

Introduction

La corrosion sous contrainte (CSC) est une forme de corrosion localisée. Ce mode de dégradation se manifeste sous l'effet couplé d'une sollicitation mécanique et d'un environnement agressif. Il se traduit par une modification locale des propriétés mécaniques du matériau induisant une fissuration à caractère fragile.

Du fait de la complexité du phénomène qui dépend à la fois de paramètre lié au mode de sollicitation mécanique. A la nature de l'électrolyte et à la métallurgie du matériau, l'identification des mécanismes qui engendrent la fissuration reste parfois délicate et de nombreuses controverses existent encore.

Ce type de dommage est susceptible de se produire dans de nombreux systèmes métal-environnement agressif, et effectue de ce fait divers secteurs industriels. Les domaines les plus concernés sont l'industrie nucléaire, l'industrie chimique et l'industrie de protection pétrolière et gazière connaît ces problèmes [31] :

En particulier en présence d' H_2S , la (CSC) est également une préoccupation dans les pipelines enterrés, sont également des structures sensibles au phénomène de fissuration qui apparait le plus souvent après 20 à 30 ans d'exploitation et résulte du vieillissement des revêtements des tubes (porosité, décollement) permettant aux eaux d'infiltrations d'accéder à la surface de l'acier [32].

II.1 Aspects phénoménologiques

La corrosion sous contrainte est une fissuration provoquée par l'action conjuguée d'une contrainte de traction ou de cisaillement d'origine externe ou interne et aussi de la corrosion. Les contraintes d'origine externe résultent des conditions d'utilisation qui sont relativement faciles à définir. Les contraintes d'origine interne proviennent d'opérations de mise en forme par déformation plastique, telle que laminage, emboutissage ...etc. ou d'opérations thermiques telles que trempe ou soudage.

Des contraintes de traction bien en dessous de la limite d'élasticité des matériaux peuvent provoquer une corrosion sous contrainte pourvu qu'un certain nombre de conditions spécifiques au système matériau-milieu soient réunies [17]. Par exemple, les aciers au carbone sensibles à la corrosion sous contrainte à température élevée et dans un milieu alcalin. Les aciers inoxydables austénitiques sont sensibles à la corrosion sous contrainte

en milieu chlorure, entre autres, au-dessus d'un seuil de température que dépend de la concentration d'ions chlorures à la surface du métal. Les ruptures ont un caractère inter granulaire ou transgranulaire. En milieu chlorure, la sensibilité des aciers inoxydables austénitiques varie avec leur teneur en chlorure, nickel et molybdène. Certains alliages d'aluminium, notamment ceux qui possèdent une résistance mécanique élevée, sont sensibles à la corrosion sous contrainte en milieu halogénure. Cette sensibilité croît dans l'ordre Cl^- , Br^- , I^- , de plus, elle varie suivant le type d'alliage et les traitements thermiques subis. La corrosion sous contrainte des alliages d'aluminium se manifeste généralement par une fissuration inter granulaire et la composition des joints de grains joue un rôle prépondérant.

Les aciers au carbone sont sensibles à la corrosion sous contrainte à température élevée, et dans un milieu alcalin. La sensibilité des aciers au carbone dépend essentiellement du traitement thermique, comme le montre la figure 1. Il s'agit, en l'occurrence, d'un acier trempé contenant 0,25% C, immergé dans une solution carbonate-bicarbonate à 900C°. L'essai était effectué à un potentiel de -0.41V, ce qui correspond au potentiel de sensibilité maximale dans ces conditions. Le graphique représente le rapport entre le coefficient de striction mesuré dans le milieu corrosif et dans un milieu inerte (de l'huile), en fonction de la température du traitement de revenu. Les résultats mettent en évidence l'influence du traitement thermique pour la sensibilité à la corrosion sous contrainte de cet acier.

II.2 Aspects électrochimiques

La corrosion sous contrainte dépend de trois aspects variables:

- Les facteurs mécaniques (intensité de contrainte à la pointe d'une fissure, degré de déformation, vitesse de déformation).
- Le matériau (composition chimique, microstructure, traitement thermique).
- Le milieu (anions, oxydants, inhibiteurs, température, potentiel).

Cependant, l'étude des conditions électrochimiques nécessaires à la corrosion sous contrainte fournit déjà bon nombre d'indications utiles. La corrosion sous contrainte se produit près du potentiel de piqûres ou près de potentiel de passivation. La figure (II.1) indique, sur la courbe de polarisation d'un métal passivable, les domaines de potentiel favorable à la corrosion sous contrainte en milieux non piqûrant et piqûrant. Dans la

figure (I.1), les deux régions de potentiel favorable à la corrosion sous contrainte, le métal peut facilement virer de l'état actif à l'état passif et réciproquement. La pointe d'une fissure peut alors être active, tandis que, la fissure et la surface extérieure du métal sont passives. Il s'établit ainsi une pile de corrosion où la pointe joue le rôle de l'anode.

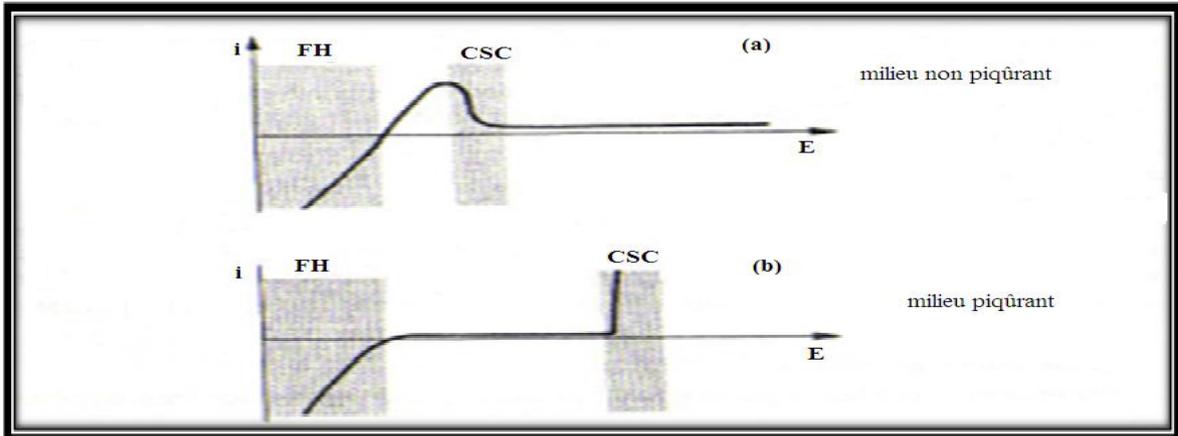


Figure (II.1) domaines de potentiel permettant la corrosion sous contrainte et la fragilisation par l'hydrogène (FH).

