions chimiques comme l'oxydation des surfaces ou métallurgiques comme la modification de certaines phases ou l'apparition de nouveaux précipités.

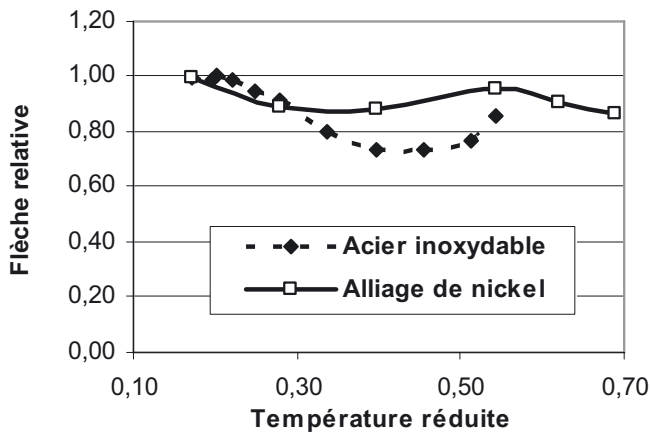
Tous les résultats présentés dans cet article ont été obtenus sous hélium ou hydrogène gazeux de haute pureté si bien que les évolutions chimiques des surfaces ont été négligeables.

4.1 Fragilisation thermique

Alliages thermiquement stables

Des alliages sont thermiquement stables si leur structure métallurgique n'évolue pas ou que très peu à température moyenne ou élevée relativement à leur température de fusion.

D'autre part, si le matériau est caractérisé à une température absolue supérieure à la moitié de celle de



Alliages thermiquement stables

Pour des températures réduites de 0,3 à 0,5, la précipitation intergranulaire provoque une perte de ductilité de l'acier inoxydable.

Fig. 13. Essais de disques à différentes températures.

fusion, une recristallisation dynamique apparaît, ce qui augmente la ductilité du matériau. De plus, aux plus hautes températures, les phénomènes de fluage augmentent également la déformabilité du matériau.

Pour l'acier inoxydable, l'augmentation de ductilité par recristallisation apparaît aux plus hautes températures lorsque la flèche de rupture augmente (Fig. 13).

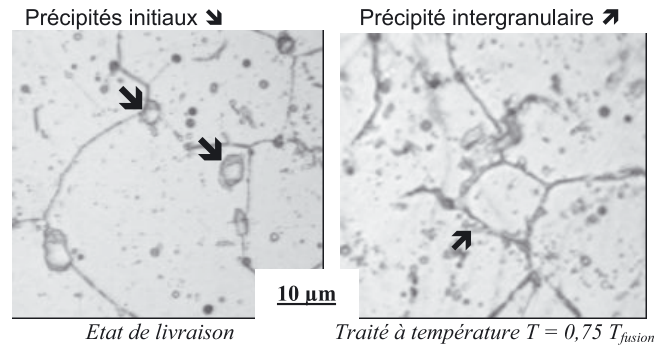
Mais pour cet alliage, le phénomène principal est la perte de ductilité aux températures moyennes (température réduite égale à 0,3/0,5) ; cette légère fragilisation est due à un vieillissement thermique par diffusion d'atomes et formation de précipités ; le vieillissement thermique est relativement rapide au cours d'un essai mécanique à température donnée car la diffusion des atomes est accélérée par la déformation plastique ; aux températures moyennes, la précipitation est surtout intergranulaire.

Pour l'alliage de nickel, la flèche de rupture évolue peu en fonction de la température car la recristallisation et la précipitation apparaissent simultanément et leurs effets se compensent. Des micrographies confirment que le maintien à température suffisamment élevée renforce la précipitation intergranulaire en la rendant quasi continue (Fig. 14).

