

Transport du dihydrogène



Tanguy AUROUSSEAU
Tristan BEUZELIN
Claire CAVE
Pierre CHAPEL
Hugo DE LA MARLIER DE LA SAUVERIE
Pierre DENIG
Alexandre FREYTHIER
Nils GIBOUREAU
Salomé GOBBI
Antoine HALLER
Antoine LEBOEUF
Pierre LOUISOT
Florent POLLET
Colin VIGNON

MIG 2020

Sommaire

Remerciements

1 Introduction

2 Production du dihydrogène par Air Liquide

2.1	Contexte	4
2.2	Analyse de la production de dihydrogène par reformage du méthane	4
2.2.1	Principe	4
2.2.2	Analyse des coûts	4
2.3	Analyse de la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau alimentée par une source renouvelable (éolien et solaire)	5
2.3.1	Principe	5
2.3.2	Électrolyseur de type PEM	5
2.3.3	Électrolyseur de type SOEC	5
2.3.4	Une évolution possible : l'hydrogène jaune	5
2.4	Obtention des prix de production du dihydrogène par électrolyse (alcaline, PEM et SOEC) par la méthode de Monte-Carlo	6
2.4.1	Explication de la méthode	6
2.4.2	Prix attendus pour être compétitifs	6

3 Transport du dihydrogène : Enjeux économiques et technologiques

3.1	Les coûts d'investissements : l'analyse à court terme	6
3.2	Les coûts d'exploitation : l'analyse à long terme . .	7
3.3	Analyse pratique des solutions étudiées	7
3.3.1	Comparaison des frais totaux	7
3.3.2	Bilan carbone	7
3.3.3	Investissements à plus long terme	7

4 Etude de la fragilisation des aciers par l'hydrogène

4.1	Contexte	8
4.2	Protocole	8
4.3	Analyse des résultats	8
4.3.1	Type d'acier	8
4.3.2	Effet de la vitesse de déformation	10
4.3.3	Effet de la teneur en hydrogène	10
4.3.4	Résistance à la fissuration	11
4.4	Bilan	11
4.5	Recommandations	12

5 Simulation

5.1	Caractérisation des aciers étudiés à partir des essais de traction	13
5.1.1	Modélisation des lois d'érouissage	13
5.1.2	Utilisation sur d'autres éprouvettes	14
5.2	Evolution de la distribution d'hydrogène	14
5.2.1	Identification des mécanismes	14
5.2.2	Modèle et hypothèses de simulation	14
5.2.3	Simulations sur des éprouvettes NT10	15
5.2.4	Simulations sur des éprouvettes fissurées (CT12.5)	15
5.2.5	Limites de la simulation	17
5.2.6	Améliorations et perspectives	17

6 Conclusion

7 Bibliographie

A Synthèse bibliographique intermédiaire

A.1	Démarche suivie	21
A.1.1	Mots-clés retenus	21
A.1.2	Outils utilisés et ressources obtenues	22
A.2	Synthèse bibliographique	22

B Production de dihydrogène par reformage du méthane

B.1	Introduction	23
B.2	Analyse des coûts des différents mode de production	23
B.3	Prise en compte du biogaz	24
B.4	Conclusion	24

C Production de dihydrogène par électrolyse de l'eau (éolien et solaire)

C.1	Introduction	24
C.2	Electrolyse par la technologie PEM	25
C.2.1	Principe	25
C.2.2	Avantages/Défauts	25
C.2.3	Coûts	25
C.3	Electrolyse par la technologie SOEC (Solid Oxid Electrolysis Cell)	26
C.3.1	Principe	26
C.3.2	Avantages et défauts	27
C.3.3	Coûts	27
C.3.4	Evolution possible : l'hydrogène jaune	28
C.4	Obtention des prix de production du dihydrogène par électrolyse (Alcaline, PEM et SOEC) par la méthode de Monte-Carlo	30
C.4.1	Explication de la méthode	30
C.4.2	Résultats	30
C.5	Prix attendus pour être compétitifs	30
C.5.1	Principe	30
C.5.2	Approche Top-down	30
C.5.3	Comparaison par rapport aux résultats précédents	31

D Projet GRTgaz : transport de l'hydrogène

D.1	Les coûts d'investissements : l'analyse à court terme	32
D.1.1	La solution par camion	32
D.1.2	La solution par pipeline	32
D.2	Les coûts d'exploitations : l'analyse à long terme . .	32
D.2.1	Solution par camion	32
D.2.2	Solution par pipeline	32
D.3	Analyse pratique des solutions étudiées	32

E Protocoles

E.1	Prélevement des éprouvettes sur gazoduc	33
E.2	Chargements en hydrogène	33
E.2.1	Matériel	33
E.2.2	Préparation de la solution	34
E.2.3	Chargement	34
E.2.4	Equations des réactions mises en jeu	34
E.2.5	Observation	35
E.3	Préparation des échantillons pré-essais	35
E.3.1	Profilomètre	35
E.3.2	Graveuse laser	35
E.3.3	Autres instruments de mesure	35
E.4	Essais	35
E.4.1	Essais de traction (ST)	35
E.4.2	Essais de ténacité (CT)	35
E.5	Traitement des échantillons post-essais	36
E.6	Observation des éprouvettes testées	36
E.6.1	Macroscopie	36
E.6.2	Microscopie optique	36
E.6.3	MEB	37
E.6.4	EDS	37
E.7	Traitement des données	37
E.7.1	Méthode générique	37
E.7.2	Suivi de l'allongement par images	37

F	Résultats des expériences réalisées	38
F.1	ST	38
	F.1.1 X52	38
	F.1.2 X70	38
F.2	CT	39
	F.2.1 X52	39
	F.2.2 X70	39
F.3	Analyse des données obtenues	39
	F.3.1 ST	39
	F.3.2 CT	40
	F.3.3 Macroscopie	40
	F.3.4 Microscopie optique	40
	F.3.5 MEB (Microscopie Electronique à Balayage)	42
	F.3.6 EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) . . .	42
	F.3.7 EBSD (Electron Backscatter Diffraction) .	44

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier grandement Yazid Madi et Jacques Besson pour l'organisation de ce MIG dans ce contexte difficile, où de nombreuses visites ont dû être annulées, ainsi que pour leur accompagnement et disponibilité au cours de ce projet de trois semaines. Nous sommes également reconnaissants envers les organisateurs et intervenants du MIG Gaz Verts, Elise El Ahmar, Marco Campestrinin, Frédéric Legrand (ENGIE), Gabrielle Menard (ENGIE), avec qui nous avons travaillé la première semaine et qui ont proposé une visite virtuelle du CRIGEN à Stains, ainsi qu'envers les membres de GRTgaz pour leurs conférences, Tanguy Manchec, Clément Soret, Magali Polo et Sandrine Meunier. Nous pensons également à Guillaume Taxy qui nous a aidés à mettre en place une organisation efficace à l'aide d'outils comme Trello et Slack.

Le groupe travaillant avec Air Liquide tient à remercier en particulier Mme Anh Thao Thieu pour sa disponibilité et ses conseils qui nous ont permis de mener à bien notre projet.

Le groupe GRTgaz remercie chaleureusement Marion Lacombe pour le temps qu'elle leur a consacré, non seulement pour les points d'étapes par visioconférence mais aussi pour les documents qu'elle leur a fournis afin de les aider dans l'avancée du projet.

Le groupe expérimental remercie de même le directeur du centre des matériaux Jérôme Crepin pour son accueil, Yazid Madi, Mehand Tebib, Abdennour Meddour, ainsi que tous les membres de l'atelier et du centre pour leur présence et leur encadrement.

Le groupe de simulation tient tout particulièrement à remercier Jacques Besson pour son aide dans la compréhension des aspects physiques et algorithmiques, et Laurent Lacourt qui a su faire preuve de patience et de dévouement sans lesquels nos réalisations n'auraient été possibles.

1 Introduction

Dans le but de diviser par deux les émissions mondiales de CO₂ d'ici 2050 comme établi lors de l'accord de Paris, la France tout comme l'Europe ont lancé des plans de développement massif de l'hydrogène comme vecteur d'énergie. L'hydrogène est perçu par nombre d'industriels et de scientifiques comme l'un des points clés de la transition énergétique en cours. En effet, certains modes de production d'hydrogène permettent de le qualifier d'énergie "verte", et est donc compatible avec les politiques environnementales en cours. Ainsi, il pourrait constituer un nouveau moyen de stocker facilement de l'énergie pour, par exemple, pallier la production irrégulière des sources d'énergie renouvelables non pilotables et stockables (éolien, photovoltaïque, etc). Par ailleurs, il permettrait également d'alimenter une nouvelle génération de moteurs n'émettant pas de dioxyde de carbone notamment pour les transports lourds comme l'aéronautique ou le transport maritime et routier.

Air Liquide représente un acteur majeur de la production de gaz industriel en France qui souhaite produire par électrolyse de l'hydrogène et cet aspect sera étudié dans la partie 2 (p. 4) où nous comparerons les coûts de production des différentes méthodes existantes comme le réformage de méthane ou l'électrolyse PEM et SOEC. Nécessairement, le gaz produit devra être transporté jusqu'aux consommateurs, par gazoduc ou par camion, ce qui représente un investissement conséquent dans l'adaptation du réseau de transport pour l'hydrogène. Cela sera traité en 3 (p. 6) avec une étude sur l'essai mosaHyc à grande échelle (70 km de pipelines) qui va être conduit entre la Moselle et la Sarre. Dès lors, nous caractériserons dans la partie 4 (p. 8) la fragilisation des aciers par l'hydrogène en comparant expérimentalement des aciers anciens (type X52) et récents (type X70) afin de déterminer s'il est possible de réutiliser ou d'adapter le réseau ancien de GRTgaz pour le transport de l'hydrogène ce qui permettrait un investissement bien

moindre que s'il fallait remplacer tout le réseau. Enfin, nous vous proposerons en 5 (p. 12) une modélisation qui permettra de simuler le rôle de l'hydrogène dans la fragilisation des aciers en prenant compte de ses éventuels défauts.

2 Production du dihydrogène par Air Liquide

La consommation énergétique actuelle de l'Europe est de 1 151 Mtep selon l'Agence Internationale de l'Energie. L'objectif affiché par l'Union Européenne est de passer à une consommation basée à 25% sur l'hydrogène en 2050. Donc on veut que l'hydrogène fournisse 287.75 Mtep en 2050. L'équivalent en réacteurs nucléaires (en prenant un rendement de 70% pour l'électrolyse, en considérant qu'on forme cet hydrogène par électrolyse dont l'électricité est alimentée par des centrales nucléaires) serait alors de 681 réacteurs, sachant qu'il y en a actuellement 126 sur le continent. Cet ordre de grandeur est révélateur du fait que l'un des enjeux à venir pour la filière hydrogène sera la production à grande échelle.

2.1 Contexte

Il s'agit de déterminer les enjeux écologiques et économiques d'une telle production d'hydrogène.

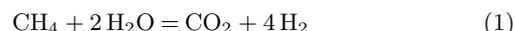
Actuellement, 95 % de l'hydrogène industriel consommé dans le monde est produit par SMR (Steam Methane Reforming). Ce procédé est carboné, c'est pourquoi il est envisagé de le coupler à un système CCS (Carbon Capture and Storage). L'électrolyse est une autre méthode de production de dihydrogène. Elle est d'autant plus intéressante que, si l'électricité alimentant l'électrolyseur est décarbonée, la production par électrolyse est "verte". Il est également envisagé de coupler les électrolyseurs à des centrales nucléaires; l'on parlera alors d'hydrogène "jaune".

Nous nous intéresserons donc à ces différentes techniques, dans le but d'estimer les coûts de production du dihydrogène pour chacune d'entre elles, mais aussi de dresser les avantages et défauts de celles-ci, afin de pouvoir établir des comparaisons entre ces méthodes de production.

2.2 Analyse de la production de dihydrogène par reformage du méthane

2.2.1 Principe

La réaction de principe de la SMR est :



Cette réaction est endothermique, et nécessite donc un apport de chaleur. On utilise généralement la combustion de gaz naturel à cet effet. Néanmoins, il sera aussi envisagé dans notre étude d'utiliser la combustion de biogaz pour approvisionner en chaleur la réaction (1).

Comme expliqué précédemment, nous considérerons dans nos calculs de coûts que l'on ajoute un système CCS pour capturer le CO₂ émis.

La SMR n'est pas la seule méthode de vapo-reformage du méthane. Il existe des variantes telles que la SMR+ (qui permet une meilleure capture du CO₂ lorsqu'elle est couplée à un système CCS), la POX (on forme du dihydrogène à partir d'hydrocarbures quelconques et de dioxygène, la réaction est exothermique), et l'ATR (qui inclut à la fois la réaction de la POX et celle de la SMR, pour utiliser la chaleur produite par la première pour alimenter en chaleur la deuxième).

2.2.2 Analyse des coûts

Pour simplifier la lecture, les calculs de CAPEX (le capital investi dans l'usine de production de dihydrogène) et d'OPEX (les coûts

d'entretien et d'apport en électricité/gaz) sont détaillés en annexe (cf les annexes B (p. 23) et C (p. 24)). L'objectif est de déterminer un TCO (Total Cost of Ownership), ce qui revient à expliciter un coût de production au kilogramme du dihydrogène, et ce pour chaque méthode. Le TCO vaut :

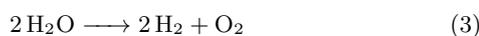
$$\text{TCO} = \text{CAPEX} + \text{OPEX} \quad (2)$$

Les tableaux en annexe montrent que les prix sont assez proches, la SMR étant moins chère que ses évolutions (SMR+, SMR biogaz). Une réduction du coût des systèmes CCS est attendue pour l'avenir, ce qui réduirait le TCO de ces différentes méthodes.

2.3 Analyse de la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau alimentée par une source renouvelable (éolien et solaire)

2.3.1 Principe

La réaction type d'une électrolyse de l'eau est :



Différents types d'électrolyseurs entrent aujourd'hui en compétition. Certains, comme l'électrolyseur alcalin, sont déjà matures au niveau industriel, tandis que d'autres comme les électrolyseurs PEM (Proton Exchange Membrane) et SOEC (Solid Oxide Electrolyzer Cell) sont encore en phase de développement (avec la nuance que l'électrolyseur PEM est déjà plus mature que le SOEC et employé dans des marchés de niche dans l'industrie).

Les électrolyseurs permettent de produire de l'hydrogène très pur, mais sont aussi et surtout intéressants lorsque couplés à une source d'électricité non pilotable (éolien, solaire, etc.). Ils permettent alors de stocker l'électricité produite lors des pics de production (sous forme de dihydrogène).

Nous allons donc étudier les coûts, avantages et défauts des électrolyseurs PEM et SOEC, et nous les comparerons à l'électrolyseur alcalin - le plus répandu actuellement.

2.3.2 Electrolyseur de type PEM

Principe A la différence de l'électrolyseur alcalin, la technologie PEM utilise un électrolyte solide (une membrane en polymères), à travers laquelle les protons peuvent circuler pour passer de l'anode (où ils sont produits) à la cathode (où ils forment du H₂).

Avantages et défauts Selon un rapport de l'AFHYPA (association française pour l'hydrogène et les piles à combustibles) (« Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau », 2019), la technologie PEM est moins dépendante des variations du courant alimentant l'électrolyseur que la technologie alcaline. Les énergies renouvelables telles que les éoliennes et les panneaux photovoltaïques ne produisant pas une électricité de manière stable, la PEM semble donc plus propice à une alimentation par des ENR (énergies renouvelables) que l'électrolyseur alcalin. En revanche, ce dernier étant plus mature au niveau industriel, son coût de fabrication est moindre.

Coûts Nous appuyons nos calculs de coûts sur le rapport fourni par l'ISPT (Institute for Sustainable Process Technology) (« Gigawatt green hydrogen plant », 2020), puis nous comparons nos résultats à ceux donnés par le DOE (US Department Of Energy) (James et al., 2016) et l'ICCT (International Council on Clean Transportation) (Christensen, 2020). L'idée du calcul est d'estimer le coût de production au kilogramme d'une centrale d'une puissance de 1 GW produisant du dihydrogène à l'aide d'un électrolyseur PEM alimenté par un générateur d'électricité renouvelable. Nos résultats conduisent à un prix (le TCO) du dihydrogène de 5,1

€/kg, relativement indépendant de la capacité de l'électrolyseur (les calculs ont été faits pour un électrolyseur de capacité de 1 500 kg/jour et un autre de 50 000 kg/jour). Alors que l'ICCT estime une fourchette de 3,4 à 16,16 €/kg, le rapport du DOE est plus précis et estime un coût de 5,14 €/kg pour une centrale de capacité de 1 500 kg/jour. Notre TCO calculé approximativement semble alors cohérent. D'après ce dernier rapport, le TCO de la production de dihydrogène par électrolyse PEM devrait diminuer significativement dans les années à venir (ils estiment un coût de 4,23 €/kg pour une même centrale dans le futur), ce qui devrait rendre la PEM assez compétitive.

2.3.3 Électrolyseur de type SOEC

Principe L'électrolyte est ici de la céramique, au travers de laquelle peuvent circuler des ions O²⁻ ; on forme initialement le dihydrogène ainsi que des ions O²⁻, ceux-ci traversent la membrane en céramique et l'on récupère alors du dihydrogène pur. Un schéma de principe se trouve en annexe.

L'électrolyse se fait à haute température, l'eau entrant dans l'électrolyseur est donc à l'état de vapeur. On montre alors en annexe que l'on "gagne" ainsi de l'électricité : l'enthalpie standard de la réaction de l'équation (3) étant moindre lorsque l'eau est sous forme de vapeur, on gagne 40 % de l'apport en électricité nécessaire par rapport à la PEM.

Avantages et défauts Le premier avantage de l'électrolyseur SOEC vient d'être explicité. En effet, on utilise de la chaleur pour compléter une partie de l'apport en électricité. La chaleur étant moins chère à fournir, cela en fait un avantage. De plus, l'électrolyseur SOEC possède un rendement actuel de 81 % (d'après le rapport (Christensen, 2020)), alors que le PEM possède un rendement de 60 %, et 70 % pour l'électrolyseur alcalin. En revanche, tout comme l'électrolyseur PEM, le SOEC n'est pas encore commercialisé, ce qui fait que ses coûts de production sont chers.

Coûts L'étude "Final Report : Hydrogen production pathways cost analysis" (James et al., 2016) estime un coût de production moyen actuel par électrolyse SOEC de 4,95 \$/kg de H₂. Nos calculs, explicités en annexe, nous conduisent à un coût moyen de 4,5 €/kg, soit 5,4 \$/kg, nous sommes donc grossièrement assez proches du résultat de l'étude. Par ailleurs, notre résultat se situe entre le TCO estimé pour la PEM (5,1 €/kg) et celui estimé pour l'électrolyseur alcalin (4,2 €/kg). On ne peut cependant pas en tirer la conclusion que le SOEC serait plus compétitif que la PEM, du fait que notre calcul reste très simplifié.

2.3.4 Une évolution possible : l'hydrogène jaune

On parle d'hydrogène jaune lorsque l'on produit de l'hydrogène à l'aide de l'énergie nucléaire. Une centrale nucléaire présente un intérêt certain vis-à-vis d'un électrolyseur haute température tel que le SOEC. En effet, la centrale peut fournir directement l'électrolyseur en vapeur d'eau (à condition que l'on ait affaire à un réacteur nucléaire haute température) et en électricité. En revanche, l'hydrogène jaune ne pourra être l'unique solution pour un futur exploitant pleinement le dihydrogène dans la transition énergétique. Nous réalisons en annexe un tableau explicitant le nombre (trop important) de réacteurs nucléaires qu'il faudrait pour produire suffisamment de dihydrogène pour différents domaines.

2.4 Obtention des prix de production du dihydrogène par électrolyse (alcaline, PEM et SOEC) par la méthode de Monte-Carlo

2.4.1 Explication de la méthode

L'idée de cette partie est de comparer nos résultats de TCO à ceux de l'étude (Christensen, 2020). Cette étude se base sur une approximation de la méthode de Monte-Carlo, qui consiste ici à simuler un prix de production (en \$/kg) moyen du dihydrogène pour 3 scénarii différents :

- Cas **A** : On se branche directement sur le réseau électrique, les électrolyseurs peuvent donc travailler à pleine puissance
- Cas **B** : On se branche directement à un générateur vert (éolien on/off-shore, photovoltaïque)
- Cas **C** : On utilise seulement l'électricité qui n'aurait pas été consommée parmi celle produite par la source ENR)

En effet, Christensen considère un très grand nombre de combinaisons possibles en séparant les territoires considérés en une multitude de petites régions, puis en attribuant aléatoirement un mode de production (électrolyse PEM, SOEC ou alcaline) par région, puis en attribuant un mode de générateur (éolien on-shore, off-shore, photovoltaïque). Pour chaque combinaison, Christensen calcule un prix de production, et font ensuite une moyenne pour chaque scénario (A, B ou C). Ils réalisent cela pour les situations 2020 et 2050.

Leurs résultats (regroupés en annexe) estiment un coût de production du dihydrogène supérieur au nôtre, ce qui nous confirme alors que nos calculs simplifiés sous-estiment ces coûts.

2.4.2 Prix attendus pour être compétitifs

Principe Nous nous intéressons à l'étude (Tlili et al., 2019) qui présente l'intérêt suivant : les auteurs estiment un coût à ne pas dépasser (appelé coût "Top-Down") pour la production de dihydrogène si l'on souhaite que celui-ci soit compétitif avec les technologies actuellement sur le marché, coût que l'on pourra donc comparer à nos résultats. Ils estiment par la suite eux-mêmes des coûts de production du dihydrogène selon différents scénarii.

Comparaison par rapport aux résultats précédents Les résultats de cette étude à propos du prix de production du dihydrogène sont difficilement comparables à nos résultats, car ils se résument en une série de graphiques faisant chacun varier un paramètre différent. En revanche, ils nous apprennent que le prix de production du dihydrogène est linéairement dépendant du prix de l'électricité, ce que l'on détaille en annexe.

Selon un dossier de presse du CEA (Laveissiere, 2012), pour être compétitif, l'hydrogène devrait atteindre un coût de production de 3 €/kg, ce qui est plus contraignant que l'estimation "Top-Down" de l'étude précédente.

En effet, d'après le graphique en annexe concernant cette partie, nos TCO calculés précédemment seraient inférieurs aux prix "Top-Down", et seraient donc suffisamment faibles pour que la production de dihydrogène par électrolyse puisse concurrencer les voitures à essence/diesel. Mais nous n'avons jusque-là pas tenu compte des frais de transport du dihydrogène, qui ne sont pas du tout négligeables pour des marchés comme celui de la mobilité où il faut approvisionner des stations-service.

La partie suivante s'attachera donc à estimer ces coûts de transport.

3 Transport du dihydrogène : Enjeux économiques et technologiques

D'ici 2050, Gas for Climate, un regroupement de leaders européens de transport de gaz, prévoit une production d'hydrogène

s'élevant à 1700 TWh pour l'Union Européenne, ce qui correspondrait à 25% des besoins en énergie de l'Europe et par conséquent une forte baisse des prix de l'hydrogène. Dans cette optique, plusieurs entreprises européennes spécialisées dans le transport de gaz voient l'émergence d'un réseau important de transport d'hydrogène par pipelines dans les décennies à venir : un réseau de 23.000 km de pipes pourrait voir le jour progressivement pour 2040, en s'aidant de réseaux existants, utilisés pour le gaz naturel. Le projet MosaHyc, soutenu par GRTgaz et CREOS, concrétise ces espérances à l'échelle locale, où un plan de réaffectation d'anciens pipelines transfrontaliers (entre l'Allemagne, la France et le Luxembourg) devrait aboutir à une décision d'investissement en 2022. Dans le cadre de notre étude du transport de l'hydrogène avec notre client GRTgaz, nous allons analyser plus précisément la solution de transport optimale pour le projet MosaHyc en tenant compte d'enjeux économiques, technologiques et environnementaux. Pour cette raison, nos études porteront sur un réseau s'étendant sur 70 km pour un débit volumique demandé d'hydrogène de $20.000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Plus de détails sur les hypothèses de calculs sont fournis dans l'annexe D (p. 32).

3.1 Les coûts d'investissements : l'analyse à court terme

Une première solution de transport de l'hydrogène serait le transport par camions. À cause de ses propriétés physico-chimiques, notamment sa très faible densité énergétique, le transport d'hydrogène doit se faire à très haute pression pour des raisons de rentabilité.

Une autre solution pour le transport de l'hydrogène serait par pipelines. Dans un contexte de marché de l'hydrogène en pleine expansion et compte tenu des pressions socio-politiques pour une transition énergétique, la demande d'hydrogène s'accélère et la construction d'un réseau de pipelines pour l'hydrogène pourrait voir le jour si la rentabilité est confirmée. Le réseau de pipelines pour l'hydrogène peut se construire sur une réutilisation de réseaux existants, utilisés pour le gaz naturel, comme le montre le projet MosaHyc.

Nous avons donc envisagé deux solutions différentes, une solution en utilisant les anciens pipelines transportant actuellement le gaz naturel, et une solution en construisant des nouveaux pipelines.

Nous avons établi un modèle économique sur le court terme, ne faisant intervenir que les coûts d'investissement (cf Figure 1). Il s'agira ensuite d'étudier la rentabilité sur plusieurs horizons de temps différents pour choisir judicieusement la solution optimale adaptée au client.

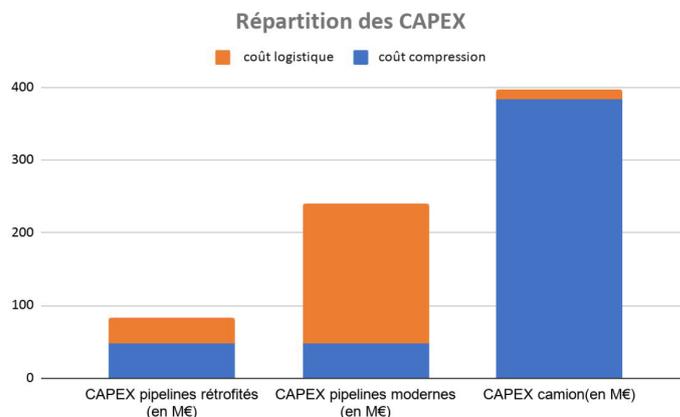


FIGURE 1: Coûts d'investissement des différentes solutions (pour un réseau de 70 km et un débit volumique de $20.000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

Cette première étude économique nous montre la faisabilité des

solutions : réutiliser des pipelines existants semble raisonnable mais construire intégralement des pipelines modernes apparaît pour l'instant une solution très peu rentable. La solution de transport par camions semble peu intéressante à l'investissement à cause des coûts importants liés à l'achat du compresseur (l'hydrogène doit être comprimé jusqu'à 250 bars).