Les réactions électrochimiques induisent des gradients de concentration dans l'électrolyte qui remplit les fissures comme il est indiqué sur la figure (II.2) [17]. Lorsqu'une dissolution active se produit à la pointe de la fissure et que l'oxygène se réduit sur la surface extérieure, l'acidité de l'électrolyte dans la fissure augmente, suite aux réactions d'hydrolyse des ions métalliques.

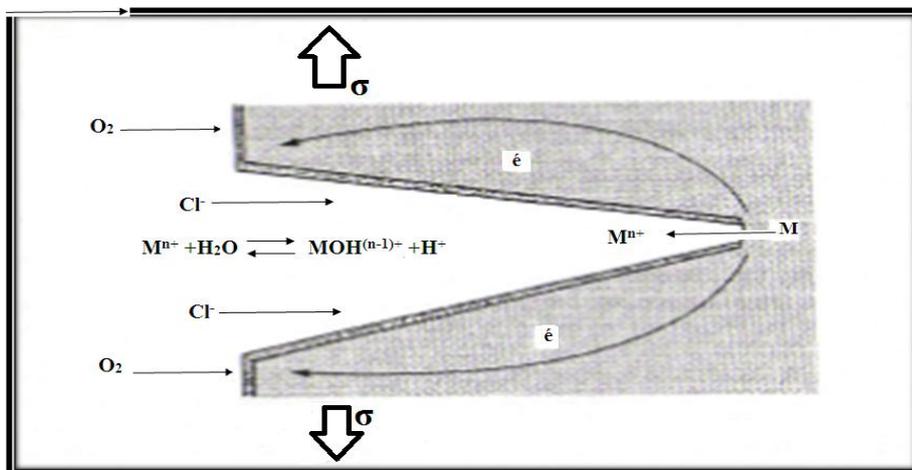


Figure (II.2) Réactions électrochimiques dans une fissure de corrosion sous contrainte.

II.3 Les facteurs de la corrosion sous contrainte

Différents facteurs sont susceptibles d'affecter la tenue à la fissuration par corrosion sous contrainte d'un matériau, facteurs liés à la nature de l'environnement, à la nature du matériau et à son état naturel, aux conditions de sollicitations mécaniques.

II.3.1 Effet liés à l'environnement

En raison de la multiplicité des mécanismes mis en jeu, il est difficile d'établir des tendances générales. Chaque système métal-milieu constitue un cas particulier. Par exemple, les aciers de type X52, X60 constituant les pipelines enterrés sont sensibles à la fissuration au contact des eaux d'infiltrations [32]. Dans certains cas, il s'agit d'un environnement très concentré en carbonate- bicarbonate. Le matériau dans ce milieu a un comportement électrochimique de type actif-passif, les mécanismes liés à la dissolution sont mis en avant pour expliquer la fissuration inter granulaire observée.

Dans les eaux d'infiltrations très diluées, une fissuration transgranulaire se produit. L'abaissement de PH induit par la présence de CO₂ dissous provenant de la décomposition des déchets organiques a un effet important. Le matériau ne présente pas un comportement électrochimique de type actif-passif, le rôle prépondérant de l'hydrogène est alors considéré.

Tous les éléments contenus dans l'électrolyte peuvent jouer un rôle même s'ils sont présents en faible quantité. Les ions chlorures sont souvent mis en cause. Si l'on considère le diagramme de Gordon [33] qui montre les domaines de sensibilité à la (CSC) d'un acier inoxydable austénitique en fonction de la quantité de chlorures et d'oxygène dans l'eau à haute température. On constate que la quantité de chlorure admissible pour assurer de bonne condition de fonctionnement peut être considérablement modifiée par la présence d'oxygène.

II.3.2 Effet liés à la nature et à la métallurgie du matériau

Les caractéristiques métallurgiques (composition, microstructure, texture) ont un effet important sur leur susceptibilité à la corrosion sous contrainte. Toute hétérogénéité de structure ou de composition est la source d'hétérogénéités sur le plan de la réactivité électrochimique (pile locale) mais également sur le plan des propriétés mécaniques et est

susceptible de créer des conditions favorables à la fissuration. Quelques points liés aux hétérogénéités de microstructure sont développés (les matériaux biphasés, les inclusions, les traitements thermiques, effet de texture [34]).

II.3.3 Effet liés aux contraintes mécaniques

Les contraintes susceptibles d'induire de la fissuration par (CSC) en milieu agressif peuvent être des contraintes appliquées, résiduelles ou d'origine. Les traitements thermiques, les opérations de soudage, de mise en forme sont susceptibles d'induire des contraintes résiduelles dont le niveau approche la limite d'élasticité.

Les conditions locales de sollicitations doivent être prises en compte en considérant:

- L'augmentation des contraintes induite par les assemblages.
- Les phénomènes de concentration de contrainte liés à la géométrie.
- La présence de contraintes dues à des dilatations thermiques différentielles [34].

II.4 Les mécanismes de corrosion sous contrainte

Il n'existe pas la théorie complète faisant l'unanimité pour expliquer Le phénomène de corrosion sous contrainte par ce que c'est une étude assez complexe due principalement à la multiplicité des facteurs tant mécaniques que chimiques susceptibles d'entrer en jeu. Dans le cas des aciers nous pouvons retenir les trois principaux mécanismes suivants :

II.4.1 Mécanisme dissolution anodique par microdéformation et rupture du film passif

Ce mécanisme est proposée par LOGAN [35] dès 1952, la contrainte provoque l'émergence des lignes de glissement à la surface du métal, et produit ainsi une rupture locale du film passif par une « microdéformation ». Puis, GALVELE a abordé le problème de la CSC par biais d'un phénomène. Il suggère néanmoins que les lacunes sont au cœur de mécanisme de fissuration. L'étape limitant de ce mécanisme tiendrait, donc à la diffusion des atomes le long des lèvres de la fissure, qui serait accélérée par le processus de dissolution en augmentant le coefficient d'autodiffusion des espèces.