Alliages thermiquement instables

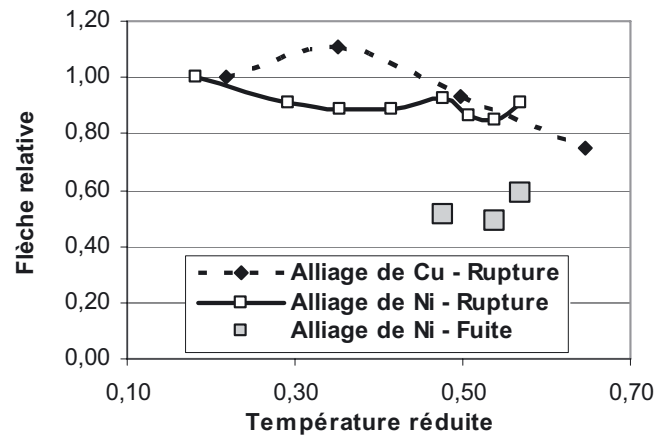
L'alliage de cuivre étudié (Fig. 15) a subi un traitement de durcissement structural ; ce traitement donne de fins précipités, cohérents avec la matrice et bien répartis ; cette précipitation est obtenue au cours d'un revenu à température modérée ; elle augmente la résistance mécanique du matériau tout en réduisant sa ductilité.

Quand l'alliage est essayé à des températures supérieures à celle du revenu initial, les précipités deviennent moins fins et moins cohérents avec la matrice ;



Le traitement thermique de l'alliage de nickel renforce la précipitation intergranulaire en la rendant quasi continue.

Fig. 14. Micrographies de l'alliage de nickel (voir Fig. 13).



Alliages thermiquement instables

Dans l'alliage de nickel, des fuites apparaissent pour les plus hautes températures à des flèches bien inférieures à celles obtenues à la rupture sur le même échantillon.

Fig. 15. Essais de disques à différentes températures.

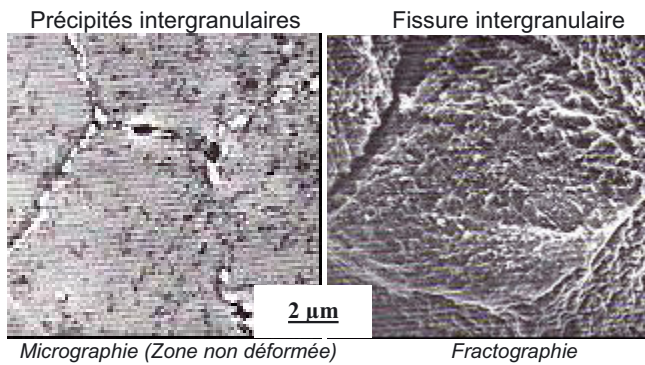
cette évolution est plus marquée au voisinage des joints de grains notamment lorsque la température est relativement faible.

Pour l'alliage de cuivre, l'évolution des précipités se traduit d'abord par une augmentation de la ductilité jusqu'à la température réduite de 0,35 puis une baisse pour des valeurs supérieures. Cette fragilisation est d'autant plus marquée que les maintiens en température sont longs.

L'alliage de nickel est également instable bien qu'il n'ait pas subi de traitement de durcissement structural ; pour ce matériau, la durée de chauffage est suffisante pour obtenir une précipitation intergranulaire quasi continue qui amorce des fissurations et la rupture finale (Fig. 16).

De grain en grain, les fissures traversent toute l'épaisseur du disque ; lorsque la fissure est traversante, des fuites de gaz apparaissent ; ces fuites sont détectées par le spectromètre de masses mais, comme elles sont faibles, le disque peut être pressurisé jusqu'à sa rupture.