3.2 Les coûts d'exploitation : l'analyse à long terme

Les dépenses d'exploitation de la solution de transport par camion sont nombreuses car il faut tenir en compte les coûts de l'essence, de l'entretien des camions et le salaire des conducteurs. A ces dépenses s'ajoutent également les coûts de compression qui seront plus importants que ceux des pipelines : en effet, le gaz est comprimé à très haute pression.

Pour la solution de transport par pipelines, les dépenses d'exploitation à prendre en compte sont liées à : l'entretien des pipelines, la compression du gaz à l'entrée des pipelines.

Notre modèle des coûts d'exploitation des différentes solutions permet d'envisager une rentabilité sur le long terme et les résultats obtenus (cf Figure 2) confirment un résultat attendu : l'utilisation de pipelines devient rentable sur le long terme pour ses coûts d'exploitation relativement faibles.

Coût des OPEX des différents moyens de transport sur un an (en M€)

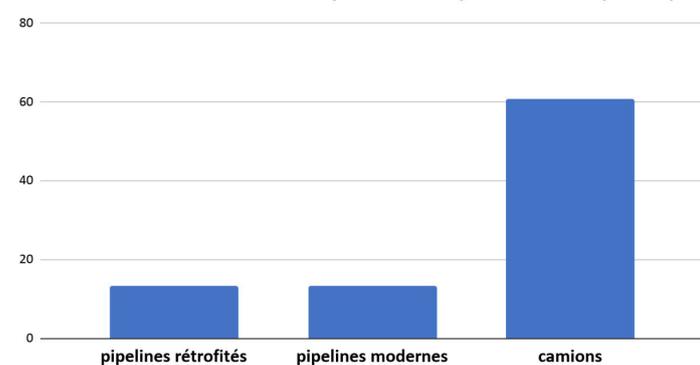


FIGURE 2: Coût d'exploitation des différentes solutions (pour un réseau de 70 km avec un débit volumique de $20.000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

3.3 Analyse pratique des solutions étudiées

3.3.1 Comparaison des frais totaux

investissement total sur 20 ans selon le moyen de transport (en M€)

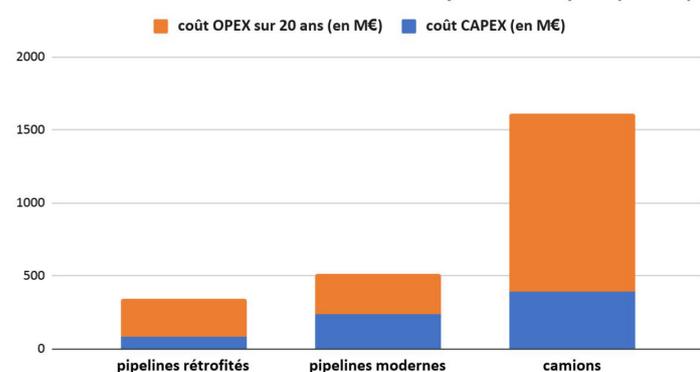


FIGURE 3: Dépenses totales sur 20 ans pour le transport de l'hydrogène selon les différentes solutions (pour un réseau de 70 km avec un débit volumique de $20.000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

Il est intéressant de noter que les OPEX des pipelines deviennent de plus en plus importants au cours du temps à cause des dépenses de maintenance (cf Figure 3). Les pipelines modernes représentent donc une solution économiquement raisonnable sur le long terme, c'est-à-dire au moins à partir de 20 ans d'exploitation.

3.3.2 Bilan carbone

Le principal intérêt de l'hydrogène étant sa capacité à décarboner l'industrie, sa production et son transport doivent également s'inscrire dans une démarche réduisant les émissions pour être en accord avec la stratégie de transition énergétique, l'objectif étant d'atteindre le zéro carbone émis tout au long de la chaîne.

Émissions de CO₂ sur 20 ans (en tonnes)

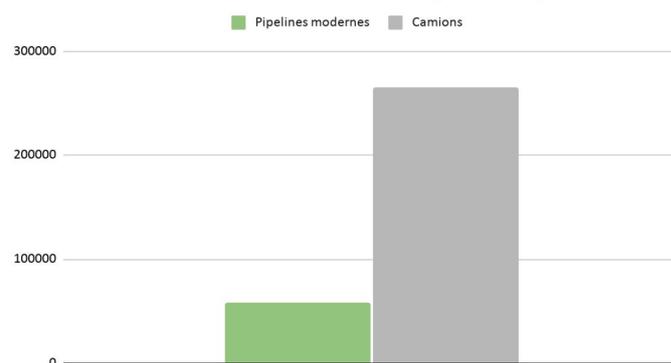


FIGURE 4: Emissions de CO₂ sur 20 ans selon la solution choisie pour le transport de l'hydrogène (70 km de réseau avec un débit volumique de $20.000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

Pour cette raison, nous avons également établi un "coût environnemental" de chaque solution proposée. Pour le transport par camions, l'empreinte carbone est essentiellement liée à l'essence consommée : nous avons donc supposé que d'ici 2040 voire 2050, les camions rouleront toujours à l'essence. Pour les pipelines, nous avons tenu compte de l'empreinte carbone de la production de métal.

Il apparaît clairement que la solution de construction de nouveaux pipelines est plus avantageuse d'un point de vue environnemental par rapport à l'utilisation de camions (cf Figure 4). Ce résultat est cependant à nuancer, vu les avancées technologiques rapides de notre temps. On pourrait par exemple espérer voir dans quelques années des camions électriques, voire à hydrogène. De même, on devrait s'attendre à voir une production de métal bas carbone dans les années à venir, mais cela doit se faire avant la construction achevée des pipelines pour observer une amélioration.

3.3.3 Investissements à plus long terme

Si les coûts d'investissement de l'utilisation de pipeline modernes sont bien plus élevés que ceux des pipelines rétrofités, nous avons remarqué que sur 40 ans d'utilisation l'écart de prix entre les deux se creuse (cf Figure 5). C'est pourquoi nous avons réalisé un graphique comparant les coûts totaux nécessaires pour la réalisation de ces deux solutions sur 40 ans. Nous n'avons toutefois pas pris en compte la solution camion qui est bien trop onéreuse et à l'évidence impossible à mettre en oeuvre dans tous les cas.

En considérant que les pipelines rétrofités seront moins résistants au transport de l'hydrogène, on peut se demander si les pipelines rétrofités seront réellement plus avantageux économiquement sur le long terme.

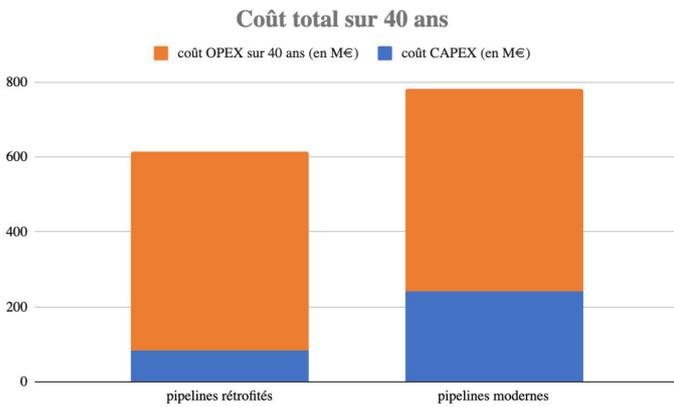


FIGURE 5: Dépenses totales sur 40 ans pour le transport d'hydrogène en comparant les différents pipelines (70 km de réseau avec un débit volumique de $20.000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

4 Etude de la fragilisation des aciers par l'hydrogène

4.1 Contexte

L'objectif de cette partie du MIG consiste à évaluer la possibilité d'utiliser les pipelines de gaz existants pour transporter du dihydrogène : cette méthode est appelée "retrofit", comme dans l'exemple précédent. Néanmoins, le réseau existant mesure plus de 32 000 kilomètres avec certaines portions âgées de plus de 68 ans. C'est pourquoi, en fonction de la date d'installation, on trouve principalement trois nuances d'acier : le grade B (années 60-70), l'acier X60 (années 80-90) et l'acier X70 (actuel).

Évaluer l'impact de l'hydrogène sur ces différents aciers constitue un enjeu majeur. En effet, ce dernier étant le plus petit élément chimique, il est capable de diffuser dans l'acier puis de s'insérer dans des sites cristallographiques, provoquant une fragilisation. Dès lors, la microstructure et donc les propriétés mécaniques du matériau sont modifiées. L'objectif est d'évaluer cette influence voire de développer des solutions pour pallier ces modifications.

Plus précisément, durant ce MIG, nous avons étudié les conséquences d'une exposition à l'hydrogène sur deux nuances d'aciers représentatives du réseau de GRTGaz : le X52 type B dit "vintage" et le X70 dit "moderne". Pour cela, différents essais sont réalisés avec des éprouvettes prélevées directement sur des pipelines du réseau actuel.

Un autre enjeu majeur, non développé ici, consiste à miniaturiser les éprouvettes afin de pouvoir les prélever directement sur les pipelines en fonctionnement puis de les analyser. On pourrait alors réaliser des contrôles "quasi" non-destructifs pour surveiller le réseau.

Dans un premier temps, des éprouvettes de type ST (Smooth Tensile) ont été soumises à des essais en traction, avec ou sans chargement en hydrogène, à des vitesses différentes. Puis, dans un second temps, des éprouvettes de type CT (Compact Tensile) ont été soumises à des essais de fissuration, toujours avec une variation du chargement en hydrogène.

Enfin, des observations microscopiques à l'aide de divers instruments perfectionnés (microscope électronique à balayage, microscope optique, spectroscopie dispersive à rayon X, etc) ont été menées afin d'expliquer les différences de comportements, visibles notamment sur les courbes d'effort, en fonction de la nuance d'acier et de la charge en hydrogène.

4.2 Protocole

Pour tester les échantillons, un protocole a été proposé par les encadrants :

1. Prélèvement des éprouvettes sur des gazoducs existants
2. Chargement en hydrogène par électrolyse : l'éprouvette est placée en tant que cathode d'un montage d'électrolyse : la réaction qui s'y déroule produit de l'hydrogène qui est adsorbé par l'acier
3. Métrologie des éprouvettes
4. Essai de traction (ST) ou de ténacité (CT)
5. Protection ou traitement pour observation
6. Observation au microscope optique et électronique
7. Traitement des données, comparaison et obtention de résultats

Ainsi, nous mesurons d'une part la fragilité/ductilité avec les essais de traction, et d'autre part la ténacité avec les essais sur CT. Ces deux notions sont distinctes : tandis qu'un matériau fragile présente une faible déformation à la rupture, la ténacité désigne la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure. L'essai de ténacité consiste en une série de charges, de maintiens et de décharges, selon la norme (Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, 2008). Par ailleurs, nous calculons par exemple la complaisance (grandeur caractérisant le comportement élastique d'un matériau) au cours de l'essai avant d'obtenir la ténacité K_{Ic} après traitement. Nous avons cherché à reproduire les conditions (vitesse, chargement...) de l'article (Shibata et al., 2019).

Chaque étape est détaillée dans l'annexe E (p. 33). Au total, pour obtenir une quantité de données suffisantes, nous avons testé quinze éprouvettes ST et huit éprouvettes CT.

4.3 Analyse des résultats

Afin de répondre de manière la plus complète à la problématique, nous avons fait varier différents paramètres : type d'acier, vitesse de déformation, teneur en hydrogène (lié à la durée du chargement). Nous avons utilisé les observations au microscope pour approfondir les analyses et augmenter notre connaissance sur les effets de l'hydrogène sur l'acier. Le détail des résultats est dans l'annexe F (p. 38).

4.3.1 Type d'acier

L'acier X70 ne présente pas toujours de meilleures propriétés matérielles que le X52 : il est certes plus résistant face à un chargement d'hydrogène mais il est parfois moins ductile à l'état brut comme le montre la Figure 6.

Vitesse de déformation

Nous avons ici le comportement en traction d'éprouvettes brutes de chaque type d'acier (vitesse de déformation de $7.5 \cdot 10^{-6}$). Le plateau de Lüders est absent sur la courbe de l'acier X70. On observe que le X70 est plus résistant que le X52. Cependant, l'allongement à rupture du X52 est légèrement plus grand.

On se rend compte grâce à ces trois courbes (Figure 6, Figure 7 et Figure 8) que le X52 est plus sensible que le X70 à l'augmentation du taux de déformation, surtout au niveau de l'allongement à rupture.

Chargement à l'hydrogène

L'effet de l'hydrogène injecté dans le matériau est beaucoup plus frappant pour le X52 (cf Figure 9). Le X70 n'est pas affecté, en tout cas au niveau de la traction. Il est donc nécessaire d'effectuer un essai à charge plus grande (cf Figure 10). Nous avons choisi d'augmenter la densité de courant injectée lors du chargement tout en gardant un temps de 6h.

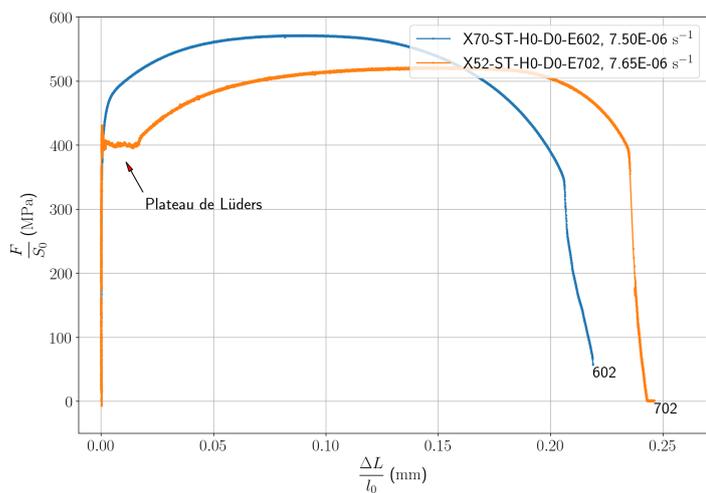


FIGURE 6: Comparaison tractions brutes à $7.5 \cdot 10^{-6}$ de vitesse de déformation

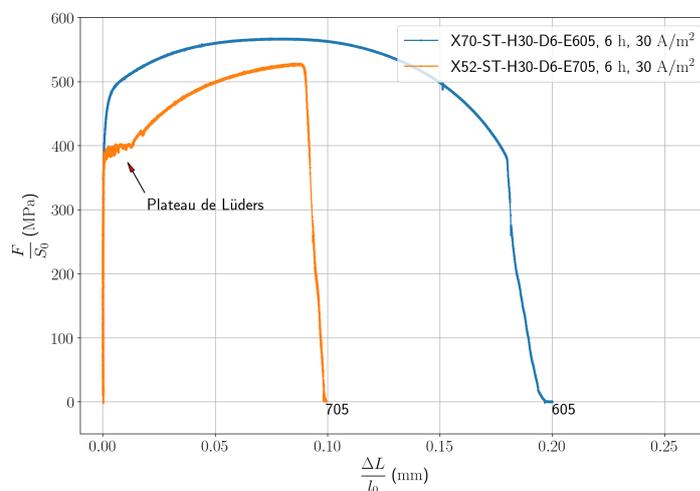


FIGURE 9: Comparaison tractions chargées à 30 A/m^2 pendant 6h

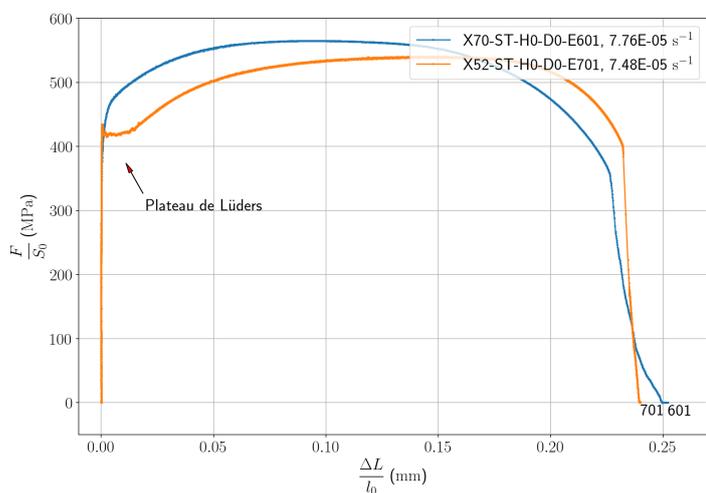


FIGURE 7: Comparaison tractions brutes à $7.5 \cdot 10^{-5}$ de vitesse de déformation

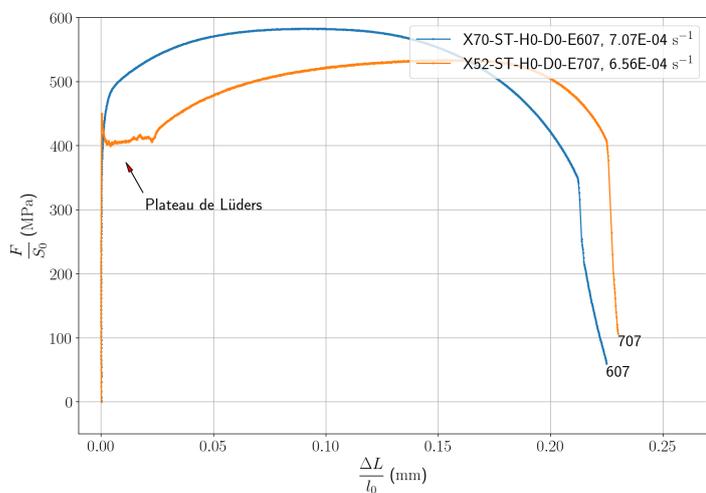


FIGURE 8: Comparaison tractions brutes à $7.5 \cdot 10^{-4}$ de vitesse de déformation

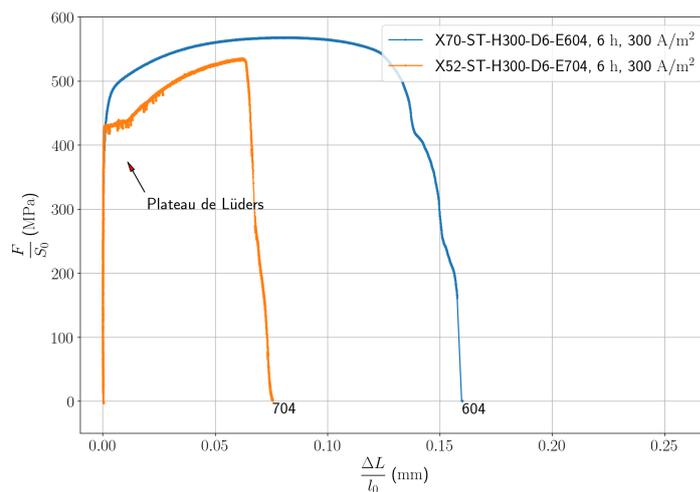


FIGURE 10: Comparaison tractions chargées à 300 A/m^2 pendant 6h

L'essai à 300 A/m² nous montre que le X52 est encore plus fragilisé, en gardant tout de même un comportement plastique similaire. L'allongement à rupture du X70 est lui aussi réduit, et le comportement global change.

4.3.2 Effet de la vitesse de déformation

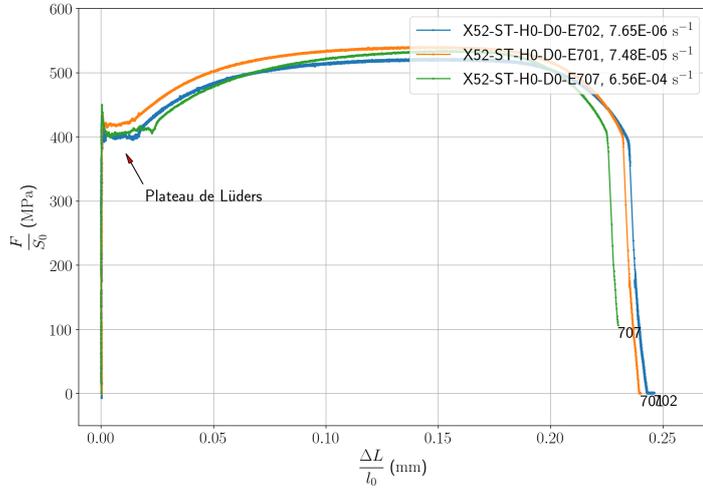


FIGURE 11: Effet du vitesse de déformation sur les courbes de traction - X52

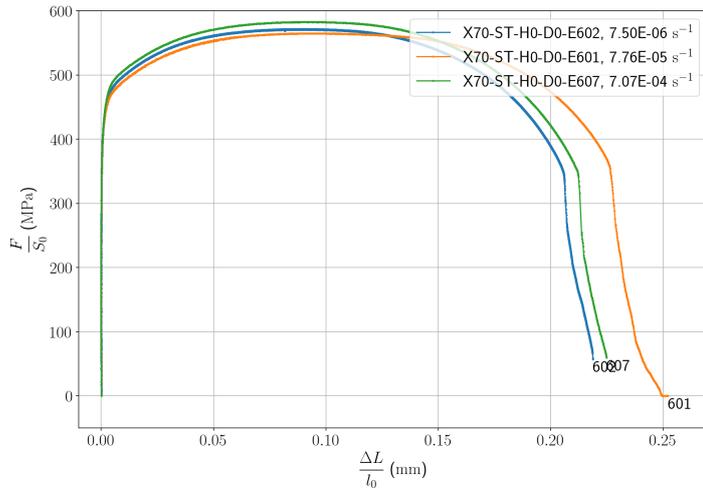


FIGURE 12: Effet du vitesse de déformation sur les courbes de traction - X70

Il apparaît clairement que le taux de déformation du matériau influe directement sur la valeur de l'allongement à rupture dans les Figure 11 et Figure 12. La résistance à la traction semble inchangée, les différentes valeurs obtenues pour les 3 essais pouvant être dues à une dispersion des propriétés des matériaux.

4.3.3 Effet de la teneur en hydrogène

La Figure 13 montre l'évolution de la courbe de traction en fonction du chargement en hydrogène effectué pour l'acier X52. L'effet sur la ductilité du matériau est frappant. La rupture est beaucoup plus rapide lorsqu'on augmente le chargement en H₂.

Il paraît clair sur la Figure 14 que l'acier X70 est lui aussi fortement fragilisé par l'hydrogène, mais tout de même beaucoup moins que le X52.

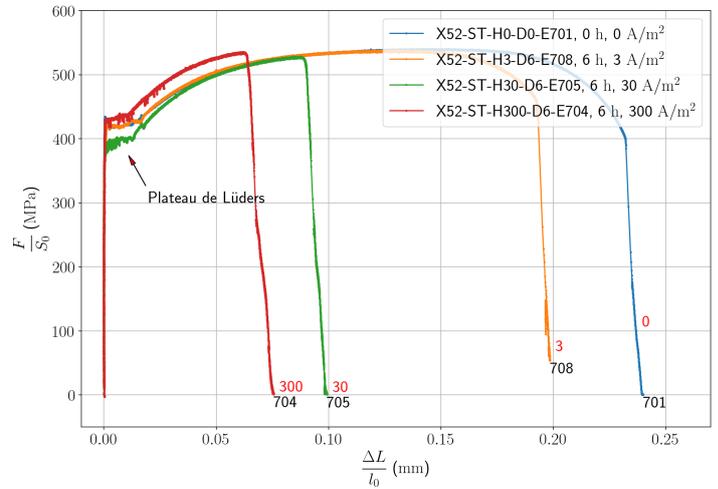


FIGURE 13: Effet du chargement sur les courbes de traction (X52 - densité de courant)

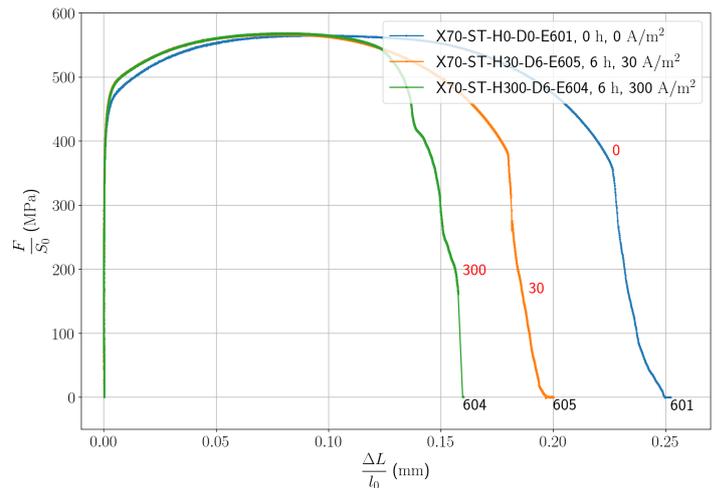


FIGURE 14: Effet du chargement sur les courbes de traction (X70 - densité de courant)

4.3.4 Résistance à la fissuration

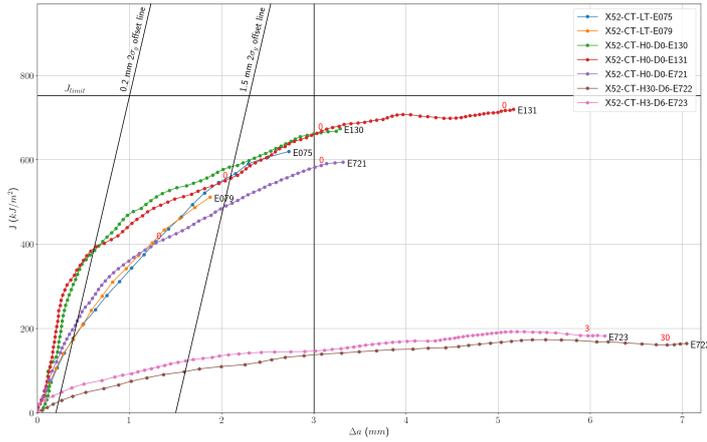


FIGURE 15: Courbe $J - \Delta a$ pour l'acier X52

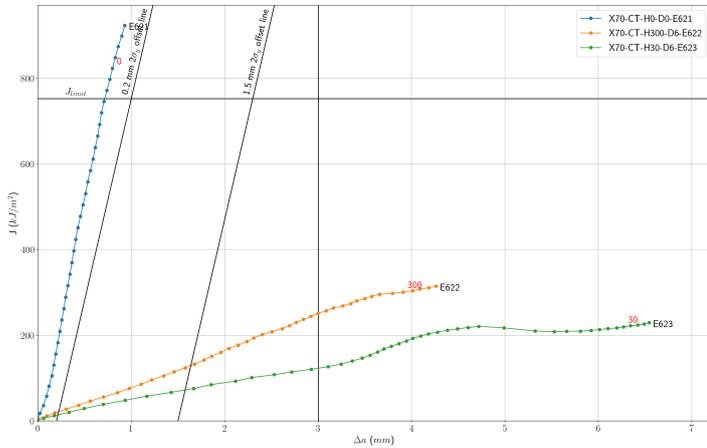


FIGURE 16: Courbe $J - \Delta a$ pour l'acier X70

Les essais de tenacité confirment les observations réalisées avec les essais de traction (cf Figure 15 et Figure 16) :

- la résistance de l'acier X70 brut est bien meilleure que celle du X52
- l'acier X70 résiste mieux pour une charge similaire en l'hydrogène

On remarque également parmi les essais X52 une différence notable entre les échantillons pré-fissurés ou non (E131, E132). Cela souligne l'importance de la pré-fissuration des éprouvettes avant les tests pour se rapprocher de l'état réel des matériaux du réseau qui ont subi des chocs et de l'usure.