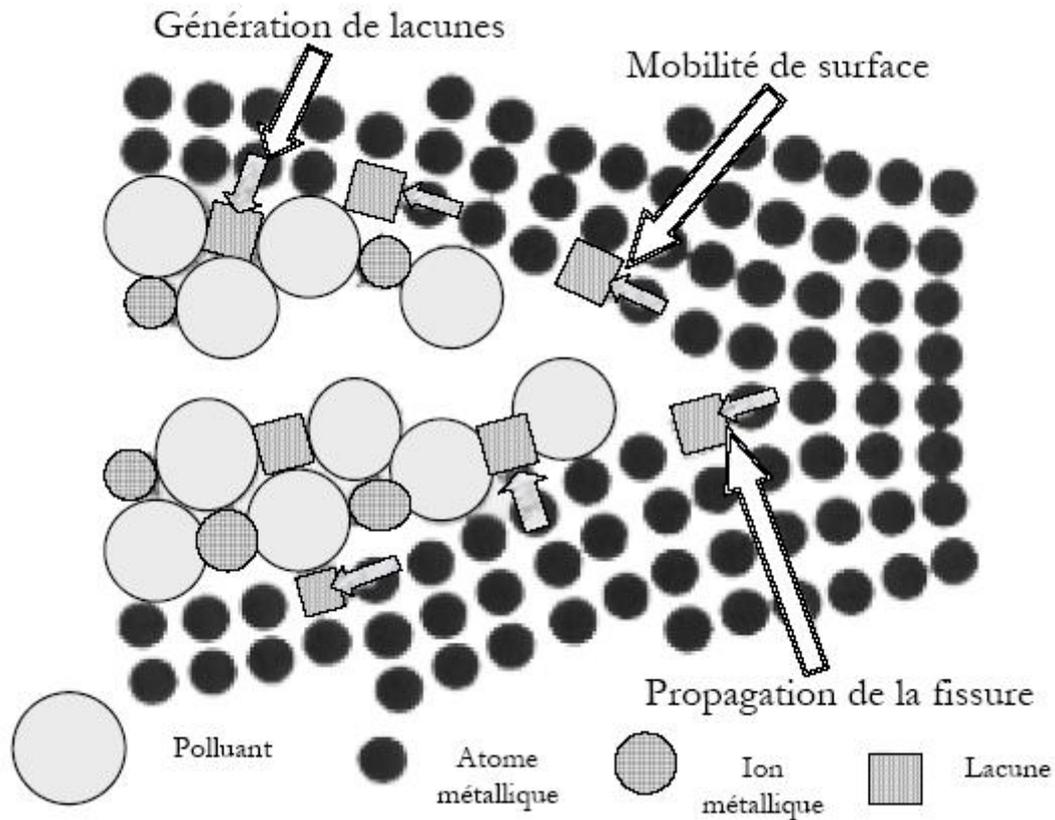


Figure (II.3) Schéma de principe des différentes étapes du modèle de Galvele [36].

Puis Newman a été proposé dans ce modèle, la fissure se propage par dissolution anodique de la surface de métal mise à nu par la rupture mécanique en pointe de fissure du film passif thermodynamiquement stable. Cette dissolution est suivie d'une repassivation. L'avancée de la fissure est directement liée à la quantité de métal dissous.

Charbonnier [37] résume les trois cas du phénomène discontinu qui fait intervenir une compétition entre la vitesse de fluage, engendrant la rupture du film passif par l'émergence des plans de glissement, et la vitesse de repassivation du métal. Les trois cas sont schématisés à la figure (II.4).

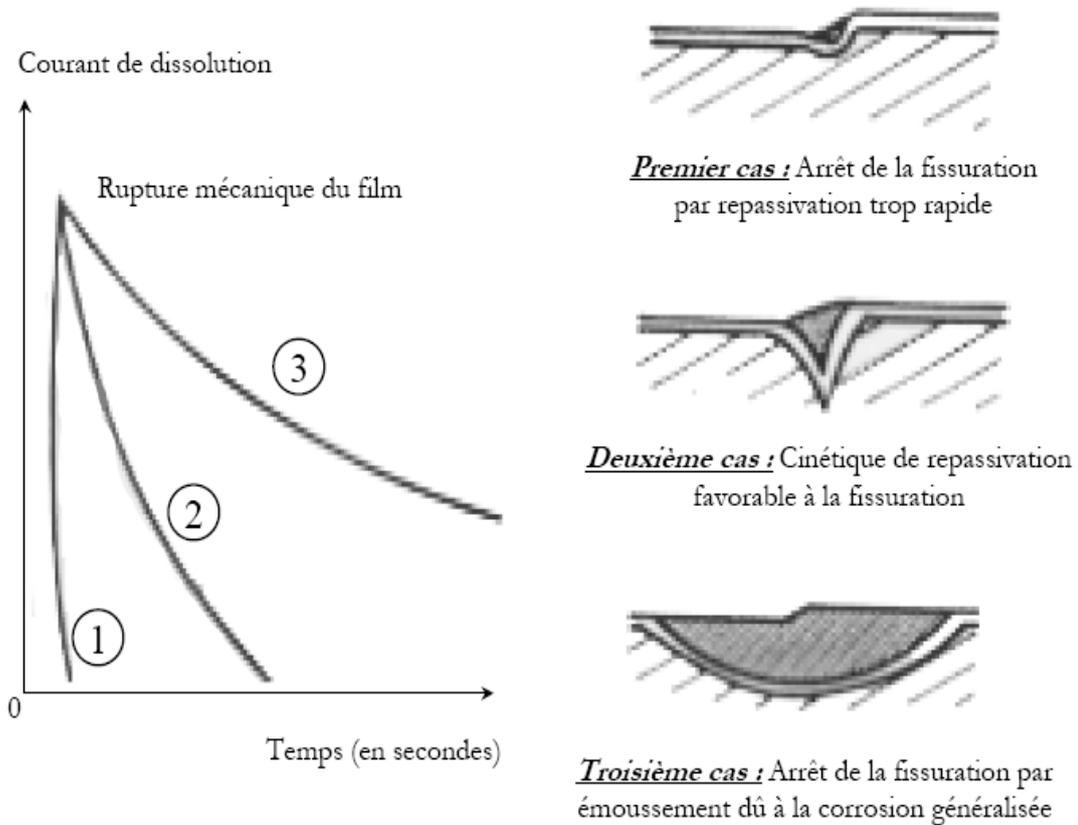


Figure (II.4) Influence de la vitesse de repassivation sur la fissuration dans le cadre du modèle de dissolution [37].