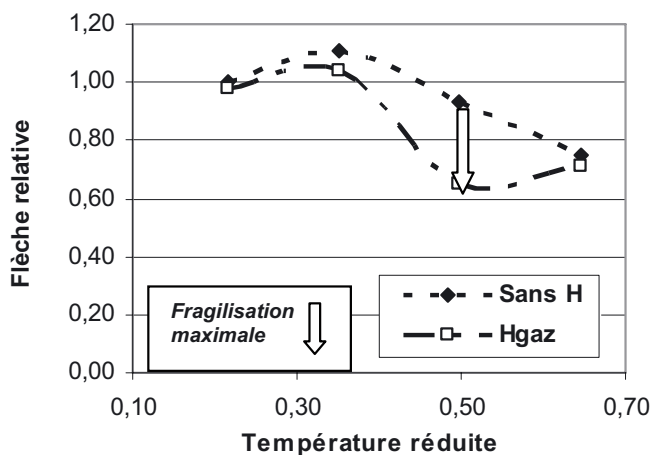
Les fuites sont détectées pour des flèches et donc des déformations relativement faibles (Fig. 15) ; elles



Alliage de nickel rompu à température T élevée ($T(K) > 0,5T_{\text{fusion}}$)

Dans l'alliage de nickel, les fuites sont en relation avec la précipitation et la fissuration intergranulaire.

Fig. 16. Observations d'un disque après essai (voir Fig. 15).



Alliage de cuivre thermiquement instable

Aux températures intermédiaires, l'hydrogène diminue la déformation avant rupture.

Fig. 17. Essais de disques à différentes températures.

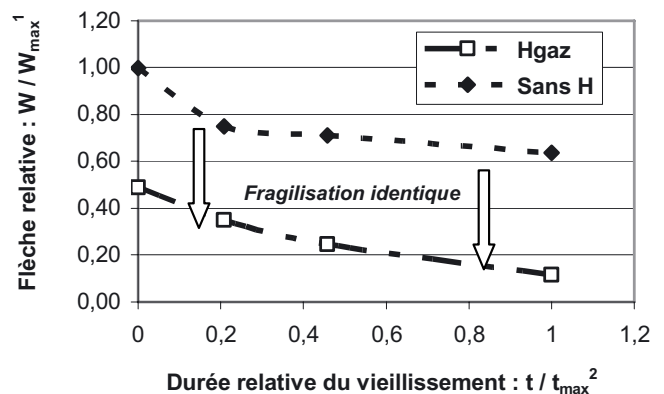
caractérisent l'endommagement aux joints de grains du matériau dans une phase relativement précoce; cette phase de l'endommagement ne pourrait pas être détectée par une autre technique.

4.2 Fragilisation par l'hydrogène gazeux

Influence de la température

Aux plus faibles températures, l'alliage de cuivre précédent est peu fragilisé car les précipités fins et cohérents ne piègent pas l'hydrogène en quantité suffisante (Fig. 17).

Aux températures moyennes, les précipités deviennent assez grossiers et incohérents pour piéger l'hydrogène qui facilite l'amorçage des fissures sous contrainte [10].



¹ Avant vieillissement, la flèche de rupture est égale à W_{max}

² Les vieillissements ont une durée maximale égale à t_{max}

Alliage de nickel traité à température $T(K)$ élevée : $T > 0,5T_{\text{fusion}}$

La fragilisation par l'hydrogène est sensiblement identique pour toutes les durées de vieillissement.

Fig. 18. Essais de disques à 20 °C après traitement thermique.

Aux plus hautes températures, la fragilisation par l'hydrogène disparaît car l'hydrogène devient très mobile si bien qu'il n'est plus concentré par les précipités.

L'analyse précédente ne relie la fragilisation par l'hydrogène qu'à son piégeage sur les précipités.

En réalité, d'autres pièges à hydrogène peuvent exister : les inclusions non métalliques sont particulièrement nocives mais l'alliage étudié est très propre; quant aux joints de grains et aux dislocations, ce sont des pièges non volumiques qui concentrent moins d'hydrogène que les précipités.