4.4 Bilan

La première remarque à faire en voyant les données obtenues avec les essais repose sur le fait que le chargement en hydrogène n'a visiblement aucun effet sur le module d'Young, la limite d'élasticité et la résistance à la traction. Cela se voit aisément en se référant aux courbes obtenues ci-dessus : Figure 13 et Figure 14. On remarquera aussi que l'acier X70 a une limite d'élasticité légèrement plus élevée que le X52, ce qui est cohérent avec l'appellation de l'acier, qui fait référence à la résistance de l'acier. Par exemple, pour la nuance d'acier X70, cela signifie que le module de Young dans la direction la plus favorable est de 70 kpsi, c'est-à-dire 485 MPa environ.

Tous les essais effectués à différentes vitesses nous indiquent la même chose : l'acier X52 est bien entendu moins ductile que le X70. Mais les essais aux différents chargements nous donnent une

information supplémentaire pour la caractérisation de la fragilisation par hydrogène sur nos matériaux : la caractéristique la plus influencée par le chargement est la ductilité. En ce qui concerne l'acier X52, plus le chargement est important, plus la ductilité est faible. On observe grâce aux chargements faits à trois densités différentes (300, 30 et 3 A/m²) que la chute de ductilité est très rapide au départ et semble tendre vers une asymptote quand la densité devient très grande. Il semble donc pertinent de représenter l'évolution de l'allongement à rupture en fonction du chargement effectué (cf Figure 17). La courbe modèle est ici $A = \frac{\alpha}{(1+j)^\beta}$ avec A l'allongement à rupture, j la densité de courant, $\alpha = 0,2459$ correspondant à l'allongement à rupture sans chargement et $\beta = 0,2487$. Les éprouvettes comparées sont E702, E704, E705, E708.

En revanche pour l'acier X70, cet effet est beaucoup moins violent (peut-être car l'acier X70 non chargé est très résistant à la fissuration), mais tout de même important, avec par exemple une chute de l'allongement à rupture de 0,25 à 0,17 à 300 A/m².

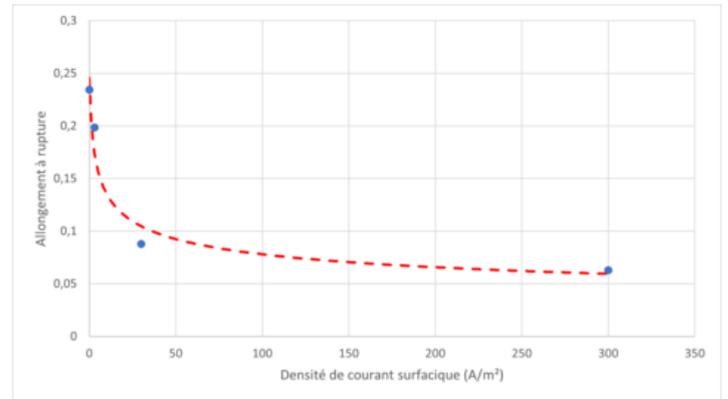


FIGURE 17: Evolution de l'allongement à rupture en fonction de la densité de courant utilisée (chargement de 6 h, acier X52)

Les photos des faciès de rupture réalisées au microscope permettent de mesurer, via le logiciel Fiji, les dimensions des surfaces pour ensuite calculer le coefficient de striction de l'essai en question. Ce coefficient est calculé via $Z = \frac{S_0 - S_f}{S_0}$ avec S_0 et S_f les surfaces des sections dans le plan S-T avant essai et après rupture respectivement. La représentation de l'évolution de ce coefficient en fonction de l'essai effectué (cf Figure 18), et en particulier en fonction de la densité de courant utilisée (pour la même durée de chargement) conforte les observations effectuées auparavant. En effet, la striction étant directement liée à la ductilité du matériau, plus la fragilisation par l'hydrogène (FPH) est grande, moins le matériau est ductile.

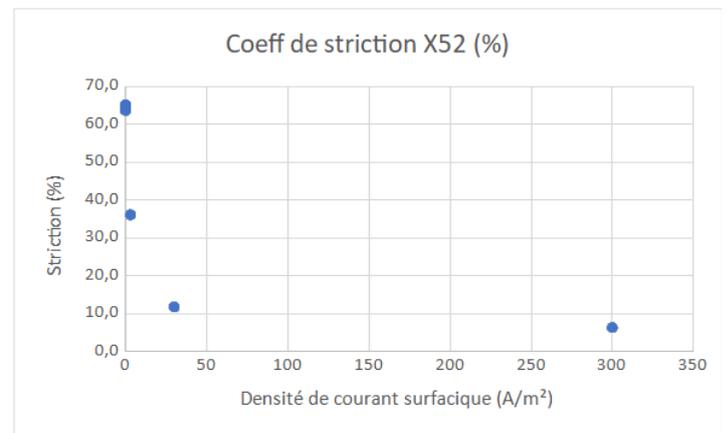


FIGURE 18: Coefficients de striction observés pour différents chargements sur l'acier X52

Il y a absence quasi-totale de striction sur les éprouvettes X52 très chargées, comme nous le constatons sur cette photo prise au microscope (cf Figure 19). Mais cette striction reste présente sur les éprouvettes X70 très chargées (cf Figure 20).

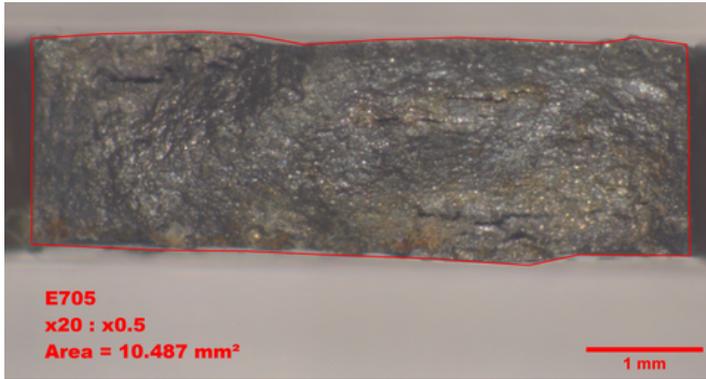


FIGURE 19: Faciès de rupture de l'éprouvette E705 (chargement de 6h, acier X52)

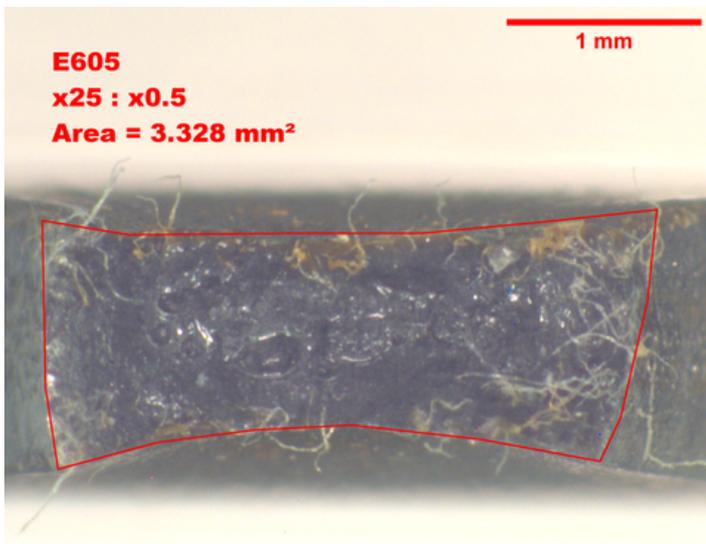


FIGURE 20: Faciès de rupture de l'éprouvette E605 (chargement de 6h, acier X70)

Un autre moyen de caractériser la fragilisation de nos matériaux est le calcul de la sensibilité à l'allongement (cf Figure 21) comme suit : $S\% = 100 \times \frac{\delta_0 - \delta_h}{\delta_0}$ où δ_0 représente l'allongement à rupture de l'éprouvette brute et δ_h celui de l'éprouvette chargée en H₂. On obtient les données suivantes.

A toutes ces considérations d'ajoutent enfin les observations au MEB et EDS qui indiquent et confirment également une plus grande fragilisation de l'acier X52 que le X70 (détaillées en F.3.5 (p. 42) et en F.3.6 (p. 42)).

4.5 Recommandations

Nous avons donc vu que l'acier 'vintage' et 'moderne' subissaient tous deux des fragilisations importantes à cause de l'hydrogène. Néanmoins, l'acier X70 est beaucoup plus résistant et peut tolérer de grandes charges d'hydrogène sans perdre significativement sa ductilité qui lui confère sa résistance. Cela peut s'expliquer par sa composition chimique et sa structure différente. De ce fait, utiliser de l'acier récent s'avère être une nécessité pour pouvoir injecter des pressions partielles importantes en hydrogène.

Toutefois, il convient de nuancer nos résultats : il faudrait réaliser des tests avec d'autres valeurs de chargement pour apporter plus

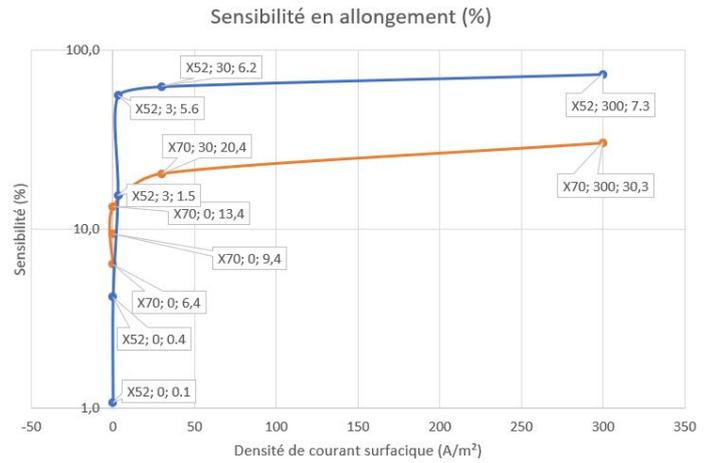


FIGURE 21: Sensibilité en allongement

de fiabilité aux modèles, et proposer la possibilité de faire les essais sur des mini-éprouvettes (dans le cadre de la chaire MESSIAH) pour éviter des prélèvements de pipelines destructifs.

Nous pouvons également émettre une critique vis à vis de la fiabilité du mode de chargement en hydrogène de nos éprouvettes. En effet, les conditions réelles d'utilisations des pipelines sont très éloignées de nos conditions expérimentales. Il faut donc garder en tête que notre modèle ne tente que de reproduire la diffusion de l'H₂ dans l'acier, et pas les conditions de pression s'exerçant en permanence sur le pipe. Des installations expérimentales plus sophistiquées (mors sous cloche étanche) permettraient d'effectuer par exemple des essais de traction sous pression d'hydrogène et sous basse température. Le Centre des Matériaux d'Evry peut accéder à ce genre de matériel, il pourrait donc être intéressant pour tous les acteurs de l'hydrogène d'effectuer de tels essais.

Il serait ainsi intéressant de développer des modèles informatiques afin de faciliter la conception ainsi que la prévision du comportement des aciers, de sorte d'obtenir une réduction des coûts de conception ou de transformation du réseau pour l'hydrogène.

5 Simulation

Il a été constaté expérimentalement qu'une forte exposition de l'acier à l'hydrogène conduisait à une fragilisation de ce dernier, particulièrement pour des aciers "vintage" tels que le X52 (ce constat étant nettement moins net pour des aciers modernes tels que le X70). Cependant, la distribution de la concentration en hydrogène ne nous étant pas accessible expérimentalement, il convient d'étudier l'influence de l'hydrogène sur le matériau en simulant la répartition de la concentration en hydrogène pour différents chargements.

Pour réaliser ces simulations couplant mécanique et diffusion, nous avons eu recours à la méthode des éléments finis, implémentée dans le logiciel Zebulon (Oudin, 2008), (Bendali, 2013), (Missoum-Benziane et al., 2011), (Babuška & Melenk, 1997), (Nourbakhshnia & Liu, 2011).

Cependant la réalisation de cette simulation suppose une connaissance des propriétés mécaniques, en particuliers des lois d'écrouissage des aciers considérés (X52 et X70). Nous avons donc commencé notre étude par une détermination empirique des lois d'écrouissage à partir des résultats expérimentaux obtenus sur des essais de traction. Une fois ces lois modélisées, nous les avons utilisées pour simuler le comportement d'autres éprouvettes (fissurées). De fait, la loi d'écrouissage est une propriété du matériau, indépendante de l'éprouvette utilisée. Cette étape nous a donc permis d'obtenir une caractérisation de nos deux aciers.

Une fois nos matériaux caractérisés nous avons pu étudier l'évo-

lution de la concentration en hydrogène dans le matériau lors d'une sollicitation mécanique. Nous avons ainsi réalisé des simulations sur des éprouvettes de traction qui montrent des concentrations maximales d'hydrogène en les points soumis à de fortes pressions ou à de fortes déformations.

Cependant la principale différence observée expérimentalement entre le comportement d'un acier chargé ou non en hydrogène se situe au moment de la rupture. Dès lors nous avons simulé l'évolution de la concentration en hydrogène dans les éprouvettes fissurées afin de mieux comprendre le phénomène de rupture prématurée constaté expérimentalement.

5.1 Caractérisation des aciers étudiés à partir des essais de traction

Avant de pouvoir étudier l'évolution de la concentration en hydrogène dans nos deux aciers, il est nécessaire de déterminer les lois d'érouissage des matériaux utilisés dans la fabrication des pipelines (i.e. les lois régissant les contraintes s'exerçant en un point du matériau en fonction du déplacement subi par ce dernier). La loi d'érouissage étant une caractéristique du matériau, ce travail préliminaire permet de réaliser ensuite des simulations, en présence d'hydrogène notamment, et indépendamment de la forme de l'objet modélisé.

5.1.1 Modélisation des lois d'érouissage

Pour modéliser les lois d'érouissage des deux aciers, un regard sur les courbes contrainte-déplacement (notés désormais σ et ϵ) obtenues expérimentalement sur les éprouvettes ST permet de déterminer un type de fonction pour la loi $\sigma = f(\epsilon)$. En l'occurrence, on obtient à première vue les profils suivants :

- $\sigma_{X52}(\epsilon) = \max(r_1, r_2 + q_1(1 - e^{-b_1\epsilon}))$
- $\sigma_{X70}(\epsilon) = r_1 + q_1(1 - e^{-b_1\epsilon})$

Le max dans la loi d'érouissage du métal X52 permet la modélisation du plateau de Lüders présent seulement dans ce métal pour cette étude

Il suffit donc d'interpoler cette fonction via `curvefit` du module `numpy` de python avec les données expérimentales pour optimiser au mieux les coefficients.

Après plusieurs essais, il s'avère que les modèles les plus adaptés sont du type :

- $\sigma_{X52}(\epsilon) = \max(r_1, r_2 + q_1(1 - e^{-b_1\epsilon}) + m_1\epsilon)$
- $\sigma_{X70}(\epsilon) = r_1 + q_1(1 - e^{-b_1\epsilon}) + q_2(1 - e^{-b_2\epsilon}) + m_1\epsilon$

Après détermination des coefficients optimaux on obtient les lois suivantes :

- $\sigma_{X52}(\epsilon) = \max(423, 361 + 218(1 - e^{-25\epsilon}) + 349\epsilon)$
- $\sigma_{X70}(\epsilon) = 350 + 148(1 - e^{-30\epsilon}) + 107(1 - e^{-923\epsilon}) + 288\epsilon$

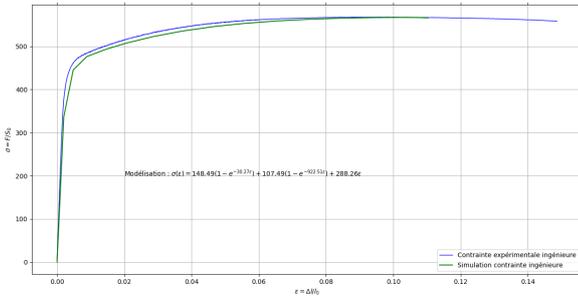


FIGURE 22: Modélisation $\sigma_{X70}(\epsilon)$

Sur les Figure 22 et Figure 23 sont représentés les résultats obtenus expérimentalement et ceux obtenus avec la simulation. Si les courbes de simulations rendent bien compte de l'érouissage

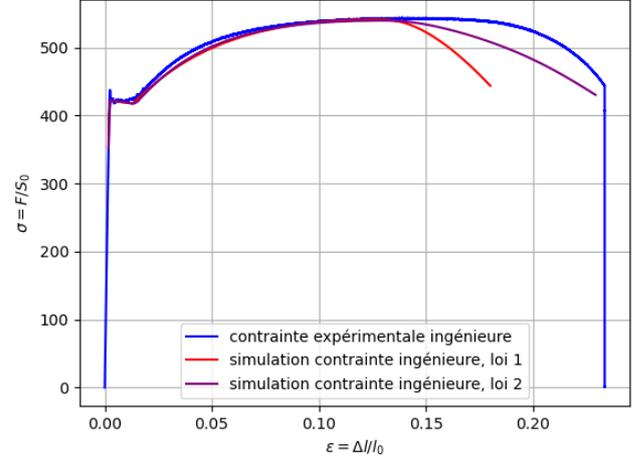


FIGURE 23: Modélisation $\sigma_{X52}(\epsilon)$

jusqu'au maximum de contrainte, elles se détachent de la réalité expérimentale après ce maximum. Néanmoins, cela reste logique puisque la simulation ne prend pas en compte la rupture de l'acier. Ainsi, on ne considèrera seulement les phases d'élasticité et de plasticité jusqu'au maximum de contrainte.

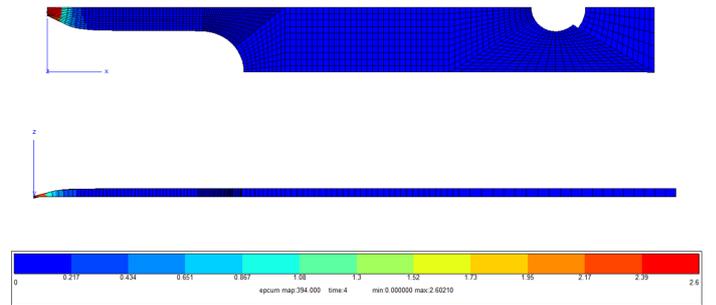


FIGURE 24: Simulation de la déformation d'une éprouvette ST

Les propriétés de symétrie de l'éprouvette permettent d'alléger les calculs en n'en modélisant qu'un 8^{ème} comme montré sur la Figure 24. En effet, il suffit d'imposer des conditions de déplacements nuls pour les noeuds du maillages des ensembles $\{x = 0\}$, $\{y = 8\}$ et $\{z = 0\}$.

5.1.2 Utilisation sur d'autres éprouvettes

On notera C_L la concentration en hydrogène dit "libre" et C_T la concentration en hydrogène dit "piégé". On désignera aussi par NILS (Normal Interstitial Lattice Site) les sites intersticiels de la maille.

D'après (Sofronis & McMeeking, 1989) on a :

$$C_L = \theta_L \beta N_L$$

$$C_T = \theta_T \chi N_T$$

où θ_L et θ_T représentent les ratios entre les sites occupés et ceux disponibles, $\beta = 6$ le nombre de NILS par atome de maille (cette valeur résulte de l'hypothèse d'occupation des sites tétraédriques), $\chi = 1$ le nombre d'atomes d'hydrogène contenus dans un même piège de la maille, $N_L = 8.4683 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ le nombre d'atomes de fer (de solvant) par unité de volume et N_T le nombre de piège par unité de volume.

En notant K la constante d'équilibre associée à la réaction d'équilibre entre les chargements libre et piégé, on a :

$$K = \frac{1 - \theta_L}{\theta_L} \cdot \frac{\theta_T}{1 - \theta_T}$$

FIGURE 25: Evolution de la déformation et de la pression sur une éprouvette CT en 3D

5.2 Evolution de la distribution d'hydrogène

5.2.1 Identification des mécanismes

L'évolution de la concentration en hydrogène dans les aciers peut s'expliquer à l'échelle microscopique par deux phénomènes.

D'une part, les aciers ayant un maillage cubique centré, l'hydrogène peut s'insérer dans des sites intersticiels. Ces derniers sont de deux types, tétraédriques ou octaédriques. En dépit d'arguments en faveur de l'occupation des sites octaédriques (Sturges & Miodownik, 1969), le consensus semble s'être établi en faveur de l'occupation des sites tétraédriques par l'hydrogène (Sofronis & McMeeking, 1989), (Fallahmohammadi et al., 2013). C'est cette dernière qui a été supposée dans le modèle utilisé ici. Un atome d'hydrogène interstitiel est qualifié de "libre" et peut se déplacer dans le matériau en fonction du gradient de pression. De fait lorsqu'une région du matériau est en compression les atomes de fer du maillage se ressert, réduisant la taille des sites intersticiels, ce qui a tendance à en chasser l'hydrogène. A l'inverse dans les régions du matériau en tension, les mailles du réseau d'atomes de fer ont tendance à s'agrandir, ce qui facilite l'occupation des sites intersticiels par l'hydrogène. Ainsi la concentration en hydrogène libre dans le matériau réagit au champ de pression, et a tendance à être maximale dans les régions en forte tension, i.e. là où la pression est fortement positive (Degtyarenko & Pisarev, 2016).

D'autre part le réseau d'atomes de fer de notre matériau présente des défauts. Ces derniers peuvent être ponctuels ou linéaires, on parle dans le dernier cas de dislocations. Ces dislocations forment des sites privilégiés dans lesquels l'hydrogène peut se retrouver piégé, on trouve donc une concentration importante en hydrogène "piégé" dans les régions présentant une forte densité linéaire de dislocations. La formation de dislocations a lieu lors d'une déformation plastique (donc irréversible) du matériau (Koyama et al., 2017). Ainsi la concentration en hydrogène piégé dans le matériau dépend de la déformation plastique cumulée, puisque la densité linéaire de dislocation a tendance à croître avec cette dernière, et la concentration en hydrogène piégé a tendance à être maximale là où la déformation plastique cumulée est maximale (Oriani, 1970).

5.2.2 Modèle et hypothèses de simulation

Formalisons à présent les phénomènes décrits précédemment.

On a donc un équilibre local entre les différentes concentrations en hydrogène, la concentration totale en hydrogène étant la somme des concentrations en hydrogène libre et piégé.

On suppose désormais $C_L \ll N_L$ (i.e. $\theta_L \ll 1$: le nombre d'atome d'hydrogène dans un volume donné est très petit devant le nombre d'atomes de fer dans le même volume. Il s'agit d'une hypothèse de faible chargement en hydrogène qui sera vérifiée dans nos simulations (chargement initial d'environ 100 ppm)).

L'équation de diffusion de l'hydrogène dans le métal est donnée par la loi de Fick qui s'écrit ici :

$$J = -D \nabla C_L + \frac{D C_L}{RT} \nabla (\bar{V}_H P)$$

où J est le flux d'hydrogène, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $\bar{V}_H = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, (σ_{ij}) la contrainte appliquée, P la pression et D le coefficient de diffusion donné par :

$$D = 2 \cdot 10^{-7} e^{-\frac{6.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

On assiste ainsi, en plus des phénomènes de migration d'hydrogène en fonction de la sollicitation mécanique sus-mentionnées, à des phénomènes de pompage, de l'hydrogène libre par l'hydrogène piégé par exemple puisque ce dernier est réactif au nombre de pièges disponibles, qui dépend lui même de la contrainte mécanique. En effet, de l'équation précédente on peut dériver la relation entre l'évolution de C_L et celle de C_T (Fallahmohammadi et al., 2013) :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{C_L}{\left[1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}\right]} \Delta C_L$$

Ces différentes équations ont données lieu au modèle de diffusion de l'hydrogène avec lequel les simulations ont été réalisées.

Afin de simplifier au maximum les simulations, les rétro-actions de l'hydrogène sur les lois d'écroutissage (i.e. mécanisme HELP pour Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) n'ont pas été prises en compte. Néanmoins, (Ayadi, 2017) et (Matsui et al., 1979) montrent que l'effet HELP est négligeable pour de faibles chargements en hydrogène (i.e. $C < 500$ ppm).

De plus, l'avancée de la fissure dans l'éprouvette n'est pas non plus prise en compte. L'étude sera donc limitée à la situation avant rupture de l'acier et permettra d'expliquer *qualitativement* la rupture prématurée du matériau par une concentration très importante en hydrogène au niveau de la pointe de fissure.

5.2.3 Simulations sur des éprouvettes NT10

Il convient à présent de vérifier la cohérence de ce modèle avec les différents comportements décrits précédemment. Pour ce faire nous avons simulé l'évolution de la concentration en hydrogène dans une éprouvette de traction NT10.