- a) La repassivation s'effectue plus lentement que la dissolution anodique. Dans ce cas le fluage va provoquer l'extension des zones dépassivées et la corrosion va affecter une surface de plus en plus grande du métal (corrosion généralisée). Ce cas de figure n'est pas le plus dangereux.
- b) La repassivation est plus rapide que la vitesse de dissolution due à l'émergence des plans de glissement : aucune corrosion n'est alors à craindre, même si elle a été amorcée accidentellement.
- c) Les vitesses de repassivation et de dissolution anodique sont comparables.

La corrosion localisée est alors importante et la fissuration peut, dans certains cas, être accompagnée par l'apparition de « tunnels » dans le métal.

II.4.2 Mécanisme de la réduction de l'énergie de surface

Ce mécanisme a été proposé par PETCH en 1956 [38]. Il suggère que l'adsorption superficielle d'hydrogène diminue l'énergie de surface du matériau. Or, le critère de GRIFFITH relie la contrainte nécessaire σ_c pour propager une fissure superficielle préexistante de profondeur $2a$ dans un solide fragile au module d'Young E , et à l'énergie de surface de ce solide :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2\gamma.E}{\pi.a}}$$

L'hydrogène adsorbé va donc abaisser la contrainte à rupture et favoriser la fissuration du matériau. Cependant, la présence des couches d'oxydes qui pourraient sensiblement diminué l'adsorption d'hydrogène n'est pas prise en compte, ce qui constitue une lacune importante de cette modélisation.

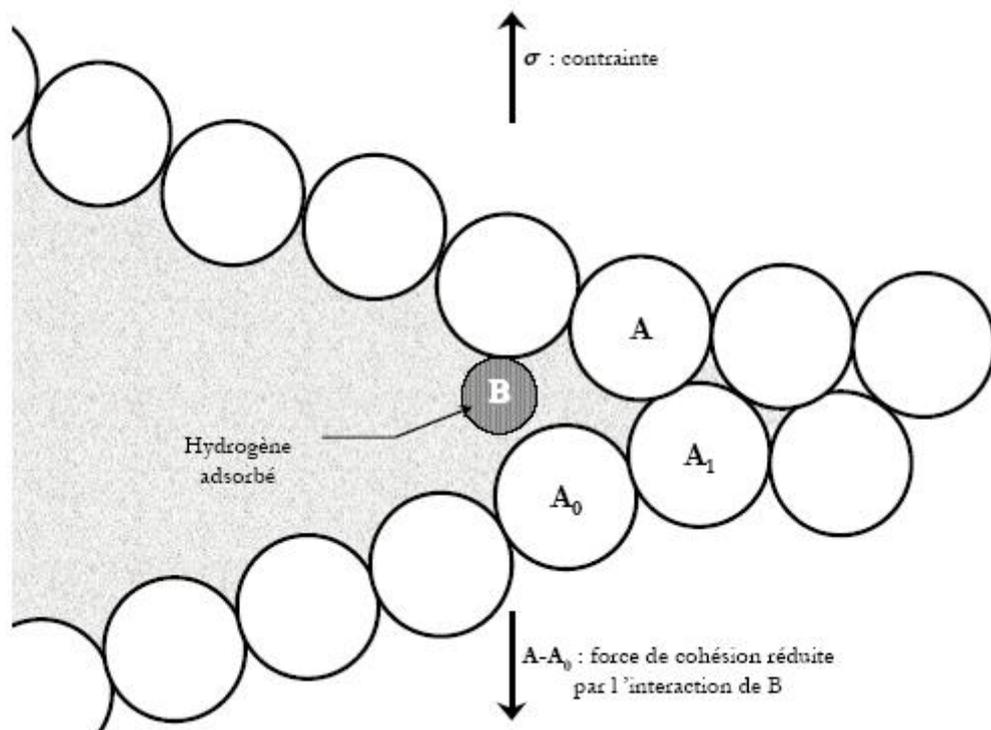


Figure (II.5) principe de la fragilisation par adsorption d'hydrogène [38].

II.4.3 Mécanisme de l'interaction corrosion plasticité.

Ce mécanisme a été proposé par JONES [39]. Il suggère un modèle reposant sur l'injection de lacunes lors de la dissolution anodique du métal. La rupture du film passif résulte de la création de marches de glissement. Du fait du couplage galvanique entre le métal mis à nu et le métal encore protégé. Une forte dissolution va intervenir et conduire très rapidement à une sursaturation en lacunes des premières couches atomiques du matériau. Ces lacunes vont d'une part favoriser localement la plasticité par montée des dislocations et d'autre part se combiner sous forme de bi lacunes dans les plans peu denses. Ce processus conduit à l'amorçage d'une fissure le long d'une bande de glissement. Plus récemment, JONES a apporté des modifications à son modèle pour le rendre compatible avec l'ensemble des observations expérimentales. Il a utilisé pour cela des résultats récents faisant part d'une corrélation entre les mécanismes de fluage et de fissuration. Son modèle se décline toujours en sept points illustrés sur la Figure(II.6) :

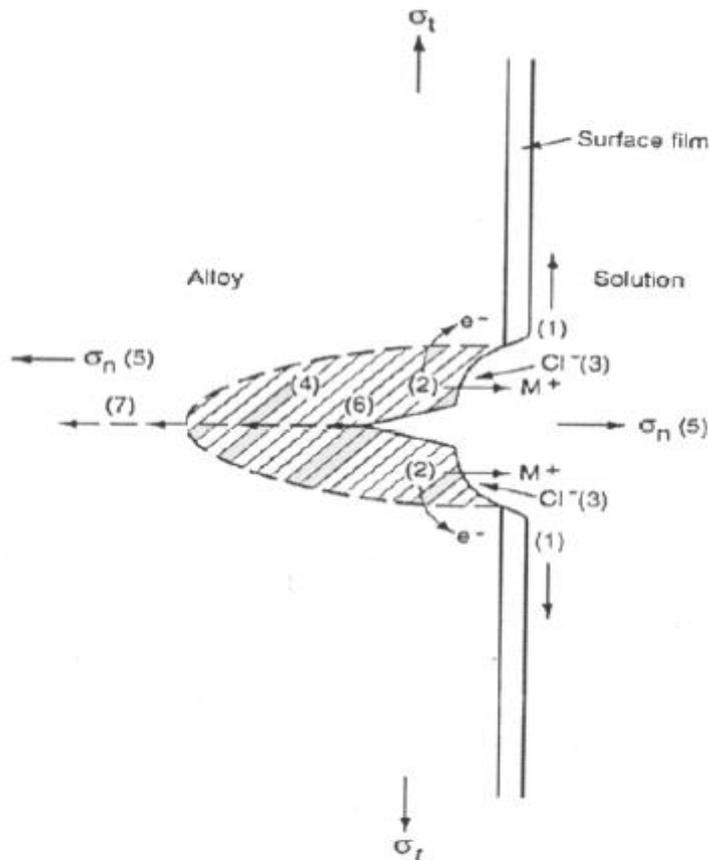


Figure (II.6) Représentation schématique des différentes étapes du modèle de Jones [39].