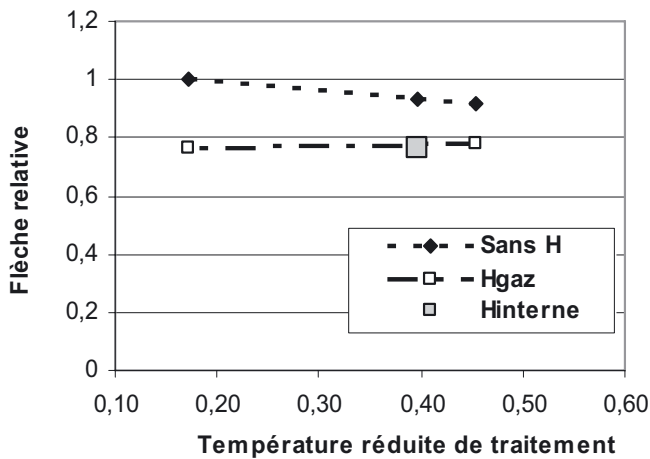
Influence de la durée de précipitation

La fragilisation thermique de l'alliage de nickel augmente fortement pour les durées relatives inférieures à 0,2 et l'évolution est moins marquée pour des durées plus longues (Fig. 18). La fragilisation par l'hydrogène est à peu près identique quelle que soit la durée du traitement.

4.3 Fragilisation par l'hydrogène interne

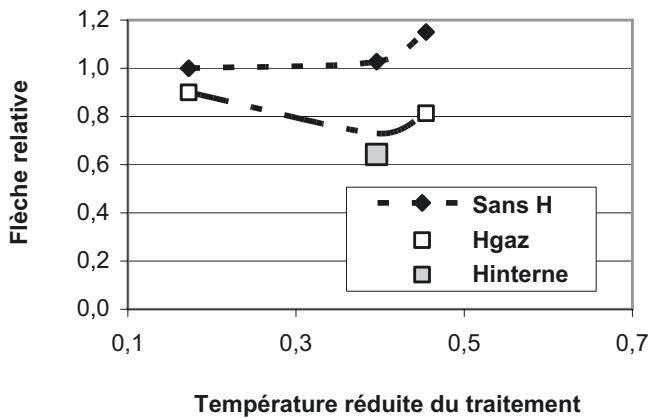
Pour l'acier austénitique thermiquement stable (Fig. 19), la sensibilité à l'hydrogène mesurée à température ambiante est à peu près identique avant traitement (température réduite $T = 0,18$) ou après maintien isotherme à température moyenne ($T = 0,4$ à $0,5$); d'autre part, la fragilisation par l'hydrogène interne est identique à celle due à l'hydrogène gazeux.

Pour l'acier austénitique thermiquement instable (Fig. 20), la fragilisation par l'hydrogène interne est supérieure à celle de l'alliage stable (Fig. 19); aux températures moyennes de traitement, les précipités de l'alliage ont évolué si bien qu'ils deviennent des pièges à hydrogène plus efficaces.



Acier inoxydable thermiquement stable
L'hydrogène introduit dans le matériau avant l'essai mécanique sous gaz neutre provoque la même fragilisation que l'hydrogène gazeux utilisé pour déformer le matériau.

Fig. 19. Essais de disques à 20 °C après traitement thermique.

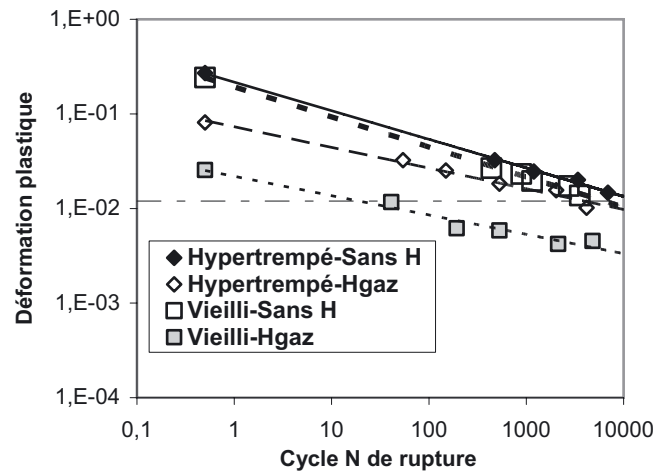


Acier inoxydable thermiquement instable
Pour les aciers thermiquement instables, la fragilisation par l'hydrogène introduit avant l'essai mécanique est plus importante que celle obtenue sous hydrogène gazeux.