Cette simulation a été réalisée avec un chargement initial uniforme en hydrogène. Le chargement mécanique est le suivant :

- de 0s à 16s on charge linéairement de 0 à 16kN
- de 16s à 10000s on maintient le chargement à 16kN

- Les concentrations en hydrogène libre et piégé ont été tracées en
- (a / vert) : au centre de l'éprouvette, où la contrainte finale est maximale
 - (b / rouge) : à la base du congé, où la déformation plastique cumulée finale est maximale
 - (c / orange) : au sommet du congé, qui est en compression
 - (d / jaune) : sur l'axe de traction de l'éprouvette, au centre, où il n'y a pas de déformation plastique

Pour la localisation des points, se référer à la Figure 26

FIGURE 26: Evolution de C_L et C_T en différents points de l'éprouvette NT10 pour l'acier X52

Les résultats obtenus sur la Figure 26 rendent bien compte des différents phénomènes décrits. Dans un premier temps on assiste à une déformation élastique de notre matériau, il n'y a alors pas d'accumulation particulière d'hydrogène, libre ou piégé, en (a) et (b).

À $t = 1.73s$, le matériau commence à plastifier le long de la partie inférieure du congé (points (a) et (b)). On observe alors une augmentation très rapide de la concentration en hydrogène piégé en ces deux points (car la densité linéaire de dislocations augmente lors de la plastification) alors que la concentration en hydrogène piégé reste relativement stable en (c) et (d) (la plasticité ne s'est pas encore généralisée).

Cette augmentation de la concentration en hydrogène piégé est en partie permise par un pompage de l'hydrogène libre présent localement, d'où la diminution momentanée de la concentration en hydrogène libre en (b) en dépit d'une augmentation de la pression. On observe également une migration de l'hydrogène libre présent au voisinage de (c) du fait de la compression s'exerçant dans cette région. De plus cette diminution permet de souligner la réversibilité du phénomène de pompage de l'hydrogène libre par les pièges puisque l'on assiste en (c) à une diminution de la concentration en hydrogène piégé, qui est libéré suite à la diffusion de l'hydrogène libre (équilibre entre les deux concentrations), et peut ensuite lui aussi migrer vers la partie inférieure de l'éprouvette. On assiste à un phénomène similaire en (d) mais ce dernier est plus tardif et moins ample car la compression y est plus faible et l'entrée en compression plus tardive.

À $t = 16s$ le chargement mécanique cesse. Le phénomène de pompage de l'hydrogène libre par l'hydrogène piégé observé en (b)

est alors progressivement compensé par la migration de l'hydrogène uniformément réparti dans le reste de l'éprouvette vers la partie inférieure (zone de forte pression). Cependant les deux mécanismes ont des cinétiques très différentes : le pompage de l'hydrogène libre est presque instantané tandis que la migration, dont la cinétique est caractérisée par le coefficient D , est beaucoup plus lente. C'est cette concurrence entre des phénomènes aux cinétiques très différentes qui explique la baisse initiale puis l'augmentation de la concentration en hydrogène libre alors que la pression (qui pilote asymptotiquement la concentration en hydrogène libre) ne cesse de croître en (b). En outre la proximité du point (b) avec le maximum de pression (a) explique la diminution subite de la concentration en hydrogène piégé à $t = 16s$: l'hydrogène libre présent en (b) est attiré par la région où se situe le point (a) en raison du gradient de pression et le phénomène d'équilibrage entre les deux concentrations en hydrogène déjà décrit conduit à vider transitoirement les pièges présents au voisinage de (b). Cela permet aussi d'expliquer le fait que C_L ne diminue pas en (a) même lorsque le matériau plastifie dans cette région.

Cependant, en dépit de tous ces effets de concurrence temporaire, on observe bien asymptotiquement que plus la pression finale en un point est importante, plus la concentration libre finale en hydrogène libre y est importante.

Il n'en va pas entièrement de même pour la déformation plastique cumulée et la concentration finale en hydrogène piégé. En effet la concentration finale en hydrogène piégé en (b) est inférieure à celle en (a) en dépit d'une déformation plastique cumulée plus importante. Ce phénomène peut s'expliquer par un fort gradient de pression finale entre ces deux points qui limite la concentration finale en hydrogène libre en (b) et donc, du fait de l'équilibrage entre hydrogène libre et piégé en (b), la concentration en hydrogène piégé en ce point.

5.2.4 Simulations sur des éprouvettes fissurées (CT12.5)

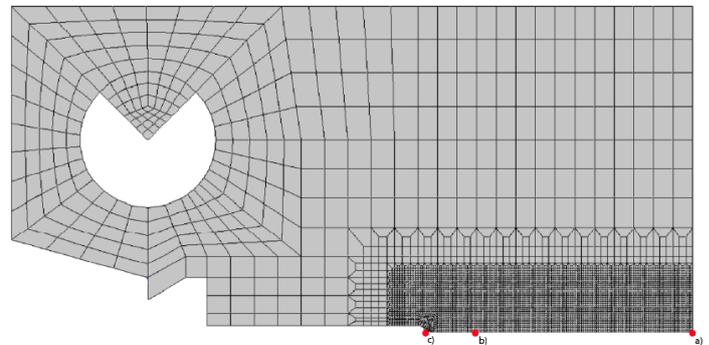


FIGURE 27: Maillage éprouvette CT

Le but de l'étude étant de modéliser la propagation d'hydrogène au voisinage de fissures dans les aciers, les simulations ont été réalisées sur des éprouvettes CT. Toujours dans l'optique de simplifier les calculs, le chargement en hydrogène a été pris uniforme et de 121 ppm afin de ne pas prendre en compte les effets de l'hydrogène sur la loi d'écrouissage (ce qui est en accord avec les hypothèses de (Ayadi, 2017) et (Matsui et al., 1979) et correspond, en ordre de grandeur, aux chargements réalisés par électrolyse lors des expériences qui ont été menées).

Afin de pouvoir comparer les résultats, les différentes simulations ont été réalisées avec le même chargement (voir Figure 28) :

- de 0s à 16s on charge linéairement de 0 à 16kN
- de 16s à 10000s on maintient le chargement à 16kN

Résultats en pointe de fissure

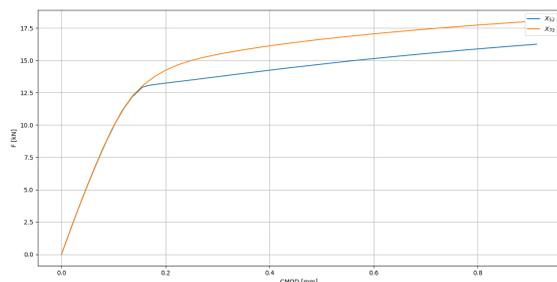


FIGURE 28: Courbes d'érouissage pour les deux aciers

FIGURE 29: Evolution de la distribution d'hydrogène pour l'acier X70 en pointe de fissure

FIGURE 30: Evolution de la distribution d'hydrogène pour l'acier X52 en pointe de fissure

FIGURE 31: Evolutions mécaniques pour l'acier X70 en pointe de fissure

FIGURE 32: Evolutions mécaniques pour l'acier X52 en pointe de fissure

On distingue sur les Figure 31 et Figure 32 différents régimes. Dans un premier temps (entre $t = 0$ s et $t = 1.61$ s) on assiste à une déformation élastique de notre matériau, il n'y a alors pas d'accumulation d'hydrogène, libre ou piégé, en pointe de fissure (cf Figure 29 et Figure 30). Le matériau commence ensuite à plastifier en pointe de fissure. On observe alors une augmentation très rapide de la concentration en hydrogène piégé (car la densité linéaire de dislocations augmente lors de la plastification). Cette augmentation de la concentration en hydrogène piégé est en partie permise par un pompage de l'hydrogène libre présent en pointe de fissure, d'où la diminution de la concentration en hydrogène libre en pointe de fissure en dépit d'une augmentation de la pression (cf Figure 29 et Figure 30). Ce phénomène de pompage de l'hydrogène libre par l'hydrogène piégé est progressivement compensé par la migration de l'hydrogène uniformément réparti dans le reste de l'éprouvette vers la pointe de fissure (zone de forte pression). Cependant les deux mécanismes ont des cinétiques très différentes : le pompage de l'hydrogène libre est presque instantané tandis que la migration, dont la cinétique est caractérisée par le coefficient D , est beaucoup plus lente. C'est cette concurrence entre des phénomènes aux cinétiques très différentes qui explique la diminution initiale puis la recrudescence de la concentration en hydrogène libre alors que la pression (qui pilote asymptotiquement la concentration en hydrogène libre) ne cesse de croître en pointe de fissure (cf Figure 29 et Figure 30).

Dans un second temps, à partir de $t = 16$ s, on maintient une force constante sur la goupille et le matériau cesse donc de plastifier. On observe alors une rupture de pente mais la hausse de la

concentration en hydrogène piégé se poursuit lentement du fait de la cinétique de la diffusion de l'hydrogène libre (et de l'équilibrage entre les concentrations en hydrogène libre et piégé en pointe de fissure).

L'examen des concentrations en pointe de fissure fait apparaître une prédominance de l'hydrogène piégé dans l'hydrogène total, qui semble se confirmer en différents points de l'éprouvette. Cependant si l'on considère la région où la pression est maximale (en retrait de la fissure de 3-4 fois le rayon de l'érouissage d'après (Das et al., 2015)) c'est la concentration en hydrogène libre qui prédomine légèrement (cf Figure 33 et Figure 34), ce qui est en accord avec le fait que ce point est caractérisé par une forte pression (devant celle exercée loin de la pointe de fissure) et une faible déformation plastique (devant celle en pointe de fissure).

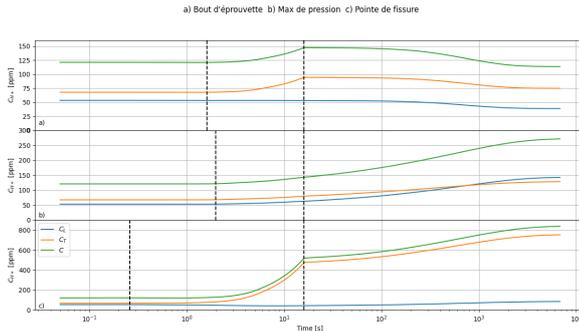


FIGURE 33: Evolution de C_L et C_T en différents points de l'éprouvette pour l'acier X70

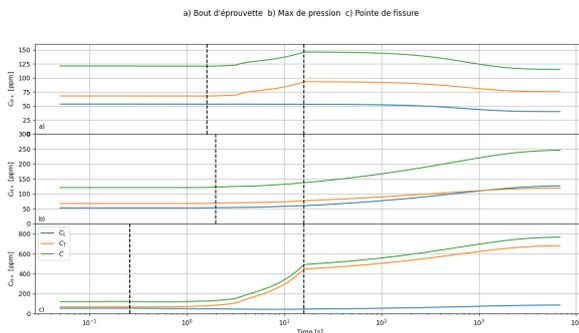


FIGURE 34: Evolution de C_L et C_T en différents points de l'éprouvette pour l'acier X52

Les différentes zones délimitées sur les Figure 29 et Figure 30 représentent les étapes de la simulation :

- élasticité
- plasticité
- maintien de la force

Les points a) b) et c) sont montrés sur la Figure 27.

5.2.5 Limites de la simulation

Les simulations présentées ne peuvent pas représenter la réalité dans son entièreté. D'une part, la propagation de la fissure n'a pas été prise en compte dans la simulation, qui a par ailleurs été réalisée avec le formalisme des petites déformations, et ne donc des résultats valables que lorsque la déformation plastique reste effectivement très petite devant l'unité. Ainsi, les résultats ne sont fiables que jusqu'à un certain point. Au delà d'une certaine déformation la pointe de fissure "avance" sur un système physique, tandis que dans notre modèle la fissure garde toujours la même longueur quelle que soit la pression en pointe de fissure. Dans ces conditions les phénomènes

décrits et analysés restent qualitativement valables mais les valeurs données par la simulation sont à considérer avec prudence. D'autre part, comme les graphes précédents le montrent, la concentration en hydrogène en pointe de fissure dépasse les 500ppm après la phase de plasticité et les conditions de (Ayadi, 2017) et (Matsui et al., 1979) permettant de s'affranchir des effets de l'hydrogène sur les lois d'érouissage ne sont plus respectées. C'est également ici que notre simulation atteint ces limites. Dans la mesure où, dans un souci de simplicité, nous ne prenons pas en compte la rétroaction de la concentration en hydrogène sur le comportement mécanique du système, il nous est possible d'expliquer les phénomènes de fragilisation par hydrogène mais pas de les prévoir et les quantifier, par exemple en comparant la déformation subie par une même éprouvette en présence et en l'absence d'hydrogène.

5.2.6 Améliorations et perspectives

En dépit des réponses qualitatives qui ont pu être apportées par les simulations précédentes et qui permettent de comprendre le phénomène de fragilisation assistée par hydrogène, les modèles utilisés, comme la méthodologie employée, pourraient faire l'objet d'améliorations. Nous avons déjà noté les limitations du modèle utilisé pour les simulations, et dont la levée permettrait d'apporter des réponses valables dans un cadre plus général, et de façon plus quantitative. Cependant la méthodologie utilisée pourrait aussi être améliorée afin de consolider les résultats proposés. De fait l'étalonnage des lois d'érouissage a été réalisé en effectuant des simulations sur des pièces proches de celles sur lesquelles nous avons ensuite fait nos observations. Les simulations réalisées en l'absence d'hydrogène sur les éprouvettes fissurées CT ont permis de valider qualitativement les justesse des lois d'érouissage proposées, mais cette démarche aurait gagnée à être poussée plus avant, par exemple en comparant les résultats sur les éprouvettes fissurées (qui n'ont pas servi à l'étalonnage) avec les résultats des essais de tractions réalisés sur ces mêmes éprouvettes. Nous n'avons pas effectué ces comparaisons car la non prise en compte de l'avancée de la pointe de fissure les rendaient difficiles. Une autre façon de consolider nos résultats aurait été de réaliser des simulations sur des pièces plus représentatives que de simples éprouvettes, fissurées ou non, par exemple des portions de pipeline, et ce afin de rendre compte des phénomènes plus globaux qui peuvent se produire et que la taille réduite d'une éprouvette ne permet pas de restituer. La principale limite à nos simulations restant néanmoins l'absence de rétroaction de l'hydrogène sur le comportement mécanique du système.

6 Conclusion

Nous avons donc montré qu'il existe, aujourd'hui, une multitude de procédés permettant de produire de l'hydrogène. Actuellement, la plupart de l'hydrogène provient du réformage de méthane car c'est de loin la méthode la moins coûteuse si l'on ne s'occupe pas du captage du CO₂ émit lors de la production (ce que la plupart des producteurs d'hydrogène par SMR ne font pas). Néanmoins, dans un contexte de transition énergétique et de décarbonation de l'énergie, la production d'hydrogène par électrolyse paraît comme une solution prometteuse puisque très bas carbone lorsqu'elle est couplée à un réseau électrique issu du nucléaire ou d'ENR. De plus, les perspectives d'évolution en terme de coût de production et de législation bas carbone pourraient être en faveur de l'électrolyse d'ici 2050.

Si plusieurs moyens de transport sont envisagés pour l'hydrogène, il apparaît que le transport par camion représenterait un investissement trop important et trop peu rentable comme l'analyse des coûts à partir du projet MosaHyC le montre, les coûts provenant principalement de la compression de l'hydrogène. Cependant, il semblerait qu'adapter l'ancien réseau de transport serait

économiquement viable et bien moins polluant que le transport routier.

Néanmoins, les expérimentations qui ont été réalisées montrent que l'acier X52 est bien moins résistant que l'acier X70 et que leurs réactions à des chargements en hydrogène égaux, leurs comportements sont forts différents.

Les simulations réalisées permettent d'avoir un point de vue plus précis sur ce qu'il se passe dans l'acier lors des contraintes qui lui sont appliquées en présence d'hydrogène. Si ce dernier semble être plus réactif et mobile dans un acier moderne que dans un acier vintage, il n'en reste pas moins que l'acier X70 semble être plus propice au transport de l'hydrogène à grande échelle grâce à sa résistance plus importante.

Des expérimentations et simulations plus poussées qui prendraient en compte les conditions réelles et les rétro-actions de l'hydrogène sur les lois d'érouissage des aciers permettraient sans doute de déterminer si l'acier vintage pourrait tout de même être utilisé pour le transport de l'hydrogène car nos résultats actuels ne permettent pas de faire cette conclusion.

7 Bibliographie

- Ayadi, S. (2017). *Fissuration induite par l'hydrogène de polycristaux de fer déformés plastiquement : analyse expérimentale et simulation numérique* [Thèses, Université Sorbonne Paris Cité]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01914955>
- Babuška, I., & Melenk, J. M. (1997). The partition of unity method. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 40(4), 727-758. [https://doi.org/10.1016/S0045-7825\(96\)01087-0](https://doi.org/10.1016/S0045-7825(96)01087-0)
- Barnoush, A., & Vehoff, H. (2010). Recent Developments in the Study of Hydrogen Embrittlement : Hydrogen Effect on Dislocation Nucleation. *Acta Materialia*, 58(16), 5274-5285. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.057>
- Bendali, A. (2013). Méthode des éléments finis. *Univeristé de Toulouse*, 112. https://www.math.univ-toulouse.fr/~abendali/gm4_EF_bendali.pdf
- Bento, N. (2010). *La transition vers une économie de l'hydrogène : infrastructures et changement technique* [Thèse de doctorat, Université Pierre Mendès-France - Grenoble II]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00463857>
- Brass, A.-M., Chêne, J., & Coudreuse, L. (2000). Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes. *Techniques de l'ingénieur "Corrosion Vieillessement"*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/corrosion-et-vieillessement-phenomenes-et-mecanismes-42371210/fragilisation-des-aciers-par-l-hydrogene-mecanismes-m176/>
- Brriottet, L., Batisse, R., Dinechin, G. de, Langlois, P., & Thiers, L. (2012). Recommendations on X80 steel for the design of hydrogen gas transmission pipelines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(11), 9423-9430. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.009>
- Christensen, A. (2020). Assessment of Hydrogen Production Costs from Electrolysis : United States and Europe. *International Council on Clean Transportation*. <https://theicct.org/publications/assessment-hydrogen-production-costs-electrolysis-united-states-and-europe>
- Damien, A. (1992). Hydrogène par électrolyse de l'eau. *Techniques de l'ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/archive-1/hydrogene-par-electrolyse-de-l-eau-j6366/>
- Das, S., Kizilkanat, A., & Neithalath, N. (2015). Crack propagation and strain localization in metallic particulate-reinforced cementitious mortars. *Materials & Design*, 79, 15-25. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.04.038>
- Degtyarenko, N. N., & Pisarev, A. A. (2016). Simulation of diffusion of hydrogen atoms in the lattice of tungsten. *Journal of Physics : Conference Series*, 748, 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/748/1/012010>
- Fallahmohammadi, E., Bolzoni, F., & Lazzari, L. (2013). Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(5), 2531-2543. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.059>
- French, S. (2020). The role of zero and low carbon hydrogen in enabling the energy transition and the path to net zero greenhouse gas emissions : with global policies and demonstration projects hydrogen can play a role in a net zero future. *Johnson Matthey Technology Review*, 64(3), 357-370. <https://doi.org/10.1595/205651320X15910225395383>
- Fulcheri, L. (2020). Production d'hydrogène décarboné : la troisième voie. *Annales des Mines - Responsabilité et environnement*, N°99(3), 93. <https://doi.org/10.3917/re1.099.0093>
- Gigawatt green hydrogen plant : State-of-the-art design and total installed capital costs. (2020). *Institute for Sustainable Process Technology*.
- Hart, D. (2003). Hydrogen : a truly sustainable transport fuel? *Frontiers in Ecology and the Environment*, 1(3), 138-145. <https://doi.org/10.2307/3867986>
- James, B. D., DeSantis, D. A., & Saur, G. (2016). *Final Report : Hydrogen Production Pathways Cost Analysis (2013 - 2016)*. <https://doi.org/10.2172/1346418>
- Koyama, M., Onishi, Y., & Noguchi, H. (2017). Characteristics of hydrogen-assisted intergranular fatigue crack growth in interstitial-free steel : role of plastic strain localization. *International Journal of Fracture*, 206(1), 123-130. <https://doi.org/10.1007/s10704-017-0205-3>
- Kudria, S., Ivanchenko, I., Tuchynskiy, B., Petrenko, K., Karmazin, O., & Riepin, O. (2020). Resource potential for wind-hydrogen power in Ukraine. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.211>
- Laveissiere, S. (2012). Les technologies de l'hydrogène au CEA. *CEA*, 33, 1-24.
- Les relations entre la contrainte et la déformation. (2006). *"Techniques du bâtiment : l'enveloppe du bâtiment"*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-et-travaux-publics-th3/techniques-du-batiment-construire-metallique-43806210/les-relations-entre-la-contrainte-et-la-deformation-tba1340/>
- Matsui, H., Kimura, H., & Moriya, S. (1979). The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation. *Materials Science and Engineering*, 40(2), 207-216. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(79\)90191-5](https://doi.org/10.1016/0025-5416(79)90191-5)
- Missoum-Benziane, D., Chiaruttini, V., Garaud, J.-D., Feyel, F., Focher, R., Osipov, N., Quilici, S., Rannou, J., Roos, A., & Ryckelynck, D. (2011). Z-Set/ZeBuLoN : Une Suite Logicielle Pour La Mécanique Des Matériaux et Le Calcul de Structures. *10e Colloque National En Calcul Des Structures*, 8 p. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00592920>
- Mytelka, L. K., & Boyle, G. (éds.). (2008). *Making choices about hydrogen : transport issues for developing countries*. International Development Research Centre ; United Nations University Press.
- Nourbakhshnia, N., & Liu, G. R. (2011). A quasi-static crack growth simulation based on the singular ES-FEM. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 88(5), 473-492. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/nme.3186>
- Olden, V., Alvaro, A., & Odd, M. (2012). Hydrogen Diffusion and Hydrogen Influenced Critical Stress Intensity in an API X70 Pipeline Steel Welded Joint Experiments and FE Simulations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(15), 11474-11486. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.005>
- Oriani, R. A. (1970). The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metallurgica*, 18(1), 147-157. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90078-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7)
- Oudin, H. (2008). *Méthode des éléments finis*. <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00341772/PDF/bouquin.pdf>
- Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. (2019). *AFHYAC, Fiche 3.2.1*.
- Shibata, A., Madi, Y., Okada, K., Tsuji, N., & Besson, J. (2019). Mechanical and microstructural analysis on hydrogen-related fracture in a martensitic steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(54), 29034-29046. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.097>
- Sofronis, P., & McMeeking, R. M. (1989). Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 37(3), 317-350. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(89\)90002-1](https://doi.org/10.1016/0022-5096(89)90002-1)
- Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, Pub. L. No. E1820 (2008).
- Sturges, C. M., & Miodownik, A. P. (1969). The interaction of

- hydrogen and dislocations in iron. *Acta Metallurgica*, 17(9), 1197-1207. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(69\)90097-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90097-2)
- Surla, K. (2019). Hydrogène. *Techniques de l'ingénieur - "Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique"*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie-42319210/hydrogene-j6368/>
- Tlili, O., Mansilla, C., Frimat, D., & Perez, Y. (2019). Hydrogen market penetration feasibility assessment : Mobility and natural gas markets in the US, Europe, China and Japan. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(31), 16048-16068. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.226>
- Valente, A., Iribarren, D., & Dufour, J. (2020). Prospective carbon footprint comparison of hydrogen options. *Science of The Total Environment*, 728, 138212. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138212>
- Van der Leun, K., Buseman, M., Peters, D., & Wang, A. (2020). *European Hydrogen Backbone* (p. 29). https://gasforclimate2050.eu/sdm_downloads/european-hydrogen-backbone/
- Verfondern, K. (2007). *Nuclear energy for hydrogen production* (Vol. 58). Forschungszentrum Jülich.
- Vucko, F. (2014). *Etude expérimentale et modélisation des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et le comportement en fatigue d'un acier à haute limite d'élasticité* [Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01079767>
- Winsche, W. E., Hoffman, K. C., & Salzano, F. J. (1973). Hydrogen : its future role in the nation's energy economy. *Science (New York, N. Y.)*, 180(4093), 1325-1332. <https://doi.org/10.1126/science.180.4093.1325>

A Synthèse bibliographique intermédiaire

MIG	— Transport H ₂
Coordinateur	— Pierre Denig
Encadrants	— Yazid Madi — Jacques Besson
Bibliothécaire	— Clarisse Pradel
<hr/>	
Mini-projet	Membres du groupe
AirLiquide	— Colin Vignon — Alexandre Freyther — Nils Giboureau
GRTgaz	— Tanguy Aurousseau — Claire Cavé — Hugo De La Malier De la Sauverie
Expérimentation	— Tristan Beuzeulin — Pierre Chapel — Salomé Gobbi — Antoine Haller — Antoine Leboeuf — Florent Pollet
Simulation	— Pierre Denig — Pierre Louisot

A.1 Démarche suivie

A.1.1 Mots-clés retenus

AirLiquide	
zero-carbon hydrogen	hydrogène bas carbone
low-carbon hydrogen	hydrogène vert
durability	durabilité

GRTgaz	
hydrogen transport/infrastructure	transport/infrastructures pour l'hydrogène
hydrogen economic/technological issues	enjeux économiques/technologiques de l'hydrogène
hydrogen pipeline network	réseau des gazoducs à hydrogène

Expérimental	
(hydrogen) embrittlement	fragilisation (par l'hydrogène)
crack propagation	fissuration
rupture	rupture
high grade steel	acier de haute qualité
hydrogen diffusion	diffusion de l'hydrogène
stress	contrainte
fatigue resistance	résistance à la fatigue
yield stress	limite d'élasticité
zero-carbon hydrogène	hydrogène bas carbone
durability	durabilité

Simulation	
elasticity	élasticité
finite elements method (FEM)	méthode des éléments finis (MEF)
FEM computation	implémentation MEF
hydrogen pipeline	pipe à hydrogène
hydrogen diffusion	diffusion de l'hydrogène
yield stress	limite d'élasticité

A.1.2 Outils utilisés et ressources obtenues

L'outil principalement utilisé a été MinExplore afin de trouver les ressources disponibles via l'Ecole des Mines de Paris. Le groupe s'est aussi servi de l'encyclopédie Technique de l'Ingénieur pour consulter des articles plutôt généraux et détaillés sur les applications de l'hydrogène et les propriétés de l'acier. Google Scholar et Scopus ont aussi permis de trouver des documents de types variés et centrés sur nos différentes problématiques. La combinaison de tous ces outils a permis de constituer une bibliographie composée d'articles scientifiques, de thèses, de conférences, de cours ainsi que de brevets.