- 1 Rupture du film passif
- 2 Dissolution anodique du métal par couplage galvanique avec le film restant
- 3 Retard à la repassivation par adsorption ou interactions chimiques d'espèces critiques
- 4 Atténuation du durcissement, ce qui occasionne une plasticité localisée près de la surface au niveau des bandes de glissement.
- 5 Amorçage de la fissure sur les plans de glissement (111) qui sont soumis à une sollicitation triaxiale de part la géométrie et les conditions aux limites.
- 6 Propagation de la fissure par micro-clivage selon les plans de faible énergie puis arrêt lorsque la fissure arrive dans le métal non affecté.
- 7 Répétition du cycle, ce qui est en accord avec les propagations discontinues que l'on observe généralement en corrosion sous contrainte.

II.5 Amorçage et propagation des fissures

II.5.1 Amorçage des fissures

Les piqûres constituent parfois des amorces de fissures. La durée avant amorçage correspond alors au temps d'incubation des piqûres. Des phénomènes lents de précipitation aux joints de grains peuvent progressivement sensibiliser un alliage à la corrosion intergranulaire et ainsi provoquer l'amorçage d'une fissure. parfois, l'hydrogène issu d'une corrosion en milieu acide s'accumule dans un métal susceptible de se fragiliser. Quand sa concentration atteint une valeur critique, une amorce de fissure apparaît par rupture fragile. Des ruptures successives du film passif, dues à sa fragilité ou à l'émergence de dislocations, peuvent en principe provoquer l'amorce de fissures tout en permettant aussi leur propagation. Les inclusions, microfissures ou autres défauts constituent dans certains cas des amorces de fissures préexistantes.

II.5.2 Propagation des fissures

Deux mécanismes distincts peuvent contrer à la croissance des fissures :

II.5.2.1 Propagation par dissolution anodique

Lors de la propagation des fissures par dissolution anodique; une pile s'établit entre la pointe de la fissure active, et le reste de la surface métallique, passive. La fissure croît par

un enlèvement de matière à sa pointe, alors que ses parois sont protégées par un film passif. La vitesse de croissance est proportionnelle au courant partiel anodique à la pointe de la fissure. Comme la surface anodique est beaucoup plus petite que la surface cathodique, la densité de courant partiel anodique à la pointe de la fissure peut atteindre des valeurs très élevées.

Différentes théories tentent d'expliquer le rôle de la contrainte, notamment le modèle de propagation par dissolution due au glissement. Ce modèle suppose une déformation plastique à la pointe de la fissure. Le mouvement des dislocations dans les plans de glissement provoque la rupture du film passif et dénude le métal comme indiqué sur la figure (II.7) [15]. Ce dernier peut alors subir une dissolution anodique avant de retourner à l'état passif. Ces cycles d'activation-passivation se répètent tant que la déformation plastique a lieu.

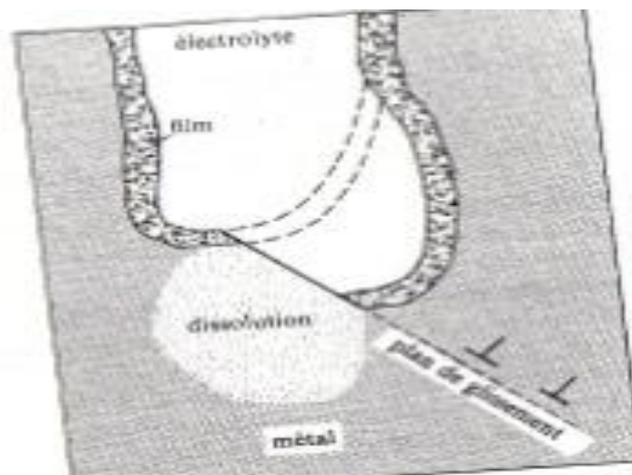


Figure (II.7) Modèle de propagation des fissures par dissolution anodique due au glissement

Le modèle de propagation des fissures par dissolution due au glissement explique qualitativement du moins, un certain nombre d'observations expérimentales. La vitesse de propagation dépend d'un équilibre délicat entre la cinétique d'activation, fonction de la vitesse de déformation, et la cinétique de passivation, qui ne dépend que des propriétés électrochimiques du système. Si l'activation est nettement plus rapide que la passivation, la dissolution anodique élargit la pointe de la fissure ainsi, l'intensité de la contrainte diminue et la fissure s'arrête. Si, au contraire, l'activation est beaucoup plus lente que la repassivation, le front de la fissure se dissout avec lenteur et la progression de la fissure

reste négligeable. Mais d'autres mécanismes pourraient avoir le même effet. La contrainte de traction à la pointe de la fissure pourrait par exemple rompre un film passif fragile.

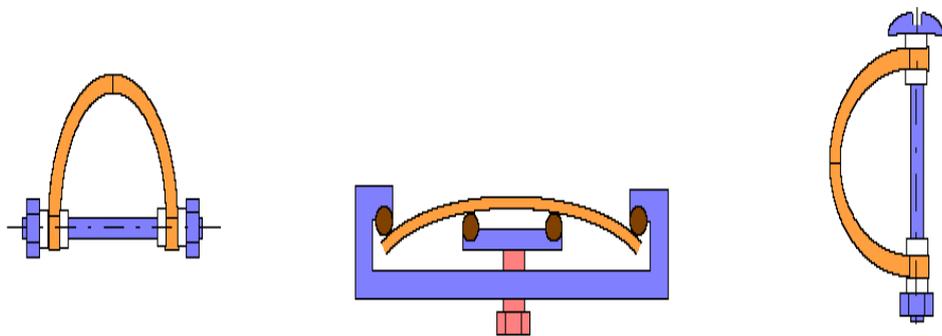
II.6 les méthodes d'études de la corrosion sous contrainte

Il y'a différentes méthodes expérimentales employées dans l'étude de la corrosion sous contrainte peuvent se répartir en trois catégories principales. On distingue ainsi les essais à *déformation imposée*, les essais à *charge imposée*, et les essais à *vitesse de déformation imposée*.