Fig. 20. Essais de disques à 20 °C après traitement thermique.

Pour cet acier instable, la fragilisation par l'hydrogène interne semble supérieure à celle due à l'hydrogène gazeux : la saturation de pièges en hydrogène est plus complète pendant les chargements à moyenne température que pendant les essais de rupture sous hydrogène à température ambiante.

L'évolution de la précipitation au cours du maintien à température moyenne ou élevée est un facteur important de la fragilisation par l'hydrogène. Des essais de caractérisation sous hydrogène gazeux à température ambiante sont trop optimistes pour déterminer la fragilisation consécutive à des sursaturations en hydrogène obtenues après des refroidissements très rapides ; ces



Alliage inoxydable thermiquement instable
Il existe une importante synergie entre la dégradation par vieillissement thermique et la fragilisation par l'hydrogène gazeux puisque la durée de vie est diminuée de 10 000 à 20 cycles lors d'essais en fatigue alternée à déformation égale à 10^{-2} .

Fig. 21. Fatigue oligocyclique de disques.

sursaturations sont simulées par des chargements en hydrogène interne préalables à l'essai mécanique.

4.4 Fatigue oligocyclique de disques sous hydrogène

Les essais monotones de disques ont montré que l'alliage de nickel thermiquement instable était fragilisé par vieillissement thermique et par l'hydrogène (Fig. 18). Les essais fatigue de disques révèlent les mêmes phénomènes : la durée de vie est réduite par le vieillissement thermique et par l'hydrogène gazeux (Fig. 21).

La durée de vie est plus réduite par l'hydrogène que par le vieillissement ; ce résultat est logique puisque la fragilisation par l'hydrogène est plus élevée que celle obtenue par vieillissement (Fig. 18).

La fatigue de disques montre l'importante synergie entre les fragilisations par vieillissement et par l'hydrogène (Fig. 21) ; pour une déformation maximale imposée d'environ 10^{-2} en fatigue, la durée du matériau vieilli sous hydrogène n'est plus que de 20 cycles alors qu'elle atteint environ 10 000 cycles si le matériau n'est endommagé que par le vieillissement ou que par l'hydrogène.

4.5 Discussion

Le matériau de la chambre de combustion d'un moteur spatial doit vérifier certaines spécifications très précises pour répondre à des conditions d'utilisation très sévères ; bien sûr, le matériau doit être métallurgiquement stable dans toute la gamme de températures de service et les

teneurs en impuretés doivent être contrôlées pour limiter les précipitations aux températures moyennes et élevées.

Même si les précipités sont peu nombreux et peu volumineux, ils concentrent les contraintes et peuvent amorcer des fissures et de ce fait diminuer la ductilité du matériau; la concentration de contrainte est particulièrement élevée pour une chambre de combustion car la taille des précipités est relativement importante dans une paroi de faible épaisseur (1 mm).

Les fissures amorcées sur les précipités se propagent rapidement dans toute l'épaisseur de la paroi; lorsqu'elles sont traversantes, l'étanchéité n'est plus assurée.

De plus, les précipités piègent l'hydrogène qui crée une fragilisation complémentaire du matériau; bien sûr, il ne faut pas qu'un matériau pour chambre de combustion soit trop endommagé par le vieillissement et par l'hydrogène d'autant plus qu'il peut exister une synergie entre ces deux phénomènes.

Tous les essais de disques ont été réalisés sous haute pression d'hydrogène (10 à 60 MPa); de telles pressions ne sont pas atteintes dans un moteur spatial; mais les teneurs en hydrogène dans les parois du moteur sont élevées comme dans les disques car les cycles thermiques liés aux marches–arrêts créent des sursaturations.