Les attendus et objectifs des minis-projets n'ayant pas encore été précisés, la recherche bibliographique sert essentiellement d'état de l'art sur les travaux et recherches en cours sur les différentes applications de l'hydrogène ainsi que de première base scientifique et ne peut être plus ciblée pour le moment, notamment pour les enjeux économiques du transport de l'hydrogène.

A.2 Synthèse bibliographique

Les enjeux économiques et technologiques du transport de l'hydrogène comme l'amélioration du réseau de distribution français nécessitent d'être contextualisés plus précisément dans notre époque de transition écologique ce qui passe notamment par l'élargissement du domaine d'étude des applications de cette ressource énergétique (Hart, 2003) (Bento, 2010) (French, 2020). Ainsi, s'intéresser à l'économie du réseau d'hydrogène semble étroitement lié aux enjeux économiques de la production et de l'utilisation de l'hydrogène (Mytelka & Boyle, 2008) (le coût de l'hydrogène et la demande énergétique vont influencer le budget alloué à la mise en place des infrastructures adéquates) mais aussi aux enjeux politiques (Winsche et al., 1973) (initiatives visant à décarboner l'énergie par exemple). La production d'hydrogène décarbonée peut se faire via une électrolyse de l'eau dont la technique et les modes d'industrialisation se précisent de jour en jour (Damien, 1992) (Kudria et al., 2020) (Surla, 2019). D'autres modes de production d'hydrogène dits bleu ou gris sont développés mais ne permettent pas la décarbonation de la production (Fulcheri, 2020). Il est donc nécessaire d'étudier l'impact écologique de ces modes de production (Valente et al., 2020).

Le déploiement à grande échelle requiert donc un système de distribution sûr car l'hydrogène est un élément hautement explosif au contact de l'oxygène. Les effets de dégradation sur les pipelines à cause de l'hydrogène doivent donc être compris et maîtrisés (Brass et al., 2000) (Shibata et al., 2019) (Briottet et al., 2012) (Barnoush & Vehoff, 2010) (Olden et al., 2012). Pour ce faire, il est donc nécessaire de maîtriser les outils mathématiques liés à l'étude des matériaux (« Les relations entre la contrainte et la déformation », 2006). Cela permet donc de mettre en équation les phénomènes étudiés (qui sont des équations différentielles aux dérivées partielles : EDP) (Vucko, 2014). Afin de résoudre ces équations différentielles, il faut mettre en place des outils informatiques et mathématiques tels que la méthode de résolution par élément finis (MEF) (Oudin, 2008) (Bendali, 2013). Ces techniques étant développées depuis des années, des logiciels de résolutions d'EDP par la MEF sont aujourd'hui en libre accès et constamment améliorés (Missoum-Benziane et al., 2011).

Cependant ces méthodes peuvent être mises en défaut par des géométries trop irrégulières, notamment lors de la modélisation de fissures. Des méthodes alternatives doivent alors être mises en place telles que la méthode des éléments finis étendue (Babuška & Melenk, 1997) ou d'autres variations (Nourbakhshnia & Liu, 2011).

B Production de dihydrogène par reformage du méthane

B.1 Introduction

Aujourd'hui 95% de l'hydrogène est produit par SMR.

Le but de la SMR (Steam Methan Reforming) est de casser les liaisons entre les atomes de carbone et d'hydrogène du méthane. Nous rappelons que le méthane est le principal constituant du gaz naturel. Toutefois ce n'est pas le seul. En particulier, une étape de désulfuration sera nécessaire.

L'équation de principe est (1). Celle-ci se décompose en deux étapes. Cette méthode est donc émettrice de gaz à effet de serre : 500 Mt de CO₂ sont émis chaque année du fait de la SMR. Ainsi, nous couplerons dans notre étude la SMR au CCS (Carbon Capture & Storage).

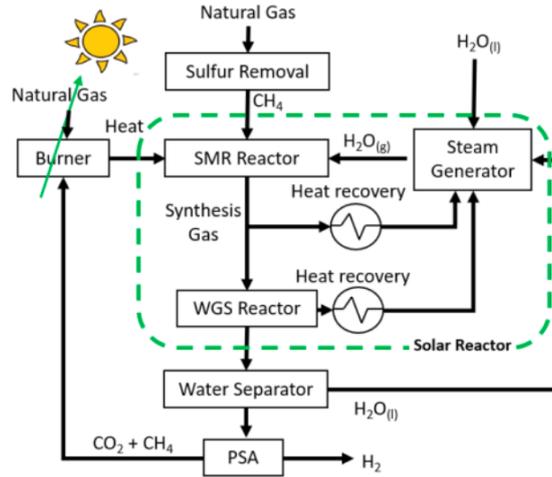


FIGURE 35: Schéma de principe de la production d'H₂ par SMR

Toutefois, la SMR n'est pas la seule méthode pour produire du dihydrogène à partir de gaz naturel :

- La SMR+ permet de capter 90% du CO₂ émis par CCS au lieu de 70% pour la SMR classique.
- La POX (Partial Oxidation) est une réaction exothermique qui à partir d'un hydrocarbure quelconque et d'oxygène produit du CO₂ et du dihydrogène.
- L'ATR (Autothermal reforming) inclut à la fois la réaction endothermique de SMR et la réaction exothermique de la POX. La chaleur nécessaire à la SMR est ainsi en partie fournie par la POX.

B.2 Analyse des coûts des différents mode de production

Nous avons réparti dans les deux tableaux suivants les coûts (CAPEX et OPEX) des différentes technologies. Le CAPEX est ici pris égal à 20% de l'investissement et ce qui est en italique dépend à 80% du cours du gaz.

CAPEX (€/kg)	SMR	SMR+	ATR	Electrolyse
Hydrogen Production	2,78	3,37	2,88	3,19
CCS	2,09	2,49	2,45	0
TOTAL	4,87	5,86	5,32	3,19

OPEX (€/kg)	SMR	SMR+	ATR	Electrolyse
Hydrogen Production	0,78	0,84	0,79	1,32
CCS	0,12	0,14	0,14	0
TOTAL	0,9	0,98	0,92	1,32

Bilan : au bout de 20,1 ans, la SMR-CCS est plus rentable que l'électrolyse :

$$n = \frac{5CAPEX_{SMR} - 5CAPEX_{Electrolyse}}{OPEX_{Electrolyse} - OPEX_{SMR}}$$

CAPEX + OPEX (€/kg)	SMR	SMR+	ATR	Electrolyse
Hydrogen Production	3,57	4,21	3,66	4,51
CCS	2,21	2,63	2,59	0
TOTAL	5,77	6,84	6,25	4,51

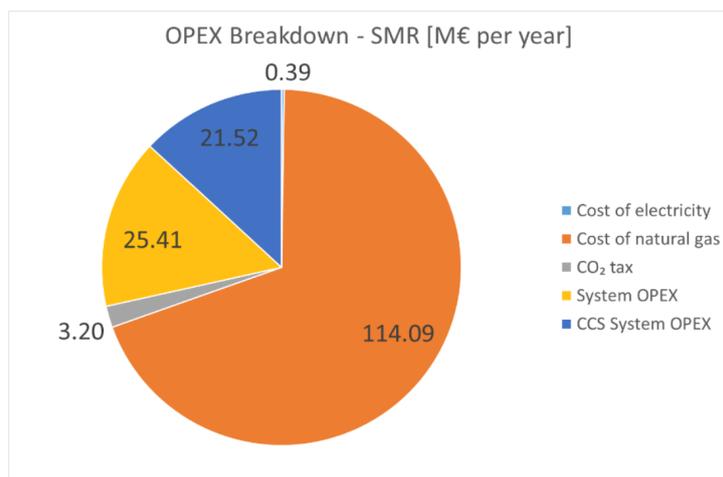


FIGURE 36: Décomposition des coûts d'OPEX pour la SMR

B.3 Prise en compte du biogaz

Avec du biogaz comme feedstock au lieu de gaz naturel, on obtient les trois tableaux suivants. Nous nous intéresserons directement au biométhane.

CAPEX (€/kg)	SMR	SMR - Biogaz	Electrolyse
Hydrogen Production	2,78	2,78	3,19
CCS	2,09	2,78	0
TOTAL	4,87	2,78	3,19

OPEX (€/kg)	SMR	SMR - Biogaz	Electrolyse
Feedstock	0,62	0,91	0
Electricity	0	0	1,03
H₂ grid connections	0	0	0,13
CO₂ Tax	0,02	0,02	0
System OPEX (5% CAPEX)	0,14	0,14	0,16
TOTAL Production	0,78	1,05	1,32
CCS	0,12	0,12	0
TOTAL	0,9	1,05	1,32

CAPEX + OPEX (€/kg)	SMR	SMR - Biogaz	Electrolyse
Hydrogen Production	3,56	3,85	4,51
CCS	2,21	2,21	0
TOTAL	5,77	6,06	4,51

B.4 Conclusion

Le SMR - biogaz est certes un peu plus cher que le SMR classique, mais permet de transformer le méthane (PRG = 25) et de réduire ainsi considérablement les émissions de GES.

Par ailleurs, même si la SMR-CCS s'avère plus cher que l'électrolyse, des progrès sont attendus dans la réduction des coûts de la CCS. En attendant, la SMR-CCS reste une alternative à l'électrolyse dont la neutralité carbone dépend de la provenance de l'électricité.

C Production de dihydrogène par électrolyse de l'eau (éolien et solaire)

C.1 Introduction

Le mode de production d'hydrogène étudié ici est l'électrolyse de l'eau associée à une source d'énergie renouvelable (éolien ou solaire). Différents modèles d'électrolyseurs sont disponibles sur le marché pour réaliser cette électrolyse, on dénote principalement l'électrolyseur alcalin, PEM (proton exchange membrane) et le SOEC (solid oxide electrolyzer cell).

Aujourd'hui, on fait appelle à l'électrolyse pour la production d'hydrogène si :

- l'on a besoin d'une pureté élevée
- l'électricité est bon marché
- l'électricité est non pilotable (éolien, solaire, etc.).

Le fait qu'on développe de plus en plus les ENR fait qu'on s'intéresse de plus en plus à l'électrolyse.

Alors que la SOEC, bien que prometteuse, manque encore de maturité, les électrolyses PEM et Alcaline sont toutes deux déjà effectives en ce qui concerne l'électrolyse de l'eau. Cependant, l'électrolyseur PEM semble avoir un plus fort potentiel pour le futur et c'est donc par ce dernier que nous allons démarrer notre étude.

C.2 Electrolyse par la technologie PEM

Il s'agit de mettre en lumière les avantages et défauts de cette dernière sur l'électrolyseur alcalin et de proposer une évaluation rapide du TCO (Total Cost of Ownership) du procédé de production d'hydrogène dans son entièreté, reposant sur un rapport public mené par l'ISPT (Institute for Sustainable Process Technology) (« Gigawatt green hydrogen plant », 2020). Le résultat ainsi obtenu sera ensuite comparé aux résultats d'autres études menés par le DOE (US Department of Energy) (James et al., 2016) et l'ICCT (International Council on Clean Transportation) (Christensen, 2020).

C.2.1 Principe

La technologie PEM se distingue de l'électrolyse alcaline par l'usage d'un électrolyte solide à membrane polymère conductrice de protons en lieu et place de l'électrolyte aqueux. L'eau est introduite à l'anode où elle forme des protons H⁺ qui à leur tour traversent la membrane pour atteindre la cathode afin de former l'H₂, et de l'oxygène qui reste avec l'eau.

C.2.2 Avantages/Défauts

La PEM semble aujourd'hui présenter bien des avantages vis à vis de l'électrolyse alcaline. Selon l'AFHYPAC (Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible) (« Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau », 2019), « les avantages de la PEM sont l'absence d'électrolyte liquide, la compacité, la simplicité du design et du fonctionnement, la limitation des problèmes de corrosion, [...] et une moindre influence de la variation des conditions d'entrée (intéressant pour les sources renouvelables intermittentes). » Ainsi cette dernière semble particulièrement bien adaptée à une alimentation par éolien ou solaire.

Cependant, aujourd'hui, le procédé le plus employé dans l'industrie est bien l'électrolyse Alcaline car il s'agit d'un procédé mature et donc accessible à plus faible coût. A titre d'exemple, le rapport de l'ISPT évalue le CAPEX d'installation d'une centrale d'hydrogène vert de puissance 1 GW alimentée par énergie éolienne et utilisant des piles Alcalines à 1400 €/kW quand il est évalué à 1800 €/kW en utilisant des piles PEM.

Cette différence s'explique essentiellement, toujours selon l'ISPT, par un prix d'achat plus élevé, bien que cette dernière ne nécessite pas de compression mécanique contrairement à l'électrolyse Alcaline, ce qui allège le coût du BOP (Balance of plants).

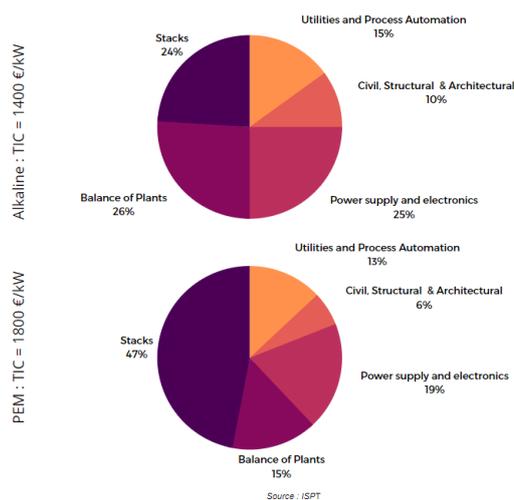


FIGURE 37: Technologie Alcaline et PEM

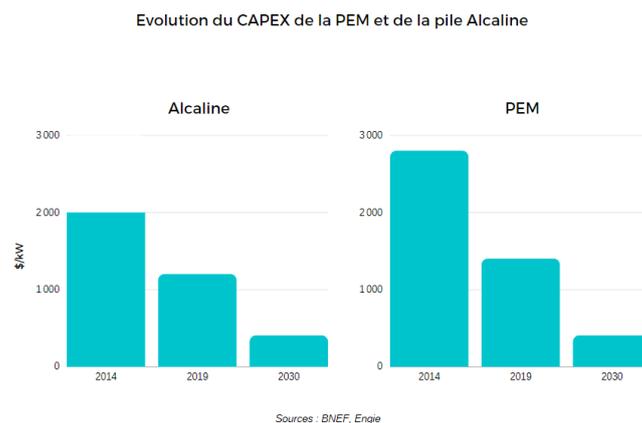


FIGURE 38: CAPEX de la PEM et de l'Alcaline

Toutefois, beaucoup s'accordent pour dire que le prix de la PEM devrait rejoindre celui de l'électrolyse Alcaline d'ici 2030. En effet, Engie prévoit un CAPEX associé au seul électrolyseur de l'ordre de 405 \$/kW à la fois pour l'électrolyse Alcaline et pour la PEM. Ce qui place donc la PEM en position favorable pour les futures centrales à hydrogène « vert ».

C.2.3 Coûts

Le rapport de l'ISPT (« Gigawatt green hydrogen plant », 2020) aboutit à une évaluation du TIC (Total Installed Costs), que l'on assimile ici au CAPEX d'installation, de 4400 €/(kg/jour) (ce qui correspond à 1800 €/kW) pour une centrale à hydrogène « vert » de puissance 1 GW utilisant des électrolyseurs PEM et s'approvisionnant en électricité par l'éolien. Cela revient donc à un CAPEX d'installation de 12 €/(kg/an). En utilisant la méthode du Simplified « Capital cost » avec un facteur de 20%, le CAPEX annualisé est évalué à 2,4 €/kg,

Il faut maintenant calculer l'OPEX pour obtenir le TCO. Pour des raisons de simplification du calcul, l'OPEX est ici uniquement assimilé au coût de l'approvisionnement en électricité éolienne de la centrale (l'approvisionnement en eau pure est négligé).

Le rapport de l'ISPT postule que la consommation d'électricité de la centrale en utilisant la technologie PEM est de 4,9 kWh/Nm³, soit 54,5 kWh/kg. D'après le rapport de l'Hydrogen Council de 2020, le LCOE (Levelised Cost Of Energy) de l'éolien offshore est de l'ordre de 60 \$/MWh, soit environ 50 €/MWh. L'OPEX est ainsi évalué à 2,7 €/kg.

Par conséquent, si l'on se fie au rapport de l'ISPT, le TCO d'une telle centrale d'hydrogène est de l'ordre de 5,1 €/kg. A titre de comparaison, le même calcul avec la technologie Alcaline donne un TCO de l'ordre de 4,2 €/kg.

L'étude financée par l'ICCT (Christensen, 2020) estime, elle, le TCO médian en Europe de la production d'hydrogène vert par centrale directement connectée à un générateur d'électricité renouvelable (comme l'éolien par exemple) à 16,16 €/kg, avec pour minimum 3,4

€/kg. Bien que largement en-dessous du TCO médian de l'ICCT, les valeurs calculées précédemment restent au-dessus du TCO minimal. La différence avec le TCO médian peut potentiellement s'expliquer par la simplification du problème, notamment à travers l'assimilation de l'OPEX au coût de l'électricité.

L'étude financée par le DOE (James et al., 2016) quant à elle est plus en accord avec les valeurs obtenues. Leur analyse a été menée en utilisant un outil développé conjointement par le DOE et le NREL (National Renewable Energy Laboratory) permettant de calculer le TCO de la production d'hydrogène pour des centrales de différentes tailles fonctionnant avec la technologie PEM. Leurs résultats sont présentés ci-dessous.

H₂ production cost breakdowns in 2007\$/kg H₂ for PEM electrolysis baseline cases

Component	Projected Current Forecourt 1,500 kg/day	Projected Future Forecourt 1,500 kg/day	Projected Current Central 50,000 kg/day	Projected Future Central 50,000 kg/day
Stack Capital Cost	0,42	0,16	0,48	0,17
BOP Capital Cost	0,61	0,25	0,53	0,26
Indirect Capital Cost and Replacement Cost	0,32	0,16	0,32	0,10
Decommissioning	0,02	0,01	0,00	0,00
Fixed operations and maintenance (O&M)	0,42	0,18	0,40	0,20
Electricity Feedstock	3,34	3,46	3,38	3,46
Variable O&M	0,01	0,01	0,01	0,01
Total H₂ Production Cost	5,14	4,23	5,12	4,20

Source : Department of Energy

FIGURE 39: Coût de production de l'hydrogène

Le TCO ainsi obtenu, que ce soit pour la centrale produisant 50000 kg/jour ou celle produisant 1500 kg/jour, est relativement proche de la valeur calculée par nos soins. Par ailleurs, la part de l'OPEX dans leur calcul (~ 2,8 €) est cohérente avec celle que nous avons considérée (2,7€). Le résultat diverge donc sur l'estimation du CAPEX.

Le travail mené par le DOE montre qui plus est que le TCO de la production d'hydrogène "vert" par technologie PEM est voué à diminuer significativement dans un futur proche. Si aujourd'hui cette option n'est pas la plus compétitive, elle tendra à le devenir au fil des années et s'imposera probablement comme un processus clé de la production d'hydrogène décarboné dans le monde.

C.3 Electrolyse par la technologie SOEC (Solid Oxid Electrolysis Cell)

C.3.1 Principe

Généralités Il s'agit d'une méthode qui est en phase de R&D, et n'est donc pas encore commercialisée. Sa particularité première est que l'électrolyse de l'eau se fait à haute température, de telle sorte que l'eau est à l'état de vapeur. De plus, l'électrolyte est un solide (de la céramique). On forme initialement du O²⁻ et du H₂. Les O²⁻ passent à travers la membrane en céramique, et en l'absence d'oxygène, l'on récupère alors le dihydrogène pur. Tout comme pour la pile al-caline, il faut joindre un compresseur en sortie de la pile SOEC pour compresser le dihydrogène, de sorte à ce qu'il soit injectable dans le réseau de gaz ou transportable par camion sous haute pression. La température est généralement supérieure à 600°C (gamme de température entre 650 et 1000°C).

La source de chaleur est un point clé de cette méthode de production, que ce soit au niveau de son coût, ou au niveau de sa "propreté" : si les sources de chaleur et d'électricité sont décarbonées, alors la production de dihydrogène par électrolyse SOEC est totalement verte.

Outre les électrolyseurs industriels avoisinant des puissances de plusieurs MW parfois, on développe de plus en plus d'électrolyseurs de moyenne / petite capacité (1 à 100 kW). L'on se dirige donc vers deux types de production :

- une production décentralisée de dihydrogène, à savoir des électrolyseurs de petite/moyenne taille directement branchés à des parcs d'ENR (photovoltaïque, éoliennes, etc.), faits pour stocker l'énergie produite.
- une production centralisée dans des usines à très grandes capacités de production, où le dihydrogène est formé en grande quantité puis acheminé via pipelines/transports aux points d'utilisation.

Aspect thermodynamique On alimente l'électrolyseur SOEC par de la chaleur, on diminue alors l'enthalpie de la réaction :



En effet :

- L'enthalpie standard de formation de H₂O (l) vaut -285,8kJ/mol. L'enthalpie standard de la réaction (4), si elle se fait à l'état liquide, vaut donc +285,8kJ/mol.
- L'enthalpie standard de formation de H₂O (g) vaut -241,8kJ/mol. A l'état gazeux, l'enthalpie standard de réaction de (4) vaut donc +241,8kJ/mol.

Sous l'hypothèse d'Ellingham, selon laquelle l'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température, dès lors que l'eau est à l'état gazeux, on gagne 44 kJ/mol. En diminuant l'enthalpie de réaction, on diminue l'énergie à apporter par l'électricité. On utilise

alors 3KWh /Nm³, soit un gain de 40 % par rapport à la PEM (chiffres provenant d'une étude du CEA, le commissariat à l'énergie atomique français). Le rendement peut alors être supérieur à 80 % si on ne tient pas compte de la chaleur de vaporisation de l'eau.

L'un des intérêts est donc que l'on utilise de la chaleur (moins chère à fournir que l'électricité) pour "remplacer" une partie de l'électricité nécessaire à l'électrolyse.

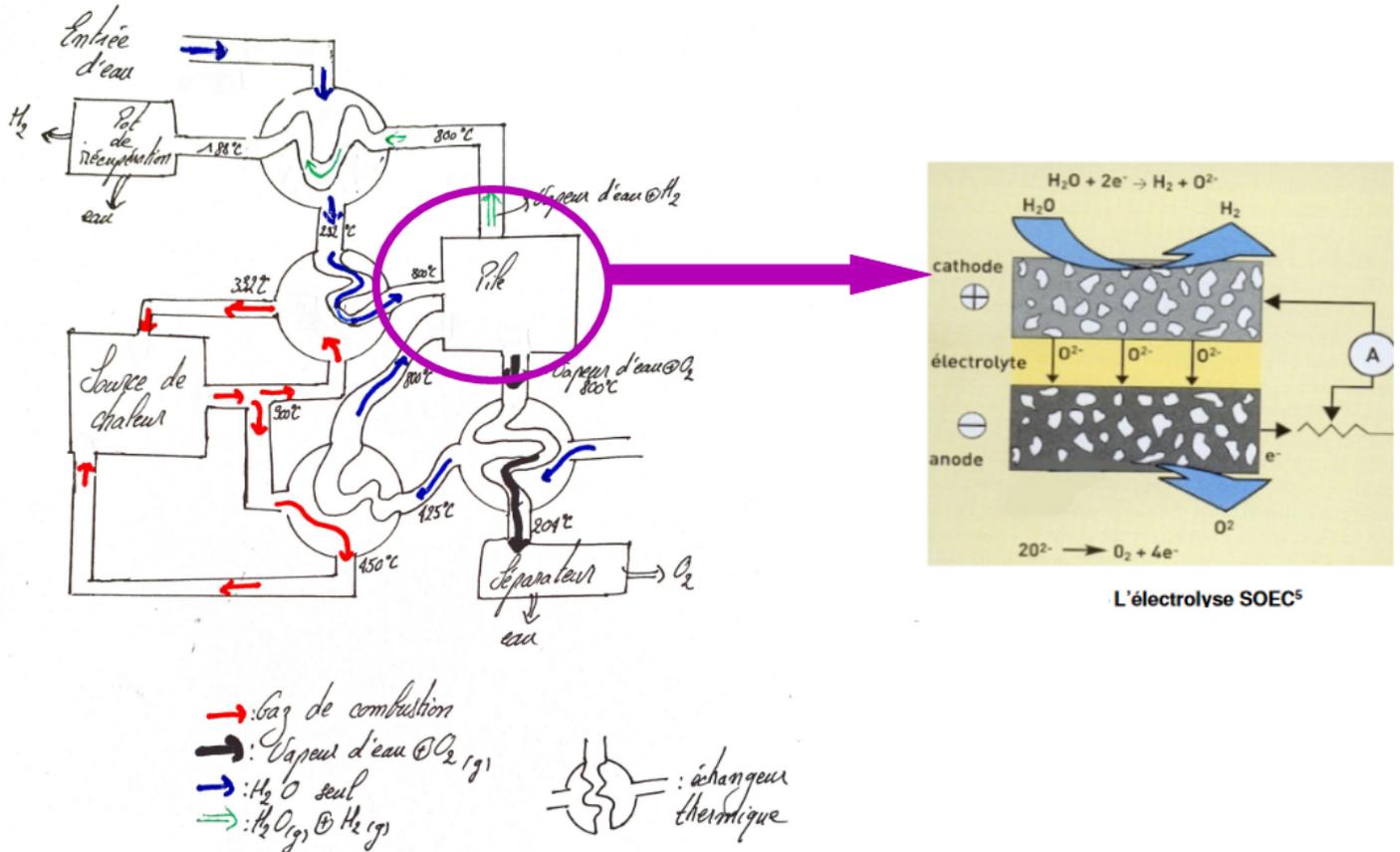


FIGURE 40: Schéma de principe

C.3.2 Avantages et défauts

Avantages La ressource en eau est abondante, si l'alimentation électrique est décarbonée, l'hydrogène produit est alors l'énergie la plus propre produite par l'homme (cette remarque est générale à l'ensemble des méthodes d'électrolyse).