II.6.1 Les essais à déformation imposée (essais de flexion)

Les essais à déformation imposée ou bien les essais de flexion sont le plus facile à mettre en œuvre, consistent à utiliser des échantillons pré-déformés et maintenus le plus souvent par un dispositif de bridage comme schématisés à la figure (II.8), qui permettent aussi de tester un grand nombre d'éprouvettes en même temps et de comparer la résistance de différents matériaux (ou de différents états d'un même matériau) d'une manière rapide.

Toutefois, ce type d'essai ne permet pas en général d'avoir d'informations précises quand à l'état initial de contrainte des échantillons, et fournit seulement des informations qualitatives sur le comportement du matériau dans le milieu considéré. Les résultats obtenus dépendent de plus grandement du mode de mise en charge des éprouvettes et il faut veiller, lors de la mise en forme des échantillons, à la reproductibilité de la procédure de préparation.



Éprouvette en U (U-Bend)
(à partir de tôle mince)

Éprouvette flexion 4 points)
(à partir de tôle mince)

Éprouvette en C
(C-Ring) (Bague de tube)

Figure (II -8) Exemples d'éprouvettes à déformation imposée pour essais de CSC.

II.6.2 Les essais à vitesse de déformation imposée

Les essais à vitesse de déformation imposée ou bien les essais de traction à vitesse d'allongement constante réalisés en général à une faible vitesse de déformation initiale de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-6} s^{-1} . Ce type de test, en général très sévère, offre l'avantage de toujours conduire à la rupture des éprouvettes dans un temps relativement prévisible. La part due à la corrosion sous contrainte peut alors être évaluée par examen des surfaces de rupture et estimation de l'importance des zones d'aspect fragile (corrosion) par rapport aux zones ductiles (rupture mécanique pure).

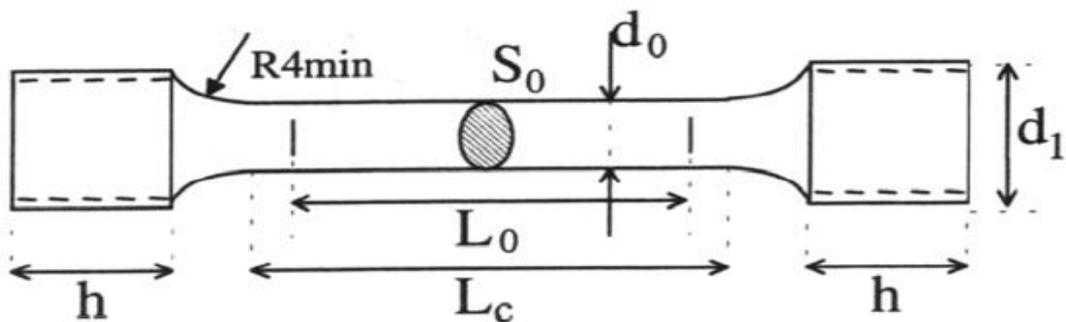


Figure (II.9) Exemple d'une éprouvette de traction

D'où :

$d_0 = \varnothing$ partie calibrée

$d_1 = \varnothing$ des têtes filetées

$L_0 =$ longueur entre repère = $5 d_0$

$L_C =$ longueur calibrée

$h =$ longueur des têtes

La sensibilité du matériau peut aussi être évaluée à partir de l'enregistrement de la courbe de traction par la réduction de l'allongement à rupture (perte de ductilité) ou la diminution apparente de la charge à rupture, ou encore par comptage des fissures de corrosion présentes sur le fût de l'éprouvette. La figure (II.10) illustre l'allure que peuvent avoir les courbes de traction de différents matériaux.

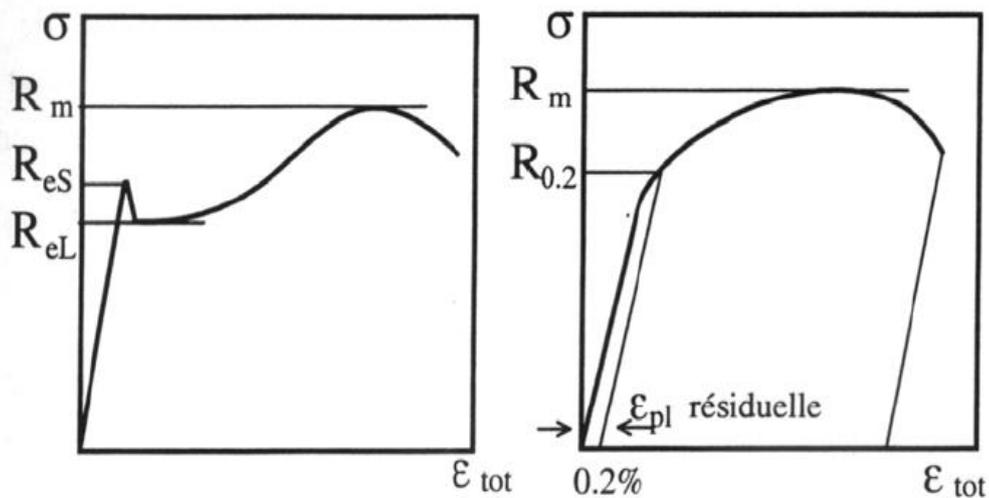
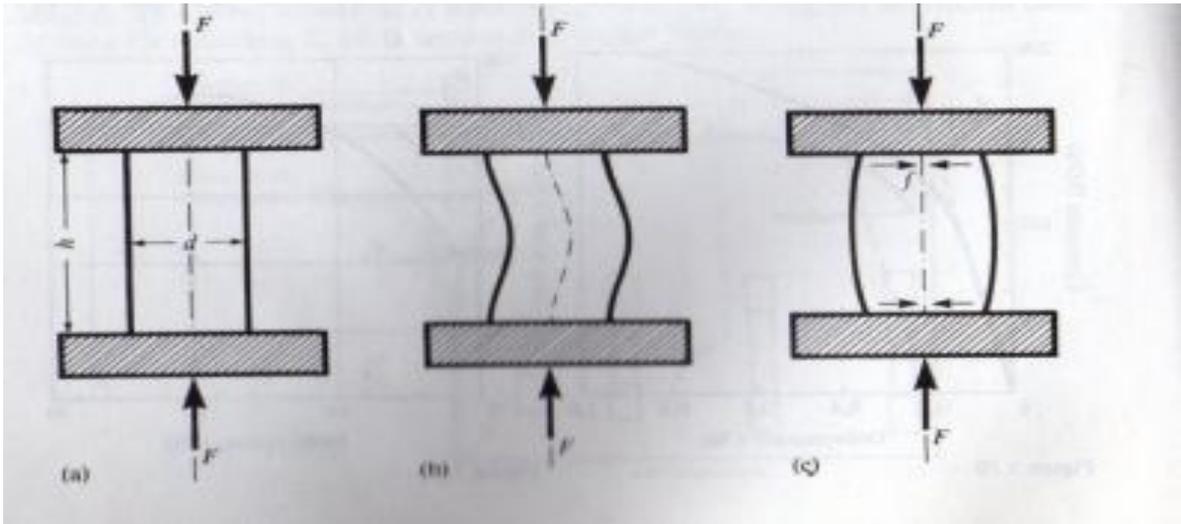