En utilisation à haute température, la teneur en hydrogène dans la paroi atteint une valeur C_H égale à la solubilité S_H lorsque le régime permanent de diffusion est atteint; les lois de Fick donnent le temps théorique t_∞ pour obtenir le régime permanent lorsqu'une paroi plane est soumise à de l'hydrogène sur une de ses faces [11] :

$$t_\infty = 0,5e^2/D_H$$

où e est l'épaisseur de la paroi ($e \approx 1$ mm), D_H la diffusivité de l'hydrogène.

Par exemple, le régime permanent est atteint en environ 40 s pour un cuivre non allié à la température de 900 K; un moteur spatial est utilisé à haute température pendant des durées plus longues.

Pendant le régime permanent, la solubilité S_H dépend de la température (loi d'Arrhenius) et de la pression P_H d'hydrogène (loi de Sieverts) :

$$S_H = S_0 P_H^{1/2} \exp(-Q/R/T)$$

où S_0 est le facteur de fréquence, P_H pression partielle d'hydrogène, T la température absolue, Q l'énergie d'activation, et $R = 8,31$ J.mole⁻¹.K⁻¹.

Par exemple, la solubilité de l'hydrogène dans le cuivre non allié est identique à 900 K sous pression partielle P_{H900} et à 600 K sous pression $P_{H600} \approx 450 P_{H900}$ (données [12]). À température ambiante (≈ 300 K), la pression P_{H300} serait beaucoup plus élevée pour obtenir la même solubilité.

Ces calculs montrent que, durant l'utilisation à haute température, l'hydrogène est introduit en grande quantité dans les parois des moteurs spatiaux; les essais à température ambiante doivent être conduits sous forte pression de gaz pour introduire de l'hydrogène dans le matériau en teneur aussi élevée qu'à haute température.

De plus, lorsque le moteur est arrêté, son refroidissement rapide conserve l'hydrogène piégé sur les précipités formés à haute température. Quand le moteur est redémarré, d'importants gradients de température apparaissent dans les fines parois; ces gradients créent des déformations thermiques alors que le matériau est sursaturé en hydrogène.

Lorsque plusieurs cycles marche–arrêt sont appliqués au moteur, son matériau est soumis à de la fatigue oligocyclique; la durée de vie en fatigue peut être considérablement diminuée par le vieillissement à haute température et par l'hydrogène; de plus, la réduction de la durée par les deux phénomènes peut être mutuellement amplifiée.

Bien sûr, les résultats de fatigue ne sont pas aussi catastrophiques pour le métal de la chambre de combustion que pour l'alliage de nickel décrit précédemment, mais des phénomènes semblables peuvent se produire; il faut donc identifier ces phénomènes et quantifier leur importance.

5 Conclusion

Les données bibliographiques ainsi que des développements théoriques permettent de présélectionner des métaux utilisables sous hydrogène gazeux; ainsi les meilleurs compromis sont obtenus avec des métaux de structure cristallographique cubique à faces centrées à condition qu'elle reste stable; d'autre part, la meilleure résistance à l'hydrogène est obtenue pour les métaux monophasés.

La résistance à l'hydrogène est également satisfaisante si les métaux sont durcis par des précipités à condition qu'ils soient fins, bien distribués voire cohérents avec la matrice. Les propriétés des précipités dépendent de leur structure cristallographique et de la composition chimique de l'alliage mais également des différents traitements thermiques; il faut aussi s'assurer de la stabilité des précipités en service.

À cause de la multiplicité des facteurs de la fragilisation par l'hydrogène, la présélection bibliographique et/ou théorique n'est pas suffisante pour qualifier des métaux sûrs sous hydrogène; par exemple, des alliages normalisés peuvent être utilisables ou non sous hydrogène en fonction de la teneur réelle de certains éléments d'addition ou de l'homogénéité chimique et structurale obtenue en cours d'élaboration ou après fabrication.