Voici un tableau récapitulatif du rendement de l'électrolyse selon les trois principales méthodes (alcaline, PEM et SOEC), et les prévisions pour 2050 (on prend les valeurs proposées par l'étude : "Assessment of Hydrogen Production Costs from Electrolysis : US and Europe" (Christensen, 2020)).

Paramètres	Valeur en 2020	Estimation pour 2050
Electrolyse alcaline	70 %	80 %
Electrolyse PEM	60 %	74 %
Electrolyse SOEC	81 %	90 %

On note alors que l'électrolyse SOEC présente un potentiel très intéressant, provenant de son très bon rendement.

Défauts La technologie SOEC n'est aujourd'hui qu'en phase de R&D. Les études portant sur ce type d'électrolyseur présentent donc des incertitudes assez fortes vis-à-vis de leurs résultats : du fait de la non-commercialisation des électrolyseurs SOEC sur le marché actuel, il est difficile de calculer le potentiel de ceux-ci.

Par ailleurs, cette technologie n'étant pas encore commercialisée, elle coûte cher. Ceci peut se révéler être un élément déterminant. Nous allons détailler par la suite les coûts de production et d'installation pour un électrolyseur SOEC.

C.3.3 Coûts

Analyse globale D'après le "Final Report : Hydrogen production pathways cost analysis (2013-2016)" (James et al., 2016), le coût de production moyen actuel par électrolyse SOEC est de \$4.95/kg de H₂, et leur projection sur 2025 amène à \$3.83/kg de H₂. Pour les estimations de coût, ils ont utilisés la combustion de gaz naturel comme source de chaleur.

Le prix de production d'hydrogène par la technologie SOEC est principalement dépendant du prix de l'électricité (tout comme pour les électrolyses PEM et alcaline).

Tableau récapitulatif de l'ensemble des coûts liés à l'électrolyseur, au compresseur, et à l'usine On s'appuie pour cela sur les données de l'étude "Assessment of Hydrogen Production Costs from Electrolysis : US and Europe" (Christensen, 2020). Cette étude ne souhaite pas que les prédictions futures sur la valeur du dollar soient sources d'incertitudes, et expriment donc leurs résultats en 2020\$. Les données figurant dans ce tableau synthétisent un certain nombre de résultats de cette étude.

Paramètres	Valeur basse	Valeur haute	Valeur moyenne
Coûts CAPEX de l'électrolyseur SOEC (en 2020\$ / kW)	677	2285	1346
Coûts OPEX de l'électrolyseur SOEC (2020\$ / kW)			40 aux US 50 en Europe
Coûts CAPEX du compresseur (2020\$/ (kg/an))			3.32
Coûts OPEX du compresseur (électricité majoritairement)			0.399 kWh/kg
Balance of system costs (BOC)			50 \$/kW
Durée de vie de l'électrolyseur	20 000 h (actuel)	87 500 (estimations 2050 de l'IEA)	Réparations sur la durée totale : 50 % du coût initial.
Rendement (de H ₂ O → H ₂) : 100 % ⇒ 0.03 kg H ₂ / kWh	81 % (actuel)	90 % (prévision 2050)	

FIGURE 41: Coûts liés à l'hydrogène

Pour le compresseur, le CAPEX est de 3.32 \$/(kg/an), soit en utilisant la méthode du Simplified "Capital cost" avec un facteur de 20% : le CAPEX annualisé est évalué à 0.66 \$ /kg.

Pour la pile SOEC, on a un coût CAPEX moyen de 1346 \$/kW, soit 56.1 \$/(kWh/jour), soit 2340\$/(kg/jour), soit 6.4 \$/(kg/an). En utilisant la méthode du Simplified "Capital cost" avec un facteur de 20% : le CAPEX annualisé est évalué à 1.28 \$/kg. Soit un CAPEX annualisé pour l'installation de la pile et du compresseur de 1.94 \$/kg.

Dans le tableau, les coûts OPEX sont évalués en \$/kW et en kWh/kg. Il s'agit ici de les convertir en \$/kg. Pour une alimentation par éolienne, le coût de l'électricité vaut actuellement en moyenne 0.06 \$/kWh. On a alors les coûts OPEX du compresseur (limités aux coûts de l'électricité) en \$/kg : 0.0234 \$/kg. De même (conversion semblable que celle faite pour le CAPEX de l'électrolyseur), le coût OPEX en \$/kg de l'électrolyseur SOEC vaut : 0.19 \$/kg annualisé.

On évalue l'OPEX de maintenance à 50 % du CAPEX d'installation de l'électrolyseur (6.4 \$/(kg/an)), cela fait un OPEX annualisé de réparations de 3.2 \$/kg

Soit un TCO de 3.2+0.2134+1.94=5.4 \$/kg, soit 4,5 €/kg. On est donc entre le TCO de la pile alcaline (évalué à 4.2 €/kg) et celui de la pile PEM (5.1 €/kg). Cependant, nous avons ici considéré les valeurs moyennes des CAPEX et OPEX du tableau. Par ailleurs, le calcul est assez rudimentaire. On ne peut donc pas conclure de cette valeur de 4,5€/kg le fait que l'électrolyseur SOEC serait plus rentable que le PEM. En revanche, nous trouvons des ordres de grandeurs similaires, et cohérents avec ceux des études citées jusque-là qui trouvent des coûts de production de dihydrogène par électrolyse entre 5 et 10 €/kg.

C.3.4 Evolution possible : l'hydrogène jaune

Plusieurs pays ont des programmes en phase de R&D à propos de la production d'hydrogène jaune (Argentine, Canada, France, Japon, Inde, Corée du Sud notamment), c'est une filière en cours de développement. On parle d'hydrogène jaune lorsque l'on produit de l'hydrogène à l'aide de l'énergie nucléaire : un électrolyseur où l'alimentation électrique est nucléaire produit par exemple de l'hydrogène "jaune". Il est surtout envisagé de coupler des réacteurs nucléaires haute température à des électrolyseurs SOEC, plutôt que de coupler des réacteurs nucléaires basse température à des électrolyseurs PEM, pour des raisons économiques (l'électrolyseur SOEC nécessite chaleur et électricité, le PEM nécessite que de l'électricité, or la chaleur est moins chère à fournir).

La chaleur issue de réacteurs nucléaires est aussi utilisable pour produire du dihydrogène à l'aide de cycles thermochimiques, où l'on introduit un certain nombre de réactifs, qui se régénèrent à chaque cycle (un cycle étant constitué d'un certain nombre de réactions successives), et qui permettent de produire du H₂ à partir de H₂O. Mais nous nous concentrerons ici sur la production par électrolyse SOEC, et mettons de côté les cycles thermochimiques.

Une usine de production de dihydrogène jaune -telle celle ci-dessus- présente la particularité suivante : on utilise un réacteur nucléaire haute température pour alimenter en chaleur et en électricité l'électrolyseur SOEC, le réacteur est donc source de chaleur (sous forme de vapeur d'eau) et d'électricité.

Une usine de production d'hydrogène jaune à proximité d'usines pétrochimiques et d'engrais serait alors très pratique, car ces dernières consomment à la fois de la chaleur et du dihydrogène. Pour les transports, une usine de production de dihydrogène jaune présente également des aspects pratiques, car elle peut fournir à la fois de l'électricité, du dihydrogène et des hydrocarbures synthétiques (avec le concept du "power to gas" : formation d'hydrocarbures à partir de CO₂ et de H₂).

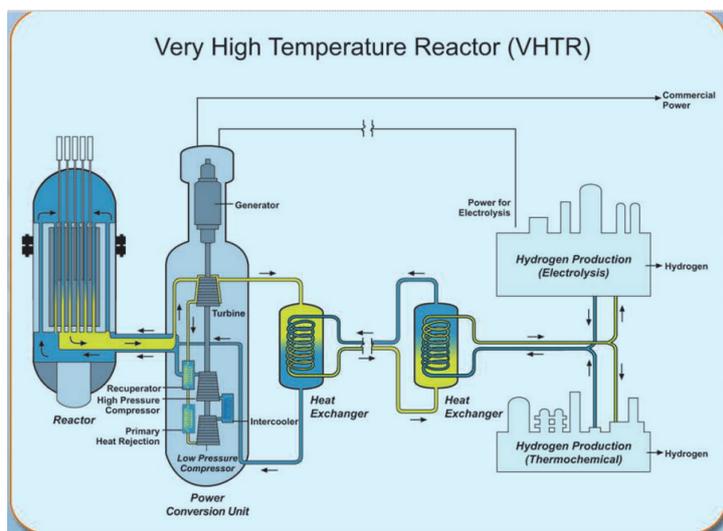


FIGURE 42: VHTR

Les centrales nucléaires ne pourront être l'unique source de production de dihydrogène, notamment parce qu'il faut du temps pour développer de telles infrastructures. Le tableau suivant présente quelques chiffres proposés par Verfondern dans son étude Nuclear Energy for Hydrogen Production (Verfondern, 2007), qui nous permettent de visualiser la quantité de réacteurs nucléaires qu'il faudrait construire pour fournir, à l'aide d'hydrogène jaune, différents domaines. A la lecture de ces chiffres, on comprend qu'une production d'hydrogène totalement jaune à l'échelle mondiale n'est pas envisageable sur le court-terme.

Application	Consommation annuelle actuelle (en 10^{17} J/an)	Nombre estimé de réacteurs de type HTGR/EPR couplés à des usines de production de H ₂	
		HTGR	EPR
Production totale d'hydrogène dans le monde	70	309	77
Production d'ammoniac alimentée par du gaz naturel (monde)	29,8	233	58
Transport de passagers en Europe	60,5	640	160
Petites installations domestiques de combustion pour le chauffage, l'eau chaude, etc.	120	1268	317
Transport aérien aux Etats-Unis	30	317	79

NB : - HTGR : High Temperature Gas cooled Reactor, 600 MW, rendement de la conversion thermique à H₂ de 50 %

- EPR : European Pressurized Reactor, 1600 MW, rendement de la conversion électrique → H₂ de 75 %

FIGURE 43: Estimation des besoins

Par ailleurs, l'étude de Verfondern explique qu'on ne pourrait pas simplement se contenter d'utiliser l'électricité peu chère produite par la centrale lors des périodes hors-pic de consommation (comme la nuit), car les processus d'électrolyse haute-température nécessitent un approvisionnement en chaleur et en électricité sur des périodes plus longues que les "off-peak". On ne peut donc pas envisager une production d'hydrogène jaune utilisant seulement l'électricité sur-produite en dehors des pics de consommation, qui bénéficierait ainsi d'une électricité à faible coût.

Il est donc très compliqué d'évaluer sur le long terme la possibilité que l'hydrogène jaune pénètre avec succès et à grande échelle le marché de la production de dihydrogène, même si le nucléaire peut dès à présent accompagner l'augmentation globale de la production

de dihydrogène.

C.4 Obtention des prix de production du dihydrogène par électrolyse (Alcaline, PEM et SOEC) par la méthode de Monte-Carlo

C.4.1 Explication de la méthode

Nous comparons nos résultats obtenus précédemment par rapport à ceux de l'étude "Assessment of Hydrogen Production Costs from Electrolysis : US and Europe" (Christensen, 2020). Alors que nous avons distingué les trois méthodes d'électrolyse pour obtenir les prix de production du dihydrogène par chaque méthode, cette étude évalue le prix du dihydrogène produit via un mix des trois types d'électrolyse, selon différents scénarii.

En effet, ils basent leurs résultats sur une approximation de la méthode de Monte-Carlo. Il ne s'agit pas très exactement de la méthode de Monte-Carlo qui fait varier aléatoirement ses paramètres, ils font eux varier leurs paramètres sur un vaste choix de combinaisons possibles. En effet, ils envisagent :

- 3 types de générateurs d'électricité (éolien on-shore, éolien off-shore et photovoltaïque) pour alimenter l'électrolyseur
- 3 types d'électrolyseur (PEM, SOEC et alcalin)
- 3 scénarii (1. on se branche directement sur le réseau électrique, les électrolyseurs peuvent donc travailler à pleine puissance, 2. on se branche directement à un générateur vert (éolien on/off-shore, photovoltaïque), 3. on utilise seulement l'électricité qui n'aurait pas été consommée parmi celle produite par la source ENR).
- Ils distinguent quelques centaines de régions aux Etats-Unis et de même en Europe.

C.4.2 Résultats

En combinant tous ces paramètres, cela donne plusieurs milliers de combinaisons possibles par scénario. Pour chaque combinaison, ils évaluent le prix de production de dihydrogène, et obtiennent ainsi des moyennes effectuées sur toutes les combinaisons par scénario. Ils réali-sent ce procédé dans la situation 2020, et dans la prévision 2050. On rassemble et synthétise leurs résultats dans la (44) (situé plus bas).

On note donc que pour les 3 types d'électrolyseur, on a sous-évalué le prix de production du dihydrogène, certainement du fait des simplifications dans le calcul du TCO. Les prix trouvés précédemment se rapprochent plutôt de la situation 2050.

C.5 Prix attendus pour être compétitifs

C.5.1 Principe

L'étude "Hydrogen market penetration feasibility assessment : mobility and natural gas markets in the US, Europe, China and Japan" (Tlili et al., 2019) s'intéresse à la compétitivité du dihydrogène vis-à-vis des énergies "classiques" dans différents domaines.

Pour cela, elle se développe en deux parties :

- Une première partie "Top-down", qui consiste à évaluer les coûts "à-ne-pas-dépasser" de production du dihydrogène pour différents usages si l'on souhaite qu'il soit compétitif.
- Une seconde partie "Bottom-up", qui consiste à évaluer les coûts effectifs de production du dihydrogène pour ces différents usages.

Ensuite, il s'agit de comparer les coûts "Bottom-up" aux coûts "Top-down" et ainsi observer s'ils sont compatibles.

Nous nous intéresserons d'abord aux coûts limites (les coûts Top-down), puis nous verrons s'ils sont compatibles avec les coûts de production trouvés précédemment, ainsi qu'avec les coûts de production effectifs ("Bottom-up") trouvés dans l'étude.

C.5.2 Approche Top-down

But L'objectif de l'étude top-down est le suivant : évaluer la capacité de systèmes fonctionnant à l'hydrogène à fournir les mêmes services que les technologies actuelles, à des prix inférieurs ou égaux. Dans l'étude, les auteurs tiennent aussi compte des taxes carbone existantes et à venir, qui diffèrent selon les régions étudiées. Ils étudient deux marchés : la mobilité et l'injection directe de dihydrogène dans les réseaux de gaz naturel. Nous nous concentrerons sur le marché de la mobilité, où la voiture à hydrogène est en compétition avec la voiture diesel en Europe et la voiture à essence aux États-Unis, dans l'étude.

Marché de la mobilité Les résultats de l'étude, obtenus à partir de la formule ci-contre, sont regroupés dans le diagramme ci-dessous.

$$\text{Hydrogen target cost at the pump } \left(\frac{\$}{kg} \right) = \frac{\text{Travel cost } \left(\frac{\$}{km} \right)}{\text{Hydrogen consumption by km } \left(\frac{kg}{km} \right)}$$

Ainsi, les prévisions sont telles que le dihydrogène va devenir de plus en plus compétitif. En effet, une augmentation des prix top-down signifie que le prix de production du di-hydrogène pourra être plus élevé tout en restant compétitif. L'étude s'intéresse aussi aux prévisions en Europe en tenant compte des taxes carbone. Ces prévisions étant pour le moins incertaines, nous ne tenons pas compte des résultats associés.

Par ailleurs, on note que la pénétration du marché européen sera légèrement plus difficile, les prix top-down étant plus faibles. Cela s'explique par le fait qu'en Europe, l'étude a mis en compétition la voiture à hydrogène avec la voiture à diesel, qui y est majoritaire. Celle-ci consomme en moyenne moins que la voiture à essence américaine, ce qui la rend plus compétitive (il y a par ailleurs d'autres paramètres pris en compte par l'étude, comme la taille moyenne d'une voiture américaine vis-à-vis d'une européenne, etc.).

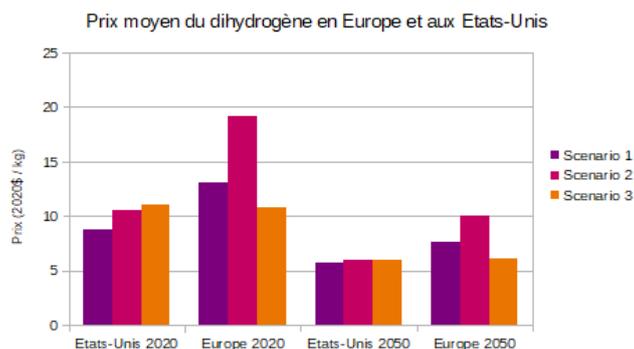


FIGURE 44: Prix moyen de l'hydrogène

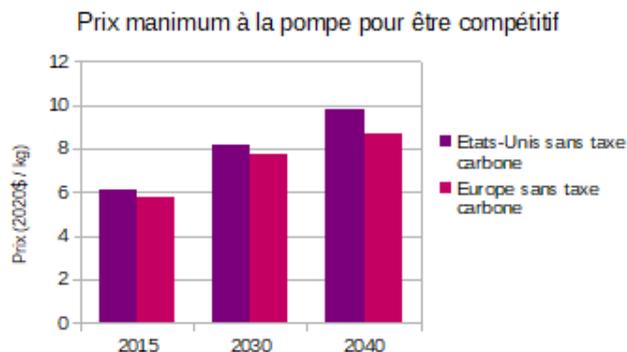


FIGURE 45: Prix de l'hydrogène à la pompe

C.5.3 Comparaison par rapport aux résultats précédents

Les résultats “Bottom-up” de l'étude dont nous avons considéré l'approche “top-down” précédemment, sont rassemblés selon plusieurs graphiques, chacun faisant varier un paramètre. Ils nous révèlent que le nombre d'heures de charge de l'électrolyseur par an (donc le nombre d'heures où du dihydrogène est produit) est un point déterminant du prix de production de H₂, ce qui s'explique par le fait que plus on produit, plus le capital investi est rentabilisé. Selon cette étude, le prix de production du dihydrogène est linéairement dépendant du prix de l'électricité. Ainsi, pour une électricité à 50 \$/MWh, le prix de production du dihydrogène pourrait atteindre les 3 \$/kg d'ici 2040, alors qu'il avoisinerait plutôt les 6 \$/kg pour une électricité à 100 \$/MWh.

Selon un dossier de presse du CEA (Les technologies de l'hydrogène au CEA, paru en 2012) (Laveissière, 2012), pour être compétitif, le dihydrogène devrait atteindre un coût de production de 2,5 €/kg, soit 3 \$/kg. D'après ce rapport, on pourrait atteindre 3€/kg (soit 3,6 \$/kg) pour une électricité à 40 €/MWh (soit 48 \$/MWh). Ces chiffres sont donc assez cohérents avec l'étude précédente, qui estimait atteignable un prix de 3 \$/kg pour une électricité de 50 \$/MWh.

Considérons maintenant les résultats calculés dans les parties précédentes. A première vue, comme l'on avait trouvé un TCO compris entre 4,2 et 5,1 €/kg pour la production de dihydrogène par électrolyse, lesdites électrolyses seraient compétitives avec les énergies fossiles, car compatibles avec les résultats du “Top-down”. De même, le paragraphe précédent souligne également qu'avec une électricité à bas-coût, le dihydrogène pourrait être compétitif.

Mais l'on n'a précédemment pas tenu compte des frais de transport du dihydrogène, qui ne sont de fait pas négligeables. Il s'agit donc désormais d'évaluer ce coût de transport.

D Projet GRTgaz : transport de l'hydrogène

D.1 Les coûts d'investissements : l'analyse à court terme

D.1.1 La solution par camion

Pour notre étude de la solution par camion, nous avons utilisé les données suivantes :

- chaque camion transporte 3.5 tonnes d'hydrogène
- Le camion se déplace avec une vitesse moyenne de 50 km/h
- Le camion roule 18 heures par jour avec deux chauffeurs différents
- le camion consomme en moyenne 30 L d'essence pour 100 km parcourus
- coût d'installation des compresseurs pour que l'hydrogène voyage à 200 bars

Ces données nous permettent de déduire qu'il faut 85 camions en fonctionnement chaque jour pour assurer le débit volumique de $20000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Dans ces conditions, le prix d'investissement pour la solution par camion est de 397,4 Millions d'euros.

D.1.2 La solution par pipeline

Notre étude se base sur l'utilisation de pipelines de 48 pouces de diamètre.

Pour calculer les investissements nécessaires, nous nous sommes basés sur les données du plan European Hydrogen Backbone (Van der Leun et al., 2020).

Dans ces conditions, le prix d'investissement de la solution avec construction de pipelines modernes s'élève à 241 millions d'euros tandis que la solution qui réutilise d'anciens pipelines demande 83,5 millions d'euros à investir.

D.2 Les coûts d'exploitations : l'analyse à long terme

D.2.1 Solution par camion

Les dépenses d'exploitation de la solution de transport par camion sont nombreuses car il faut tenir en compte les coûts de l'essence, de l'entretien des camions et le salaire des conducteurs. A ces dépenses s'ajoutent également les coûts de compression qui seront plus importants que ceux des pipelines. En effet, le gaz est comprimé à très haute pression. Notre étude nous donne les résultats suivants :

- l'entretien de tous les camions par an coûte 1,6 M€
- le salaire des chauffeurs par an coûte 7,5 M€
- le coût de l'essence par an pour tous les camions coûte 8,6 M€
- le coût de compression coûte par an 43,2 M€
- La maintenance des compresseurs coûte 19 M€

On obtient alors un total de 80 millions d'euros par an pour l'exploitation de camions comme moyen de transport de l'hydrogène.

D.2.2 Solution par pipeline

Pour la solution de transport par pipelines, les dépenses d'exploitation à prendre en compte sont liées à : l'entretien des pipelines, la compression du gaz à l'entrée des pipelines. Notre étude utilise les données du rapport European Hydrogen Backbone (Van der Leun et al., 2020).

Notre étude nous donne les résultats suivants :

- La dépense d'exploitation pour les pipelines rétrofités sur un an vaut environ 13 M€
- La dépense d'exploitation pour les pipelines modernes sur un an vaut environ 13 M€

D.3 Analyse pratique des solutions étudiées

Pour réaliser notre étude, nous nous sommes basés sur les données suivantes :

- on a une émission de 2.3 kg de CO₂ par litre d'essence
- on a choisi 0.015 m comme épaisseur de pipeline
- on a une émission de 1.8 tonne de CO₂ par tonne d'acier produite
- la masse volumique de l'acier vaut environ $8000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

E Protocoles

E.1 Prélèvement des éprouvettes sur gazoduc

Les éprouvettes sont prélevées directement sur des sections de gazoducs.



FIGURE 46: Définition des axes

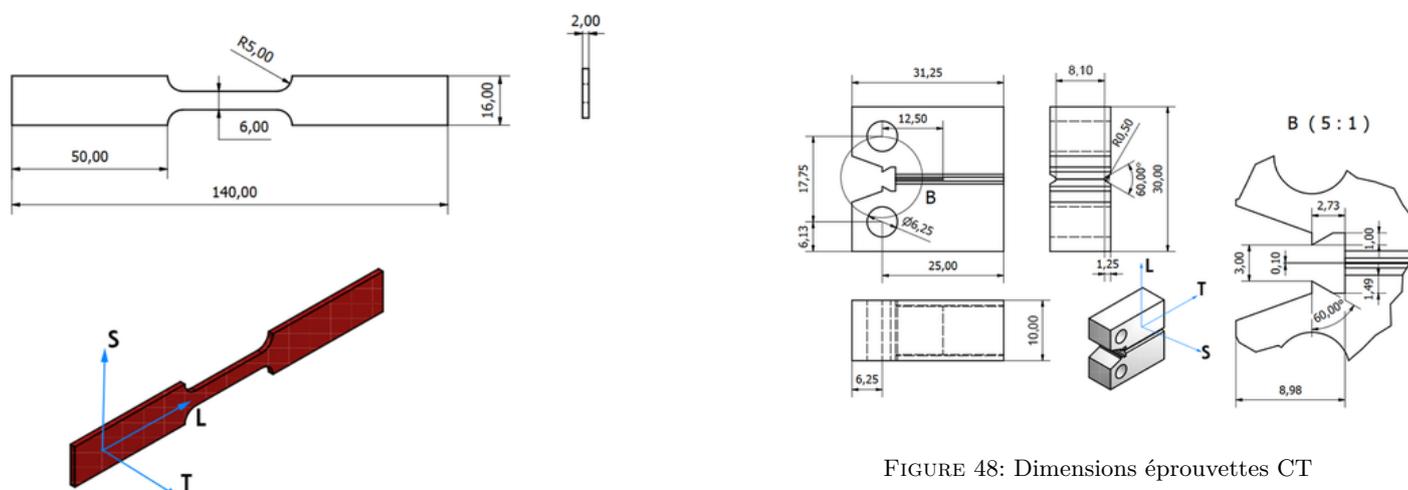


FIGURE 47: Dimensions éprouvettes ST

FIGURE 48: Dimensions éprouvettes CT

E.2 Chargements en hydrogène

E.2.1 Matériel

- un bécher
- un générateur de courant
- un câble de platine (50 cm)
- du verni imperméable
- du ruban teflon de plomberie
- un agitateur magnétique
- du film parafilm
- gants et lunettes de protection
- un support pour fixer l'électrode de platine et l'électrode reliée à l'échantillon
- la solution de H₂SO₄ + CH₄N₂S

E.2.2 Préparation de la solution

- pour un litre de solution : 1 L d'eau distillée, 11.12 ml de H₂SO₄ et 3 g de CH₄N₂S
- une fois mélangée, cette solution servira d'électrolyte pendant le chargement.