Figure (II.10) Schéma représentant 2 types différents de courbes de traction.

II.6.3 Les essais de compression

Ce type d'essai consiste à soumettre une éprouvette de forme cylindrique à deux forces axiales opposées, en la plaçant entre les plateaux d'une presse **Figure (II.11.a)**. Bien que l'essai paraisse assez simple, sa réalisation n'en comporte pas moins deux difficultés qui limitent son emploi et l'exploitation des résultats expérimentaux. Si l'éprouvette est trop haute par rapport à son diamètre, il y a risque d'apparition d'une instabilité élastique, le flambage **Figure (II.11.b)**. On montre, en résistance des matériaux, que la charge de flambage n'est fonction que de la géométrie de l'éprouvette et du module d'Young du matériau utilisé.

Les essais de compression pas d'atteindre la rupture si le matériau étudié est ductile. Et sont surtout utilisées pour déterminer la contrainte de rupture des matériaux fragiles (bétons, céramiques).



*Figure (II.11) a) Essai de compression. b) Flambage de l'éprouvette
c) Déformation hétérogène causée par les forces de frottement.*

II.7 Corrosion sous contrainte des aciers dans différents milieux

II.7.1 Corrosion sous contrainte des aciers en milieux alcalins

Les milieux alcalins sont bien connus pour pouvoir engendrer des fissurations des aciers dans des zones à faible plasticité et ou fortement sollicitées mécaniquement. Les principaux environnements alcalins rencontrés dans le domaine pétroliers sont des solutions de soude ou de carbonates.

II.7.1.1 Corrosion sous contrainte en milieux caustiques

Des bases comme NaOH et parfois KOH sont utilisées dans de nombreux procédés de raffinage et de traitement de gaz. Ces bases peuvent, même à faible concentration (50–100 ppm), engendrer des dégradations par corrosion sous contrainte des aciers au carbone, des aciers faiblement alliés et de certains aciers inoxydables austénitiques. Les principaux équipements concernés sont les zones dans lesquelles la soude (ou la potasse) est injectée pour neutraliser des effluents acides ainsi que les chaudières et générateurs de vapeur. Cette corrosion sous contrainte a un mode de propagation principalement intergranulaire; toutefois quelques cas de cheminement transgranulaire sont reportés dans la littérature [40]. Les principaux paramètres qui gouvernent cette corrosion sont la concentration en

agent caustique, la température et les contraintes appliquées ou résiduelles que subissent l'acier.

II.7.1.2 Corrosion sous contrainte des aciers en milieux carbonatés

Des phénomènes de (CSC) des aciers au carbone et faiblement alliés sont de plus en plus souvent rencontrés dans unités FCC (Fluid Catalytic Cracking) pour les quelles de l'eau libre contenant des ions carbonates-bicarbonates, de l'H₂S et de l'ammoniac peut être présente [41]. Des cas de corrosion sous contrainte en milieux carbonatés ont été rapportés pour des unités de traitement de gaz contenant plus de 2% de CO₂ et pour des températures de plus de 90.

Cette corrosion S.C présente un cheminement intergranulaire de fines fissures remplies d'oxydes. Elle apparait dans des zones sous contrainte ; pour les fissures se propagent parallèlement à la soudure dans les zones de faible plasticité. (Fortes contraintes résiduelles mais également dans les zones thermiquement affectées) [41-42].

Les principaux paramètres gouvernant cette corrosion sont: le pH de l'eau libre résiduaire (du à l'ammoniac), la composition de l'eau (concentration en carbonates, H₂S, cyanures), les contraintes résiduelles, le potentiel électrochimique d'abandon de l'acier.

II.7.2 Corrosion sous contrainte des aciers au carbone par le méthanol ou l'éthanol

Les alcools à chaîne carbonée courte comme le méthanol et l'éthanol peuvent être à l'origine de corrosion sous contrainte des aciers au carbone. Le méthanol peut également engendrer des ruptures par corrosion sous contrainte du titane et de ses alliages (et notamment l'alliage Ti-6Al-4V). Dans la production pétrolière, le méthanol est utilisé comme agent thermodynamique de prévention de la formation des hydrates de gaz. Les équipements de stockage et de transport de cet agent chimique en acier au carbone et en alliage de titane sont donc concernés. Des mélanges réfrigérés méthanol – eau sont utilisés comme solvant pour l'extraction des gaz acides (CO₂, H₂S) dans certains procédés de traitement de gaz. Les réservoirs et lignes de transport sont en acier au carbone et sont potentiellement concernés. Dans l'industrie chimique et du raffinage, le méthanol est

utilisé pour la fabrication du MethylTertButylEther (MTBE) par réaction avec de l'isobutylène. Les réservoirs en acier au carbone de ces unités peuvent être affectés.

II.7.2.1 Corrosion sous contrainte de l'acier au carbone par le méthanol

La présence d'eau et de certains composés chimiques (acide formique, chlorures) dans le méthanol est la cause principale des phénomènes de fissuration sous contrainte des aciers au carbone [43- 44]. La propagation de la fissuration est le plus souvent intergranulaire.

Les principaux paramètres responsables de la corrosion sous contrainte des aciers au carbone sont [43-45].