En conséquence, la sensibilité à l'hydrogène des matériaux présélectionnés doit être vérifiée par des essais; ces essais sont particulièrement nécessaires si l'application est nouvelle et partiellement définie ou bien si l'on cherche à améliorer d'autres performances comme la résistance mécanique.

La confirmation expérimentale de la présélection peut être réalisée par des essais de disques: son critère de sélection a toujours été confirmé par la tenue en service sous hydrogène des équipements qualifiés.

La durée de vie d'un moteur spatial est estimée par des calculs numériques d'endommagement; avant de conduire

ces calculs, l'endommagement dû au vieillissement thermique, à l'hydrogène et à leur action conjointe doit être correctement identifié et caractérisé.

L'endommagement par vieillissement thermique existe pour tous les matériaux à usage industriel lorsqu'ils sont utilisés à moyenne et haute température; le vieillissement thermique se traduit par des précipitations notamment intergranulaires; les précipités réduisent la ductilité du matériau spécialement s'ils sont quasi continus.

Même si la sensibilité à l'hydrogène est faible dans les conditions habituelles de sollicitations, elle peut être trop importante lorsque l'hydrogène, sursaturé par des refroidissements rapides, reste piégé sur les précipités formés à haute température.

Le vieillissement thermique et l'hydrogène amènent des dégradations du matériau qui peuvent s'amplifier mutuellement, ce qui réduit très considérablement la durée de vie sous chargement mécanique cyclique de forte amplitude.

Pour caractériser ces phénomènes et leurs conséquences sur l'endommagement et la durée de vie de parois minces, les techniques expérimentales doivent être correctement définies et les procédures doivent être bien établies pour que les résultats soient réalistes.

Références

- [1] V. Gantchenko, P. Jouinot, M. Stasi, Materials selection for equipment safety and efficiency under gaseous hydrogen, Hypothesis III, Petrograd, Russia, 1999, CDRom à denissov@apmath.spbu.ru
- [2] J.P. Fidelle, Effets de l'hydrogène externe et interne sur les propriétés mécaniques de matériaux métalliques, Thèse, Paris 11, 1987
- [3] Bouteilles et récipients pour le conditionnement d'hydrogène comprimé – Norme AFNOR NF E29-732, octobre 1990
- [4] V. Gantchenko, P. Jouinot, J. Stasi, M. Stasi, The disk pressure test, a powerful investigation method to study mechanical properties and degradation of material, Crakow, Poland, Kwatalnik Mechanika 18 (1999) 315–325
- [5] J. Genevois-Stasi, Étude des propriétés mécaniques et métallurgiques de l'Inconel 625 au cours du vieillissement, Utilisation de l'essai de disques sous pression de gaz, Thèse, Paris 6, 1998
- [6] R. Hill, A theory of the plastic bulging of a metal diaphragm by lateral pressure, Phil. Mag. 41 (1950) 1133–1142
- [7] E. Lamani, P. Jouinot, Embrittlement phenomena in an austenitic steel: influence of hydrogen and temperature, AIP Conference Proceedings, April 23, 2007, 899, pp. 449–450
- [8] P. Jouinot, V. Gantchenko, G. Inglebert, J. Riccius, Material damage induced by environment and temperature and identification process, ECCOMAS, Jyvaskila, Finland, 2004, Actes sur www.mit.jyu.fi/eccomas2004/
- [9] J. Riccius, V. Gantchenko, P. Jouinot, Elasto-plastic and fatigue tests of a typical combustion chamber material with different sample geometries, 4th International Conference on Launcher Technology, Space Launcher Liquid Propulsion, Liège, Belgium, 2002, Actes sur www.spl.ch/publication/Liege-02.html
- [10] G.M. Pressouyre, Trap theory of hydrogen embrittlement, Acta Metall. 25 (1980) 895–911
- [11] J. Crank, The mathematics of diffusion, Charenton Press Oxford, 1957
- [12] Smiths Metals Reference Book, E.A. Brandes éd., 6^e édition, 1983