E.2.3 Chargement

- Préparer une solution d'eau distillée, d'acide sulfurique (H₂SO₄) et de thiocyanate d'ammonium (CH₄N₂S)
- Couvrir les parties qui ne doivent pas être en contact avec l'hydrogène avec du vernis et du scotch Téflon
- Baigner l'éprouvette dans la solution
- Imposer le courant entre l'éprouvette (cathode) et une electrode de platine (anode)
- Laisser le temps voulu avec un agitateur dans la solution (cf Figure 50)



FIGURE 49: Chargement ST

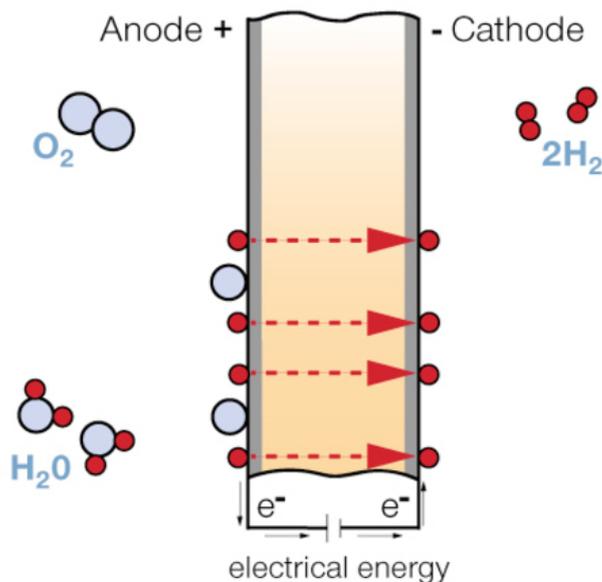


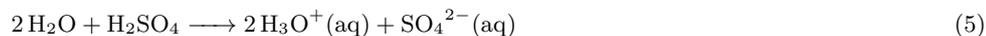
FIGURE 50: Electrolyse de l'eau

Cette méthode utilise le procédé d'hydrolyse de l'eau distillée. Le courant est imposé entre le fil de platine, qui constitue l'anode, et l'éprouvette, qui constitue la cathode. Cela a pour effet de dissocier les molécules d'eau en O₂ d'un côté, et en H₂ de l'autre. Les molécules d'H₂ viennent ensuite se fixer sur la cathode, donc l'éprouvette. L'hydrogène étant le plus petit élément du tableau périodique, il a la capacité de se diffuser très rapidement dans les matériaux, même dans l'acier. Une partie de cet hydrogène est piégée dans les impuretés de l'acier et y reste. On assiste alors à une fragilisation par l'hydrogène (FPH).

E.2.4 Equations des réactions mises en jeu

Il faut bien veiller à éviter l'oxydation de l'acier qui empêcherait le chargement, et la présence du thiocyanate d'ammonium a pour objectif d'empêcher la retransformation de l'hydrogène en gaz dans l'acier.

Nous sommes en milieu acide donc on a la réaction de formation des ions hydrogène :



Puis, la réaction d'adsorption :



Et enfin la réaction d'absorption dans le matériau :



Par ailleurs, on veut limiter au plus possible la réaction suivante de recombinaison de l'hydrogène en gaz :



M représente la surface du métal et MHads représente l'hydrogène adsorbé sur la surface du métal. La réaction (5) forme l'hydrogène atomique adsorbé sur la surface. L'hydrogène adsorbé peut être désorbé par la réaction (8) de désorption électrochimique pour former de l'hydrogène moléculaire et quitter la surface du métal (c'est donc pour cela qu'on essaie de la limiter puisque notre but est de charger l'éprouvette en hydrogène).

E.2.5 Observation

Lors du chargement on observe des bulles qui se forment dans la solution autour de l'éprouvette servant d'électrode.

Puis, une fois le chargement terminé, on observe que sur les éprouvettes de X52 se forment des cloques, preuve de leur sensibilité à l'hydrogène.



FIGURE 51: Cloques sur X52

E.3 Préparation des échantillons pré-essais

E.3.1 Profilomètre

- Créer un motif avec la forme de l'éprouvette
- Mesurer ensuite automatiquement les dimensions à l'aide de la reconnaissance de formes

E.3.2 Graveuse laser

- Graver le nom des éprouvettes pour pouvoir les identifier

E.3.3 Autres instruments de mesure

Du moins au plus précis :

- Pied à coulisse (10 microns)
- Palmer (1 micron)
- Microscope de mesure (0,1 micron)

E.4 Essais

E.4.1 Essais de traction (ST)

- Positionner l'éprouvette bien verticalement entre les mors hydrauliques (cf Figure 52)
- Noter les valeurs initiales de l'extensomètre et du déplacement du vérin (pour correction dans le traitement de la longueur à vide) puis les mettre à zéro
- Piloter l'essai en déplacement, avec une rampe sur le déplacement du vérin, la pente étant calculée à partir de la vitesse de déformation
- Récupérer les données brutes produites par le logiciel de contrôle

E.4.2 Essais de ténacité (CT)

- Positionner l'éprouvette sur la presse hydraulique
- Noter les valeurs initiales de l'extensomètre et du déplacement du vérin (pour correction dans le traitement de la longueur à vide) puis les mettre à zéro
- Piloter le déplacement du vérin avec un programme cyclique, codé en Python sur le logiciel de contrôle (montée, maintien de la position, descente, remontée plus haut)
- Récupérer les données brutes produites par le logiciel de contrôle (MTS Test Suite)



FIGURE 52: Machine de traction



FIGURE 53: Essai de ténacité

E.5 Traitement des échantillons post-essais

- Découpe de la tête de l'éprouvette ST avec une scie circulaire à environ 1cm de la surface de rupture
- Enrobage dans une résine époxy-carbone conductrice pour observation au MEB (cf E.6.3 (p. 37)). L'enrobage permet également de faciliter la prise en main de l'échantillon lors des phases de polissage.
- Séparation nette des deux parties de l'éprouvette CT par refroidissement à l'azote liquide pour l'observation des plans de fissure
- Découpe transversale de l'éprouvette à l'atelier puis polissage pour observer la progression de la fissure au MEB.



FIGURE 54: Enrobage d'un échantillon

Il serait intéressant de calculer précisément les incertitudes, et d'évaluer la dispersion des courbes par rapport aux caractéristiques intrinsèques du matériau. Il manque également les mesures de teneur d'hydrogène pour aider la partie simulation (par TDS = tomographie par exemple), mais il faut d'autres machines et des éprouvettes plus petites (à venir avec la chaire MESSIAH).

E.6 Observation des éprouvettes testées

E.6.1 Macroscopie

Le macroscopie est un appareil de prise d'images à grossissement faible qui nous permet de prendre des photos précises du faciès de rupture de nos éprouvettes ST et des plans de fissure des éprouvettes CT. Les analyses effectuées sur ces clichés seront détaillées dans la suite lorsque cela sera nécessaire.

E.6.2 Microscopie optique

Pour pouvoir observer correctement les différentes phases dans l'acier il est nécessaire de correctement préparer la surface.

Pour cela, on commence par polir l'échantillon avec des papiers à polissage de plus en plus fins afin d'éliminer toutes les rayures. Cette phase de préparation utilise des polisseuses manuelles avec lubrification à eau ou à alcool dans notre cas. Toutefois, il existe également des polisseuses automatiques permettant d'appliquer un effort plus uniforme et donc un meilleur rendu.

Ensuite, on effectue une légère attaque chimique à l'aide de nital à 2%. Ainsi, les joints de grain sont rongés et on peut donc identifier les différents grains. Toutefois, un surdosage de cette attaque provoquerait l'altération de toute la surface, c'est-à-dire des joints comme des grains, rendant inexploitable l'observation. Enfin, l'échantillon est nettoyé à l'alcool pour enlever toutes les particules indésirables.

Finalement, à l'aide d'un microscope optique, on peut prendre des photos des différentes zones de l'échantillon afin d'en avoir une image représentative.

E.6.3 MEB

Le MEB (Microscope Electronique à Balayage) a été utilisé pour observer les faciès de rupture mais aussi pour mesurer les dimensions caractéristiques de l'effet de striction et de fissuration.

Contrairement à la préparation pour l'observation au microscope optique, les échantillons ne doivent pas être polis puisque qu'on veut observer l'altération de la microstructure lors de la rupture. Cependant, on nettoie tout de même les échantillons avec de l'alcool, et on peut aussi les placer dans une cuve à ultrasons afin d'éliminer les dépôts indésirables.

Ensuite, on fixe l'échantillon sur un support mobile spécifique au MEB qui est introduit dans la chambre d'observation. Pour le bon fonctionnement du système, celui-ci fait le vide dans cette chambre. Comme son nom l'indique, le MEB utilise un faisceau d'électrons pour sonder la surface de l'échantillon. Ces derniers interagissent avec la matière, le faisceau réfléchi est alors analysé et permet d'avoir une précision de l'ordre du nanomètre.

La manipulation du système demande beaucoup de précautions à cause du prix et de la fragilité des pièces (formation de plusieurs jours). De la même manière que pour le microscope optique, il faut ensuite prendre des photos représentatives (balayage complet de la surface) de l'échantillon à différentes échelles.



FIGURE 55: Poste de travail MEB



FIGURE 56: Microscope Electronique à Balayage

E.6.4 EDS

La méthode EDS : "energy-dispersive X-ray spectroscopy" ("spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie" en français), permet de déterminer la composition des inclusions dans un échantillon en éléments chimiques. Comme son nom l'indique, cette méthode repose sur les interactions entre la matière et les rayons X.

La préparation de l'échantillon est la même que pour le MEB mais l'analyse est bien plus longue du fait de la complexité de cette technique. Le module utilisé est directement monté sur la structure du MEB.

E.7 Traitement des données

E.7.1 Méthode générique

On récupère les mesures de forces et d'allongement dans un fichier `.raw`, que l'on traite à l'aide d'un script Python pour obtenir un fichier `.dat` (cela corrige les virgules au lieu de points, les lignes de commentaires...). On utilise le logiciel `datmecha` du Centre des Matériaux pour traiter ce fichier `.dat` et calculer les grandeurs mécaniques caractéristiques, et le logiciel `gnuplot` ou `matplotlib` via Python pour générer les figures.

E.7.2 Suivi de l'allongement par images

On peut utiliser un extensomètre ou un suivi par caméra pour gagner en précision par rapport au déplacement vérin et pour faire un film en accéléré du processus de déformation (cf Figure 57).

On effectue un traitement des images avec le logiciel Ariane développé par le centre des matériaux. A chaque image est associée la force et l'allongement vérin. On effectue donc après mesures des distances entre les points (D1, D2, ...) sur le logiciel une interpolation

pour relier parfaitement les images aux fichiers de données habituels des essais. Cela permet ainsi d'observer si la déformation est homogène et symétrique, et de constater visuellement l'endroit où se concentre la contrainte.

FIGURE 57: Suivi vidéo en accéléré de E607

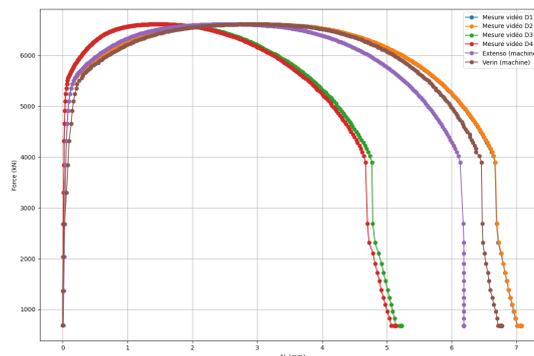


FIGURE 58: Vérification des mesures

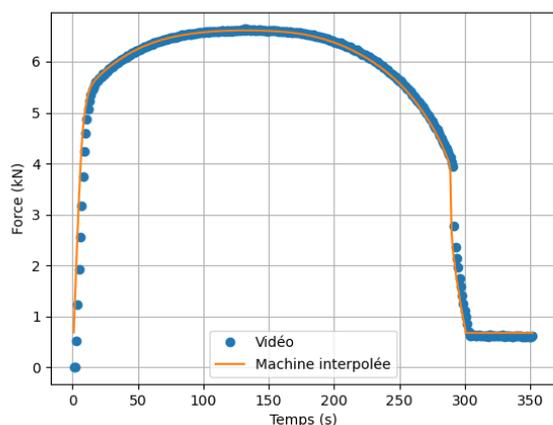


FIGURE 59: Synchronisation entre la sortie de la machine et des photos (force)

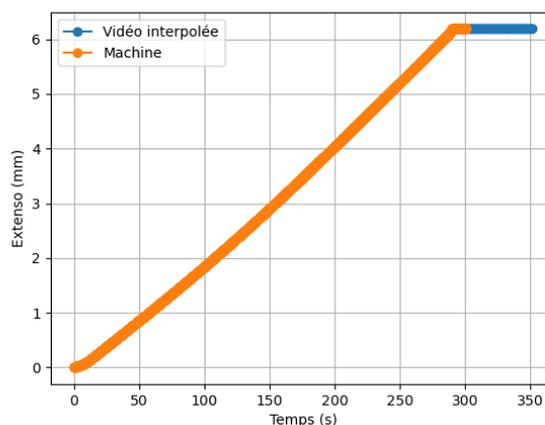


FIGURE 60: Synchronisation entre la sortie de la machine et des photos (extensio)

F Résultats des expériences réalisées

F.1 ST

F.1.1 X52

Nom de l'éprouvette	Temps de chargement en H ₂ (h)	Densité de courant (A/m ²)	Vitesse de déformation (s ⁻¹)
E701	0	0	8.10 ⁻⁵
E702	0	0	8.10 ⁻⁶
E703	0	0	8.10 ⁻⁶
E704	6	300	8.10 ⁻⁶
E705	6	30	8.10 ⁻⁶
E706	70	3	8.10 ⁻⁶
E707	0	0	7,5.10 ⁻⁴
E708	6	3	8.10 ⁻⁶

F.1.2 X70

On a changé la stratégie de chargement car l'acier X70 est moins sensible à l'hydrogène, il faut donc des doses plus importantes pour obtenir des effets intéressants.

Nom de l'éprouvette	Temps de chargement en H ₂ (h)	Densité de courant (A/m ²)	Vitesse de déformation (s ⁻¹)
E601	0	0	8.10 ⁻⁵
E602	0	0	8.10 ⁻⁶
E603	0	0	8.10 ⁻⁶
E604	6	300	8.10 ⁻⁶
E605	6	30	8.10 ⁻⁶
E606	70	30	8.10 ⁻⁶
E607	0	0	7,5.10 ⁻⁴

F.2 CT

On mesure en cours et à la suite des essais les longueurs de la pré-fissure et de la fissure finale, ainsi que la complaisance et la courbe de résistance.

F.2.1 X52

Nom de l'éprouvette	Temps de chargement en H ₂ (h)	Densité de courant (A/m ²)	Vitesse en phase de montée (mm/s)
E721	0	0	2.5 · 10 ⁻⁴
E722	6	30	2.5 · 10 ⁻⁴
E723	6	3	2.5 · 10 ⁻⁴
E130 (sans préfissuration)	0	0	2.5 · 10 ⁻⁴
E131 (sans préfissuration)	0	0	2.5 · 10 ⁻⁴

F.2.2 X70

Les essais ont été accélérés car les essais prenaient trop de temps à la vitesse de l'article (Shibata et al., 2019).

Nom de l'éprouvette	Temps de chargement en H ₂ (h)	Densité de courant (A/m ²)	Vitesse en phase de montée (mm/s)
E621	0	0	2.5 · 10 ⁻⁵
E622	6	300	2.5 · 10 ⁻⁴
E623	6	30	2.5 · 10 ⁻⁴

F.3 Analyse des données obtenues

F.3.1 ST

Voici la courbe théoriquement obtenue. L'abscisse est la déformation relative, et l'ordonnée représente la contrainte en MPa, soit la force exercée en traction sur la surface de la section ST de l'éprouvette. Il est important de noter que dans le cadre de nos mesures, la déformation relative pourra prendre deux formes. La première est $\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\text{longueur de l'extensomètre}}{\text{longueur à vide de l'extensomètre}}$, et la seconde est $\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\text{écartement vérin}}{\text{longueur utile de l'éprouvette}}$. L'utilisation de l'une ou l'autre sera précisée dans les graphes.

Comme montré ici, nous pouvons extraire des grandeurs caractéristiques du matériau de celle-ci. On remarque également que la courbe se sépare en deux parties distinctes. Une zone plastique avec un comportement linéaire, et une zone élastique non linéaire, avec éventuellement une partie plane entre deux appelée Plateau de Lüders. Ce type de matériau, qui présente les deux zones, est nommé élasto-plastique. Les aciers de notre étude y sont inclus.

Nous pouvons premièrement extraire des données le module d'Young E, pente de la partie plastique. Pour les aciers il est situé aux alentours de 200 GPa. Avec nos outils d'analyse, nous extrayons également la limite d'élasticité à 0,2 % $R_{p0,2\%}$, la résistance à la traction R_m , l'allongement uniforme $A_u\%$ et l'allongement à rupture $A\%$.

Voici maintenant les grandeurs extraites des données mesurées par la machine, via le logiciel datmecha. Le coefficient de striction est quant à lui calculé via des mesures optiques avec le microscope.

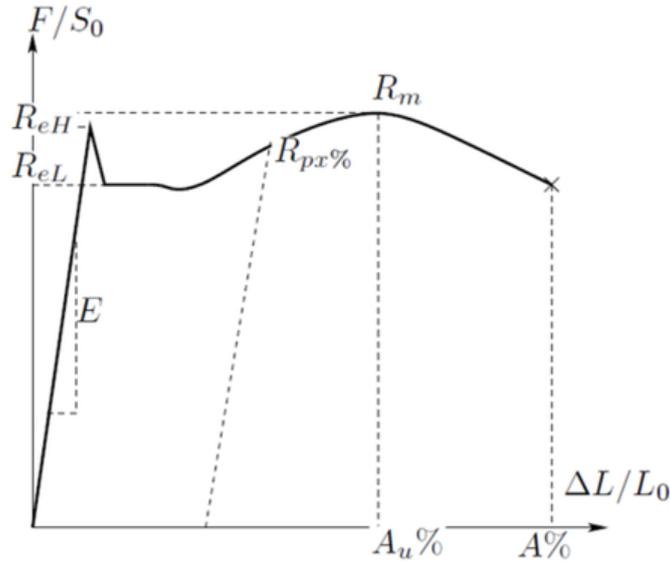


FIGURE 61: Courbe conventionnelle de traction

Nom de l'éprouvette	Module d'Young (E) (MPa)	limite d'élasticité à 0.2 % ($R_{p0.2\%}$) (MPa)	résistance à la traction (R_m) (MPa)	Coefficient de striction (%)
E601	206834	449,501	565,029	75,4
E602 ¹				
E603	207091	445,979	558,179	Non brisée
E604	201952	463,855	568,397	42,8
E605	211644	465,678	567,799	70,2
E606 ²				
E607	210226	463,157	582,836	Non brisée
E701	201832	418,519	540,631	65,1
E702	214312	404,744	522,176	63,7
E703	208170	406,539	538,821	63,9
E704	224163	429,854	535,47	6,3
E705	216018	395,168	528,4	11,8
E706	218094	412,846	532,436	36,1
E707	220592	406,85	522,932	64,9
E708	217881	417,111	537,949	47,1

F.3.2 CT

Les recommandations de la norme (Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, 2008) ont été suivies. Les fissures ont été observées au microscope après fracturation à l'aide de l'azote liquide, puis traiter avec le logiciel `ImageJ Fiji` et `calcul_da.py`. Les courbes $J-\Delta a$ ont déjà été présentés en 4.3.4 (p. 11).

F.3.3 Macroscopie

Le microscope a, pour les éprouvettes ST, une utilité très simple. Il permet de bloquer en position verticale l'éprouvette brisée par l'essai, puis d'observer macroscopiquement le faciès de rupture afin de mesurer ses dimensions. Cette procédure requiert de nettoyer à l'acétone dans un bain à ultrasons chaque échantillon afin d'obtenir la meilleure précision possible et de ne pas mater la surface de rupture.

Pour les éprouvettes CT, il sert à mesurer les fissures.

F.3.4 Microscopie optique

Tout d'abord, une étude de la microstructure par microscope optique a été réalisée sur l'échantillon "brut" (non chargé ni déformé) afin de mettre en évidence les différents grains présents dans l'alliage. Pour cela, comme dit dans le protocole, un polissage rigoureux et une attaque chimique permettent de dissoudre les joints de grain pour distinguer les différentes phases.

Sur ces images on peut nettement voir l'inhomogénéité des phases dans l'acier avec des zones plus blanches et d'autres plus noires. Les grains blancs correspondent à la ferrite (fer alpha) et ceux en noir à la perlite (composant biphasé). Il y a une différence remarquable de structure entre les deux types d'aciers. Le X52 présente un arrangement désordonné tandis que le X70 voit ses différentes phases

1. Mesure de l'extenso incohérente (facteur 2 par rapport au déplacement vérial)
2. Eprouvette détruite par accident

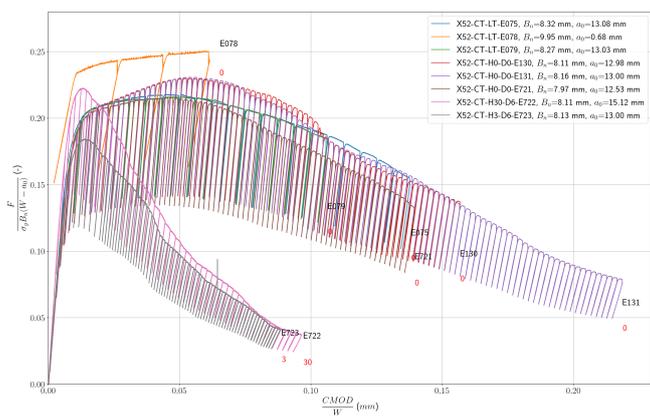


FIGURE 62: Courbe charge-déplacement pour le X52

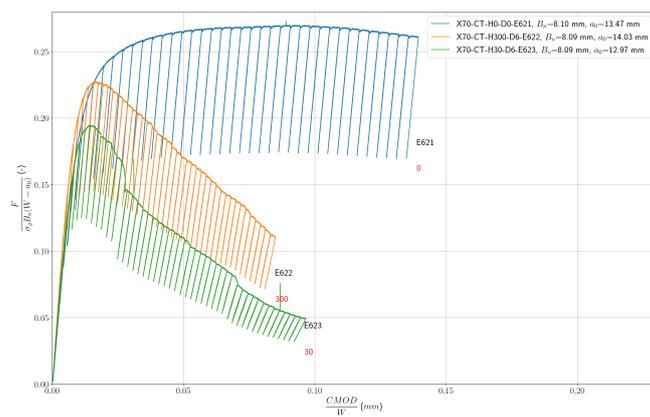


FIGURE 63: Courbe charge-déplacement pour le X70



FIGURE 64: Etude des fissures de la CT E722 (X52)



FIGURE 65: Etude des fissures de la CT E622 (X70)

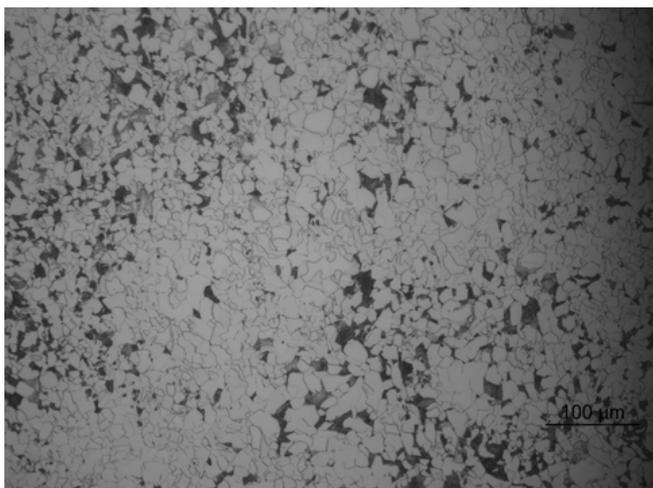


FIGURE 66: Microstructure X52 brut 1

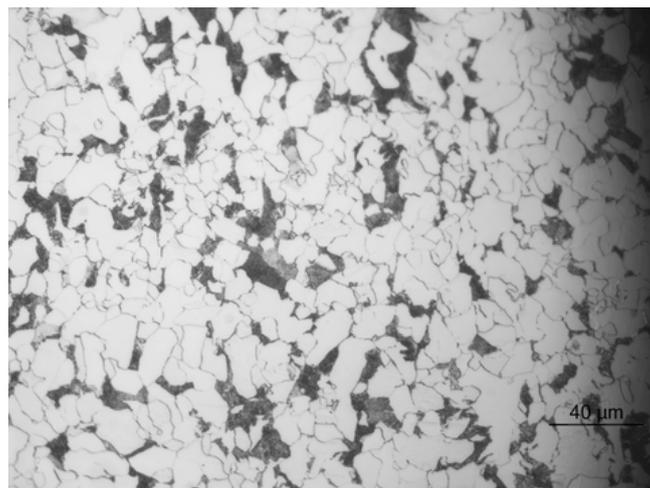


FIGURE 67: Microstructure X52 brut 2



FIGURE 68: Microstructure X70 brut 1



FIGURE 69: Microstructure X70 brut 2

alignées en bandes. Cela est dû aux deux différents procédés de fabrication des aciers. Le X52 est reformé à chaud et recristallise ensuite tandis que le X70 est travaillé et reformé à froid, alors qu'il est déjà cristallisé. Cette différence fondamentale de structure est l'une des causes de la différence de ductilité des deux matériaux.

Toutefois, cette méthode d'observation ne permet pas d'identifier les inclusions présentes dans l'acier. C'est pourquoi on utilise ensuite le MEB sur l'échantillon dit "brut".

F.3.5 MEB (Microscope Electronique à Balayage)

Dorénavant, on se focalise sur les faciès de rupture après essais de traction. La microstructure de l'éprouvette illustre parfaitement le caractère ductile ou fragile du matériau.

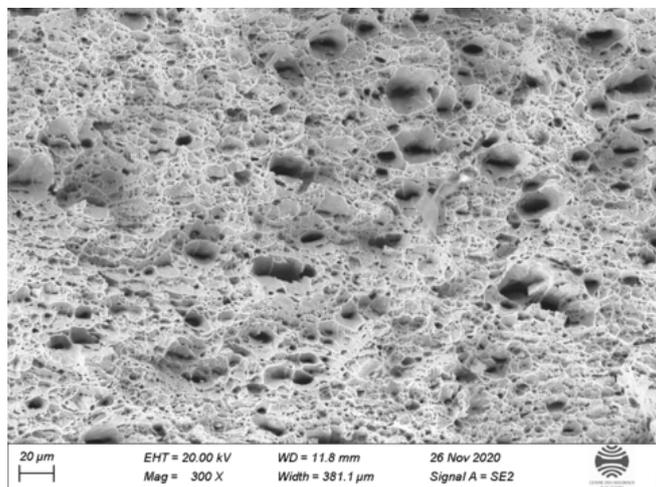


FIGURE 70: Rupture ductile X52

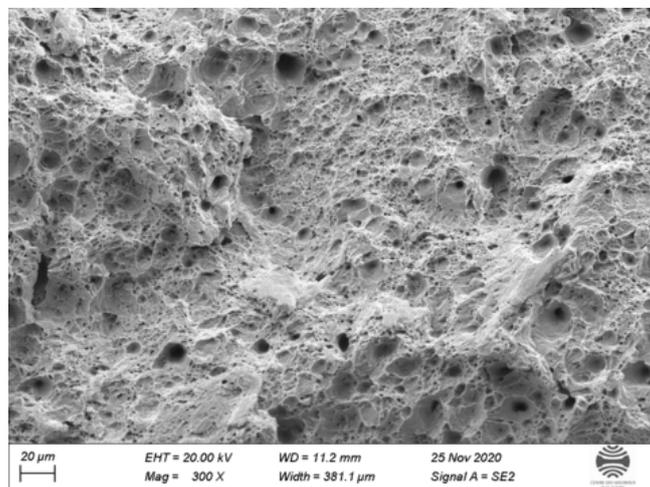


FIGURE 71: Rupture ductile X70

Grâce à ces images, on peut constater le caractère ductile des nuances étudiées sans chargement hydrogène. En effet, les "cratères" (tâches sombres) sont des cupules. Elles se forment autour d'une inclusion que l'on peut parfois observer au fond. Les contraintes sont concentrées autour de ces inclusions c'est pourquoi ce sont des zones moins résistante, le matériau ductile s'étire dans leur voisinage.

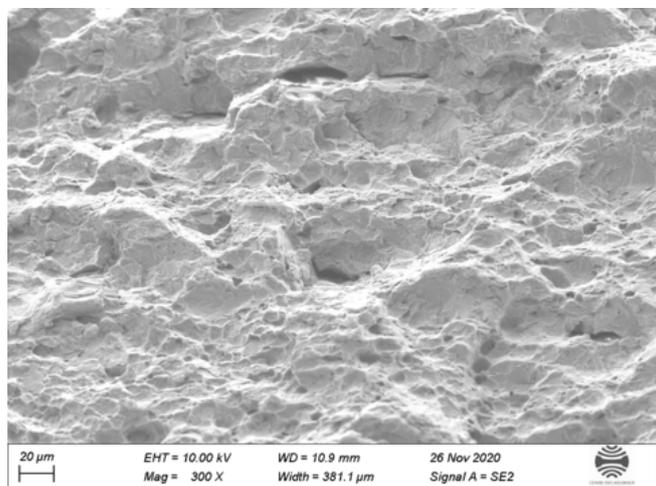


FIGURE 72: Rupture quasi-fragile X52

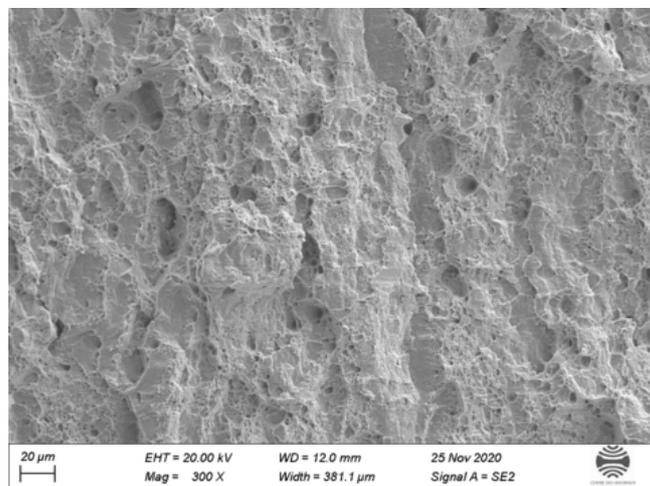


FIGURE 73: Rupture quasi-fragile X70

Ici les échantillons ont été fortement chargés en hydrogène. On remarque alors que la nature des deux aciers a été totalement modifiée. Ainsi, on ne voit plus des cupules mais des fractures et des fissures, caractéristique d'un matériau fragile. Cependant, le X70 ne perd pas complètement sa ductilité donc on peut tout de même observer quelques cupules sur la deuxième image.

Plus précisément, si on se focalise sur le X52, le plus vulnérable à la fragilisation par hydrogène, avec un chargement fort (300 A/m²). On observe sur les images que les fissures partent d'une cloque formée lors du chargement. Ainsi, ces cloques semblent être des points faibles du matériaux et jouent un rôle important dans la perte de résistance.

F.3.6 EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy)

Toujours dans l'optique de comparer les états de départ du X52 et du X70, notamment dans leur composition, on effectue une analyse EDS des deux échantillons dits "bruts". En effet, l'identification des inclusions constitue un enjeu important pour expliquer l'origine des différences mécaniques entre ces deux nuances.

Voici deux exemples d'analyses EDS pour les aciers étudiés.

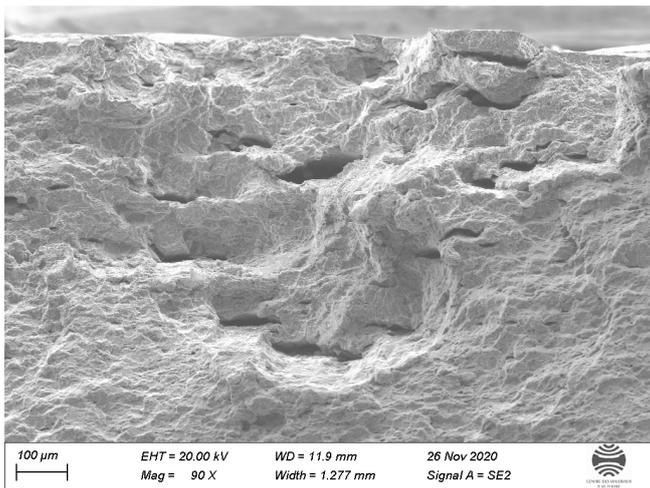


FIGURE 74: Fragilisation par hydrogène X52

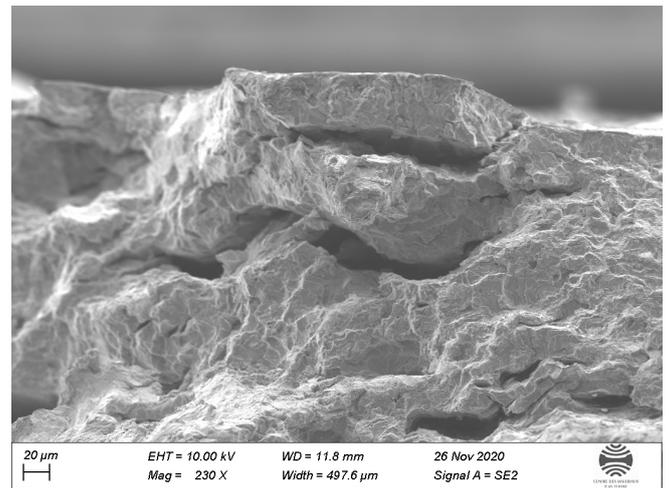


FIGURE 75: Fragilisation par hydrogène (Zoom) X52

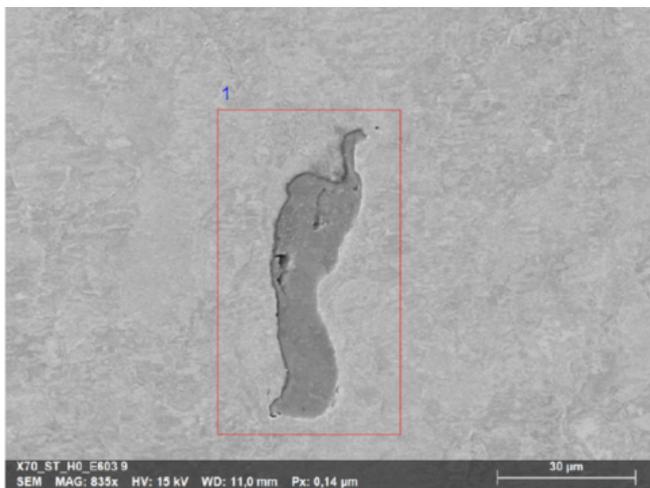


FIGURE 76: EDS Noir/Blanc X52

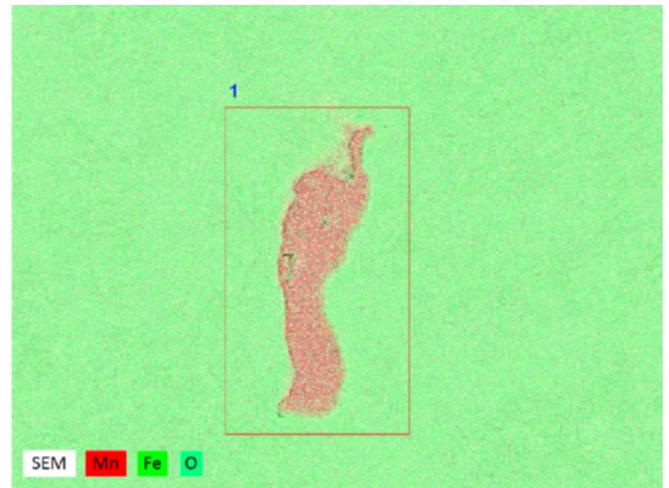


FIGURE 77: EDS Couleurs X52

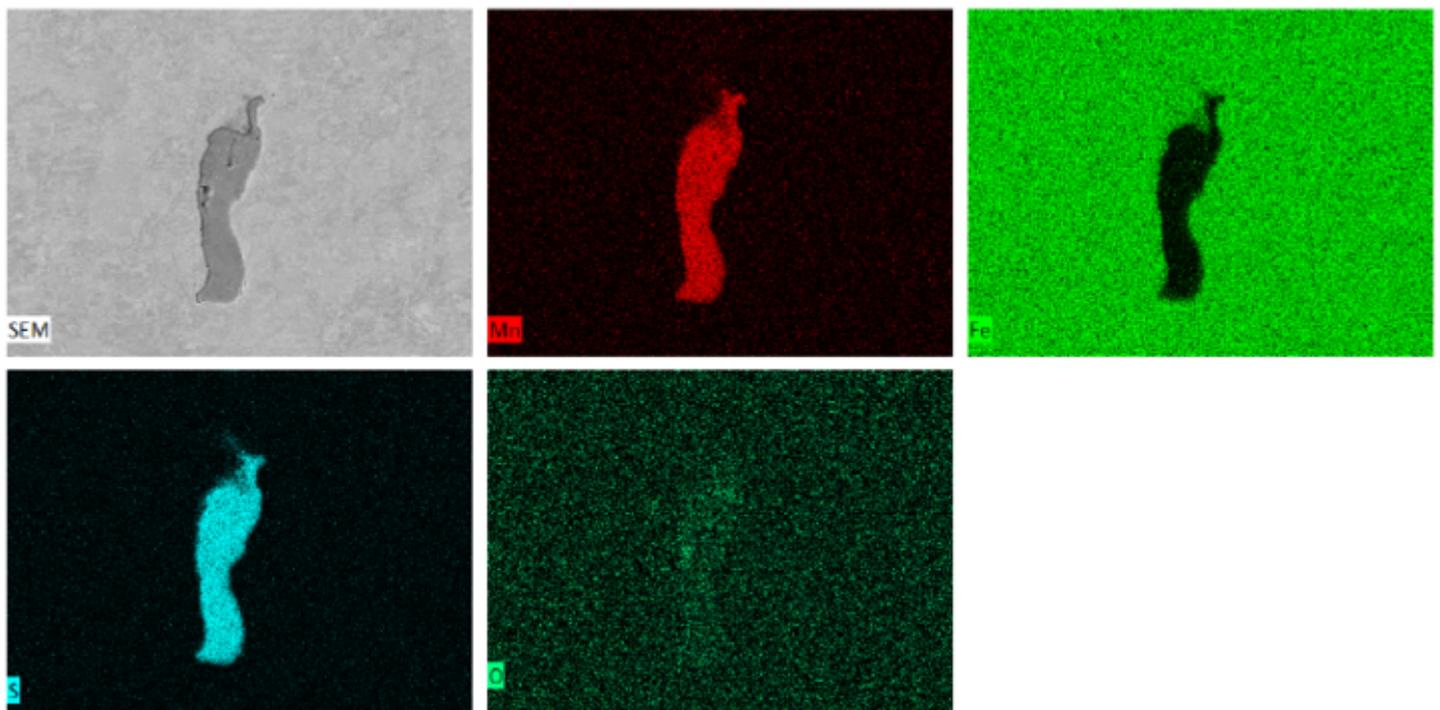


FIGURE 78: EDS X52

Sur ces premières images, on observe une inclusion dans l'acier X52. On remarque une forte concentration en oxygène et manganèse, c'est un oxyde de manganèse. Ces inclusions sont très présentes dans cette nuance dite "vintage" et jouent un rôle majeur lors des ruptures comme on le verra sur les images prises au MEB.

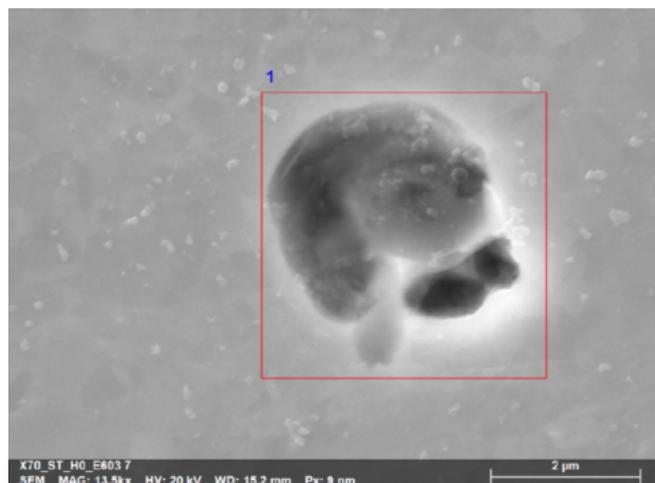


FIGURE 79: EDS Noir/Blanc X70

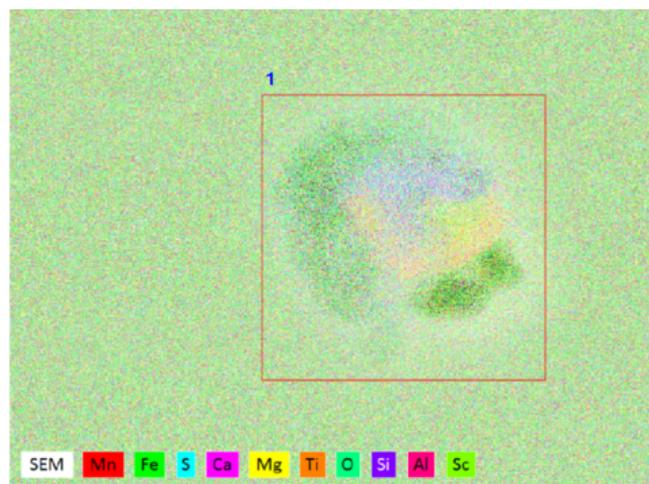


FIGURE 80: EDS Couleurs X70

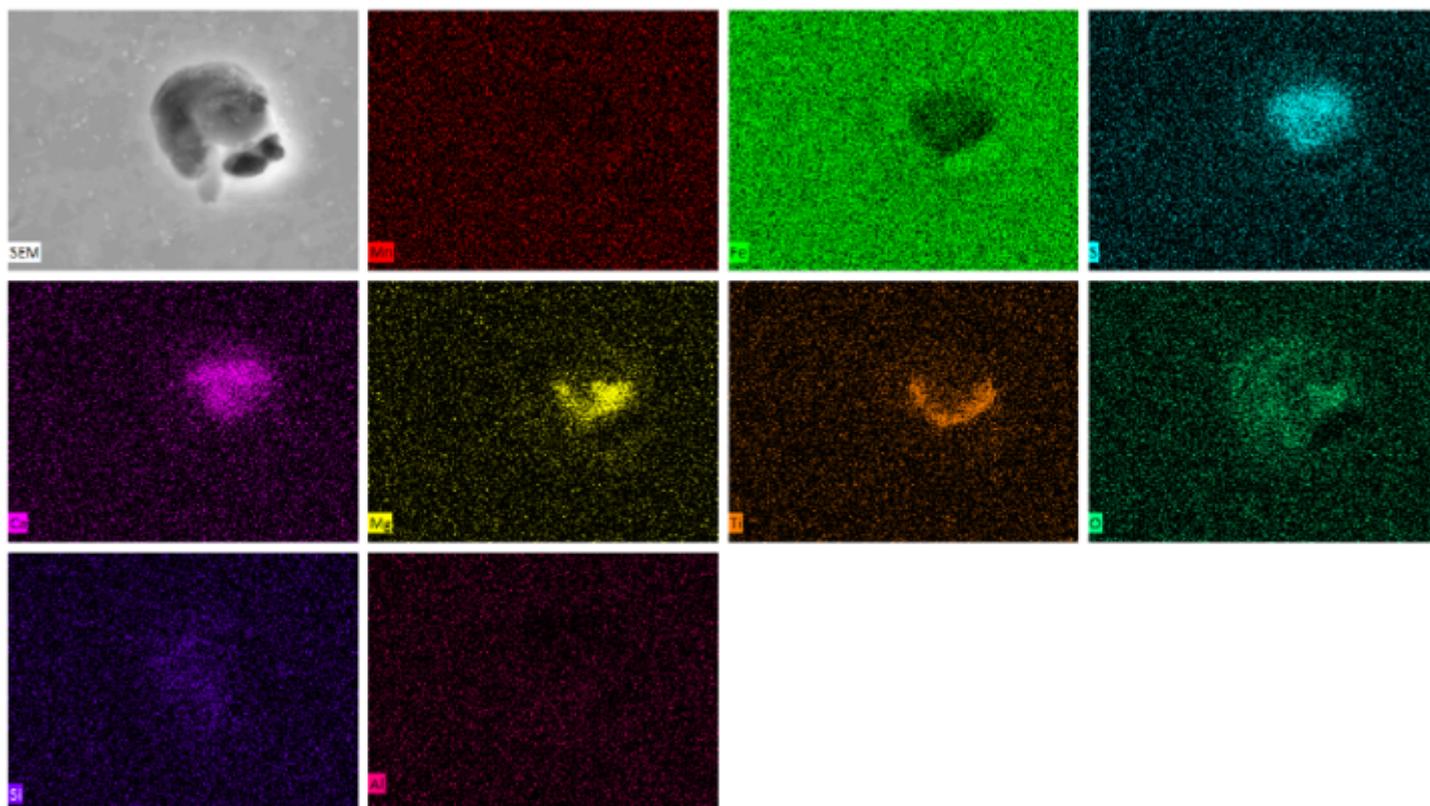


FIGURE 81: EDS X70

Cette fois-ci l'inclusion est plus complexe, on retrouve notamment des traces de Titane, Silicium, Magnésium etc. Toutefois, même s'il y a des oxydes, ils sont bien moins présents que dans le X52.

Il faut savoir que, associé au soufre, le manganèse altère la résistance de l'acier. Mais ce dernier est nécessaire donc l'enjeu de la fabrication des nuances réside surtout dans la réduction de la proportion en soufre lors des procédés de fabrication.

F.3.7 EBSD (Electron Backscatter Diffraction)

Suite à une panne, nous n'avons pu mener les observations souhaitées, et nous ne disposons que de quelques images non interprétées.

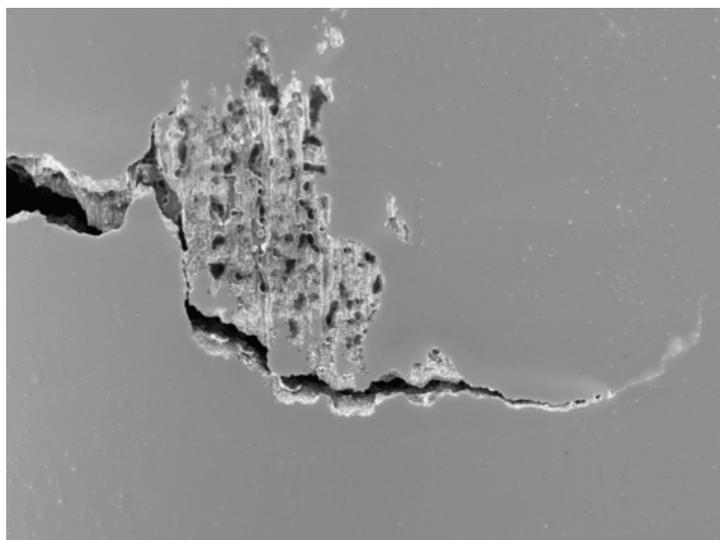


FIGURE 82: X52 EBSD

Table des figures

1	Coûts d'investissement des différentes solutions (pour un réseau de 70 km et un débit volumique de 20.000 m ³ · h ⁻¹)	6	33	Evolution de C_L et C_T en différents points de l'éprouvette pour l'acier X70	17
2	Coût d'exploitation des différentes solutions (pour un réseau de 70 km avec un débit volumique de 20.000 m ³ · h ⁻¹)	7	34	Evolution de C_L et C_T en différents points de l'éprouvette pour l'acier X52	17
3	Dépenses totales sur 20 ans pour le transport de l'hydrogène selon les différentes solutions (pour un réseau de 70 km avec un débit volumique de 20.000 m ³ · h ⁻¹)	7	35	Schéma de principe de la production d'H ₂ par SMR	23
4	Emissions de CO ₂ sur 20 ans selon la solution choisie pour le transport de l'hydrogène (70 km de réseau avec un débit volumique de 20.000 m ³ · h ⁻¹)	7	36	Décomposition des coûts d'OPEX pour la SMR	24
5	Dépenses totales sur 40 ans pour le transport d'hydrogène en comparant les différentes pipelines (70 km de réseau avec un débit volumique de 20.000 m ³ · h ⁻¹)	8	37	Technologie Alcaline et PEM	25
6	Comparaison tractions brutes à $7.5 \cdot 10^{-6}$ de vitesse de déformation	9	38	CAPEX de la PEM et de l'Alcaline	25
7	Comparaison tractions brutes à $7.5 \cdot 10^{-5}$ de vitesse de déformation	9	39	Coût de production de l'hydrogène	26
8	Comparaison tractions brutes à $7.5 \cdot 10^{-4}$ de vitesse de déformation	9	40	Schéma de principe	27
9	Comparaison tractions chargées à 30 A/m ² pendant 6h	9	41	Coûts liés à l'hydrogène	28
10	Comparaison tractions chargées à 300 A/m ² pendant 6h	9	42	VHTR	29
11	Effet du vitesse de déformation sur les courbes de traction - X52	10	43	Estimation des besoins	29
12	Effet du vitesse de déformation sur les courbes de traction - X70	10	44	Prix moyen de l'hydrogène	31
13	Effet du chargement sur les courbes de traction (X52 - densité de courant)	10	45	Prix de l'hydrogène à la pompe	31
14	Effet du chargement sur les courbes de traction (X70 - densité de courant)	10	46	Définition des axes	33
15	Courbe $J - \Delta a$ pour l'acier X52	11	47	Dimensions éprouvettes ST	33
16	Courbe $J - \Delta a$ pour l'acier X70	11	48	Dimensions éprouvettes CT	33
17	Evolution de l'allongement à rupture en fonction de la densité de courant utilisée (chargement de 6 h, acier X52)	11	49	Chargement ST	34
18	Coefficients de striction observés pour différents chargements sur l'acier X52	11	50	Electrolyse de l'eau	34
19	Faciès de rupture de l'éprouvette E705 (chargement de 6h, acier X52)	12	51	Cloques sur X52	35
20	Faciès de rupture de l'éprouvette E605 (chargement de 6h, acier X70)	12	52	Machine de traction	36
21	Sensibilité en allongement	12	53	Essai de ténacité	36
22	Modélisation $\sigma_{X70}(\epsilon)$	13	54	Enrobage d'un échantillon	36
23	Modélisation $\sigma_{X52}(\epsilon)$	13	55	Poste de travail MEB	37
24	Simulation de la déformation d'une éprouvette ST	13	56	Microscope Electronique à Balayage	37
25	Evolution de la déformation et de la pression sur une éprouvette CT en 3D	14	57	Suivi vidéo en accéléré de E607	38
26	Evolution de C_L et C_T en différents points de l'éprouvette NT10 pour l'acier X52	15	58	Vérification des mesures	38
27	Maillage éprouvette CT	15	59	Synchronisation entre la sortie de la machine et des photos (force)	38
28	Courbes d'érouissage pour les deux aciers	16	60	Synchronisation entre la sortie de la machine et des photos (extenso)	38
29	Evolution de la distribution d'hydrogène pour l'acier X70 en pointe de fissure	16	61	Courbe conventionnelle de traction	40
30	Evolution de la distribution d'hydrogène pour l'acier X52 en pointe de fissure	16	62	Courbe charge-déplacement pour le X52	41
31	Evolutions mécaniques pour l'acier X70 en pointe de fissure	16	63	Courbe charge-déplacement pour le X70	41
32	Evolutions mécaniques pour l'acier X52 en pointe de fissure	16	64	Etude des fissures de la CT E722 (X52)	41
			65	Etude des fissures de la CT E622 (X70)	41
			66	Microstructure X52 brut 1	41
			67	Microstructure X52 brut 2	41
			68	Microstructure X70 brut 1	41
			69	Microstructure X70 brut 2	41
			70	Rupture ductile X52	42
			71	Rupture ductile X70	42
			72	Rupture quasi-fragile X52	42
			73	Rupture quasi-fragile X70	42
			74	Fragilisation par hydrogène X52	43
			75	Fragilisation par hydrogène (Zoom) X52	43
			76	EDS Noir/Blanc X52	43
			77	EDS Couleurs X52	43
			78	EDS X52	43
			79	EDS Noir/Blanc X70	44
			80	EDS Couleurs X70	44
			81	EDS X70	44
			82	X52 EBSD	45