- la teneur en eau : les conditions de corrosion sont rapportées dans la littérature pour des teneurs en eau inférieures à 1%, la sensibilité étant la plus forte dans le domaine 0,05–0,5%,
- l'acide formique (produit de dégradation du méthanol) lorsqu'il est présent jusqu'à 300 ppm, accélère la CSC,
- lorsqu'ils sont présents les ions chlorures participent à la déstabilisation de la couche initiale d'oxyde protectrice,
- la présence d'oxygène pourrait aggraver les risques de corrosion sous contrainte, en amenant l'acier dans un domaine du domaine de potentiel de sensibilité SCC. De plus une influence de l'oxygène sur la dégradation des alcools en éléments corrosifs (acide formique) n'est pas à exclure.

Pour les alliages de titane, la corrosion sous contrainte a un cheminement intergranulaire qui est favorisée par la présence d'ions halogénures. La présence d'une quantité suffisante d'eau (de 2 à 20%) permettrait de s'affranchir de la CSC des alliages de titane [44].

II.7.3 Fragilisation par l'hydrogène en milieu aqueux contenant de l'H₂S

Les phases aqueuses contenant du sulfure d'hydrogène sont à l'origine de deux phénomènes de dégradation des aciers au carbone et faiblement alliés et dans une plus faible mesure des aciers inoxydables: une corrosion généralisée de la surface et une fragilisation par l'hydrogène (FPH). Alors que pour le premier type de dégradation les

vitesses de corrosion sont bien connues et faible du fait de la très bonne protectivité des sulfures de fer formés en phase aqueuse, le second type de dégradation est plus pernicieux. En effet le sulfure d'hydrogène est un promoteur puissant d'hydrogénation des aciers.

La présence d'hydrogène dissous dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal. Elles se caractérisent principalement par une chute des propriétés mécaniques entraînant la ruine de la structure, comme par exemple l'éclatement d'un pipeline.

Du point de vue phénoménologique, il est possible de distinguer deux types d'hydrogène :

L'hydrogène interne et l'hydrogène externe. Le terme hydrogène externe recouvre tous les phénomènes intervenant exclusivement sous chargement. Il est aussi dénommé SSC (Sulfide Stress Cracking) en milieu H_2S (figure 1). Le terme hydrogène interne quant à lui recouvre tous les phénomènes pouvant également se dérouler après chargement; interviennent alors la décohésion interne par précipitation du gaz hydrogène en sursaturation sur certaines interfaces sensibles de la microstructure (notamment les bandes de perlite et les inclusions allongées de sulfure de manganèse), la fissuration en gradin ou le cloquage.

Des études récentes [46-47] ont bien mis en évidence ces deux types de fragilisation (par hydrogène interne et externe) et remis en cause le mode classique d'entrée de l'hydrogène dans l'acier par inhibition de la recombinaison des 2 atomes d'hydrogène pour donner le dihydrogène.

Tableau (II.1). Environnements corrosifs de l'industrie pétrolière (Légende: Pro. = Production pétrolière, Tr. = Traitement de gaz, Raf. = Raffinage, Pétrochimie, CSC = Corrosion Sous Contrainte).

Environnement corrosif	Mode de corrosion et matériaux concernés	Domaine Pétrolier
eau liquide + CO ₂	corrosion généralisée des aciers	Pro., Tr., Raf.
eau liquide + H ₂ S	fragilisation par l'hydrogène des aciers	Pro., Tr., Raf.
milieux alcalins	CSC des aciers au carbone	Pro., Tr., Raf.
alcools (méthanol, éthanol)	CSC des aciers au carbone	Pro., Tr., Raf.
solvants (amine) de gaz acides	CSC et généralisée des aciers	Tr., Raf.
acides polythioniques	CSC aciers inoxydables sensibilisés	Raf.
hydrogène en température	décarburation des aciers	Raf.
oxygène, vapeur d'eau en température	oxydation des aciers et alliages	Raf.
composés soufrés en température	sulfuration des aciers	Raf.
composés carbonés en température	carburation, cokage, metal dusting	Raf.

La résistance des aciers à la FPH dépend de leur composition chimique, résistance mécanique et microstructure ainsi que de la sévérité du milieu aqueux hydrogénant.

Composition chimique : Le soufre, le phosphore et le manganèse sont reconnus comme les éléments les plus nocifs car ils ont une forte tendance à ségréger aux joints de grains où ils constituent des pièges pour l'hydrogène [48] [49]. Une concentration plus élevée en S est favorable à la formation d'inclusions de MnS agissant comme des pièges à hydrogène. En revanche, les éléments carburogènes tels que le chrome, le molybdène et le vanadium augmentent la résistance à la FPH [50]. La précipitation fine de carbures dispersés de façon homogène dans la matrice permettrait de répartir de façon homogène la teneur volumique de l'hydrogène.

Résistance mécanique : Les aciers à haute résistance mécanique (résistance à la traction supérieure à 1000MPa) sont reconnus comme étant les plus sensibles à la FPH [51]. En présence d'une grande quantité d'hydrogène, le mode de rupture de ces aciers est modifié et il devient de type fragile.

Microstructures : Un classement selon un ordre croissant de résistance à la FPH a été proposé en fonction de la microstructure des aciers [51]. Une structure fine présente la meilleure résistance à la FPH : *Martensite brute* < *Bainite brute* < *Ferrite/Perlite* < *Bainite revenue* < *Martensite revenue*. Zones de ségrégation (bandes de perlite, de bainite ou de

martensite brute) : ce sont des sites privilégiés le long desquels se propagent des fissures en présence d'hydrogène [52]. En effet, la résistance mécanique plus élevée de ces zones fragilise le matériau. Les principaux éléments à considérer comme susceptibles de se ségréger, sont le phosphore, le soufre, le carbone, le manganèse et le nickel.

Inclusions non-métalliques : Ce sont des lieux privilégiés de nucléation des fissures en milieu H₂S [53]. La valeur de l'énergie d'interaction hydrogène/inclusions non-métalliques est un critère important pour évaluer l'effet de piégeage de l'inclusion.

Joints de grains : La résistance à la FPH des aciers diminue significativement si les joints de grain sont affaiblis par la ségrégation d'éléments néfastes tels que le phosphore et le soufre mais aussi l'étain, l'arsenic, l'antimoine.

A partir de ces paramètres, nous constatons que la compréhension des mécanismes de FPH fait appel à une connaissance fine des interactions entre l'hydrogène, la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers.