Université de La Rochelle

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

Agence National de la Recherche

ÉCOLE DOCTORALE
SI-MMEA

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

THÈSE

présentée par :

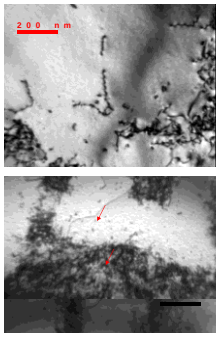
Abdelali OUDRISS

soutenue le 11 Décembre 2012

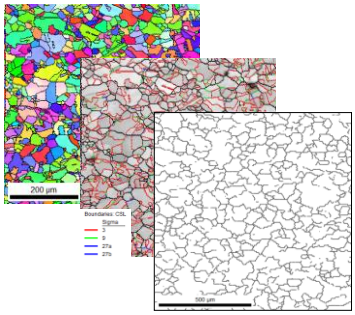
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : ***Sciences des matériaux***

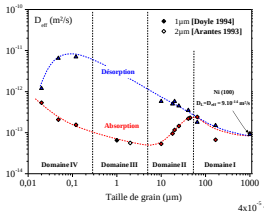
Influence des hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel



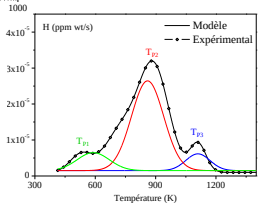
Dislocations



Joints de grains



Mécanismes



Interactions

JURY :

Eric ANDRIEU	Professeur, ENSIACET-CIRIMAT, Toulouse	Rapporteur
David DELAFOSSE	Professeur, MPI-SMS, ENS Mines de Saint-Etienne	Rapporteur
Eric CHAINET	Chargé de Recherche, LEPMI, INP Grenoble	Examinateur
Joël BONNEVILLE	Professeur, Institut P', Université de Poitiers	Examinateur
Xavier FEAUGAS	Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle	Examinateur
Louisette PRIESTER	Professeur émérite, ICMPE, Université Paris 11	Examinatrice
Juan CREUS	Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle	Directeur de thèse
Jamaa BOUHATTATE	MCF, LaSIE, Université de La Rochelle	Co-Dir. de thèse
Jean Marc OLIVE	Chargé de Recherche, I2M, Université de Bordeaux 1	Invité
Frantz MARTIN	Dr., LECA, CEA de Saclay	Invité

Remerciements

Je te tiens tout d'abord à présenter mes sincères remerciements aux Professeurs Eric ANDRIEU et David DELAFOSSE d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse. J'adresse également mes plus chaleureux remerciements aux membres du jury : Pr. Louisette PRIESTER, Pr. Joel BONNVILLE, Mr. Eric CHAINET, Mr. Jean-Marc OLIVE, Mr. Frantz MARTIN et Pr. Xavier FEAUGAS. C'était un honneur pour moi qu'ils acceptent d'évaluer ce travail.

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet ANR Blanc DisHydro. A cette occasion je remercie l'Agence Nationale de Recherche d'avoir financé ce projet. Je présente également mes chaleureux remerciements et ma gratitude au Professeur Xavier FEAUGAS qui a porté ce projet avec une détermination remarquable et un engagement total. Ses conseils, son engagement et sa disponibilité malgré les fonctions qu'il exerce ont été un atout pour ces travaux.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE FRE CNRS 3474) à l'Université de La Rochelle. Ce laboratoire résulte de la fusion du Laboratoire d'Etude des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA) et le Laboratoire d'Etude des Phénomènes de Transfert et de l'Instantanéité : Agro-ressources et Bâtiment (LEPTIAB). Je tiens à remercier solennellement les Professeurs Karim Aït-Mokhtar et Xavier FEAUGAS (ancien directeur du LEMMA) respectivement Directeur et Directeur adjoint du LaSIE de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, et de m'avoir donné l'opportunité et les moyens de travailler sur un sujet passionnant.

Les objectifs d'une thèse ne peuvent être atteints sans un excellent encadrement, un suivi persistant et engagé, et bien sûr une bonne entente entre le doctorant et ses encadrants. A ce niveau, je peux affirmer que j'ai été servi. Alors, je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères au Professeur Juan CREUS et à Mme Jamaa BOUHATTATE mes directeurs de thèse pour m'avoir conseillés, encouragés, soutenus et supportés tout au long de la thèse avec patience et disponibilité, et pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Je les remercie également de m'avoir donné l'opportunité d'assister à plusieurs congrès internationaux.

Je remercie également Mme Catherine SAVALL pour ses conseils et son implication dans mes travaux et plus particulièrement dans la partie électrodéposition. Sa rigueur scientifique et ses remarques très pertinentes ont été un atout pour ma thèse.

Je présente mes remerciements à Mme Eglé CONFORTO, Ingénieur de Recherche pour l'aide qu'elle m'a apportée pour la partie EBSD et je lui souhaite un bon rétablissement.

Une thèse ne représente pas seulement un projet professionnel mais également une expérience humaine. Durant ces trois années j'ai travaillé dans un environnement très convivial, avec des personnes très compétentes et surtout disponibles et impliquées. Pour cela, je présente mes sincères remerciements à Stéphane COHENDOZ, Ingénieur d'Etude pour son implication dans la partie mécanique. Mes remerciements sont également destinés à Mme Christelle REBERE et Mr Cyril BERZIOU pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour la partie électrochimie et analyses de thermo-désorption. Sans oublier Mr. Bruno PERAUDEAU, notre inventeur en chef qui m'a permis de mettre au point les différents montages. Ces personnes, par leurs qualités humaines inégalabes, m'ont toujours soutenu surtout pendant les moments les plus difficiles.

Je pense également à l'ensemble des doctorants, ex-doctorants et ingénieurs : Simon, Mathieu, Benoit, Mael, Dan, Esaie, Loïc, Maxime, Andréa, Aurélie, Choukri, Ilanith, Bachir, Geoffrey, Geoffroy, Daniella, Justine, Ibtissem, Laura et bien d'autres. Je les remercie pour la bonne ambiance qu'ils ont apportée au laboratoire et je leur souhaite une bonne continuation.

Je n'oublie pas LT la personne qui m'a soutenue durant la deuxième moitié de ma thèse, sa rencontre était un seconde souffle qui m'a permis d'aller jusqu'au bout, et m'a surtout fait découvrir le vrai sens du mot « amitié ». Je lui souhaite une bonne continuation dans sa vie professionnelle et personnelle.

Bien évidemment le soutien de ma famille était toujours là, mes parents qui ont toujours cru en moi, mes frères et sœurs pour leur précieux soutien malgré la distance. Je voudrais leurs exprimer ma reconnaissance et mon affection, sans oublier mon oncle Youssef et ses enfants Amin et Yasmine. Enfin, je tiens à remercier mon grand frère Abdelhalim pour tout mais vraiment tout, sans lui je ne serais jamais arrivé là aujourd'hui, je te dois tout.

A mes parents, mes frères et soeurs

Sommaire

Introduction **5**

Chapitre I : Hydrogène-Métal : synthèse bibliographique

A. Système Métal-Hydrogène : **19**

A. 1. Hydrogène et société 19

A. 2. Hydrogène et mécanismes de FPH 21

A. 2. 1. Modèle de diminution de l'énergie de cohésion des interfaces *22*

A. 2. 2. Modèle associé à la formation de lacunes *24*

A. 2. 3. Modèle de plasticité *26*

A. 2. 4. Synthèse et approche générale *29*

A. 3. Hydrogène et défauts : diffusion et piégeage 30

A. 3. 1. Modes de diffusion de l'hydrogène *31*

A. 3. 2. Modes de piégeage de l'hydrogène *43*

A. 4. Synthèse : 54

B. Polycristal : Les joints de grains et jonctions triples **56**

B. 1. Introduction sur les joints de grains 56

B. 2. Joints de grains de faible désorientation : *LAGB* 59

B. 3. Joints de grains de forte désorientation : *HAGB* 62

B. 4. Jonctions triples 66

B. 3. 1. Définition *66*

B. 3. 2. Nature et distribution des jonctions triples : percolation et connectivité *69*

B. 5. Synthèse 71

C. Monocristal : Structure des dislocations **73**

C. 1. Comportements durant une déformation : Ecrouissage 73

C. 1. 1. Ecrouissage en traction monotone *74*

C. 1. 2. Ecrouissage en fatigue *75*

C. 1. 3. Formalisme général : Carte de Pedersen *77*

C. 2. Distributions et arrangements de dislocations : Fatigue et traction 78

C. 2. 1. Hétérogénéités de distribution des dislocations : Approche microstructurale *78*

C. 2. 2. Approche composite et contraintes internes *83*

C. 3. Formation d'autres défauts cristallins : Lacunes 85

C. 3. 1. Formation de lacunes en traction *85*
C. 3. 2. Formation de lacunes en fatigue *86*
C. 4. Synthèse 88

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

A. Elaboration de structures polycristallines et caractérisation 95
A. 1. Matériaux 95
A. 1. 1. Nickel nanocristallin *95*
A. 1. 2. Nickel polycristallin et monocristallin *98*
A. 2. Caractérisation microstructurale : Electron Back-Scatter Diffraction (EBSD) 100
A. 2. 1. Protocole de préparation de la surface des échantillons *101*
A. 2. 2. Taille de grains et densité de joints de grains *104*
A. 2. 3. Distribution des caractères de joints de grains (GBCD) *105*
A. 2. 4. Jonctions triples et percolation *107*
B. Elaboration des états de déformation sur monocristaux 109
B. 1. Matériaux et déformations 109
B. 2. Caractérisation microstructurale par MET 112
C. Méthode de chargement, de flux, de piégeage 113
C.1. Perméation électrochimique (EP) 114
C. 1. 1. Dispositif *114*
C. 1. 2. Préparation de l'échantillon *116*
C. 1. 3. Protocole expérimental d'un essai de perméation électrochimique *116*
C. 1. 4. Analyse des données *119*
C. 1. 5. Essais de permeation avec différentes températures *122*
C.2. Spectroscopie de thermo-désorption (TDS) 125
C. 2. 1. Mesure de C_{Tir} *126*
C. 2. 2. Détermination des niveaux d'énergie *127*
C. 3. Approche critique : mise en place d'un protocole 128
C. 3. 1. Complémentarité des techniques perméation électrochimique/ TDS *128*
C. 3. 2. Effet d'échelle : Approche modélisation *134*
Synthèse générale 137

Chapitre III : Influence des défauts intrinsèques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène

A. Caractérisation microstructurale 143
A. 1. Evolution de la taille de grains 143
A. 1. 1. La taille de grains 145
A. 1. 2. Densités de joints de grains et de jonctions triples 147
A. 2. Evolution de la nature des joints de grains 150
A. 2. 1. L'influence de la taille de grains 151
A. 2. 2. Les dislocations intrinsèques: GND 155
A. 3. Les jonctions triples 159
A. 3. 1. La nature des jonctions triples 159
A. 3. 2. La percolation ou connectivité en 2D 163
A. 4. Bilan de l'ingénierie des joints de grains 167
B. La diffusivité et la ségrégation de l'hydrogène 169
B. 1. Evolution du flux d'hydrogène selon l'état métallurgique 169
B. 1. 1. L'étape de chargement en hydrogène 169
B. 1. 2. L'étape de désorption 171
B. 2. L'influence de la microstructure sur le transport de l'hydrogène 172
B. 2. 1. L'évolution des coefficients de diffusion 173
B. 2. 2. Evolution des différentes concentrations en hydrogène dans le matériau 176
B. 3. Diffusion et piégeage : Aspect énergétique 177
B. 3. 1. Influence de la température sur la diffusivité de l'hydrogène 179
B. 3. 2. Les différents états de l'hydrogène 183
B. 3. 3. Synthèse sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène 189
C. Interactions Hydrogène-Joints de grains 191
C. 1. Accélération de la diffusion de H le long des joints de grains et jonctions triples 191
C. 1. 1. L'influence des joints de grains généraux ou random (R) 192
C. 1. 2. L'influence des joints de grains spéciaux (CSL) 195
C. 1. 3. Cas des matériaux nanocristallins : influence des jonctions triples 196
C. 1. 4. Approche théorique : modèle de diffusion 197
C. 2. Piégeage de l'hydrogène au niveau des joints de grains 199
C. 2. 1. Détermination de la densité des sites de piégeage: modèle théorique 200
C. 2. 2. Impact des sites de piégeage sur la transport de l'hydrogène 202
C. 2. 3. Le piégeage et les joints de grains spéciaux : Dislocations intrinsèques 203
C. 2. 4. La présence d'autres sources de piégeage : 207
Bilan et Conclusions 213

Chapitre IV : Influence des défauts extrinsèques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène

A. Caractérisation microstructurale 221

A. 1. Analyse de l'évolution des hétérogénéités structurales 221

A. 1. 1. Comportement en traction et structures de dislocations associées 221

A. 1. 2. Comportement en fatigue oligocyclique et structure de dislocations associée 227

A. 1. 3. Synthèse 230

A. 2. Approche statistique 230

A. 2. 1. Taille des cellules et des murs 231

A. 2. 2. Densités de dislocations dans les murs et les cellules 240

A. 2. 3. Contraintes internes à longue distance 243

A. 2. 4. Synthèse 251

B. L'influence des hétérogénéités de déformation sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de H 253

B. 1. La diffusivité et le piégeage d'hydrogène 254

B. 1. 1. Evolution du flux d'hydrogène selon l'état métallurgique 254

B. 1. 2. Influence de la microstructure sur le transport de l'hydrogène 258

B. 1. 3. Diffusion et piégeage : Aspect énergétique 262

B. 1. 4. Synthèse 268

B. 2. Interactions de H avec les hétérogénéités de déformation 270

B. 2. 1. Influence des caractéristiques géométriques 270

B. 2. 2. Influence des contraintes internes 272

B. 2. 3. Influence des densités de dislocations 276

B. 2. 4. Questions posées par l'essai de fatigue 286

Synthèse générale 288

Conclusions et perspectives 291

Références bibliographiques 299

Annexes 319

Introduction générale

L'hydrogène présente plusieurs sources d'intérêt que ce soit économiques, énergétiques, et environnementales. Dans une situation économique difficile, avec une ratification des matières premières et des énergies fossiles, il est primordial de trouver des solutions alternatives. Aujourd'hui, l'hydrogène représente une des principales pistes à explorer pour répondre aux défis sociétaux. Cependant, les caractéristiques de cet élément lui confèrent une facilité de pénétration, de mobilité et de ségrégation dans les métaux et alliages. De plus, lorsque ces derniers sont sollicités mécaniquement, cela peut conduire à leur fragilisation voire une rupture prématurée selon différents mécanismes. Cette problématique appelée la fragilisation par l'hydrogène (FPH) peut se manifester lorsqu'un matériau (pièce) métallique en service est en contact avec l'hydrogène, et elle concerne plusieurs secteurs industriels tels que l'énergie, l'automobile, l'aéronautique...etc.

Le phénomène de FPH est directement associé aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les structures métalliques. Les différents modèles, qui ont été proposés afin d'interpréter la FPH, ont montré que le transport et la ségrégation de l'hydrogène dans le matériau représentent les premiers stades de ce phénomène, et sous certaines conditions ils peuvent conduire à l'amorçage et la propagation de fissures. D'autre part, il a été établi que les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène interagissent avec les hétérogénéités métallurgiques associées aux matériaux et aux sollicitations mécaniques. La compréhension de la nature de ces interactions permet alors de mieux appréhender les mécanismes de la FPH. Par ailleurs, il faut souligner que la structure des matériaux métalliques a une importance capitale dans les modes de transport de l'hydrogène. En particulier, les interactions entre les hétérogénéités métallurgiques et l'hydrogène peuvent être très dépendantes de la structure même du matériau.

Si de nombreuses études ont permis de comprendre les interactions hydrogène-hétérogénéités métallurgiques dans les matériaux métalliques, elles restent néanmoins l'objet de nombreux débats et controverses dans les matériaux présentant une structure cubique à face centrée (c.f.c.). En effet, contrairement aux matériaux cubiques centrés, en raison d'une faible diffusivité et une solubilité importante de l'hydrogène dans ce type de matériaux (c.f.c.),

plusieurs phénomènes associés aux interactions hydrogène-hétérogénéités peuvent être induits et sont susceptibles d'influencer les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène.

Dans les matériaux c.f.c., deux types d'hétérogénéités métallurgiques sont distingués : les défauts intrinsèques associés aux matériaux tels que les joints de grains, les dislocations géométriquement nécessaires et lacunes, et les défauts extrinsèques qui sont constitués principalement de dislocations statistiquement stockées et de lacunes émises lors d'une déformation plastique.

Dans la première catégorie de défauts, malgré de nombreux travaux expérimentaux et numériques, l'influence des joints de grains sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène reste très controversée. Effectivement, certaines études ont montré que la diffusion est accélérée le long des joints de grains dans les matériaux c.f.c. selon le mécanisme de court-circuit de diffusion, cependant, les travaux de Yao *et al.* [**Yao 1991a**] suggèrent que ces interfaces constituent des zones privilégiées à la ségrégation de l'hydrogène. Ce constat supporté par la présence même d'un réseau de dislocations intrinsèques ou géométriquement nécessaires stockées au niveau des joints de grains qui représentent des pièges pour l'hydrogène. D'autre part, très peu de travaux ont été menés afin de comprendre l'impact de la nature des joints de grains et de leur degré de connectivité et de percolation sur la diffusion de l'hydrogène. Palumbo *et al* [**Palumbo 1990a**] et Watanabe *et al* [**Watanabe 1993**] ont clairement montré que ces caractéristiques jouent un rôle déterminant dans les processus de la corrosion intergranulaire et de la fissuration. De plus, ils ont établi qu'une catégorie de joints de grains dits « Spéciaux » en raison de leur configuration résistent à la corrosion et à la fissuration, alors qu'une deuxième catégorie de joints de grains « Random » ou « Généraux » sont des zones privilégiées à la fragilisation. A partir de ce constat, il est possible d'associer les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène à la nature des joints de grains ainsi qu'a leur degré de percolation. L'intérêt de cette étude est de mieux comprendre dans un premier temps l'impact des joints de grains sur le transport et la ségrégation de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c, et d'évaluer ainsi si ces interfaces constituent des chemins préférentiels à la diffusion et/ou des zones de piégeage. Ensuite, il est déterminant d'étudier le rôle joué par la nature des joints de grains et de leur

degré de percolation dans la diffusivité de l'hydrogène, cela permettra d'apporter des éléments de réponse en termes d'endommagement par fragilisation par l'hydrogène.

La seconde catégorie de défauts, est principalement constituée de dislocations statistiquement stockées qui sont émises lors d'une déformation plastique en traction simple ou en fatigue oligocyclique. Par ailleurs, selon la nature de la déformation et le taux de chargement mécanique, ces défauts adoptent des arrangements spécifiques. Ces derniers se traduisent par l'apparition de plusieurs hétérogénéités structurales : amas, cellules et murs de dislocations, bandes de glissement persistantes, veines…etc. De plus, ces hétérogénéités présentent des caractéristiques géométriques et génèrent des contraintes internes qui dépendent du niveau de déformation. Jusqu'à présent, dans les matériaux c.f.c., l'impact de ces hétérogénéités et de leurs caractéristiques sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène a été l'objet de très peu de travaux.

Deux orientations scientifiques ont été ainsi définies suite à la distinction des deux types d'hétérogénéités. Une première approche qui a pour objectif d'étudier l'influence des défauts intrinsèques sur les modes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c., et une seconde qui est consacrée aux hétérogénéités associées à une déformation plastique. D'autre part, il faut souligner que plusieurs techniques expérimentales et numériques sont utilisées généralement pour étudier l'influence des hétérogénéités métallurgiques sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène selon différentes échelles comme le schématise la figure 1. Il faut donc être prudent sur les données extraites pour chaque technique, et les confronter le plus souvent possible.

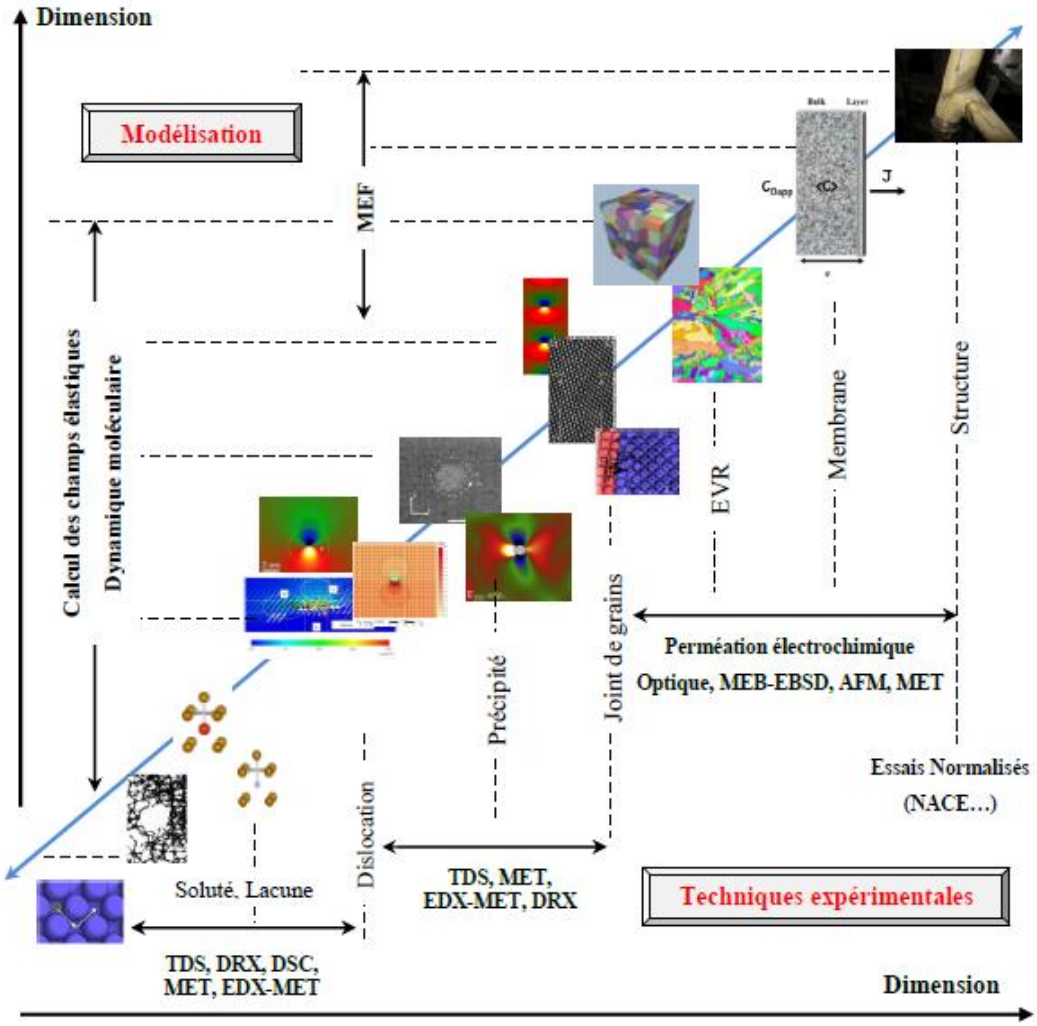


Figure 1 : Différentes échelles d'hétérogénéités métallurgiques, ainsi que les techniques expérimentales et numériques utilisées pour chaque niveau d'échelle ***[Frappart 2011a].***

Ainsi dans le cadre de la présente étude, une nouvelle approche expérimentale a été adoptée pour les deux orientations scientifiques. Elle consiste à identifier et évaluer l'évolution des différentes hétérogénéités métallurgiques par des techniques de caractérisation microstructurale telles que la microscopie électronique à balayage associée à la diffraction des électrons rétrodiffusés (MEB-EBSD) et la microscopie électronique en transmission (MET). Ensuite, l'ensemble des hétérogénéités sont confrontées aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène en réalisant des essais de perméation électrochimique et de spectroscopie de désorption thermique (TDS). L'utilisation de techniques complémentaires telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont également nécessaires pour interpréter certains phénomènes.

Notons que le nickel pur non texturé a été choisi comme matériau d'étude. Ce choix réside dans la structure c.f.c. de ce matériau et dans ses caractéristiques métallurgiques. Il est considéré comme un matériau modèle, et durant des années, plusieurs études aux sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) ont permis d'établir des procédés d'élaboration afin de maîtriser les paramètres métallurgiques de ce matériau. Dans la première partie de ce travail, plusieurs procédés d'élaboration ont été appliqués afin d'obtenir plusieurs microstructures de nickel polycristallin non texturé avec des tailles de grains moyennes variant de 50 nm à 168 µm, l'intérêt d'une telle démarche est de varier les paramètres métallurgiques intrinsèques tels que les joints de grains, les dislocations géométriquement nécessaires…etc. Soulignons qu'un état de référence est nécessaire pour pouvoir identifier les éventuels effets des hétérogénéités intrinsèques, alors, du nickel monocristallin pur orienté selon le plan (100) est également considéré dans cette partie.

Concernant la seconde orientation de ce travail, pour mieux dissocier l'impact des hétérogénéités extrinsèques associées à une déformation plastique des éventuelles interactions avec les défauts intrinsèques tels que les joints de grains, l'étude est réalisée sur du nickel monocristallin pur orienté (100). Plusieurs microstructures peuvent être obtenues par déformation plastique à différents niveaux de déformation en traction simple voire en essai de fatigue oligocyclique.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le **Chapitre I** représente une synthèse bibliographique avec une approche critique relative au phénomène de fragilisation par l'hydrogène et des différentes hétérogénéités métallurgiques intrinsèques et extrinsèques. Dans un premier temps, une introduction générale de la FPH est proposée ainsi que les principaux modèles qui ont été introduits pour interpréter les mécanismes d'endommagement associés à ce phénomène. Notons que la FPH est dépendante des mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène, par conséquent, une description détaillée avec une démarche critique des principaux modes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les matériaux cubiques et plus particulièrement dans les c.f.c est présentée dans ce chapitre. Dans la seconde partie, une description des principales hétérogénéités intrinsèques susceptibles d'impacter les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène est suggérée. Elle traite principalement des joints de grains, de leurs

configurations, de leurs natures ainsi que de leur degré de percolation. Soulignons que les dislocations géométriquement nécessaires ou intrinsèques ainsi que les lacunes sont également susceptibles d'influencer la diffusion et le piégeage. Elles sont principalement stockées au niveau des joints de grains et elles dépendent de plusieurs paramètres associés aux joints de grains. Donc, cette section est également dédiée à la compréhension de la dépendance de ces défauts avec les joints de grains. Enfin, la dernière partie de ce chapitre traite des hétérogénéités associée aux déformations plastiques. Ces hétérogénéités sont la conséquence d'arrangements spécifiques de dislocations émises lors d'une déformation plastique en traction simple ou en fatigue oligocyclique. Elles présentent des caractéristiques géométriques et elles génèrent des contraintes internes qui dépendent de la nature et du niveau de déformation.

Dans le **Chapitre II**, les principales démarches expérimentales adoptées pour réaliser les deux principales études sont présentées. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'élaboration du nickel polycristallin non texturé de différentes tailles de grains selon deux procédés ; ensuite, la démarche d'analyse microstructurale de ces différents matériaux est présentée. Elle consiste à suivre l'évolution des principaux défauts métallurgiques intrinsèques et plus particulièrement les joints de grains et leurs caractéristiques ainsi que les dislocations intrinsèques en fonction de la taille de grains. Dans une seconde partie, une présentation des différents essais mécaniques est conduite sur le nickel monocristallin afin de faire varier les hétérogénéités associées aux déformations plastiques. Ces dernières sont alors caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET) selon une procédure décrite dans la seconde partie de ce chapitre. Les évolutions des différentes hétérogénéités métallurgiques intrinsèques et extrinsèques sont confrontées aux processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène par des essais de perméation électrochimique (EP) et de spectroscopie de désorption thermique (TDS) selon des protocoles spécifiques qui sont présentés dans ce chapitre. Enfin, une dernière partie présente la complémentarité que représentent les deux techniques PE et TDS, ainsi qu'une approche critique sur les éventuels effets d'échelles qui sont susceptibles d'influencer les résultats des essais de perméation.

Les évolutions des différents défauts métallurgiques intrinsèques ainsi que de leurs caractéristiques dans les microstructures de nickel polycristallin sont présentées dans le **chapitre III**. Les joints de grains représentent les principaux défauts susceptibles d'influencer

la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. Ainsi leur nature et leur degré de percolation sont évalués et présentés dans ce chapitre pour chaque taille de grains. D'autre part, l'évolution des dislocations géométriquement nécessaires ou intrinsèques est également présentée dans ce chapitre. Les résultats associés à la confrontation de ces défauts métallurgiques aux mécanismes de transport et de ségrégation permettront de mettre en évidence la nature des interactions de l'hydrogène avec les joints de grains et les dislocations intrinsèques en termes de piégeage et de diffusion. Enfin, il faut souligner que les joints de grains peuvent également renfermer des lacunes, alors selon des modèles établis par de nombreux auteurs, une approche relative à l'interaction hydrogène-lacune sera proposée.

Dans le **chapitre IV,** la même approche que celle adoptée pour le chapitre III est présentée. Elle est dédiée à l'évolution des différentes hétérogénéités associées à une déformation plastique en traction et en fatigue. Les principales caractéristiques relatives à ces hétérogénéités telles que les dimensions et les contraintes internes sont également étudiées. Enfin une analyse critique sur l'impact de ces paramètres sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène est présentée.

En fin de manuscrit, les principales **conclusions** relatives à l'influence des différents défauts métallurgiques et de leurs caractéristiques sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène seront proposées. Une démarche critique sera également présentée avec les limites expérimentales auxquelles nous étions confrontés et les principales **perspectives** qui en découlent.

CHAPITRE I

Hydrogène-Métal

Synthèse bibliographique

Sommaire - CHAPITRE I

A. Système Métal-Hydrogène : 19

A. 1. Hydrogène et société 19

A. 2. Hydrogène et mécanismes de FPH 21

A. 2. 1. Modèle de diminution de l'énergie de cohésion des interfaces 22

A. 2. 2. Modèle associé à la formation de lacunes 24

A. 2. 3. Modèle de plasticité 26

A. 2. 4. Synthèse et approche générale 29

A. 3. Hydrogène et défauts : diffusion et piégeage 30

A. 3. 1. Modes de diffusion de l'hydrogène 31

A. 3. 2. Modes de piégeage de l'hydrogène 43

A. 4. Synthèse : 54

B. Polycristal : Les joints de grains et jonctions triples 56

B. 1. Introduction sur les joints de grains 56

B. 2. Joints de grains de faible désorientation : *LAGB* 59

B. 3. Joints de grains de forte désorientation : *HAGB* 62

B. 4. Jonctions triples 66

B. 3. 1. Définition 66

B. 3. 2. Nature et distribution des jonctions triples : percolation et connectivité 69

B. 5. Synthèse 71

C. Monocristal : Structure des dislocations 73

C. 1. Comportements durant une déformation : Ecrouissage 73

C. 1. 1. Ecrouissage en traction monotone 74

C. 1. 2. Ecrouissage en fatigue 75

C. 1. 3. Formalisme général : Carte de Pedersen 77

C. 2. Distributions et arrangements de dislocations : Fatigue et traction 78

C. 2. 1. Hétérogénéités de distribution des dislocations : Approche microstructurale 78

C. 2. 2. Approche composite et contraintes internes 83

C. 3. Formation d'autres défauts cristallins : Lacunes 85

C. 3. 1. Formation de lacunes en traction 85

C. 3. 2. Formation de lacunes en fatigue 86

C. 4. Synthèse 88

La fragilisation par l'hydrogène (FPH) est l'un des mécanismes invoqués lors de la rupture prématurée de nombreuses structures (portuaires, off-shores, pétrochimiques,…) ou d'installations comme les canalisations d'eau, les pipe-lines, …etc. Dans une situation économique difficile avec une raréfaction des matières premières et une envolée des coûts de production, il apparaît impératif de développer de nouveaux procédés et/ou de nouveaux matériaux capables de réduire les risques de rupture associés à la FPH. Cette démarche s'inscrit plus généralement dans un contexte sociétal de «développement durable ».

Le phénomène de FPH est associé à des processus multi-physiques. En effet, il résulte de l'interaction de différents paramètres métallurgiques, environnementaux et mécaniques. Malgré les nombreux travaux qui lui ont été consacrés, il reste l'un des mécanismes d'endommagement les plus complexes à appréhender car il fait intervenir des processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène encore mal compris. Ces mécanismes peuvent être affectés par des défauts métallurgiques et l'hétérogénéité de distribution spatiale de ceux-ci (joints de grains, dislocations, lacunes, précipités…) qui résultent de l'élaboration ou de la déformation de la structure métallique. Dans le cadre de notre projet, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à ces hétérogénéités métallurgiques et leur impact sur le transport et la ségrégation de l'hydrogène. Ces éléments peuvent constituer des facteurs déterminants dans l'amorçage du phénomène de FPH, et l'étude de leur interaction avec l'hydrogène permettra de questionner les modèles de FPH.

Généralement, l'hétérogénéité des défauts métallurgiques peut être classée en deux catégories :

- Les défauts ou paramètres métallurgiques de caractère intrinsèque qui sont propres au matériau. C'est-à-dire, les défauts qui sont générés lors des étapes d'élaboration et/ou de mise en forme. Généralement, les principaux paramètres métallurgiques intrinsèques sont : les joints de grains, les jonctions triples, les dislocations dites intrinsèques ainsi que les lacunes. Dans le cas des matériaux cubiques à faces centrées, d'autres paramètres tels que la nature et le caractère des joints de grains et des jonctions triples sont susceptibles d'affecter les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène.

- Les défauts de nature extrinsèque qui sont générés lors d'une déformation en traction ou en fatigue. Ces défauts sont principalement des dislocations. Or, selon le mode et l'intensité de déformation, ces dislocations adoptent des configurations hétérogènes. Ces derniers se définissent par des arrangements, et des distributions de dislocations hétérogènes complexes (amas, murs, cellules, bandes de glissement persistantes…). Notons que les lacunes peuvent aussi être produites de façon importante lors d'une déformation plastique, en particulier lors d'une sollicitation de fatigue.

L'objectif de cette synthèse bibliographique est d'introduire le contexte sociétal dans lequel s'intègre la problématique FPH afin de cerner le cadre de notre sujet de thèse et de définir les principales orientations scientifiques suivies. La démarche a pour vocation première d'exposer la problématique de la fragilisation par l'hydrogène (FPH) ainsi que les différentes hétérogénéités métallurgiques présentes dans un matériau.

Ce chapitre est donc constitué de trois sections :

- Une première partie est consacrée à la compréhension des mécanismes d'interaction métal-hydrogène (M-H) et les conséquences qu'elle peut engendrer. Cette interaction, sous certaines conditions de sollicitations mécanique et/ou environnementale, se traduit par l'initiation du phénomène de fragilisation par l'hydrogène. Ainsi différents modèles ont été proposés impliquant dans tous les cas des mécanismes de transport et de ségrégation de H. Le principal objectif de cette synthèse est alors de présenter avec une approche critique l'ensemble de ces mécanismes, et de discuter des différents modes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les matériaux cubiques à faces centrées (c.f.c).

- La seconde partie de ce chapitre s'intéresse aux défauts de nature intrinsèque et plus particulièrement aux joints de grains, aux jonctions triples et aux dislocations intrinsèques. Ces dernières sont associées aux joints de grains et à leur caractère. Selon de nombreux travaux sur les matériaux c.f.c, les natures des joints de grains et des jonctions triples sont susceptibles d'affecter les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Par conséquent, nous avons introduit également dans la deuxième partie de ce chapitre la notion d'« Ingénierie des Joints de Grains ». Cette dernière permettra de

définir un cadre afin d'évaluer les différents caractères qu'un joint de grains ou une jonction triple peuvent adopter dans une perspective d'en discuter les implications sur l'interaction métal-hydrogène.

- La dernière section de ce chapitre est consacrée à l'étude de la nature et l'évolution des différentes hétérogénéités structurales associées à une déformation plastique. Ces hétérogénéités sont la conséquence d'arrangements spécifiques de dislocations extrinsèques qui sont issus d'une sollicitation cyclique ou en traction. Notons que les dislocations ne constituent pas les seuls défauts extrinsèques développés lors d'une déformation; les lacunes peuvent aussi être produites durant un chargement mécanique. Par conséquent, notre démarche dans cette dernière partie de chapitre n'a pour seule vocation d'introduire et de décrire les différentes hétérogénéités associées aux dislocations intrinsèques, mais également de discuter des mécanismes de formation des lacunes.

A. Système Métal-Hydrogène :

A. 1. Hydrogène et société

De nos jours, l'hydrogène représente plusieurs enjeux majeurs : que ce soit d'un point de vue économique, énergétique et/ou environnemental. Les besoins énergétiques et le prix des énergies fossiles augmentent de façon considérable (figure I-1) comme le besoin croissant de réduire l'émission des gaz à « effet de serre ». Ainsi de nombreux pays se sont tournés vers de nouvelles énergies considérées comme « propres » et alternatives aux énergies fossiles (pétrole et gaz). L'hydrogène moléculaire H_2 représente un des principaux vecteurs d'énergies alternatives. C'est un combustible à pouvoir énergétique très élevé, non polluant, non toxique et sa combustion ne produit que de l'eau. Ainsi d'un point de vue théorique, il représente l'énergie alternative non polluante par excellence. Cependant, deux difficultés majeures limitent son utilisation. La première est liée aux procédés et aux coûts de fabrication. En effet, il existe plusieurs procédés de fabrication de H_2, cependant, un seul est considéré comme propre. Il consiste à produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau lors du passage d'un courant électrique en dissociant la molécule H_2O en molécules de dihydrogène et de dioxygène. Ce procédé est relativement couteux car il nécessite une énergie électrique très importante. La deuxième difficulté d'utilisation de H_2 comme énergie réside dans sa légèreté très peu favorable au stockage sous une forme gazeuse.

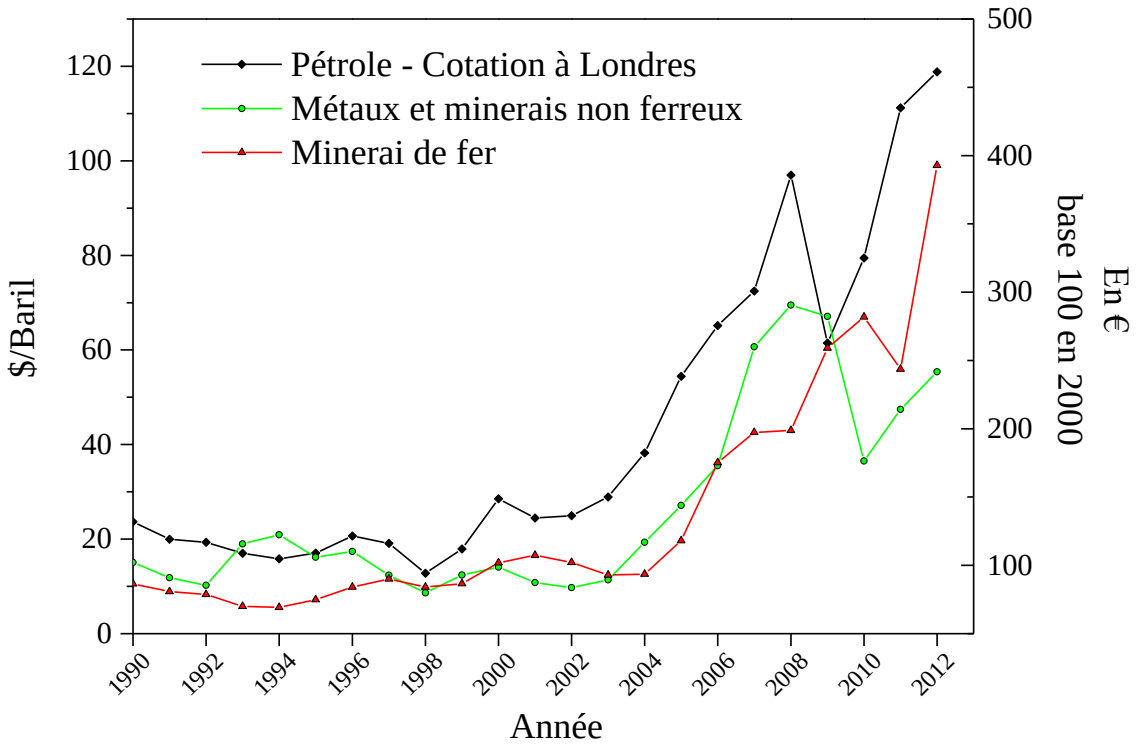


Figure I-1: Evolution des cours du pétrole et des matières premières (Insee 2012).

En raison de sa petite taille ainsi que de sa grande mobilité dans les matériaux métalliques, l'hydrogène peut aisément pénétrer et diffuser dans leurs réseaux cristallins, conduisant dans certaines conditions à l'endommagement des matériaux selon plusieurs mécanismes. Ce phénomène est appelé la « fragilisation par l'hydrogène (FPH) ». La protection et la prévention contre la rupture des structures et des pièces métalliques vis-à-vis de ce phénomène représentent des enjeux économiques majeurs. Plusieurs secteurs économiques et industriels sont confrontés à ce phénomène. En effet, comme nous l'avons mentionné précédemment, l'hydrogène représente une réelle source d'énergie propre, mais son stockage et son transport posent des difficultés. Sa légèreté et sa capacité à pénétrer et à ségréger facilement dans la structure des réservoirs peuvent conduire à leur fragilisation. La FPH touche également d'autres secteurs d'activité, principalement l'industrie pétrolière, l'automobile, l'aéronautique…etc. Durant plusieurs années, ces secteurs industriels ont consacré leurs activités de recherche et développement au renforcement des propriétés mécaniques des structures métalliques ainsi qu'à leur protection contre la corrosion. Cependant, des ruptures de caractère brutal de pièces métalliques en service ont mis en évidence la problématique de la FPH. Ce phénomène peut se manifester lors de différentes opérations de fabrication ou de transformation et de mise en œuvre telles que les traitements

thermiques, le soudage, les processus de traitements de surface et de protection contre la corrosion (protection cathodique, phosphatation, …). Lors de ces dernières situations, des réactions électrochimiques peuvent conduire à la production d'hydrogène. En résumé, la FPH peut être avérée partout où le métal entre en contact avec l'hydrogène atomique ou moléculaire. De nombreux travaux ont été et sont encore de nos jours consacrés à la compréhension de ce phénomène et aux mécanismes associés. Comme l'illustre le schéma de principe présenté sur la figure I-2, trois paramètres fondamentaux pilotent la fragilisation par l'hydrogène : l'environnement, la sollicitation mécanique et la nature du matériau.

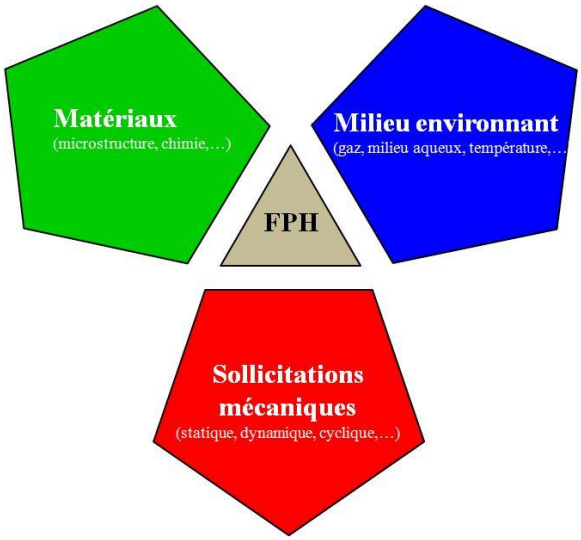


Figure I-2 : Représentation schématique des différents éléments intervenant lors d'un processus de fragilisation par l'hydrogène.

A. 2. Hydrogène et mécanismes de FPH

Plusieurs mécanismes ont été proposés afin de décrire les différents processus de fragilisation par l'hydrogène. Cependant, la variabilité des matériaux et de leurs propriétés ainsi que les conditions d'utilisation et la nature du milieu environnant font qu'il est difficile d'établir une théorie ou une approche fondamentale unique pour décrire la FPH. Néanmoins, si nous ne considérons pas le modèle basé sur la formation d'une phase hydrure riche en hydrogène car seuls certains alliages à base de fer comme les aciers inoxydables austénitiques **[Hirth 1980; Narita 1982; Rozenak 1984; Myers 1992]** donnent lieu, dans des conditions très sévères d'hydrogénation, à la formation d'un hydrure instable dont la décomposition peut conduire à une fissuration, trois grandes familles de modèles peuvent être distinguées **[Hirth 1980; Myers 1992]**. Ces dernières couvrent l'ensemble des mécanismes connus.

(i) Un premier modèle s'appuie sur la diminution de l'énergie de cohésion des interfaces (réseau, joints de grains, inter-phases…) causée par la ségrégation de l'hydrogène qui favorise la formation et la propagation de fissures **[Petch 1952; Petch 1956; Troiano 1966; Lynch 1979; Oriani 1990]**,

(ii) un second modèle est basé sur la formation de nouveaux défauts tels que les lacunes puis les microcavités en présence d'hydrogène **[Fukai 2003a; Carr 2004]**. La multiplication et la localisation de ces défauts peuvent conduire à l'amorçage et la propagation de fissures,

(iii) enfin un troisième modèle de FPH repose sur l'émission de dislocations favorisée par la présence d'hydrogène (réduction des interactions élastiques et de la tension de ligne) ce qui peut induire l'amorçage d'une fissure et la localisation de la déformation plastique en avant de la pointe de fissure **[Beachem 1972; Birnbaum 1989 ; Delafosse 2001; Sofronis 2001]**.

Dans l'objectif de mieux comprendre les différents aspects de l'interaction hydrogène-matière ainsi que l'aspect néfaste de cette dernière, nous allons par la suite décrire de façon plus détaillée les trois familles de modèles de FPH ainsi que les différents mécanismes associés. Enfin, nous discuterons d'un modèle récemment proposé par Kirchheim *et al.* **[Kirchheim 2007a; Kirchheim 2007b; Kirchheim 2010]** qui s'attache à développer une « approche globale » dans le cadre de la notion de « *sulfatant* ».

A. 2. 1. Modèle de diminution de l'énergie de cohésion des interfaces

La ségrégation d'atomes d'hydrogène sur une interface peut conduire à la diminution de son énergie de cohésion. Il en résulte une diminution de la contrainte nécessaire à l'amorçage et la propagation de fissures. Ce mécanisme qui peut concerner aussi bien les plans cristallins que les joints de grains ou encore une interface entre deux phases, repose sur une approche initiée par Gibbs **[Gibbs 1876; Gibbs 1878]**.

Cette approche a été largement évoquée pour décrire la diminution de l'énergie des joints de grains en présence d'atomes de solutés **[Hondros 1996]** tels que l'hydrogène. Ce modèle peut

englober principalement deux mécanismes de fragilisation par l'hydrogène basés sur la diminution d'énergie : l'un associé à la surface et l'autre relatant des phénomènes au cœur du solide.

Un des principaux mécanismes est celui proposé initialement par Petch et Stables qui s'appuie sur la diminution de l'énergie d'une surface métallique sous l'effet de l'hydrogène adsorbé **[Petch 1952; Petch 1956]**. Ce processus est analogue au modèle de Griffith associé à la rupture fragile **[Griffith 1921]**. En effet dans le cas d'un acier parfaitement élastique, la contrainte de rupture est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie de surface. Une diminution de l'énergie de surface conduit alors à une diminution de la contrainte nécessaire à l'amorçage et à la propagation d'une fissure. Ce mécanisme, qui privilégie le rôle d'un processus d'adsorption d'hydrogène, ne peut être valide que si ce mécanisme est important au niveau de la surface. Cela suppose un taux de recouvrement en hydrogène élevé, donc une température modérée ainsi qu'un environnement et un état de la surface favorables. Cependant, cette approche a fait l'objet de plusieurs critiques. En particulier, Oriani s'appuie sur l'influence d'autres atomes adsorbés sur l'énergie de surface **[Oriani 1990]**. L'exemple le plus souvent évoqué est celui de l'atome d'oxygène. En effet, l'adsorption d'oxygène abaisse considérablement l'énergie de surface dans le cas du fer **[Oriani 1990]**. Malgré la baisse de cette énergie, aucune fragilisation n'a été constatée, ce qui remet sérieusement en cause la validité de ce mécanisme à l'échelle d'une surface libre.

Néanmoins, cette approche représente la base du mécanisme de décohésion (Hydrogen Enhanced DEcohesion, HEDE) introduit par Troiano **[Troiano 1966]** et développé par la suite par Oriani **[Oriani 1970; Oriani 1972; Oriani 1974; Oriani 1979]** et Lynch **[Lynch 1979; Lynch 1988; Lynch 2007]**. C'est l'un des premiers concepts proposés pour décrire le phénomène de fragilisation par l'hydrogène. Ce mécanisme repose sur l'accumulation de l'hydrogène atomique dans des interfaces telles que les joints de grains qui induit une diminution des forces de cohésion interatomique et, par suite, une diminution de la contrainte nécessaire pour l'amorçage d'une fissure. Lorsque les contraintes locales dépassent celles de la cohésion, une rupture fragile peut se produire. D'un point de vue thermodynamique, ce mécanisme se rapproche de celui de la diminution de l'énergie de surface, néanmoins l'hydrogène est supposé absorbé dans cette configuration. La ségrégation d'hydrogène absorbé vers les interfaces d'un matériau métallique peut conduire suivant le mécanisme de

Gibbs **[Gibbs 1876; Gibbs 1878]** à réduire les énergies de cohésion entre atomes et par conséquent les forces de liaisons diminuent.

A. 2. 2. Modèle associé à la formation de lacunes

Le modèle de formation de lacunes associée à la présence d'hydrogène représente une approche qui suscite beaucoup d'intérêt ces dernières années. Ce modèle a été largement étudié par Fukai, McLellan, Carr et leurs équipes dès les années 90 **[Fukai 1995; Zang 1999; Fukai 2000; Fukai 2001; Fukai 2003a; Fukai 2003b; Mao 2003; Carr 2004; Fukai 2005; Carr 2006]**. L'approche repose sur la capacité de l'hydrogène absorbé à former de nouvelles lacunes dites « surabondantes » appelées les « Suprabundant Vacancy » (SAV) et les stabiliser. En effet, plusieurs travaux ont constaté une différence entre les concentrations en hydrogène piégé et les densités des sites de piégeage potentiels (attendu en regard des microstructures étudiées). D'autre part, des mesures de concentrations de lacunes avant et après chargement en hydrogène ont clairement démontrés un excès de concentration en lacunes dans le fer, le nickel et le cuivre **[Fukai 2001; Fukai 2003b; Carr 2004; Carr 2006]**. Ces constatations expérimentales ont conduit Fukai, Carr et McLellan à suggérer la formation de nouvelles lacunes sous l'influence de l'hydrogène.

Nous avons regroupé dans le tableau I-1 différentes valeurs de concentrations de lacunes dans le cuivre et le fer-α. Ces données montrent clairement l'influence de l'hydrogène sur la formation de lacunes **[Carr 2004; Sakaki 2006; Ungar 2007]**.

Tableau I-1: Influence de l'hydrogène sur les concentrations en lacunes

[Ungar 2007] ***[Carr 2004]*** ***[Sakaki 2006]***	**Concentration en lacunes [V/M]**	
	Cuivre	***Fer-α***
Cristal (M) (Sans H)	10^{-16}	10^{-34}
Joints de grains (GB) (Sans H)	$6\ 10^{-14}$	-
Cristal + Joints de grains + Hydrogène (H) (0,49 ppm wt)	-	10^{-8}

D'un point de vue thermodynamique, la formation de lacunes SAV est directement liée aux interactions des atomes d'hydrogène absorbés avec les lacunes déjà présentes dans le matériau. Ces lacunes se situent principalement au niveau des joints de grains. D'après Fukai *et al.* **[Fukai 2001; Fukai 2003b]**, une lacune représente un piège potentiel pour l'hydrogène à température ambiante. Elle peut piéger jusqu'à six atomes de H dans le cas du nickel (occupation multiple). Les énergies d'interaction lacune-hydrogène diminuent alors l'énergie de formation des lacunes suivant le modèle de Gibbs **[Gibbs 1876; Gibbs 1878]**. La multiplication des lacunes conduit alors à la formation de microcavités, généralement au niveau des joints de grains ou de la pointe de fissures.

Ce modèle des SAV ne représente pas la seule approche de l'interaction hydrogène-lacunes. Récemment, Takai *et al.* **[Takai 2008]** ont suggéré un nouvel aspect de cette interaction. Ils considèrent que les lacunes qui sont formées lors d'une déformation plastique se stabilisent en piégeant de l'hydrogène. Effectivement, la formation de lacunes appelées « clusters » est favorisée lors d'une déformation plastique en traction ou en fatigue oligocylique **[Ungar 2007; Polák 2009]**. Cependant, ces lacunes ne sont pas stables thermodynamiquement. Donc, les interactions résultant du piégeage de l'hydrogène par les lacunes conduisent à une stabilisation de ces défauts **[Takai 2008]**.

D'une façon plus générale, ces deux approches peuvent expliquer la localisation de l'hydrogène au niveau des interfaces, et la formation de microcavité. Elles ont été appuyées par des calculs ab-Initio avec la méthode DFT (*Density Functional Theory*) basée sur des considérations thermodynamiques **[Tanguy 2009; Vekilova 2009; Counts 2010; Desai 2010]**.

A. 2. 3. Modèle de plasticité

La fragilisation par l'hydrogène initiée par l'interaction hydrogène-dislocations représente le principal modèle, le plus évoqué, pour expliquer l'endommagement des pièces métalliques en présence de l'hydrogène. Les principaux mécanismes associés à ce modèle sont : l'émission de dislocations induites par l'hydrogène adsorbé AIDE (Adsorption Induced Dislocation Emission) **[Lynch 1988]** et l'accroissement de la localisation de la plasticité par l'hydrogène absorbé HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) **[Beachem 1972; Birnbaum 1988a; Sirois 1992; Birnbaum 1994; Delafosse 2001; Meyers 2006]**.

Le mécanisme AIDE est analogue aux mécanismes de formation de lacunes et de diminution de l'énergie de surface décrits auparavant. L'hydrogène adsorbé en pointe d'une fissure réduit l'énergie de formation des dislocations selon le modèle de Gibbs **[Gibbs 1876; Gibbs 1878]**. Cela conduit alors à la diminution des contraintes nécessaires pour l'émission des dislocations **[Lynch 1988; Kirchheim 2010]**. Ce mécanisme a été mis en évidence expérimentalement par nano-indentation dans différents matériaux **[Barnoush 2008; Barnoush 2009; Barnoush 2010; Tal-Gutelmacher 2010]**, et numériquement par dynamique moléculaire **[Wen 2009; Solanki 2011]**.

Le mécanisme HELP a, quant à lui, été introduit par l'équipe de Birnbaum et Sofronis **[Birnbaum 1988a; Birnbaum 1989 ; Birnbaum 1994; Sofronis 1995; Sofronis 2001]** et développé plus récemment par Delafosse et Magnin **[Delafosse 2001]**. Cette approche suggère que l'hydrogène en solution augmente la mobilité des dislocations, conduisant à une localisation de la déformation plastique et une diminution des contraintes critiques pour l'amorçage des fissures **[Birnbaum 1990; Birnbaum 1997b; Robertson 2001]**. Selon certains auteurs **[Sirois 1992; Birnbaum 1994; Robertson 2001]**, l'augmentation de la mobilité des dislocations est la conséquence de la redistribution et l'accumulation de l'hydrogène autour des dislocations (atmosphère de Cottrell). Cela conduit à une diminution des énergies d'interaction élastique entre dislocations et obstacles. La contrainte nécessaire pour le déplacement des dislocations diminue ce qui peut induire une rupture ductile à l'échelle locale du matériau.

Les travaux de Birnbaum et Sofronis **[Robertson 1986; Rozenak 1990; Ferreira 1998; Robertson 2001]** sont parmi les principaux à relater expérimentalement ce phénomène. L'utilisation de la microscopie électronique en transmission (MET-*in situ*) a permis à Robertson de suivre l'évolution d'un empilement de dislocations dans un acier austénitique AISI 310 en fonction de la pression partielle en hydrogène gazeux. La figure I-3 montre les clichés MET de l'empilement des dislocations à différentes valeurs de pression en H_2.

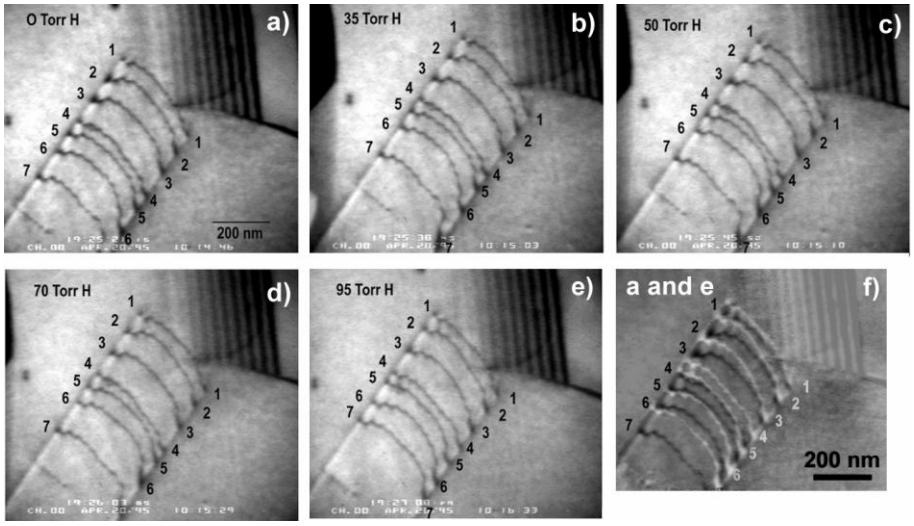


Figure I-3 : Evolution d'un empilement de dislocations dans un acier austénitique AISI 310s en fonction de la pression partielle en hydrogène ***[Robertson 2001]****.*

La comparaison entre l'empilement sans hydrogène (image a) avec celui sous pression partielle élevée en hydrogène (image e) montre un déplacement des dislocations par rapport à leur position initiale (image f). Ces observations appuient la validité de ce modèle et confirment l'influence de l'hydrogène sur le comportement et la mobilité des dislocations.

Le rôle de l'hydrogène sur la plasticité a été formalisé dans le cadre de l'élasticité isotrope en mécanique des milieux continus par un certain nombre d'auteurs **[Sofronis 1995; Chateau 2002b; Girardin 2004]**. Les travaux les plus aboutis considèrent le rôle de l'hydrogène comme un élément d'écrantage des interactions de Paires (entre deux dislocations coin de même signe) (figure I-4a). L'hydrogène ségrégé sur le champ de distorsion élastique au voisinage des dislocations (figure I-4b) diminue la force d'interaction élastique (figure I-4a). Cet effet peut être généralisé à l'ensemble des mécanismes de plasticité par l'intermédiaire d'un coefficient d'écrantage *S* exprimé selon l'équation (Eq. I-1a). Ce coefficient quantifie

l'effet relatif de l'atmosphère d'hydrogène sur les interactions de paires entre dislocations « coin » **[Delafosse 2001; Delafosse 2009]**.

$$S(T,c) = \frac{S_0}{1+\beta\frac{T}{c}} \qquad \text{(Eq. I-1a)}$$

avec c la concentration atomique moyenne en hydrogène mobile en équilibre avec les gradients locaux de contraintes, β est fonction des constantes d'élasticité, du volume molaire du matériau et du volume molaire partiel de l'hydrogène en solution et il est exprimé comme suit :

$$\beta = \frac{9(1-\upsilon)RV_M}{2EV^{*2}} \qquad \text{(Eq. I-1b)}$$

avec R la constante des gaz parfaits, E le module d'Young, v le coefficient de Poisson, V_M le volume molaire de l'alliage, et V^* le volume molaire partiel de l'hydrogène en solution solide interstitielle (2 cm^3/mol dans les structures de type c.f.c.).

Ainsi parmi les phénomènes notables engendrés par l'hydrogène, nous retiendrons une diminution de l'énergie d'une dislocation, de la tension de ligne de cette dernière, de l'énergie associée à des jonctions entre dislocations parfaites, de la taille du ruban de faute entre deux dislocations partielles, …

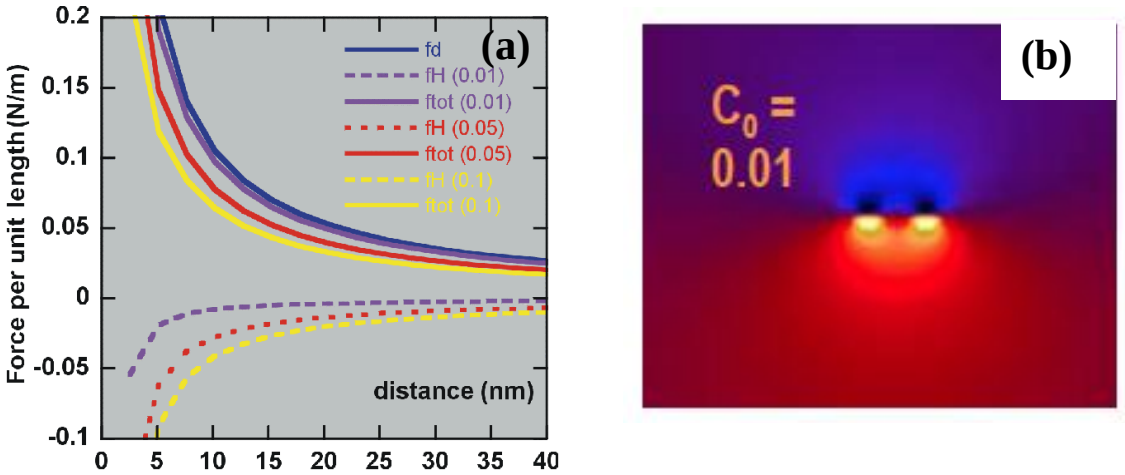


Figure I-4 : (a) Force d'interaction de type élastique entre deux dislocations coins en présence ou non d'hydrogène, b) ségrégation de l'hydrogène au voisinage des dislocations ***[Delafosse 2001].***

A. 2. 4. Synthèse et approche générale

L'ensemble des modèles décrits auparavant constituent différentes approches pour décrire les effets néfastes que peut engendrer l'hydrogène dans une structure métallique. Cependant, cette variété de modèles et de mécanismes n'a pas permis, durant de nombreuses années, de définir la fragilisation par l'hydrogène selon une approche générale et globale. Récemment Kirchheim **[Kirchheim 2007a; Kirchheim 2007b; Kirchheim 2010]** a proposé un formalisme commun entre les différents modèles de FPH. D'un point de vue thermodynamique, il apparait que les différentes approches décrivant la FPH sont basées sur une diminution d'énergie de formation ou d'émission de défauts (dislocations, lacunes, microcavités), de l'énergie de cohésion et de surface, ou de l'énergie associée au déplacement de défauts telles que les dislocations, en présence d'hydrogène adsorbé ou absorbé. Cette approche énergétique a conduit Kirchheim à proposer un formalisme général basé sur la théorie de Gibbs concernant la diminution de l'énergie de surface γ par l'adsorption de solutés. Cette approche peut être exprimée selon l'équation :

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A \qquad \text{ou} \qquad \left.\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_A}\right|_{n_B,T,a} = -\Gamma_A \qquad \text{(Eq. I-2)}$$

avec μ_A le potentiel chimique du soluté *A* qui ségrége avec un excès Γ_A sur une surface d'aire *a* pour un matériau B constitué de n_B atomes ou molécules.

Selon l'équation (Eq. I-2), l'évolution de l'énergie de surface γ d'un défaut (joint de grains, dislocation, lacune…) peut être représentée en fonction du potentiel chimique d'un soluté A (hydrogène) comme le montre la figure I-5.

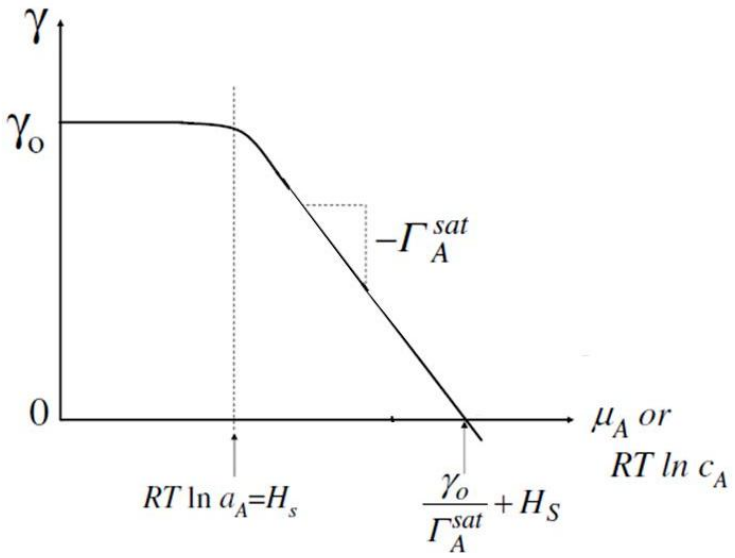


Figure I-5 : Variation prévue de l'énergie de surface d'un défaut selon l'équation Eq. I-1 avec l'augmentation du potentiel chimique μ_A, de l'activité a_A ou de la concentration, c_A ***[Kirchheim 2007a]****.*

D'après la figure I-5, nous pouvons constater qu'à de faibles concentrations de soluté A, l'excès de soluté Γ_A est faible, et l'énergie de surface γ n'est pas affectée. Cependant, Γ_A augmente et atteint la saturation pour μ_A approchant voire dépassant l'énergie d'interaction défaut-soluté H_s. Cela engendre une diminution de l'énergie de surface du défaut γ. Cette évolution est illustrée sur la figure I-5.

A. 3. Hydrogène et défauts : diffusion et piégeage

Le phénomène de FPH est directement dépendant des mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les matériaux métalliques. En effet, la compréhension des modes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans une microstructure complexe facilite l'identification des mécanismes d'amorçage des fissures. Ces dernières peuvent directement résulter de l'interaction entre l'hydrogène et les défauts microstructuraux (joints de grains, dislocations, lacunes...etc). Cette corrélation hydrogène/défauts microstructuraux permet de prédire les risques de rupture des pièces métalliques en service.

Nous allons décrire dans un premier temps les mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans les matériaux de structure cubique. Ces mécanismes de diffusion sont très proches des modes de diffusion et d'autodiffusion impliqués dans les phénomènes actifs à haute température.

Dans une seconde partie, nous allons introduire les différents modes de piégeage de l'hydrogène.

A. 3. 1. Modes de diffusion de l'hydrogène

Une bonne compréhension des mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans les métaux nécessite de pouvoir répondre à la question suivante : « comment un élément en solution (soluté) peut se déplacer d'un site à un autre dans un matériau cristallin ?».
Les caractéristiques de l'hydrogène (tableau I-2) lui confèrent une forte mobilité dans les matériaux cristallins. La présence de sites interstitiels et de défauts microstructuraux tels que les dislocations et les joints de grains peut contribuer au transport de l'hydrogène.

Tableau I-2 : Quelques grandeurs caractéristiques relatives à l'hydrogène ***[Chêne 2009]***

Isotopes	$^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$, $^{3}_{1}H$
Masse molaire H_2	2,016 g
longueurs	$d_{M-H} \approx 1,5 .10^{-1}$ nm
	$d_{H-H} \approx 0,74 .10^{-1}$ nm
	$r_H \approx 0,53 .10^{-1}$ nm
Volume molaire partiel	$\tilde{V}_H = 2$ cm^3/mol
Mobilité	$D_{H-Fe\alpha} \approx 9. 10^{-9}$ m²/s à 20°C $D_{H-Ni} \approx 5,6. 10^{-14}$ m²/s à 25°C

Nous allons présenter et développer les trois principaux mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans les matériaux présentant une structure cubique.

a) Diffusion interstitielle

Le principal mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cubiques est la diffusion interstitielle. La petite taille d'un atome d'hydrogène et la présence d'une forte densité de sites interstitiels dans les réseaux métalliques expliquent en grande partie sa forte mobilité, en particulier dans les structures cubiques. L'hydrogène est en fait le seul élément pour lequel les vitesses de diffusion sont directement mesurables à la température ambiante. Dans le cas des matériaux métalliques présentant une structure cubique à faces centrées (c.f.c) ou cubique centré (c.c), les atomes d'hydrogène occupent les sites interstitiels octaédriques

ou/et tétraédriques (figure I-6**)**. L'atome d'hydrogène incorporé dans un site interstitiel peut alors diffuser par saut vers un site voisin.

Par ailleurs, ce mécanisme dépend principalement de la densité, de la configuration et du volume libre des sites interstitiels. Dans le cas des matériaux c.f.c, la diffusion interstitielle s'effectue principalement d'un site octaédrique vers un site octaédrique (O-O) alors qu'elle s'effectue d'un site tétraédrique vers un site de même nature (T-T) pour les matériaux c.c. Cela s'explique principalement par le volume libre associé aux sites interstitiels. Effectivement, pour les matériaux c.f.c, les positions octaédriques présentent un volume libre plus élevé que les sites tétraédriques alors que pour les matériaux c.c l'inverse est observé. Ce sont alors les positions tétraédriques qui présentent un volume libre plus important **[Oriani 1993]**.

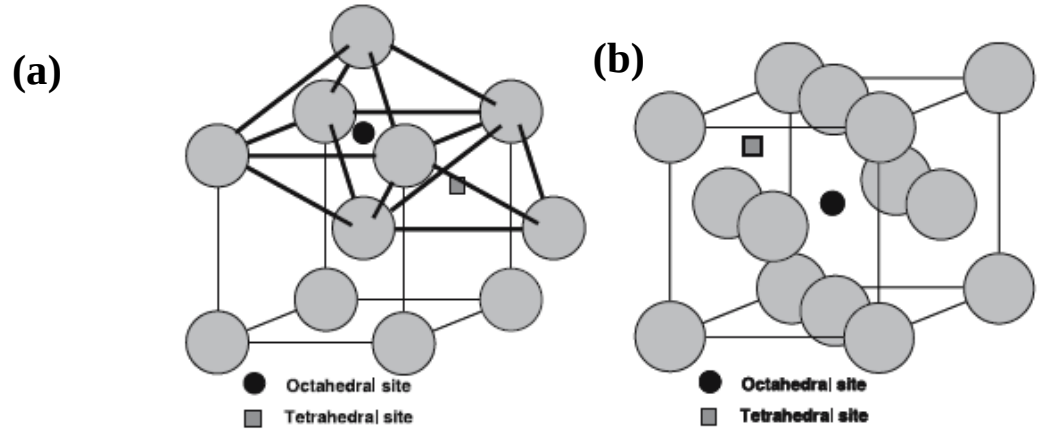


*Figure I-6 : Nature des sites interstitiels: octaédriques et tétraédriques dans a) les cubiques centrés b) les cubiques face centrée **[Mehrer 2007]**.*

D'un point de vue énergétique, le mécanisme de diffusion interstitielle de l'hydrogène dans une structure cubique est un processus thermiquement activé. Il dépend fortement de la barrière d'énergie qu'un atome/soluté doit franchir afin d'effectuer un saut d'un site interstitiel vers un autre. Cependant, cette barrière varie d'un réseau cristallin à un autre. En effet, dans le cas d'un matériau de structure c.c. le saut d'un atome d'hydrogène d'un site tétraédrique vers un autre site tétraédrique nécessite une énergie d'activation ΔE_D de l'ordre de 0,2 eV **[Addach 2005; Esteban 2007; Frappart 2010]**. Les travaux de Jiang **[Jiang 2004]** conduits avec des calculs ab-initio par la méthode DFT (*Density Functional Theory*) ont confirmé cette valeur dans le cas du fer-α avec la prise en compte des paramètres géométriques et électroniques des atomes et des solutés (figure I-7**)**. Cette faible valeur de

l'énergie d'activation explique ainsi la forte mobilité de l'hydrogène dans les matériaux cubiques centrés à température ambiante (de l'ordre de 10^{-10} m²/s).

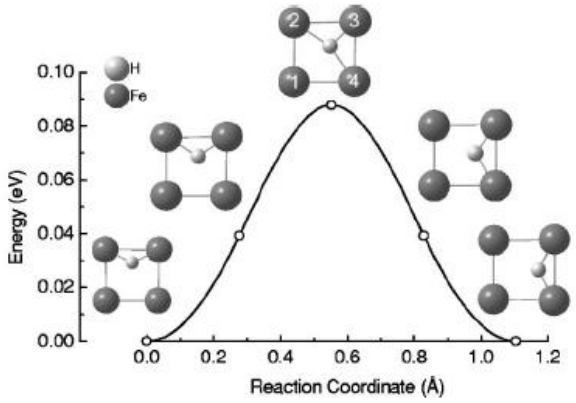


Figure I-7 : Barrière d'énergie à franchir T-T (0.2 eV) obtenue par des calculs ab-initio DFT. Processus thermiquement activé Fer-α ***[Jiang 2004].***

Dans le cas des matériaux cubiques à faces centrées tels que le nickel, le mécanisme d'activation de la diffusion est différent de celui décrit dans les matériaux cubiques centrés. En effet, plusieurs études expérimentales **[Ebisuzaki 1967; Lee 1984; Lee 1986b; Kuhn 1991; Altunoglu 1996]** ont estimé l'énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène dans le nickel à environ 0,4 eV. Cette valeur représente l'énergie nécessaire pour qu'un atome d'hydrogène effectue un saut d'un site octaédrique vers un autre site octaédrique. Wimmer *et al.* **[Wimmer 2008]** ont suggéré, en se basant sur des calculs ab-intio, que l'énergie d'activation nécessaire pour le saut d'un atome d'hydrogène d'un site octaédrique vers un autre site octaédrique serait de l'ordre de 0,8 eV (figure I-8). Cette valeur importante s'explique par le positionnement et la distance qui séparent ces sites interstitiels dans les matériaux c.f.c. Cependant, la présence d'un site tétraédrique entre deux sites octaédriques peut contribuer à faciliter le saut d'un atome d'hydrogène. En effet, selon Wimmer *et al.* **[Wimmer 2008]**, l'hydrogène ne peut effectuer un saut direct O-O en raison de la forte énergie nécessaire pour activer un tel mécanisme (0,8 eV) à la température ambiante. L'atome d'hydrogène passe par deux états de transition (TS et TS') comme le montre la figure I-8b qui sont d'un point vue énergétique plus favorables (0,4 eV). Donc la diffusion interstitielle dans les matériaux c.f.c correspond à un saut du soluté d'un site octaédrique vers un autre site octaédrique en passant par un site tétraédrique (O-T-O) afin de minimiser l'énergie nécessaire pour ce mécanisme de diffusion.

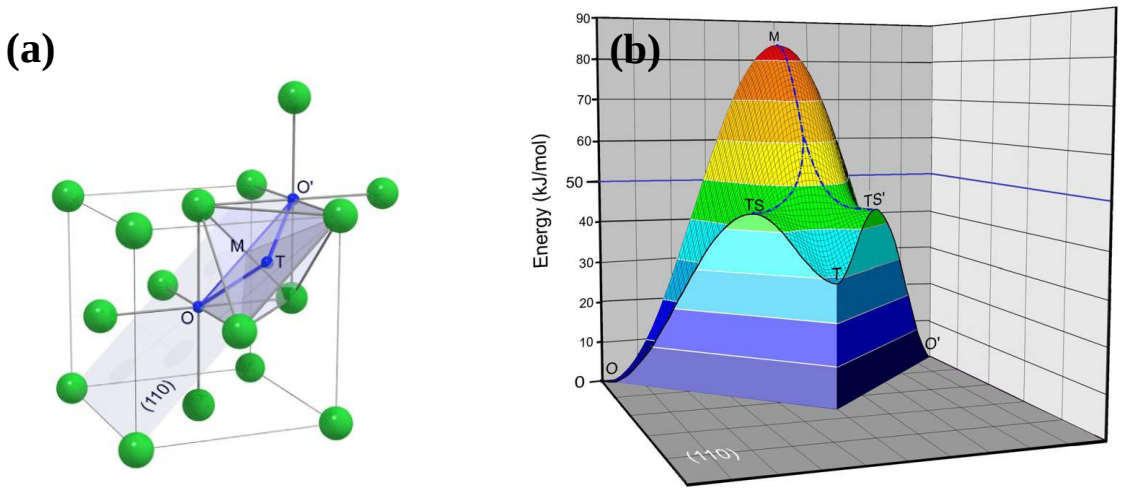


Figure I-8: a) Représentation d'une maille de nickel contenant un atome d'hydrogène. b) Barrière d'énergie qu'un atome d'hydrogène doit franchir pour diffuser entre les sites octaédriques dans le nickel avec (OTO') et sans état de transition (OMO') ***[Wimmer 2008].***

b) Joints de grains

La diffusion de l'hydrogène le long des joints de grains représente un des principaux points de controverse dans la compréhension du phénomène de fragilisation par l'hydrogène. En effet, plusieurs travaux **[Tsuru 1982; Lee 1986b; Ladna 1987; Harris 1991; Brass 1995]** ont montré que les joints de grains représentent des chemins préférentiels à la diffusion de l'hydrogène, ce phénomène est appelé « court-circuit de diffusion ». Cette conclusion a été contestée par les travaux de Yao et Cahoon **[Yao 1991a; Yao 1991b]**. Ils ont montré que les joints de grains dans le nickel représentent des zones privilégiées à la ségrégation de l'hydrogène et non des courts-circuits de diffusion. Cette analyse a été confirmée par des travaux sur de l'aluminium **[Ichimura 1991]** et sur de l'acier ferritique **[Yazdipour 2012]**

Dans le nickel et dans les aciers inoxydables austénitiques, plusieurs études ont mis en évidence le phénomène de court-circuit de diffusion. Contrairement aux matériaux cubiques centrés, la diffusion de l'hydrogène dans le réseau cristallin des matériaux de structure cubique à faces centrées est relativement lente (de l'ordre de 10^{-14} m²/s). L'observation d'une accélération de la diffusion dans ces matériaux polycristallins suggère donc naturellement la contribution des joints de grains dans le mécanisme de diffusion. Brass *et al.* **[Brass 1995]** ont réalisé des essais de perméation électrochimique sur du nickel polycristallin de différentes

tailles de grains variant de 25 à 150 µm et sur du nickel monocristallin. Ils ont rapporté une accélération de la diffusion de l'hydrogène dans le nickel de petite taille de grains (PG) suivie par une augmentation de la solubilité de l'hydrogène en raison du piégeage causé par les défauts stockés au niveau des joints de grains. Dans le cas du nickel de grande taille de grains (GG), la diffusion de l'hydrogène est du même ordre de grandeur que celle reportée pour le nickel monocristallin (diffusion interstitielle). La figure I-9 présente les courbes de perméation électrochimique traduisant l'évolution de la densité de courant, qui est proportionnelle au flux d'hydrogène, en fonction du temps. Le temps de sortie du flux d'hydrogène dans le cas du nickel (PG) est plus faible que celui du nickel (GG) et monocristallin. Pour ces deux matériaux, les temps de sortie sont par ailleurs confondus. Par conséquent, la diffusion de l'hydrogène est accélérée dans le nickel PG qui présente la plus grande fraction de joints de grains. D'un point de vue macroscopique, ces observations ont conduit A. M. Brass et d'autres auteurs **[Harris 1991; Ichimura 1991; Brass 1995; Doyle 1995]** à conclure que les joints de grains représentent des « promoteurs » à la diffusion de l'hydrogène.

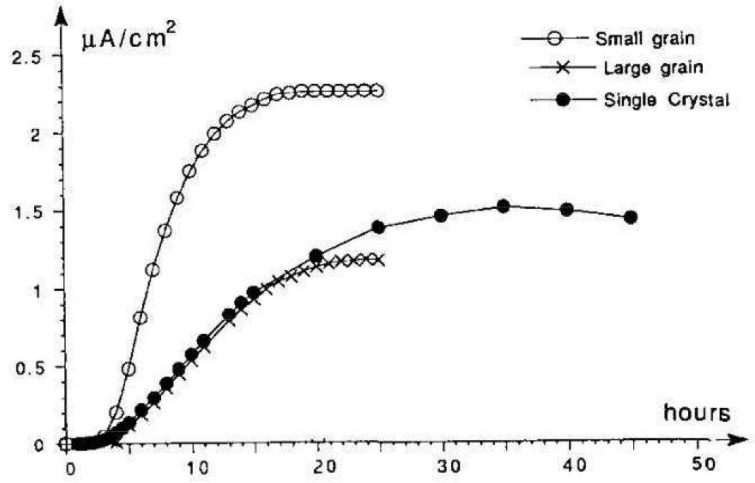


Figure I-9 : Influence de la taille de grains sur la perméation de l'hydrogène dans le nickel ***[Brass 1995]****.*

L'utilisation d'autres techniques de caractérisation a conduit aux mêmes conclusions. Nous pouvons citer plus particulièrement les travaux de Tsuru et Latanision **[Tsuru 1982]** qui ont utilisé la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) pour suivre la répartition de l'hydrogène dans le nickel polycristallin pré-chargé cathodiquement.

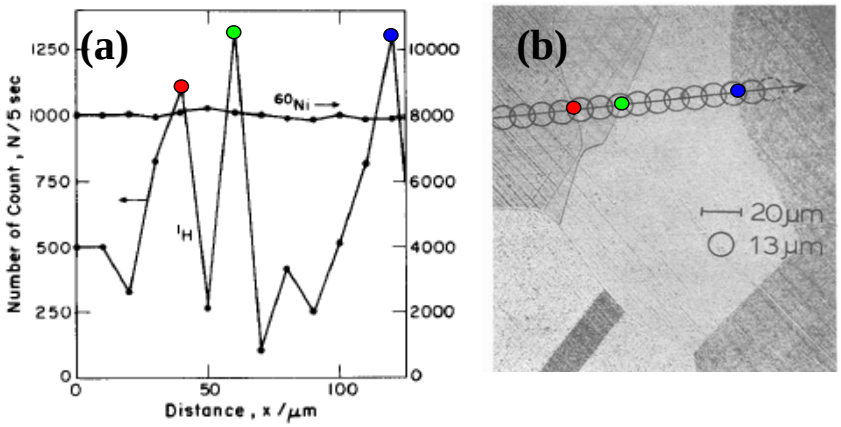


Figure I-10 : (a) Profil de la concentration d'hydrogène en face de sortie mesuré par SIMS. (b) Micrographie optique de la surface analysée par SIMS. ***[Tsuru 1982]****.*

La figure I-10 illustre de façon claire le rôle des joints de grains dans le transport de l'hydrogène. En effet, le profil de concentration de l'hydrogène mesuré par SIMS présente des pics aux niveaux des joints de grains et le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène le long de ces interfaces a été estimé à 100 fois plus élevé que celui dans le réseau **[Tsuru 1982]**. Notons que ce résultat pourrait aussi être interprété en termes de piégeage.

D'un point de vue mésoscopique et microscopique, la question devient plus complexe pour comprendre le mécanisme de diffusion de l'hydrogène le long des joints de grains. Plusieurs travaux ont montré qu'il est fonction des densités de dislocations stockées au niveau de ces interfaces. En effet, d'après **[Louthan 1975; Tseng 1988; Harris 1991]**, la diffusion de l'hydrogène est principalement assurée par les dislocations géométriquement nécessaires (GND) stockées au niveau des joints. Ces dislocations permettent d'accommoder les désorientations entre grains. Cette conclusion s'appuie essentiellement sur les travaux de Louthan et *al.* **[Louthan 1975]** qui ont observé, lors d'essais de perméation sur du nickel, qu'un matériau écroui contenant une forte densité de dislocations présentait une diffusion et une solubilité de l'hydrogène plus élevées comparées à celles mesurées sur du nickel monocristallin. Un modèle, appelé «short-circuit pipe» dans lequel la diffusion de l'hydrogène est accélérée le long du cœur d'une dislocation statique (volume libre élevé) a été proposé. Ce modèle a été repris par la suite pour décrire la diffusion de l'hydrogène le long des joints de grains. Cependant, il a été récemment fortement critiqué par de nombreux travaux. D'après **[Myers 1992; Sofronis 1995; Robertson 1999; Robertson 2001; Chateau 2002b;**

Taketomi 2008], les dislocations représentent des pièges potentiels pour l'hydrogène et non des chemins facilitant sa diffusion à la température ambiante.

De nouvelles approches numériques ont permis d'apporter des éléments de réponse concernant les paramètres qui influent sur la diffusion de solutés comme l'hydrogène le long des joints de grains. Nous allons discuter des deux principaux paramètres, l'énergie et la nature des joints de grains, qui ont été évoqués afin d'expliquer le phénomène de court-circuit de diffusion.

Energie et volume libre du joint de grains

Une approche énergétique a été proposée afin d'expliquer le mécanisme de diffusion de l'hydrogène le long des joints de grains. D'après les travaux de Birnbaum **[Ladna 1987; Birnbaum 1988b]**, la diffusion de l'hydrogène est accélérée le long des joints de grains de forte énergie alors qu'elle reste comparable à la diffusion interstitielle le long des joints de grains de faible énergie. Ladna *et al.* **[Ladna 1987]** ont étudié par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) la répartition et la désorption du deutérium dans deux joints de grains de faible et forte énergie sur des bicristaux de nickel chargés cathodiquement. Ils ont constaté que la diffusion le long du joint de forte énergie augmente de 8 à 17 fois par rapport à la diffusion interstitielle. En revanche, les joints de grains de faible énergie n'affectent pas la diffusivité de H. De récents travaux **[Wolf 1989a; Wolf 1990; Olmsted 2009]** ont établi dans plusieurs matériaux c.f.c. une corrélation entre l'énergie des joints de grains et leur excès de volume libre. Comme le montre la figure I-11, quelles que soient sa nature et son orientation, un joint de grains de forte énergie présente un excès de volume libre plus important. Un excès de volume libre facilite la mobilité de solutés comme l'hydrogène **[Bokstein 2001; Chen 2007b]**, il n'est pas surprenant de trouver une corrélation entre diffusivité de l'hydrogène et l'énergie du joint de grains. La nature du joint de grains est un donc un élément déterminant vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène.

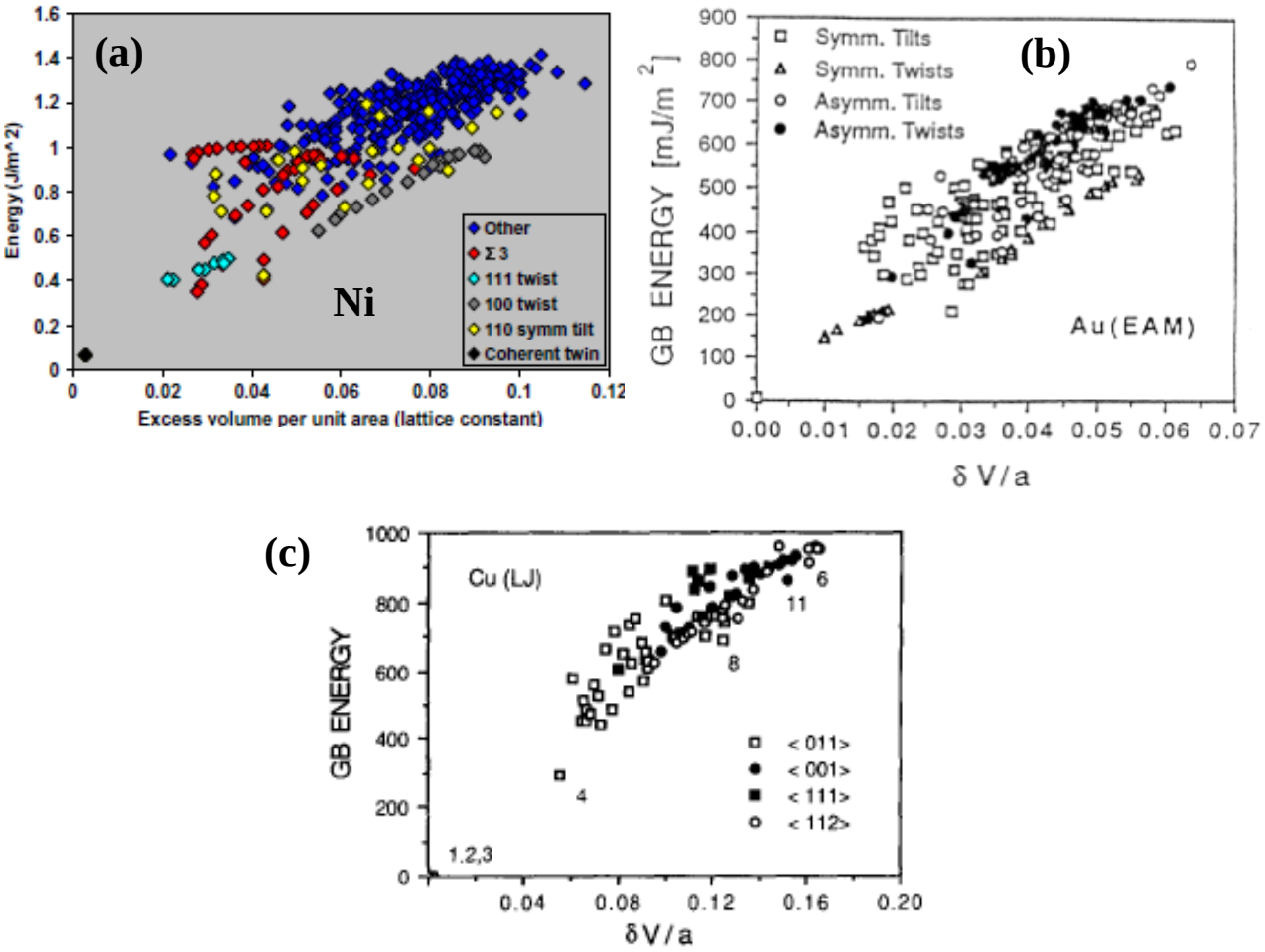


Figure I-11 : Corrélation entre énergie du joint de grains et excès de volume dans (a) le nickel ***[Olmsted 2009]****,(b) l'or et (c) le cuivre* ***[Wolf 1989a; Wolf 1990]****.*

Nature des joints de grains

L'utilisation de techniques numériques telles que les calculs ab-initio de type DFT (Density Functional Theory) a permis d'évaluer l'influence de paramètres autres que l'énergie, en particulier la nature des joints de grains, sur la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c. Les travaux de Pedersen *et al*. **[Pedersen 2009]** sur l'aluminium ont permis de comprendre le mode de diffusion de l'hydrogène le long des joints de flexion, de torsion et un joint mixte (figure I-12a). En effet, suivant l'orientation des deux grains composant le joint de grains, la diffusion de l'hydrogène peut être soit accélérée, soit ralentie par rapport à la diffusion interstitielle. D'après les calculs de Pedersen *et al.* **[Pedersen 2009]**, présentés de manière synthétique dans la figure I-12b, la diffusion de l'hydrogène le long d'un joint de torsion est légèrement plus rapide que la diffusion interstitielle alors qu'elle est ralentie le long des joints de flexion et de joints mixtes (torsion+flexion).

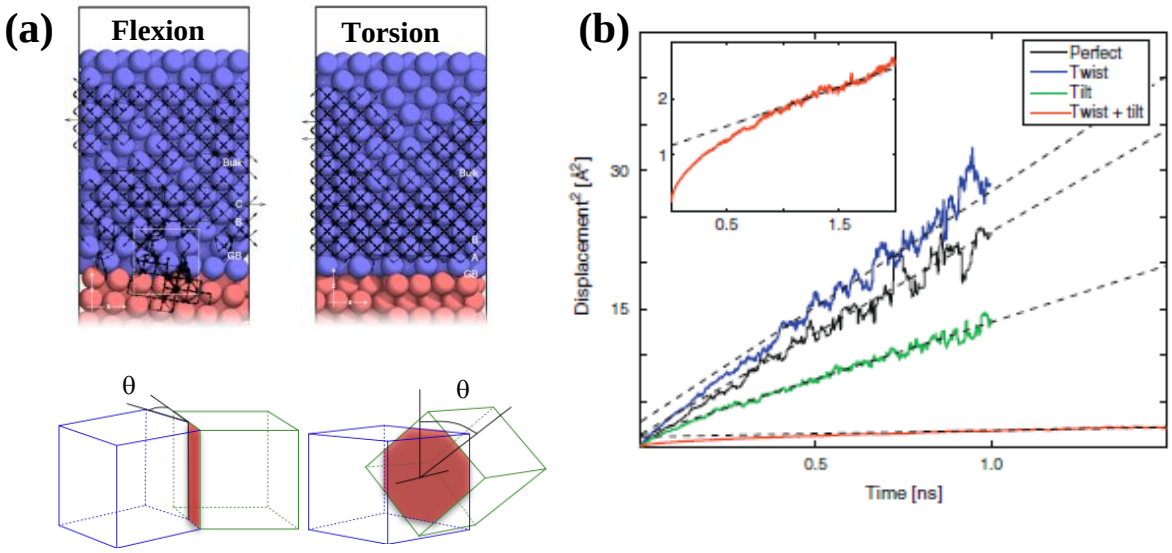


Figure I-12 : a) Représentation schématique des joints de grains de flexion et de torsion, b) Déplacement d'atomes d'hydrogène dans différents joints de grains en fonction du temps ***[Pedersen 2009]***.

La dépendance de la diffusivité de l'hydrogène avec la nature et l'orientation des joints de grains peut être directement liée à l'énergie et à l'excès de volume libre. En effet, l'excès de volume libre dépend des orientations des grains composant le joint de grains, ce qui affecte l'énergie du joint comme nous l'avons mentionné auparavant. Certaines configurations (torsion) sont associées à un volume libre plus important et donc à une énergie plus élevée (figure I-13). Les joints de grains de torsion ont alors une configuration plus avantageuse d'un point de vue volumique que les joints de grains de flexion et ce, quel que soit leur angle de désorientation. L'énergie des joints de grains de torsion est relativement plus élevée que celle des joints de grains de flexion (figure I-13). Cela explique l'accélération de la diffusivité de l'hydrogène le long des joints de torsion comme relatée par Pedersen *et al.* **[Pedersen 2009]**.

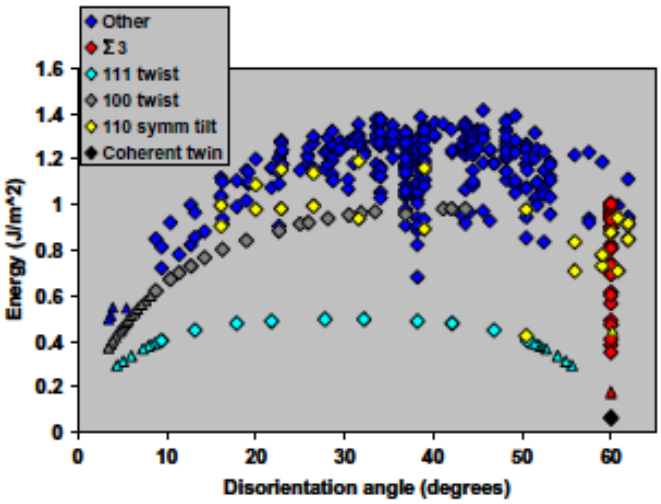


Figure I-13 : Evolution de l'énergie des joints de grains en fonction de leur désorientation pour différents joints de grains de nickel (potentiel EAM) ***[Olmsted 2009]****.*

c) Les jonctions triples

La contribution des jonctions triples dans la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c a été introduite par Palumbo *et al.* **[Palumbo 1991]** afin d'expliquer la forte diffusivité de H dans les matériaux nanocristallins. Dans ce type de matériaux, une accélération de la diffusion de l'hydrogène est clairement observée. Ceci peut s'expliquer en partie par l'une des principales caractéristiques des matériaux nanocristallins, à savoir une forte densité de jonctions triples. Ce type de défauts correspond à la jonction de trois cristaux ou par la rencontre des joints de grains de ces cristaux **[Priester 1994; Priester 2006]** (figure I-14**)**.

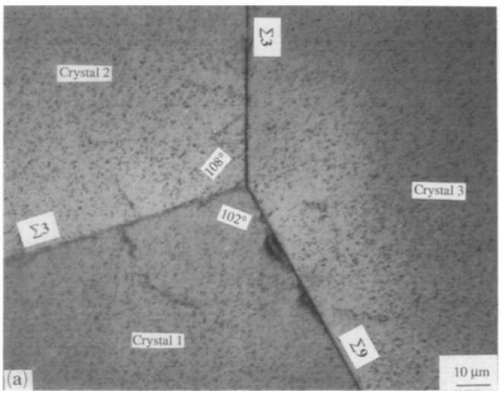


Figure I-14 : Configuration d'une jonction triple ***[Priester 1994]****.*

La configuration et la nature des jonctions triples sont dépendantes de plusieurs paramètres telles que la nature des joints de grains les composant, leurs énergies, leurs orientations et la nature des défauts stockés.

D'un point de vue expérimental, l'étude de la diffusion d'espèces le long des jonctions triples présente beaucoup de difficultés, plus particulièrement dans la séparation de la contribution dans la diffusion des joints séparant deux grains de celle des jonctions triples. Une nouvelle approche basée sur le couplage de données expérimentales avec des modèles de diffusion permet aujourd'hui d'estimer et de suivre la diffusion d'espèces le long des jonctions triples. Nous citons à titre d'exemple l'étude de Wang *et al.* **[Wang 2005]** sur la diffusion du zinc dans l'aluminium à 280°C ainsi que les travaux de Chen et Schuh **[Chen 2007b]** sur la diffusion et l'autodiffusion de plusieurs éléments. Dans le cas de l'hydrogène, Palumbo *et al.* **[Palumbo 1991; Doyle 1995]** ont suivi l'évolution du flux d'hydrogène par des essais de perméation électrochimique à température ambiante dans plusieurs échantillons de nickel nanocristallin de taille de grains moyenne d'environ 17 nm. En supposant que les densités des joints de grains et des jonctions triples dépendent de l'épaisseur des échantillons, ils ont estimé que la diffusivité effective de l'hydrogène dans les jonctions triples est trois fois plus importante que celle le long des joints de grains. En effet, selon **[Wang 2005; Chen 2007b]**, l'excès de volume libre important dans les jonctions triples facilite la mobilité de solutés tels que l'hydrogène. L'excès de volume libre dans les jonctions est directement lié à la nature des joints de grains les composants, ces aspects seront discutés dans la partie B du chapitre de synthèse bibliographique.

d) Dislocations mobiles

Le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles fait l'objet de plusieurs discussions ces dernières années. Ce mécanisme a été introduit pour la première fois par Bastien et Azou en 1951 **[Bastien 1951]** afin d'expliquer une accélération de la diffusion d'hydrogène lors d'une déformation de certains matériaux cubiques centrés tels que le fer. Dans le cas d'une structure c.f.c., Donovan a proposé un modèle reliant la densité de dislocations mobiles à la concentration d'hydrogène piégé autour d'une dislocation. Il a constaté qu'à température ambiante le flux d'hydrogène transporté par les dislocations mobiles est du même ordre de grandeur que le flux global, ce qui suggère que le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles représente le principal mécanisme de transport de H. Les récents travaux de Chêne et

Brass **[Chêne 1999]** sur des superalliages monocristallins base nickel ont permis de mettre en évidence ce phénomène par la mesure du flux de désorption de tritium pré-introduit dans une éprouvette soumise à un essai de traction. La figure I-15 représente l'évolution de l'activité du tritium superposée avec celle de la contrainte appliquée en fonction du temps. Dans le domaine plastique, caractérisé par le déplacement des dislocations, l'activité du tritium augmente brutalement. Le calcul des coefficients de diffusion effective du tritium montre que la désorption est plus rapide dans le domaine plastique que dans le domaine élastique. L'émission de dislocations et leur forte mobilité ont conduit Chêne et Brass à mettre en avant l'effet accélérateur des dislocations mobiles sur la diffusion de l'hydrogène.

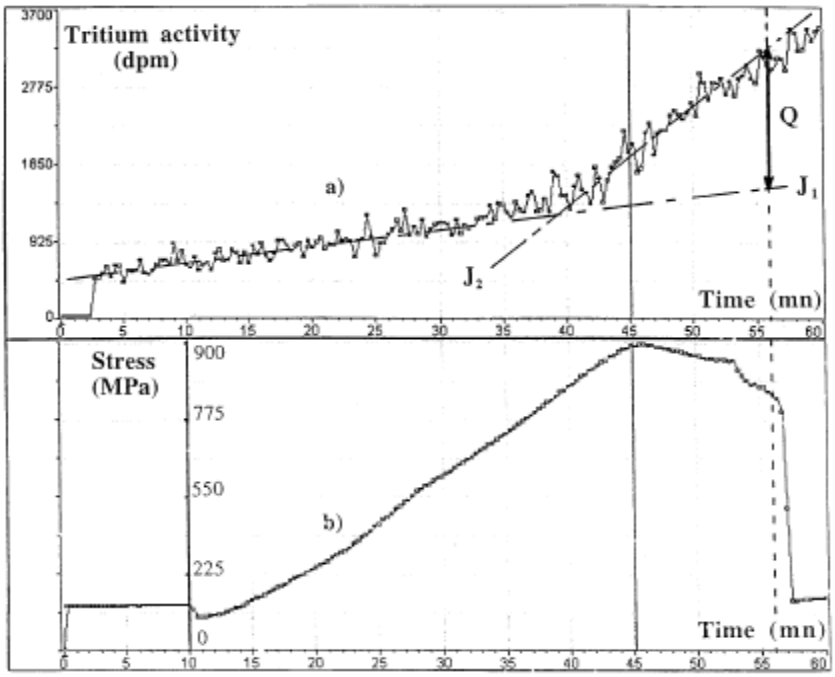


Figure I-15 : Profil de l'activité du tritium et de la contrainte appliquée en fonction du temps ***[Chêne 1999]****.*

D'un point de vue théorique, le principe de ce mécanisme est basé sur la migration et le piégeage des atomes d'hydrogène vers le champ de contrainte hydrostatique autour d'une dislocation. L'accumulation de ces atomes étrangers forme ainsi un « nuage » ou atmosphère de Cottrell qui suit la dislocation dans son mouvement. Ce concept dérive directement du mécanisme de durcissement des aciers par effet de solution solide. Cependant, ce phénomène reste très controversé car le nuage de Cottrell a pour effet de bloquer ou ancrer le mouvement des dislocations. Lorsque la contrainte augmente, la dislocation est alors arrachée à son nuage « effet Portevin-Le Chatelier ».

Les récents travaux de Frappart *et al.* **[Frappart 2011a; Frappart 2012]** relatifs à des essais de perméation sous contraintes sur des aciers martensitiques, ont montré que la concentration moyenne de l'hydrogène dans le matériau au cours de la déformation augmente avec la contrainte ce qui confirme l'effet piégeant des dislocations. Cependant il n'enregistre aucun changement du coefficient de diffusion effective de l'hydrogène dans le domaine d'élasticité. Dans le domaine de micro-plasticité, il constate un ralentissement modéré de la diffusion effective de H. Les résultats de Frappart *et al.* suggèrent donc que les dislocations ont un effet piégeant qui affecte la diffusivité de l'hydrogène en la ralentissant, et ils ne montrent aucune contribution des dislocations mobiles dans le transport de H. Il existe donc plusieurs mécanismes qui sont fonction de la vitesse de déformation, de la densité de dislocations et de la microstructure du matériau.

A. 3. 2. Modes de piégeage de l'hydrogène

Le piégeage de l'hydrogène représente un des principaux paramètres influant sur les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène. Il est directement lié aux défauts microstructuraux. Ces défauts ont une énergie d'interaction avec l'hydrogène ΔE_T plus élevée que celle des sites interstitiels du réseau ΔE_L **[Oriani 1970; Frappart 2010]**. Ils provoquent une localisation de l'hydrogène. La capacité d'un défaut à piéger l'hydrogène dépend de son niveau d'énergie (figure I-16**)**. D'une manière générale, un piège est considéré comme un puits d'énergie au niveau duquel l'hydrogène est susceptible de diminuer son potentiel chimique.

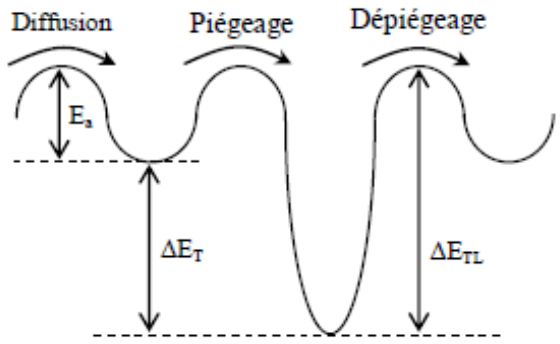


Figure I-16: Représentation des niveaux d'énergie associés à un site interstitiel et à un site de piégeage avec ΔE_L l'énergie d'activation de la diffusion, ΔE_T l'énergie de piégeage et ΔE_{TL} l'énergie totale du piège ***[Frappart 2011a]****.*

D'un point de vue macroscopique, le piégeage est caractérisé généralement par une diminution du coefficient de diffusion effective **[Nagumo 1999a; Nagumo 1999b; Huang 2003; Frappart 2010; Frappart 2011b; Frappart 2012]** et une augmentation de la solubilité apparente de l'hydrogène **[Choo 1982; Nagumo 1999a; Nagumo 1999b; Huang 2003; Frappart 2012]**. Les travaux de Frappart **[Frappart 2011a; Frappart 2011b; Frappart 2012]** menés sur des aciers martensitiques HLE ont permis de mettre en évidence de façon claire que la multiplication des dislocations, qui représentent des sites potentiels de piégeage pour l'hydrogène, conduit à une chute du coefficient de diffusion effective et une augmentation de la solubilité apparente de l'hydrogène. Ces effets peuvent être formalisés dans le cadre d'un modèle de piégeage proposé et décrit dans la littérature **[Mc Nabb 1963; Oriani 1970; Leblond 1983a; Leblond 1983b; Krom 2000]**.

La compréhension du phénomène de piégeage a fait l'objet de nombreux travaux **[Mc Nabb 1963; Oriani 1970; Abraham 1978; Hirth 1980; Pressouyre 1980; Kirchheim 1982a; Leblond 1983b; Tison 1983; Myers 1992]**, et elle a permis d'établir plusieurs classifications basées sur la taille des pièges, leur niveau d'énergie ou leur localisation **[Pressouyre 1979].** Par souci de simplification, que se soit pour un métal ou un alliage de structure c.c. ou c.f.c., nous avons choisi de classer les types de pièges par rapport à leur niveau d'énergie de piégeage ΔE_{TL}. Cela permet de définir deux principales catégories de pièges.

- Les pièges réversibles qui présentent un niveau d'énergie de piégeage compris entre 0,2 et 0,45 eV **[Pressouyre 1979]**. Pour ce type de pièges, en raison des faibles niveaux d'énergie, l'hydrogène peut se dé-piéger à température ambiante. Les principaux défauts microstructuraux susceptibles de représenter des pièges réversibles sont; le champ hydrostatique autour des dislocations coins **[Choo 1982; Young Jr 1998; Chateau 2002b]** et des précipités cohérents et/ou semi-cohérents **[Frappart 2011a; Oudriss 2011]**.

- Au dessus de 0,5 à 0,6 eV **[Pressouyre 1979]**, les pièges sont considérés comme irréversibles. Le cœur de dislocations, les lacunes ainsi que les précipités dits incohérents représentent les principaux sites de piégeage de nature irréversible **[Kumnick 1980; Johnson 1989; Uhlemann 1998; Young Jr 1998; Thomas 2002; Wei 2006; Chandler**

2008; Counts 2010]. Le dé-piégeage de l'hydrogène de ces sites nécessite une énergie importante et donc des températures très élevées.

Le tableau I-3 regroupe quelques exemples de sites de piégeage avec leur niveau d'énergie dans différents matériaux.

Tableau I-3 : Classification des pièges.

Nature du piège	*Type de défaut*	*Matériau*	*Energie de piégeage* ΔE_{TL} *(eV)*	*Référence*
Réversible	Champs de dislocation	Fe	0,27	**[Choo 1982]**
		Fe-Ti	0,25	**[Pressouyre 1979]**
		Al	0,28	**[Young Jr 1998]**
	Joints de grains	Ni	0,12 – 0,21	**[Brass 1995]**
		Fe	0,17	**[Choo 1982]**
		Fe-Ti	0,55 – 0,61	**[Pressouyre 1978]**
		Pd	0,17 – 0,48	**[Mütschele 1987]**
	Précipités cohérent	Fe (TiC)	0,3 – 0,4	**[Wei 2006]**
	Précipités semi -cohérent	Fe_3C	0,27	**[Frappart 2011a]**
Irréversible	Cœur de dislocation	Ni	0,62	**[Kumnick 1980]**
		Ni	0,5	**[Chandler 2008]**
		Fe	0,47 – 0,60	**[Thomas 2002]**
	Lacunes	Al	0,71	**[Young Jr 1998]**
		Cu	0,40	**[Johnson 1989]**
		Ni	0,41	
		Fe	0,51	
		Fe	0,57 – 0,60	**[Counts 2010]**
		Fe	0,63	**[Fukai 2005]**
	Précipité incohérent	Fe , Alliage 600, 800 (TiC)	0,91 – 0,98	**[Uhlemann 1998]**
		Fe (TiC)	0,68 – 1,4	**[Wei 2006]**
	Joints de grains (forte désorientation)	-	0,55 – 0,61	**[Pressouyre 1979]**

Nous allons présenter par la suite les différents défauts microstructuraux susceptibles de constituer des pièges réversibles et irréversibles. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la nature de ces sites et de leurs éventuelles interactions avec l'hydrogène.

a) Dislocations

L'interaction de l'hydrogène avec les dislocations représente un élément majeur dans la compréhension du phénomène de fragilisation par l'hydrogène. En effet, comme nous l'avons évoqué auparavant, l'hydrogène favorise l'émission et le déplacement des dislocations vers les pointes de fissures. Cela a pour conséquence la diminution des contraintes nécessaires à la propagation des fissures. Par conséquent, une rupture prématurée peut se produire. L'interaction hydrogène-dislocation se traduit par le piégeage de l'hydrogène par les dislocations. Ce phénomène a fait l'objet de nombreux travaux **[Wayne 1978; Lee 1986a; Sofronis 1995; Altunoglu 1996; Young Jr 1998; Chateau 2002b; Girardin 2004; Mine 2010; Frappart 2012]**, qui ont montré que l'hydrogène réversiblement piégé est associé au champ de contrainte hydrostatique autour d'une dislocation. De plus, le développement de nouvelles approches numériques comme la dynamique moléculaire a montré que le cœur d'une dislocation représente aussi un piège mais de nature irréversible pour l'hydrogène.
Dans cette partie nous introduisons l'approche interaction hydrogène-dislocation et plus particulièrement l'aspect piégeage réversible autour d'une dislocation et irréversible au niveau du cœur d'une dislocation.

Distorsion du réseau autour d'une dislocation coin

Une dislocation coin génère un désaccord cristallographique autour d'elle, ce qui induit une distorsion d'origine élastique du réseau cristallographique. Ce phénomène a été mis en évidence dans l'or par Dong *et al.* **[Dong 2010]** en utilisant un microscope électronique en transmission à haute résolution MET-HR (figure I-17a). La figure I-17b montre une représentation de ces champs issue de leur analyse. Dans la région $y > 0$, la déformation est négative et ceci correspond à une compression du réseau, alors que dans l'autre région, une expansion du réseau est observée. La distorsion élastique génère un champ de déformation hydrostatique de nature élastique proportionnel à la contrainte hydrostatique (Eq. I-3).

$$\sigma_m = \left(\frac{E}{1-2\nu}\right)\varepsilon_m \qquad \text{(Eq. I-3)}$$

avec E le module de Young (GPa), ν le coefficient de Poisson.

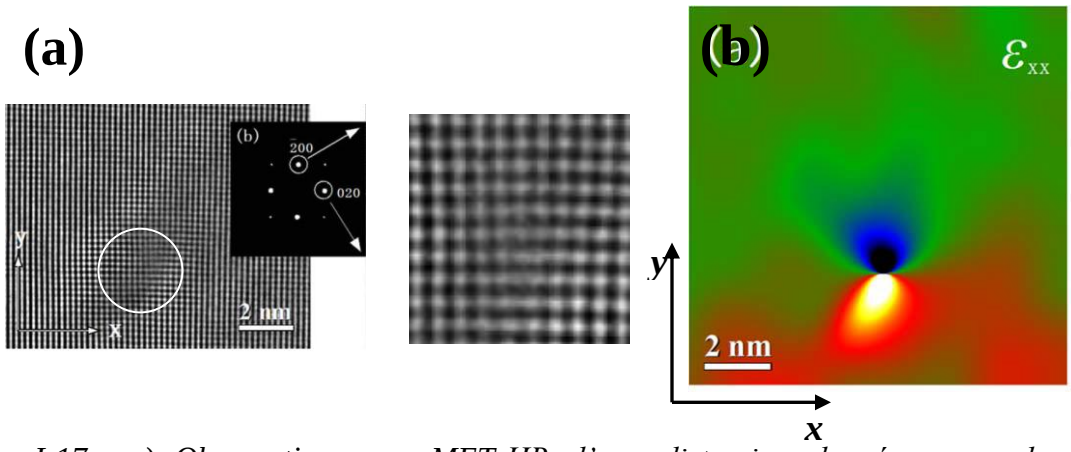


Figure I-17 : a) Observations par MET-HR d'une distorsion de réseau proche d'une dislocation coin, b) Représentation de la déformation ε_{xx} du réseau associée à l'image (a) ***[Dong 2010]****.*

Ces observations ont permis de mieux comprendre le mécanisme de piégeage de l'hydrogène autour d'une dislocation. En effet, d'après plusieurs travaux **[Wayne 1978; Lee 1986a; Sofronis 1995; Altunoglu 1996; Young Jr 1998; Chateau 2002b; Girardin 2004; Mine 2010; Frappart 2012]**, l'hydrogène a tendance à ségréger vers les champs de contraintes hydrostatiques. Nous citons principalement les travaux de Château *et al.* **[Chateau 2002b]** qui ont développé un modèle numérique s'appuyant conjointement sur la première loi de Fick et sur le fait, qu'à un profil de concentration *C* en hydrogène, est associé à une contrainte hydrostatique σ_m dictée par l'équation (Eq. I-4) introduite initialement par Sofronis *et al*.**[Sofronis 1995]** .

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(\frac{\sigma_m \overline{V}_H}{k_B T}\right) \qquad \text{(Eq. I-4)}$$

avec C_0 la concentration initiale en hydrogène, V_H le volume molaire partiel de l'hydrogène, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

La figure I-18a représente le profil de contrainte hydrostatique autour d'une dislocation coin dans le cas d'un monocristal d'un acier inoxydable austénitique 304L. Les calculs de Château sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Dong **[Dong 2010]**. Le profil de concentration de l'hydrogène autour d'une dislocation est représenté sur la figure I-18b et indique que l'hydrogène a tendance à se ségréger vers le champ de contrainte positive, ce qui est en accord avec le modèle de Sofronis (Eq. I-4). En revanche, dans les zones de compression, une diminution de la concentration en hydrogène est enregistrée. Nous pouvons déduire alors que la présence de champs de déformation autour de la dislocation impose une distribution hétérogène de l'hydrogène, qui se localise préférentiellement dans les zones soumises à des contraintes hydrostatiques positives (dilatation du réseau).

D'un point de vue thermodynamique, la contrainte modifie le potentiel chimique μ de l'espèce en solution (en l'occurrence l'hydrogène ici) par la relation $\mu=\mu_0 + RTLn(C_0)-\sigma_m V_H$ où σ_m est la pression hydrostatique, V_H le volume partiel de l'hydrogène et C_0 et μ_0 sont respectivement la concentration d'hydrogène et le potentiel chimique sans contrainte **[Li 1966]**. Spontanément, l'hydrogène migrera vers les zones où son potentiel chimique est le plus bas : l'enthalpie libre du système est ainsi minimisée, conformément au second principe de la thermodynamique. Cela explique alors la migration préférentielle de l'hydrogène vers le champ de contrainte positive autour d'une dislocation. Plusieurs travaux **[Choo 1982; Thomas 2002; Wei 2005; Frappart 2010; Oudriss 2011; Frappart 2012]** ont estimé l'énergie de piégeage ($\sigma_m V_H$) de l'hydrogène autour d'une dislocation coin vers environ 0,3 à 0,4 eV, ces valeurs correspondent à un piégeage réversible.

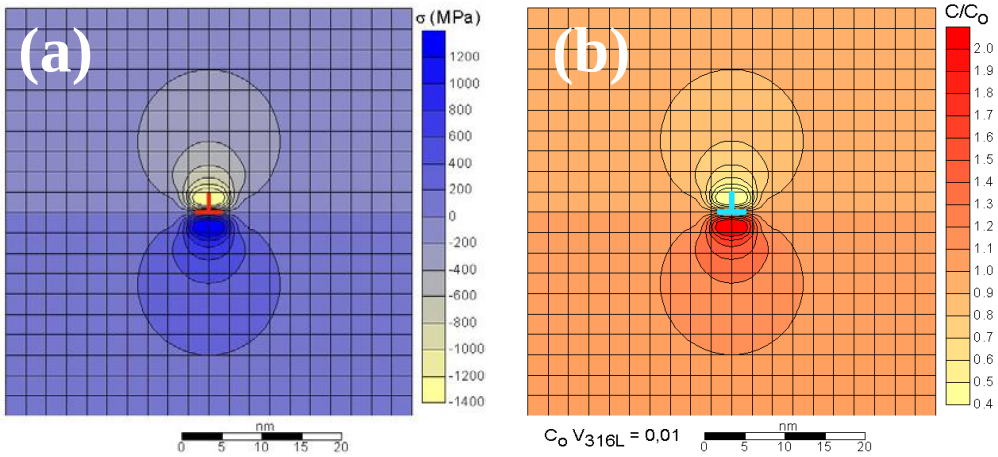


Figure I-18 : a) Profil de contrainte autour d'une dislocation coin, b) profil de concentration en hydrogène autour d'une dislocation coin ***[Chateau 2002b]***.

Cœur d'une dislocation coin

Les travaux de Taketomi *et al.* **[Taketomi 2008]** ont contribué à mieux comprendre l'influence du cœur d'une dislocation coin sur le piégeage de l'hydrogène. En effet, en utilisant un modèle atomistique pour représenter la structure d'une dislocation coin dans le cas du fer, Taketomi a modélisé le profil du champ de contrainte hydrostatique au niveau du cœur de la dislocation résultant du désordre de la structure cristalline sur une largeur de 4b, avec b la longueur du vecteur de Burgers **[Taketomi 2008]**. La figure I-19a montre la distribution des contraintes hydrostatiques sur chaque atome au voisinage d'une dislocation coin. Le cœur de la dislocation présente de fortes contraintes dues à un fort désordre du réseau cristallin (de l'ordre de 6-12 GPa). A partir de ces données, Taketomi a évalué l'énergie de piégeage de l'hydrogène $\Delta E_d(r)$ au niveau d'un site distant de *r* par rapport au cœur de la dislocation (Eq. I-5):

$$\Delta E_d(r) = -\left[\left\{\Phi_{d,H}(r) - \left(\Phi_d + \frac{1}{2}\Phi_{H2}\right)\right\} - H^T\right] \qquad \text{(Eq. I-5)}$$

avec $\Phi_{d,H}(r)$ l'énergie potentielle du système avec hydrogène au niveau du site de piégeage en position r. Φ_d est l'énergie potentielle du système sans hydrogène, Φ_{H2} est l'énergie potentielle d'une molécule d'hydrogène et H^T l'énergie thermique de l'hydrogène en solution incorporé dans les sites tétraédriques du fer-α.

La figure I-19b présente le profil de l'énergie de piégeage $\Delta E_d(r)$ autour de la dislocation, calculé à partir de l'équation (Eq. I-5).

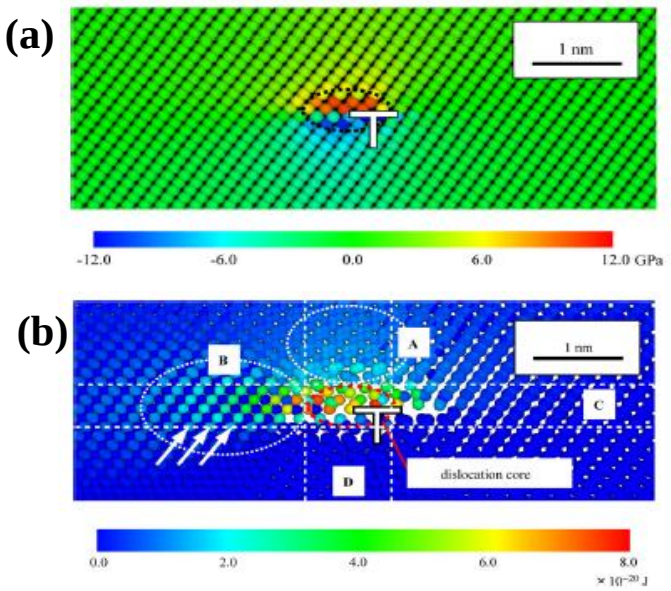


Figure I-19: a) Profil du champ de contrainte hydrostatique au niveau du cœur d'une dislocation coin, b) profil de l'énergie de piégeage de l'hydrogène ***[Taketomi 2008]****.*

Les calculs de Taketomi permettent d'estimer l'énergie de piégeage de l'hydrogène à environ 0,6 à 0,7 eV au niveau du cœur de la dislocation coin. Ces valeurs correspondent à un piégeage fort et définissent le cœur d'une dislocation comme un site de piégeage irréversible, confirmant alors les résultats expérimentaux obtenus par de nombreux auteurs **[Kumnick 1974; Kumnick 1980; Choo 1982; Frappart 2010; Frappart 2011b; Frappart 2012]**.

Pour résumer, une dislocation représente un élément déterminant dans le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux métalliques. En effet, ce type de défaut engendre des distorsions du réseau cristallin qui génère des contraintes hydrostatiques au niveau du cœur et autour de la dislocation. L'intensité de ces contraintes est proportionnelle à l'énergie du piégeage de l'hydrogène, par conséquent, le cœur est considéré comme un piège irréversible car il présente de fortes contraintes hydrostatiques, alors qu'autour de la dislocation le piégeage de l'hydrogène est considéré comme réversible en raison des plus faibles valeurs de contrainte.

b) Les lacunes

Les lacunes sont parmi les principaux défauts ponctuels qui peuvent exister dans un matériau métallique. Leur concentration dépend de la pureté du matériau, des processus d'élaboration

(traitement thermique, électrodéposition…etc) ainsi que des conditions de mise en forme et d'utilisation (trempe, revenu, sollicitation thermique, irradiation, contraintes …). De façon plus générale, la concentration en lacunes dans les matériaux métalliques est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} *lacune/maille* ([V/M]) à la température de fusion. En revanche, à température ambiante, cette concentration reste relativement faible, et leurs principales origines, en l'absence d'hydrogène, sont les joints de grains et les conditions de déformation plastique. Le tableau I-2 (§A) regroupe quelques valeurs de concentration de lacunes dans différents matériaux.

De nombreuses études expérimentales et numériques **[Nørskov 1982; Besenbacher 1985; Kim 1985; Myers 1986; Johnson 1989; Nordlander 1989; Young Jr 1998; Liu 2009; Vekilova 2009]** ont montré que les lacunes représentent des sites potentiels de piégeages pour l'hydrogène. En effet, l'interaction attractive entre lacune et hydrogène favorise la migration d'atomes d'hydrogène vers ce type de défaut. L'utilisation de plusieurs techniques expérimentales telles que la spectroscopie d'annihilation des positrons **[Hautojarvi 1983; Hautojarvi 1985; Linderoth 1987; Szeles 1987]**, la spectroscopie de désorption thermique (TDS) et la perméation électrochimique **[Kim 1985; Birnbaum 1997a; Young Jr 1998; Fukai 2003a; Fukai 2003b]** a permis de mesurer l'énergie associée à cette interaction dans différents matériaux. Cette énergie est évaluée entre -0,4 à -0,8eV et son signe négatif confirme le caractère attractif qu'exercent les lacunes sur l'hydrogène. Ces résultats expérimentaux ont été appuyés par des calculs *ab-initio* basés sur des considérations théoriques **[Nordlander 1989; Liu 2009]**. La lacune constitue donc un site de piégeage irréversible pour l'hydrogène.

c) Les joints de grains

Nous avons évoqué auparavant que les joints de grains représentent des promoteurs de diffusion d'hydrogène dans les matériaux c.f.c. Cependant, il est important de souligner que ces interfaces présentent des degrés de désorientation plus ou moins importants. Ces désorientations sont alors accommodées par des défauts intrinsèques tels que les dislocations intrinsèques ou géométriquement nécessaires et les lacunes **[Priester 2006]**. Ces derniers, représentent des pièges potentiels pour l'hydrogène **[Kumnick 1974; Kumnick 1980; Myers 1992; Frappart 2010; Frappart 2012]**. Par conséquent, les joints de grains peuvent constituer des zones privilégiées à la ségrégation de l'hydrogène. Yao *et al.* **[Yao 1991a]** ont constaté que lorsque la concentration en hydrogène est très faible, la diffusivité d'hydrogène

le long des joints de grains est retardée voir stoppé, et ils ont attribué ce retard au piégeage par les dislocations intrinsèques. Aucouturier **[Aucouturier 1982]** a relaté des observations par autoradiographie à haute résolution mettant en évidence la ségrégation d'un isotope de l'hydrogène au niveau des joints de grains dans le nickel (figure I-20a).

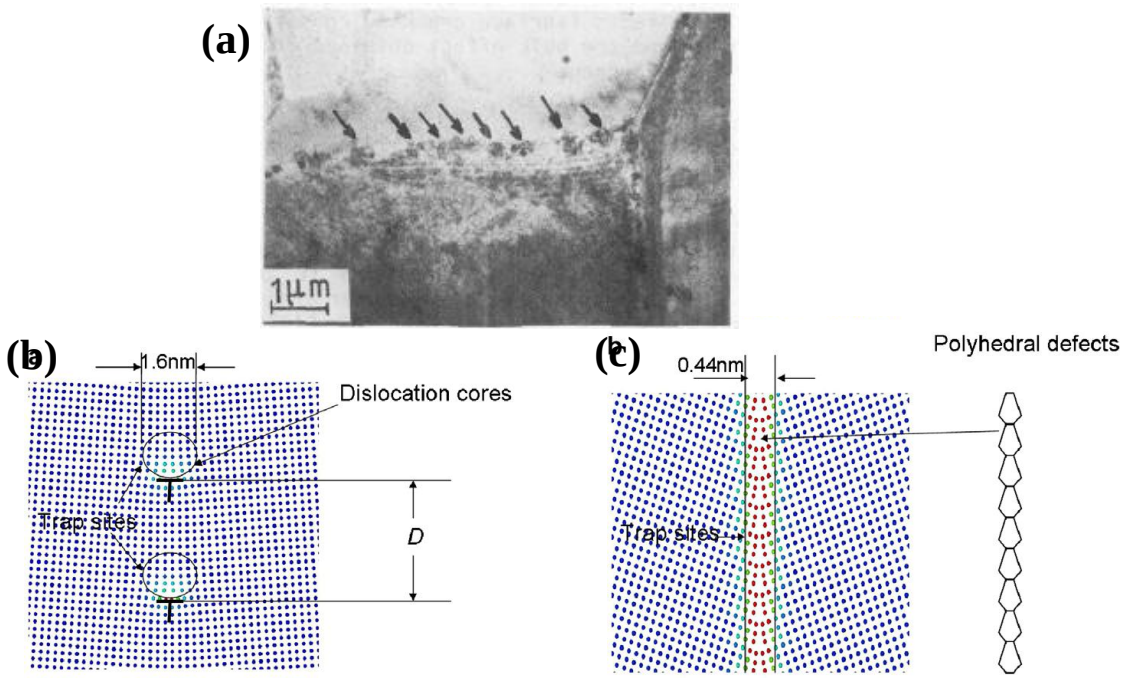


Figure I-20: a) Autoradiographie HR montrant la ségrégation du tritium au niveau des joints de grains de nickel ***[Aucouturier 1982]****. b) Piégeage de l'hydrogène dans le nickel le long d'un joint de grains de faible désorientations c) forte désorientation* ***[Chandler 2008]****.*

Ces résultats expérimentaux ont été appuyés par des modélisations numériques. Les travaux de Chandler par dynamique moléculaire **[Chandler 2008]** ont montré un piégeage de l'hydrogène au cœur des joints de grains. Dans le cas des joints de faible angle de désorientation, un seul réseau de dislocations intrinsèques accommode la désorientation, alors le cœur de ces dislocations est susceptible de piéger l'hydrogène (figure I-20b). Alors que pour les joints de fortes désorientations, en plus d'un second réseau de dislocations intrinsèques, des lacunes peuvent également intervenir pour accommoder les désorientations. Donc, le piégeage de l'hydrogène au niveau de ces interfaces peut être plus prononcé (figure I-20c).

A. 4. Synthèse :

L'étude de la fragilisation par l'hydrogène représente un défi majeur dans le but d'améliorer la durée de vie des pièces métalliques en service. Suite à de nombreux travaux plusieurs mécanismes ont été proposés afin de décrire la FPH, ces mécanismes ont permis de définir trois principaux modèles de FPH. Un premier modèle est basé sur la diminution de l'énergie de surface, le second est associé à la formation de lacunes et microcavité, et le dernier modèle est basé sur l'interaction hydrogène et plasticité. Récemment, Kirchheim **[Kirchheim 2007a; Kirchheim 2010]** a introduit une nouvelle approche dite « générale » qui regroupe les trois modèles précédents. Cette nouvelle approche est basée sur la théorie de Gibbs concernant la diminution des énergies de décohésion des joints de grains, de formation de lacunes, ou d'émission et de mobilité des dislocations par des solutés tels que l'hydrogène. L'ensemble de ces aspects font intervenir les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Cependant, ces mécanismes sont dépendants des hétérogénéités microstructurales que peut présenter un matériau. Dans le cas des c.f.c, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux hétérogénéités de défauts métallurgiques et leur impact sur le transport et la ségrégation de l'hydrogène. Nous avons défini ces défauts selon deux catégories : Les défauts de caractère intrinsèque (joints de grains, jonctions triples, dislocations intrinsèques et lacunes) générés lors de l'élaboration ou/et la mise en forme du matériau, et les défauts de nature extrinsèque (dislocations et lacunes) associés à une déformation en traction ou en fatigue.

Suite à la première partie de ce chapitre, nous avons défini deux orientations d'études afin de mieux comprendre l'influence de ces différents défauts et des hétérogénéités qui y sont associées sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène :

- Une première approche consiste à appréhender l'impact des joints de grains, des jonctions triples et des dislocations intrinsèques. Comme nous l'avons évoqué auparavant, ces différents défauts selon leur nature, leur caractère et leur distribution sont susceptibles d'accélérer ou/et de ralentir la diffusivité de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c. Par conséquent, nous avons consacré la section B de ce chapitre à une synthèse de ces défauts métallurgiques intrinsèques et de leurs différentes natures, caractères et distributions.

- Notre seconde approche a pour objectif d'étudier l'influence des défauts extrinsèques (dislocations et lacunes) sur le transport et la ségrégation de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c. Ces défauts sont générés lors d'une déformation plastique en traction simple ou en fatigue olygocyclique Cependant, en ce qui concerne les dislocations, selon le taux de déformation elles peuvent présenter des arrangements et des distributions relativement hétérogènes. En traction simple, cette hétérogénéité se traduit par des amas, des cellules et des murs de dislocations. Alors qu'en fatigue oligocycliques, elles se présentent sous forme de BGP (Bandes de Glissement Persistantes), de murs de dislocations et de structures labyrinthes. Par conséquent, il est déterminant de prendre en compte ces différentes hétérogénéités et d'établir leur degré d'influence sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. Donc, nous avons consacré la partie C de cette synthèse bibliographique à une description complète de(s) évolutions structurales associées à une sollicitation cyclique ou en traction d'un c.f.c.

B. Polycristal : Les joints de grains et jonctions triples

La compréhension des mécanismes de transport et de piégeage de l'hydrogène dans les matériaux présentant une structure cubique à faces centrées nécessite une bonne connaissance de leur métallurgie, de leur structure ainsi que des défauts qu'ils sont susceptibles de contenir tels que les joints de grains, les jonctions triples, les dislocations et les lacunes. Ces deux derniers sont directement associés à la nature et au caractère des joints de grains et des jonctions triples. Par conséquent, nous avons consacré cette partie à une synthèse des différentes configurations (géométrique et énergétique) qu'un joint de grains ou une jonction triple peut adopter. Cette section n'a pas vocation à être exhaustive, mais seulement à donner les éléments qui nous semblent les plus importants à retenir afin de comprendre le rôle des joints de grains et jonctions triples sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Ainsi nous restreindrons notre propos aux métaux c.f.c. et plus particulièrement au cas du nickel. Bien que de nouvelles façons de rationaliser la nature des joints de grains aient été récemment proposées **[Randle 2001; Randle 2008; Randle 2011]**, nous resterons dans le cadre d'un schéma, maintenant classique, basé sur la désorientation des grains voisins au joint et la coïncidence des leurs réseaux cristallins.

B. 1. Introduction sur les joints de grains

Un joint de grains constitue une interface entre deux grains ou deux cristaux de même structure cristallographique présentant un degré de désorientation plus ou moins marqué. Cette condition conduit à une variété de situations possibles dictées par des règles de nature géométrique, par la présence de défauts cristallins et par des considérations énergétiques. De nombreuses propriétés physiques, chimiques et mécaniques sont directement affectées par la présence des joints de grains. Cet aspect a fait l'objet de nombreux travaux sur d'une part la description géométrique de ces derniers et d'autre part leur caractérisation structurale. Le besoin de rationnaliser la multitude des configurations a conduit à des classifications qui sont encore de nos jours contestées et contestables. Elles font suite au besoin naturel de trouver un lien entre la connaissance des différents comportements des joints et les propriétés d'un agrégat polycristallin. Cette approche, résumée sous le nom de « Grain Boundary Design » par Watanabe **[Watanabe 1984]** ouvre un champ d'investigation considérable comme le

démontrent les récents ouvrages de synthèse **[Carter 1994; Sutton 1996; Priester 2006; Lejcek 2010]**.

Afin de décrire de manière cristallographique un joint de grains, il est important de spécifier et de définir un certain nombre de variables. Dans les systèmes cubiques, l'opération de passage d'une orientation du réseau à une autre est systématiquement une rotation d'angle θ et de vecteur **m** [uvw] **[Priester 2006; Lejcek 2010]**. Ainsi, le premier degré de classification se fait par rapport à cet angle de rotation. Il est généralement admis que les joints de grains de faible désorientation (LAGB, *Low Angle Grain Boundaries*) répondent au critère $\theta < 15°$, alors que ceux présentant un angle supérieur à cette valeur sont qualifiés de forte désorientation (HAGB, *High Angle Grain Boundaries*). Cependant, la caractérisation géométrique complète d'un joint de grains passe aussi par la définition du plan {h,k,l} du joint (**n** étant la normale à celui-ci) (figure I-21a).

Pour compléter cette description, il a été introduit par Friedel la notion de coïncidence des réseaux cristallins, exprimée sous la forme d'un indice « Σ ». Ce paramètre représente le *ratio* en nombre d'atomes en position de coïncidence par rapport au nombre total d'atomes présents dans une même unité structurale. Ainsi un joint de grains est défini par cette représentation : Σ, θ [uvw], {h,k,l}. Notons que si le vecteur normal au plan du joint est le même pour les deux structures, les indices de Miller h, k, et l sont en revanche différents lorsque l'on se réfère à l'un ou l'autre des grains. Cette dernière remarque a conduit Wolf *et al.* **[Wolf 1989b; Wolf 1990]** à classer les joints selon l'axe de rotation, et l'angle entre les deux plans ϕ en trois catégories : les joints de *flexion*, de *torsion* et les joints *mixtes* (symétrique ou antisymétrique) (tableau I-4). Pour les joints de flexion, l'axe de rotation est parallèle au plan du joint, alors que pour les joints de torsion, l'axe de rotation est perpendiculaire au plan du joint comme le présente la figure I-21.

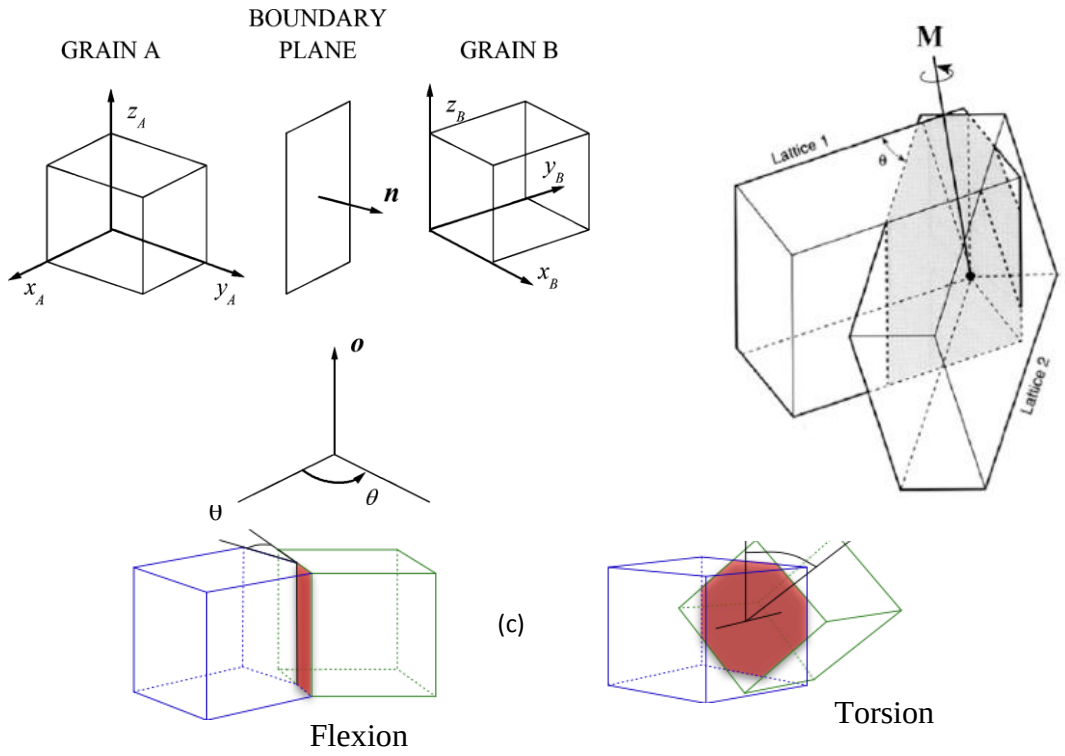


Figure I-21 : Les différentes configurations géométriques des joints de grains ***[Mehrer 2007]***

La suite de cette section sera consacrée à la classification des joints en termes de désorientation θ et de degré de coïncidence Σ. Nous allons décrire dans un premier temps les joints de grains présentant une faible désorientation ainsi que les défauts qu'ils peuvent contenir. Par la suite nous discuterons des joints de grains de forte désorientation qui sont principalement définis par leur degré de coïncidence Σ (CSL).

Tableau I-4 : Définition de la nature des joints de grains selon la nature de leurs plans d'interface

Joint de flexion symétrique	$\{h_1,k_1,l_1\}=\{h_2,k_2,l_2\}$	$\phi=0$	$n /\!/ m$
Joint de flexion antisymétrique	$\{h_1,k_1,l_1\}\neq\{h_2,k_2,l_2\}$	$\phi=0$	$n /\!/ m$
Joint de torsion	$\{h_1,k_1,l_1\}=\{h_2,k_2,l_2\}$	$\phi \neq 0$	$n \perp m$
Mixte (Random, R)	$\{h_1,k_1,l_1\}\neq\{h_2,k_2,l_2\}$	$\phi\neq0$	?

avec n et m les normales aux plans des grains 1 et 2, ϕ est l'angle entre ces deux plans.

B. 2. Joints de grains de faible désorientation : *LAGB*

Les joints de grains de faible désorientation sont généralement caractérisés par un angle de désorientation θ < 15°. Ce seuil est considéré comme subjectif et il varie d'un matériau à un autre. Il est directement dépendant de la distribution des dislocations au niveau de ces interfaces.

Un joint de grains de faible désorientation est défini par un seul réseau de dislocations ordonnées et polarisées **[Priester 2001; Priester 2006; Lejcek 2010]** appelées les dislocations *intrinsèques primaires* ou *géométriquement nécessaires (GND).* Ce réseau de dislocations est nécessaire et suffisant pour accommoder la désorientation entre grains. Les joints de flexion sont caractérisés par un réseau de dislocations coins (figure I-22a) alors que les joints de torsion sont caractérisés par un réseau de dislocations vis (figure I-22b). Selon le schéma de la figure I-23a initialement proposé par Read et Shockley, il existe une relation étroite entre la distance séparant les dislocations *d* et l'angle de rotation *θ* ***[Read 1950]*** :

$$d = \frac{b}{2\sin(\theta/2)} \approx \frac{b}{\theta} \qquad \text{(Eq. I-6)}$$

Lorsque *d* diminue, l'angle de désorientation θ augmente. Il est couramment admis que lorsque *d* approche 4b, c'est-à-dire environ la distance entre deux cœurs de dislocation, le modèle de Read et Shockley n'a plus de sens. Ce seuil correspond à un angle de 14,4°. De façon générale, le seuil de 15° sera retenu bien que la distance de 4b peut être vue comme très subjective. En effet, sur la base d'une différence entre les énergies de mobilité des joints de grains LAGB et HAGB, la transition relatée par Winning *et al.* dans l'aluminium est comprise entre 8,6° et 14,4° **[Winning 2005]**. Cette variation est fonction de la nature du plan et de l'axe de rotation. D'autre part, Krakow et Smith observent dans l'or un joint de torsion d'un angle de 16° et d'axe [100] accommodé localement par un seul réseau de dislocations espacées de 1,2 nm, remettant ainsi en question le critère de 15° **[Krakow 1987]**. Deux illustrations de joints de grains de faible désorientation sont proposées sur la figure I-23b.

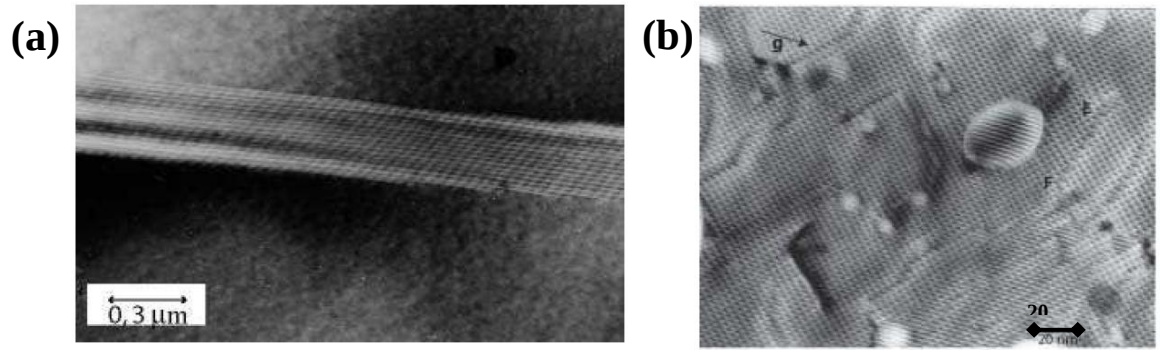


Figure I-22 : a) Micrographie électronique d'un joint de flexion <111> d'angle 2° dans un alliage Fe-1% Mo montrant un réseau de dislocations coins primaires ***[Priester 2006]****. b) Sous-joint de torsion Σ1 4°[001]{001} dans l'or (distance entre dislocation 40 nm) accommodé par deux réseaux de dislocations vis de vecteur de Burgers* $\boldsymbol{b} = a/2[110]$.

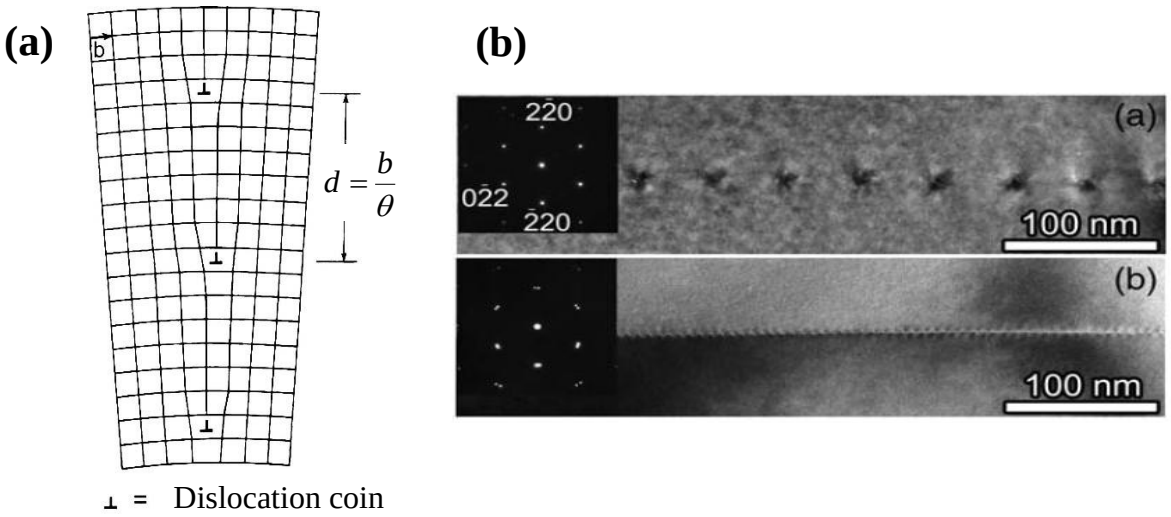


Figure I-23 : (A) Structure d'un joint de grains de faible désorientation (a) illustration schématique de la relation entre la distance entre dislocations et l'angle de désorientation selon Read & Shockley (B) Images MET en champ clair de joints de flexion dans la zircone. ***[Nohara 2010]*** *: (a) Σ1 0,2°* $[111]\left(1\bar{1}0\right)$ *et (b) Σ1 2°* $[111]\left(1\bar{1}0\right)$

Les récents développements dans l'étude des joints de grains par dynamique moléculaire et par la méthode du potentiel empérique (*Embedded Atom Method : EAM*) ont contribué à la représentation de plusieurs configurations de joints de faible désorientation. Ces nouvelles approches ont permis de suivre l'évolution du réseau de dislocations primaires en fonction du degré de désorientation (quelques exemples sont présentés dans figure I-24 a-c) et son

influence sur plusieurs phénomènes dont plus particulièrement les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Nous citons plus particulièrement les travaux de Chandler *et al.* **[Chandler 2008]** qui ont simulé la diffusion de l'hydrogène dans un joint de faible désorientation. Il a été reporté un piégeage de l'hydrogène au niveau du cœur des dislocations primaires (comme l'illustre la figure I-24d). Cependant, en raison de la faible densité de dislocations dans ces interfaces, le piégeage de l'hydrogène dans ces défauts n'affecte pas de façon significative la diffusivité de l'hydrogène le long des joints de grains de faible désorientation **[Chandler 2008]**.

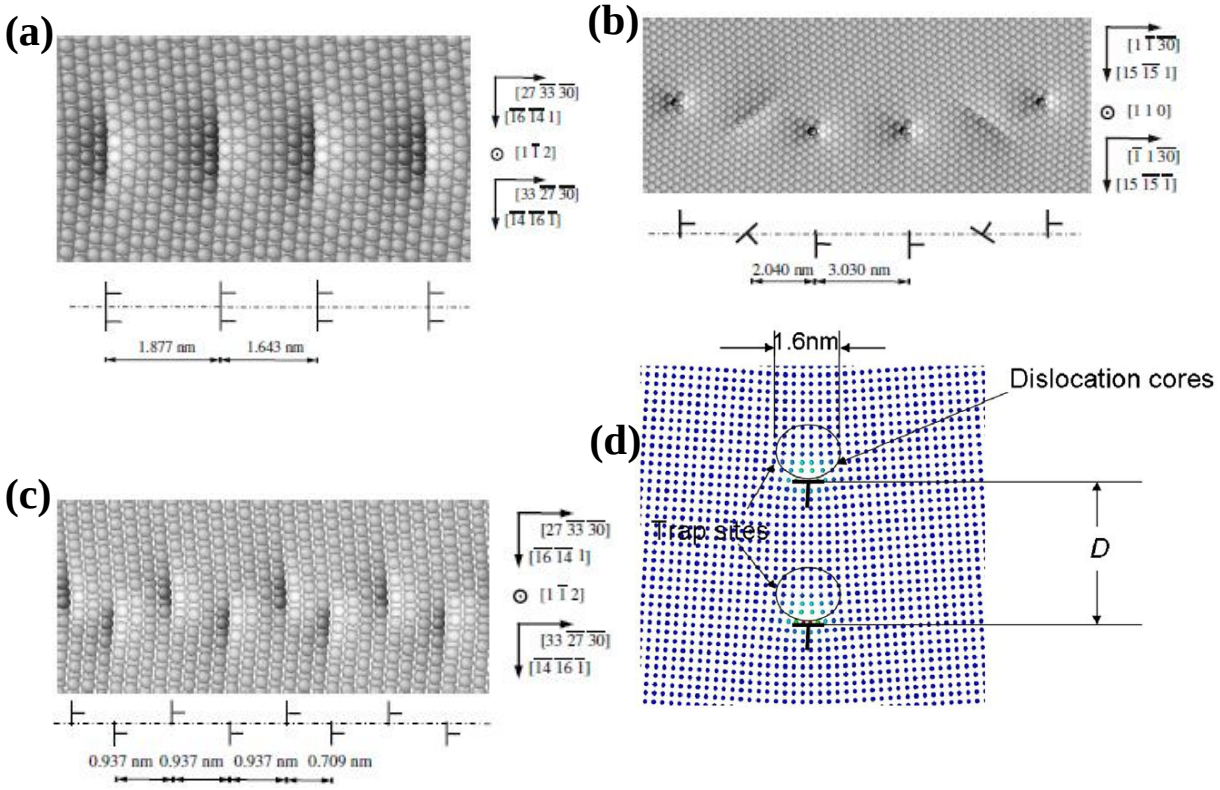


Figure I-24 : a-c) Exemples de joints de faible désorientation obtenus par EAM ***[Cheng 2009]*** *d) Piégeage de l'hydrogène par le champ élastique des dislocations intrinsèques primaires en dynamique moléculaire* ***[Chandler 2008]****.*

Lorsque la désorientation entre deux cristaux de même structure cristallographique dépasse le seuil de 10 à 15°, le joint de grains est considéré comme un joint de forte désorientation (HAGB). Les distances entre dislocations *intrinsèques primaires* deviennent trop faibles et la désorientation du joint n'est plus accommodée par un seul réseau de dislocations [**Priester 2006**]. Dans cette configuration, le modèle de Read et Shockley n'a plus de sens physique.

B.3. Joints de grains de forte désorientation : *HAGB*

A ce stade de désorientation, il devient très difficile de décrire le joint de grains comme un empilement de dislocations et son énergie ne dépend plus seulement du degré de désorientation. Une nouvelle approche à l'échelle atomique a été considérée. Cette dernière permet d'offrir une description complète de cette catégorie de joints. Elle décrit un joint de grains de forte désorientation en termes de coïncidence entre atomes des deux cristaux composant le joint. Cette notion de coïncidence introduite pour la première fois par Kronberg et Wilson en 1959 **[Kronberg 1959]** vient du fait que géométriquement, deux grains d'orientations différentes peuvent avoir un certain nombre d'atomes en commun de façon périodique. Considérons deux réseaux cristallins désorientés d'un angle θ par rapport à un axe **m**. La superposition de ces réseaux conduit à la formation d'un super-réseau pour lequel certains atomes des deux grains coïncident *(coincidence-site lattice*, CSL). L'indice de coïncidence Σ est déterminé comme le rapport entre le nombre d'atomes en position de coïncidence et le nombre total d'atomes présents dans une même unité structurale. A titre d'exemple la figure I-25 illustre la construction d'un joint de flexion Σ5.

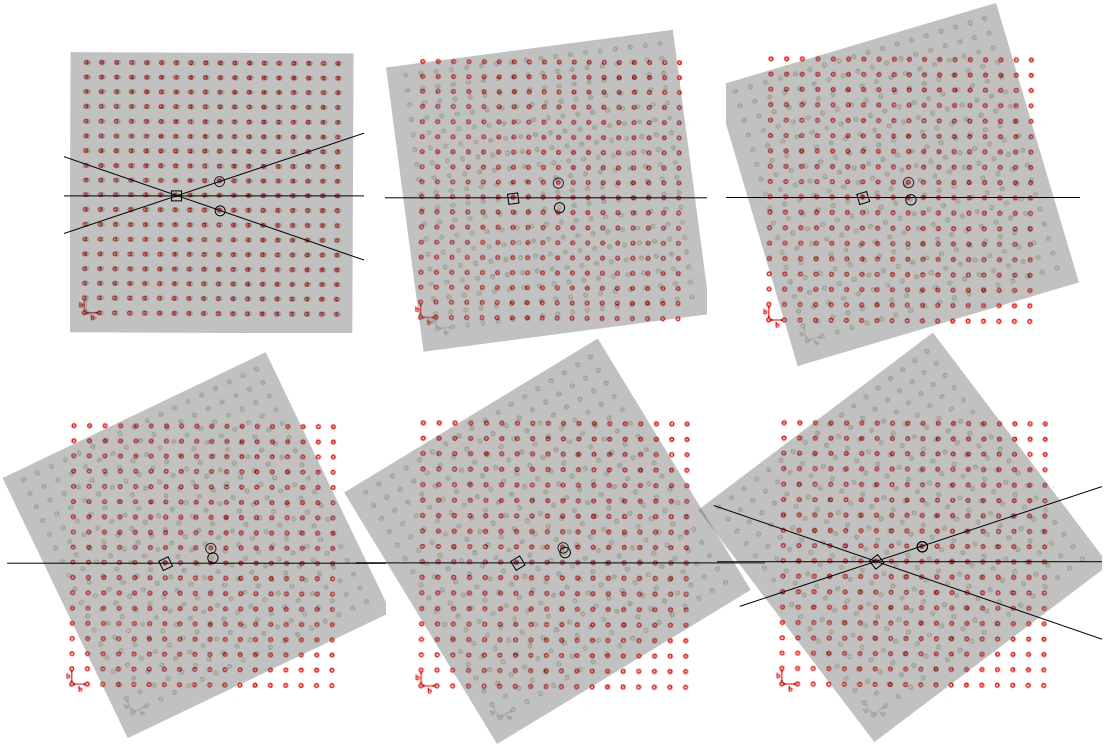


*Figure I-25 : Différentes étapes de la rotation d'un réseau cristallin par rapport à un autre afin de construire un joint de grains de flexion Σ5 d'angle de désorientation 36.9° d'après A.D Rollet (**cours du 7 nov. 2011 Dept. of Mater. Sci. And Eng. , Carnegie Mellon University**).*

Les joints de grains présentant un certain degré de coïncidence sont caractérisés par deux réseaux cristallins tournés l'un par rapport à l'autre d'un écart angulaire ou désorientation Δθ. Cet écart est alors accommodé par un second réseau de dislocations appelé *intrinsèque secondaire* **[Priester 2006]**. De façon générale, cet écart Δθ est donné par l'équation :

$$\Delta\theta = \Delta\theta_0 \times \Sigma^{-n} \qquad \text{(Eq. I-7)}$$

avec $\Delta\theta_0 = 15°$ la limite de la désorientation des joints de grains à faible angle et *n* un scalaire qui peut varier selon les auteurs entre ½ et 1 : ½ selon Brandon **[Brandon 1966]**, 2/3 selon Deschamps *et al* **[Deschamps 1987]**, 5/6 selon Palumbo et Aust **[Palumbo 1990a; Palumbo 1992]** et 1 pour Ishida et McLean **[Ishida 1973]**. Ces critères sont basés sur l'idée que Δθ est fonction de la périodicité du joint de grains et du vecteur de Burgers des dislocations intrinsèques. Nous retiendrons que dans le cas de données extraites d'une analyse EBSD, c'est le critère de Brandom qui est retenu. L'écart angulaire $\Delta\theta$ autorisé par rapport à la désorientation est alors une fonction décroissante de Σ. De récentes revues des données expérimentales issues d'observations MET supportent le critère de Palumbo et Aust **[Shvindlerman 1985; Palumbo 1992]**. L'étude systématique de la nature et des caractéristiques du réseau de dislocations secondaires accommodant l'écart angulaire $\Delta\theta$ a été conduite par Kwan et Balluffi sur l'or **[Kwan 1987]**. Ces derniers vérifient que la distance moyenne entre dislocations secondaires est donnée par une formule similaire à l'équation :

$$d_{sec} = \frac{b_{sec}}{2\sin(\Delta\theta/2)} \qquad \text{(Eq. I-8)}$$

La distance entre dislocations diminue lorsque l'écart angulaire augmente. Ce résultat est illustré sur la figure I-26.

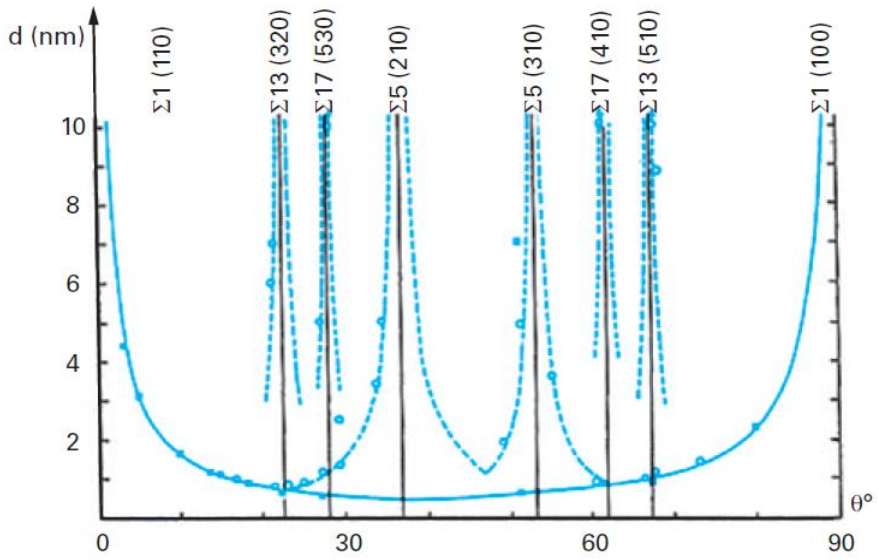


Figure I-26 : Evolution de l'espacement d entre dislocations intrinsèques en fonction de l'angle de désorientation θ pour différent Σ dans l'or ***[Kwan 1987]*** *(la courbe continue correspond à l'équation (Eq. I-6) et la courbe en traits pointillés à l'équation (Eq. I-8)).*

En suivant le même raisonnement que pour les joints de faible désorientation, il en résulte qu'au-delà d'une certaine valeur de Σ ou au-delà d'une certaine déviation $\Delta\theta$, la distance entre les cœurs de dislocations secondaires devient trop petite par rapport à la distance entre deux cœurs de dislocations coin. Les dislocations ne sont plus distinguables expérimentalement, dans ce cas le désordre généré par le joint de grains ne peut plus raisonnablement être accommodé par des réseaux de dislocations intrinsèques. La périodicité du motif élémentaire devient trop faible pour décrire le joint de grains sous la forme d'un super réseau. Généralement ce cas de figure est observé lorsque Σ est supérieur à 29. Nous parlons alors de joints de grains « généraux » ou « Random » (R) (figure I-27) dont la structure présente un excès de volume libre plus important et une énergie plus élevée.

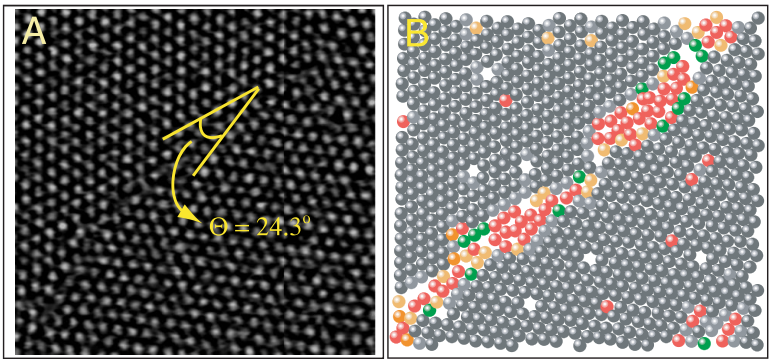


Figure I-27: Représentation en dynamique moléculaire d'un joint général ou « Random » ***[Nagamanasaa 2011]***

Lorsque Σ < 29, les joints de grains sont décrits alors par un empilement de dislocations périodiques, ce qui leur confèrent une structure ordonnée et ils sont considérés comme « spéciaux ».

Pour résumer, les joints de grains de fortes désorientations sont définis selon un indice de coïncidence en deux catégories :

- Lorsque Σ < 29 le joint de grains est accommodé par un réseau de dislocations périodique, ce qui définit le joint comme une structure ordonnée et il est considéré comme « spécial».

- Lorsque Σ > 29, le joint de grains n'est plus accommodé par un réseau de dislocations intrinsèques et présente un excès de volume et une énergie importante. Ce type de joint de grains est appelé « Random ».

Suite à cette classification, plusieurs études ont été **[Watanabe 1993; Lin 1995; Palumbo 1998]** menées afin de comparer l'influence de chaque type de joints de grains de fortes désorientations (« spéciaux » et « random ») sur les propriétés mécaniques, anti-corrosion, … dans les matériaux métalliques. Les principales conclusions montrent que les joints de grains de type « spéciaux » apportent de nombreuses propriétés physico-chimiques telles que l'augmentation de la durée de vie en fatigue, de la résistance à la corrosion et à la rupture intergranulaire **[Don 1986; Palumbo 1992; Lehockey 1997; Thaveeprungsriporn 1997; Palumbo 1998; Gourgues 2002; Chen 2007a]**. Ces propriétés sont la conséquence directe de

l'énergie et du volume libre des joints de grains qui dépendent de la nature et du caractère du joint.

Notons que généralement dans le nickel la proportion des joints de grains généraux est plus importante que celles des joins de grains spéciaux. Ce constat à conduit d'un point de vue pratique au développement et à la maitrise des procédés d'élaboration afin de favoriser la croissance d'un seul type de joints de grains et apporter ainsi de meilleures propriétés aux matériaux. Dans cette nouvelle approche dite « engineering » nous citons principalement les travaux des équipes de Randle, Palumbo et Schuh **[Palumbo 1990b; Randle 1995; Lehockey 1997; Randle 1997; Thomson 1997; Palumbo 1998; Randle 2001; Randle 2002; Harada 2003; Kumar 2003; Schuh 2003a; Randle 2004; Randle 2005; Schuh 2005; Randle 2006; Randle 2011]**.

B. 4. Jonctions triples

Une jonction triple est une ligne définie par l'intersection de trois joints de grains. En raison de leur fortes densités dans les matériaux nanocristallins, elles leur confèrent de nombreuses propriétés physico-chimiques : une stabilité thermique **[Klement 1995; Jankowski 2006; Wang 2007b]**, une résistance au fluage **[Lehockey 1997; Chen 2007a]**, une superplasticité **[Lu 2000; Prasad 2010]**, et plus particulièrement une forte diffusivité d'espèces et de solutés tel que l'hydrogène **[Palumbo 1991; Doyle 1995; Wang 2005; Chen 2007b]**. Nous nous sommes intéressés à l'étude de ce type de défauts métallurgiques dans la perspective d'englober l'ensemble des hétérogénéités métallurgiques qu'un matériau peut présenter et leur influence sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel. Par conséquent, dans un souci de simplification et dans la mesure du possible nous allons décrire ce type de défauts dans le seul cas de ce matériau.

B. 4. 1. Définition

Les jonctions triples constituent une proportion importante des régions intergranulaires dans les matériaux nanocristallins **[Palumbo 1990b]**. C'est la conséquence des fortes densités de joints de grains dans ce type de matériaux. En effet, la probabilité de jonction de trois joints de grains est plus importante lorsque la taille de grains diminue. Si nous considérons trois

joints de grains 1, 2 et 3 définis selon leurs indices de coïncidence Σ_1, Σ_2, et Σ_3, une règle de combinaison des indices de coïncidence s'applique alors à la formation d'une jonction triple par l'intersection de ces joints **[Miyazawa 1996]**:

$$\Sigma_1 \cdot \Sigma_2 = d^2 \cdot \Sigma_3 \qquad \text{(Eq. I-9)}$$

avec *d* un diviseur commun à Σ_1 et Σ_2. Cette règle de combinaison a été démontrée analytiquement selon des considérations géométriques bien spécifiques **[Miyazawa 1996; Gertsman 2001]**. Ensuite elle a été appuyée et généralisée par des observations microstructurales effectuées par **[Furley 1991; Palumbo 1992; Kumar 2002]**.

Dans le cas du nickel, les joints de type $\Sigma 3^n$ ($\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$) représentent généralement la plus grande proportion (jusqu'à 80%) des joints de grains spéciaux notés Σ ($\Sigma < 29$), ce qui confère au nickel des propriétés intéressantes en termes de résistance à la corrosion et à la rupture intergranulaire **[Palumbo 1990a; Lehockey 1997; Thomson 1997]** Si une jonction dans le nickel est composée de deux joints $\Sigma 3$ et $\Sigma 9$, le troisième joint peut avoir deux indices : 27 ou 3 selon que d = 1 ou 3 ($3.9 = 1^2.27$ ou $3.9=3^2.3$).

Il est très important de souligner qu'une jonction triple n'est pas nécessairement une combinaison de trois joints de grains spéciaux. En effet, les joints de grains généraux ou random ($\Sigma > 29$) notés R peuvent également composer une jonction triple. Par conséquent, si nous considérons la présence de deux types de joints de grains Σ et R, alors les différentes combinaisons aléatoires qui peuvent en résulter conduisent à quatre catégories de jonctions représentées sur la figure I-28 **[Schuh 2003b]**.

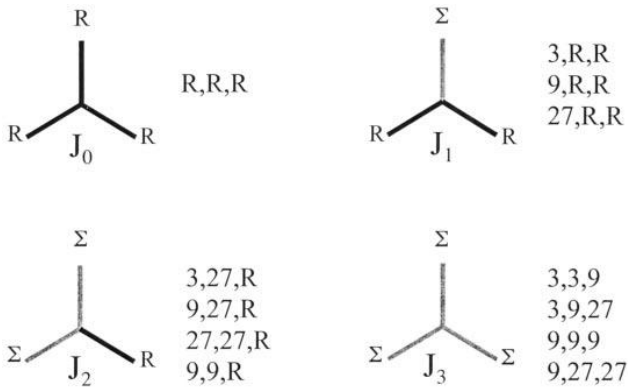


*Figure I-28: Différentes catégories de jonctions triples **[Schuh 2003b]**.*

Ces catégories de jonctions sont alors définies en deux familles :

- les jonctions spéciales composées d'au moins deux joints de grains spéciaux Σ (Σ-Σ-Σ, Σ-Σ-R),

- et les jonctions générales composées d'au moins deux joints de grains généraux R (Σ-R-R, et R-R-R).

En raison de la forte population des joints de grains généraux, les jonctions générales dominent la population des jonctions triples dans les matériaux non texturés ou à faible texture [**Priester 2006**].

Dans une approche « engineering » et dans la perspective d'apporter de nouvelles propriétés aux matériaux en favorisant la croissance d'un type de jonction triple par rapport à une autre, plusieurs travaux expérimentaux et numériques **[Schuh 2003b]** ont été menés afin de suivre l'évolution de chaque type de jonction triple et d'identifier le(s) paramètre(s) qui accommodent ou favorisent la croissance d'un type de jonction.
D'un point de vue expérimental, la maitrise des procédés d'élaboration des matériaux a permis de contrôler les fractions des joints de grains spéciaux (plus particulièrement les joints $\Sigma 3^n$) f_Σ et généraux (f_R) avec f_R=1-f_Σ et de faire varier ainsi la nature, la densité et la distribution des jonctions triples **[Kumar 2000; Schuh 2003b]**. L'ensemble des résultats obtenus par ces auteurs montrent que la croissance et la distribution d'un type de jonction triple sont directement dépendantes de la fraction des joints de grains spéciaux f_Σ et plus particulièrement de la fraction des macles (joints de grain Σ3) $f_{\Sigma 3}$, ce qui a permis de valider la règle de combinaison (Eq. I-9). Ils ont également mis en évidence une des caractéristiques les plus déterminantes des jonctions triples. Cette caractéristique se traduit par la dépendance de la connectivité et de la percolation des joints de grains avec la fraction et distribution des jonctions triples.

B. 4. 2. Nature et distribution des jonctions triples : percolation et connectivité

Plusieurs propriétés des matériaux métalliques polycristallins peuvent être affectées par le degré de percolation et de connectivité des joints de grains. Plusieurs travaux ont considéré des modèles de percolation afin d'étudier la corrosion ou la fissuration intergranulaire **[Don 1986; Palumbo 1992; Lehockey 1997; Thaveeprungsriporn 1997; Palumbo 1998; Gourgues 2002; Chen 2007a]**. Récemment, C. Schuh et son équipe **[Schuh 2003b; Frary 2004; Frary 2005; Chen 2006]** ont développé cette notion de percolation afin d'étudier la diffusivité dans un réseau de joints de grains. Ils ont associé cette notion à la nature et la distribution des jonctions triples. Comme nous l'avons évoqué dans les sections A et B, les joints de grains généraux ou « random » R, par leur excès de volume important et leur forte énergie, contribuent à l'accélération de la diffusion de solutés. Par conséquent, la percolation et la connectivité de ce type de joint de grains permettent de créer des chemins privilégiés de diffusion. Dans le but d'établir un modèle numérique qui permettrait de prédire les chemins de diffusion pour une microstructure donnée, Schuh *et al.* **[Schuh 2003b; Frary 2005]** ont relié le degré de percolation des joints de grains « spéciaux » et des joints de grains généraux ou « random » avec la nature et la distribution des jonctions triples. Ils ont dans un premier temps établi un modèle de probabilité de formation et de distribution aléatoire des différents types de jonctions triples. Si les jonctions triples sont arrangées aléatoirement dans la microstructure, sans corrélation avec la règle de combinaison (Eq. I-8), les probabilités J_0, J_1, J_2 et J_3 de former chaque type de jonctions (R-R-R), (Σ-R-R), (Σ-Σ-R), et (Σ-Σ-Σ) (voir figure I-28) sont données par les équations (Eq. I-10) **[Schuh 2003b]**:

$$J_0 = (1 - f_\Sigma)^3 \qquad \text{(Eq. I-10a)}$$

$$J_1 = 3 f_\Sigma (1 - f_\Sigma)^2 \qquad \text{(Eq. I-10b)}$$

$$J_2 = 3 f_\Sigma^2 (1 - f_\Sigma) \qquad \text{(Eq. I-10c)}$$

$$J_3 = f_\Sigma^3 \qquad \text{(Eq. I-10d)}$$

Les travaux expérimentaux de **[Kumar 2000, Schuh 2002, Randle 1999]** ont établi une distribution des différents types de jonctions triples en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f_Σ. Cependant, les équations de Schuh (Eq. I-10) ne sont pas en accord avec

ces résultats expérimentaux comme le montre la figure I-29. Cette remarque n'est pas surprenante, car ces modèles (Eq. I-10) ne tiennent pas compte de la règle de combinaison (Eq. I-9), Alors, un modèle de tirage aléatoire de type Monte-Carlo (MC) basé sur la population des Σ a été établi par **[Schuh 2003b; Frary 2005]**. Dans ce modèle, un facteur « *A* » a été intégré. Ce paramètre « *A* » est appelé le « facteur contraint » et représente la fraction des macles ou joints de grains de type Σ3 ($f_{\Sigma 3}$) divisée par la fraction totale des joints de grains spéciaux f_Σ (les $\Sigma 3^n$ dans le cas du nickel) $A = f_{\Sigma 3} / f_\Sigma$. Ce facteur est directement associé à la règle de combinaison des jonctions triples (Eq. I-9).

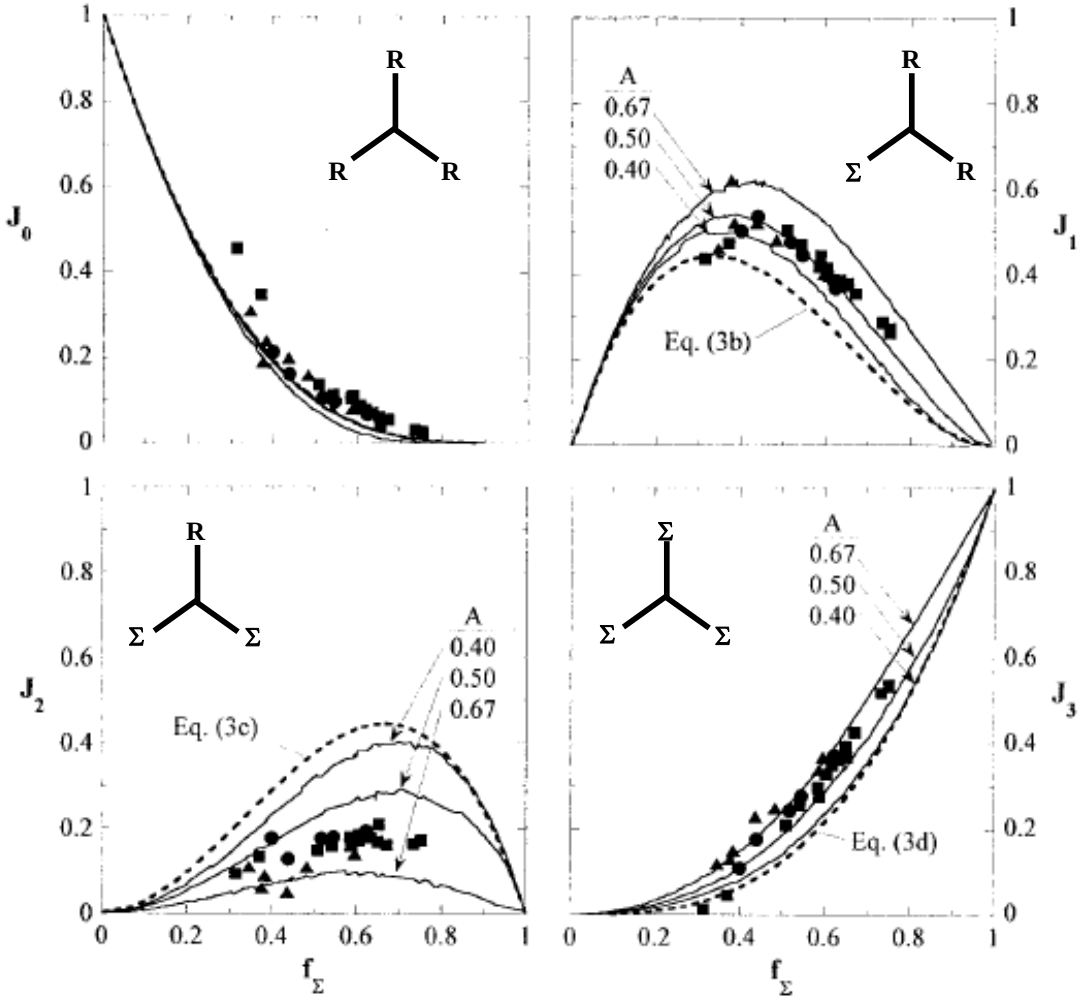


*Figure I-29 : Distribution des jonctions triples dans un réseau de joints de grains: (- - -) solution analytique basée sur une distribution aléatoire (Eq. I-10); (——), réseau contraint construit à partir d'un algorithme Monte-Carlo; données expérimentales du cuivre et alliage de nickel, (●) (■) (▲) [**Schuh 2003b**].*

Comme nous pouvons le constater sur la figure I-29, pour l'ensemble des jonctions triples, le modèle MC est en accord avec les résultats expérimentaux pour un facteur « *A = 0,67* » **[Schuh 2003b]**. C'est-à-dire que lorsque 67% des joints de grains spéciaux sont des joints de grains type Σ3, ce qui est fort probable dans le cas du nickel. La distribution des jonctions triples peut donc être prédite par le modèle de Monte-Carlo.

De plus, Schuh *et al.* **[Kumar 2000; Schuh 2003b]** ont associé cette distribution des jonctions triples et leur nature au degré de percolation des joints de grains. Ils ont défini ainsi un seuil de percolation f_{Σ}^{c} qui représente la fraction critique des joints spéciaux en dessous de laquelle la probabilité de percolation de joints de grains généraux ou « random » est importante. Ce seuil est directement associé au facteur « A ». Pour A = 0,67, ils ont ainsi estimé la limite f_{Σ}^{c} à 0,5. Cela veut dire concrètement, que lorsque la fraction des joints de grains spéciaux f_{Σ} est inférieure à ce seuil (0,5), la percolation des joints de grains généraux est plus importante que celle des joints de grains spéciaux.

B. 5. Synthèse

Dans cette section nous avons présenté un aperçu de différents défauts métallurgiques intrinsèques dans les matériaux c.f.c et plus particulièrement dans le nickel. Ces différents défauts sont principalement les joints de grains, les jonctions triples et les dislocations intrinsèques qui y sont associées. L'étude de l'influence de ces défauts sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans le nickel, nécessite une bonne compréhension de leurs caractères, natures et distributions. Ceci permet de classifier les joints de grains et les jonctions triples selon des paramètres géométriques et énergétiques susceptibles d'affecter le comportement de ces interfaces vis-à-vis de l'hydrogène. Nous résumons ces éléments comme suit :

- Les joints de grains sont classés en deux catégories avec des propriétés différentes :

  - **Les joints de grains spéciaux** (CSL ou Σ) avec une structure ordonnée, qui sont accommodés par un ou deux réseaux de dislocations intrinsèques ou géométriquement nécessaires. Ces joints présentent un degré de coïncidence Σ < 29,

et ils peuvent adopter plusieurs configurations géométriques (flexion, torsion ou mixte). Cette catégorie englobe les joints dits de faible désorientation ($\theta<15°$) qui ont un indice de coïncidence de $\Sigma 1$. Dans le cas du nickel, les joints spéciaux sont principalement des joints de grains type $\Sigma 3^n$.

- **Les joints généraux** ou « random » (R) de très fortes désorientations sont caractérisés par un indice de coïncidence $\Sigma > 29$. Ce type de joints de grains n'est plus accommodé par des défauts intrinsèques réguliers. Des travaux en dynamique moléculaire **[Zhanga 2009; Nagamanasaa 2011]** attribuent aux joints de grains généraux un excès de volume libre élevé et une énergie importante par rapport aux joints de grains spéciaux.

- Les jonctions triples apportent des caractéristiques déterminantes aux matériaux et plus particulièrement aux matériaux nanocristallins :

- En raison de leur excès de volume libre important, ils peuvent contribuer à l'accélération de la diffusion d'espèces.

- La percolation des joints de grains est susceptible d'intervenir dans les processus de diffusion de l'hydrogène..

C. Monocristal : Structure des dislocations

Dans la seconde approche de ce projet de thèse, nous nous sommes intéressés à l'interaction de l'hydrogène avec les dislocations extrinsèques générées lors d'une déformation plastique et les hétérogénéités qui y sont associées. En effet, lors d'une sollicitation en traction simple ou en fatigue oligocyclique, les dislocations résultantes présentent des structures et des arrangements hétérogènes. Ces hétérogénéités sont susceptibles d'affecter les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Par conséquent, il est nécessaire de mieux appréhender l'évolution des arrangements et des distributions des dislocations durant une déformation plastique en traction simple ou en fatigue oligocyclique. Nous rappelons qu'afin de dissocier ces hétérogénéités par rapport aux défauts intrinsèques (joints de grains, dislocations intrinsèques…), nous avons décidé d'étudier un matériau c.f.c. monocristallin en l'occurrence le nickel de haute pureté. Cependant, certains comportements de ce matériau durant une déformation plastique sont comparables à ceux du nickel polycristallin **[Haddou 2003; Feaugas 2007]** et à d'autres matériaux c.f.c. tels que le cuivre et l'acier inoxydable austénitique 316L. Par conséquent, certaines formes d'hétérogénéités seront discutées à partir des résultats obtenus sur ces matériaux.

Cette section a pour vocation d'exposer de façon non exhaustive les principaux aspects de l'hétérogénéité de distribution des dislocations qui sont associées à une déformation plastique. Ces aspects ont fait l'objet de nombreux travaux **[Mughrabi 1983; Mughrabi 1987b; Feaugas 1999a]**. Donc, à partir de ces travaux, nous introduisons dans un premier temps les comportements macroscopiques qui sont assimilés à un matériau c.f.c durant un chargement en traction ou en fatigue. Ensuite, nous discutons d'un point de vue microscopique des principales structures et arrangements de dislocations. Enfin, nous associons le comportement du matériau durant une déformation à la formation d'autres défauts cristallins extrinsèques et plus particulièrement les lacunes.

C. 1. Comportements durant une déformation : Ecrouissage

Durant un essai mécanique, que ce soit en traction monotone ou en fatigue oligocyclique, la déformation ou l'amplitude de déformation conduit à un écrouissage du matériau. En général, l'écrouissage présente plusieurs stades bien distincts. Chaque stade se traduit par une

évolution de la microstructure, par l'activation de systèmes de glissements et par des arrangements spécifiques de dislocations.

Nous allons discuter à présent des différents stades d'écrouissage ainsi que des phénomènes microstructuraux qui se produisent durant chaque stade. .

C. 1. 1. Ecrouissage en traction monotone

Lors d'un essai de traction uniaxiale, la courbe d'écrouissage d'un matériau c.f.c. présente trois stades successifs et bien distincts: stade I, II et III, que se soit en glissement simple ou multiple. La figure I-30a schématise l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de déformation et permet de distinguer les trois stades d'écrouissage. Nous avons représenté également dans la figure I-30b la courbe d'écrouissage du cuivre monocristallin en glissement multiple **[Diehl 1956]**.

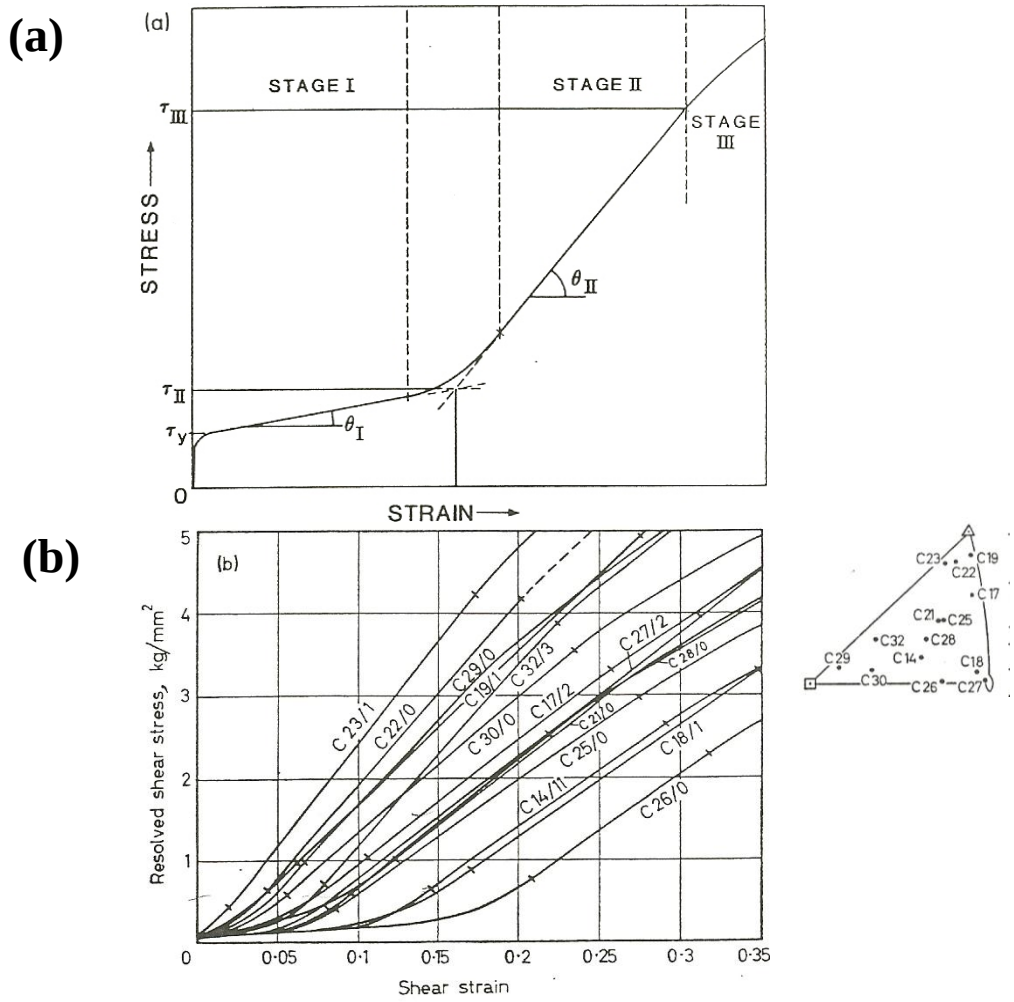


Figure I-30: Exemple d'une courbe d'écrouissage avec les différents stades en glissement simple, b) courbe d'écrouissage du cuivre monocristallin en glissement multiple ***[Diehl 1956]***

Durant chaque stade d'écrouissage, des phénomènes structuraux se produisent. Elles résultent généralement de l'activation d'un ou plusieurs systèmes de glissement et d'émission de dislocations. Lorsque le taux de déformation croît, les dislocations adoptent des arrangements spécifiques. Ces arrangements présentent un caractère hétérogène. En effet, selon le taux de déformation, selon l'orientation cristallographique, niveau de sollicitation…etc, ces arrangements peuvent former des amas, des murs, et des cellules de dislocations.

La caractérisation de ces différentes hétérogénéités associées à une déformation en traction a fait l'objet de nombreuses études. Essman **[Essman 1963; Essman 1965]**, Mughrabi **[Mughrabi 1968; Mughrabi 1971b; Mughrabi 1971a; Mughrabi 1983]**, Feaugas *et al.* **[Feaugas 1999b; Feaugas 1999a; Feaugas 2007]**, et Gaudin *et al.* **[Gaudin 2004]** ont caractérisés ainsi des amas, des cellules et des murs de dislocations au microscope électronique en transmission (MET) dans différents monocristaux et polycristaux de métaux et alliages tels que le cuivre, le nickel, et le 316L. Les principales observations MET seront présentées dans la deuxième partie de cette section.

C. 1. 2. Ecrouissage en fatigue

Durant des sollicitations en fatigue, nous pouvons distinguer jusqu'à quatre stades d'écrouissage : stade I, II_0, III_0 et III que se soit en glissement simple ou multiple. La figure I-31 montre l'exemple de courbes d'écrouissage cyclique pour des monocristaux et polycristaux de nickel, cuivre et 316L **[Gorlier 1984; Li 1994; Feaugas 1999a]**.

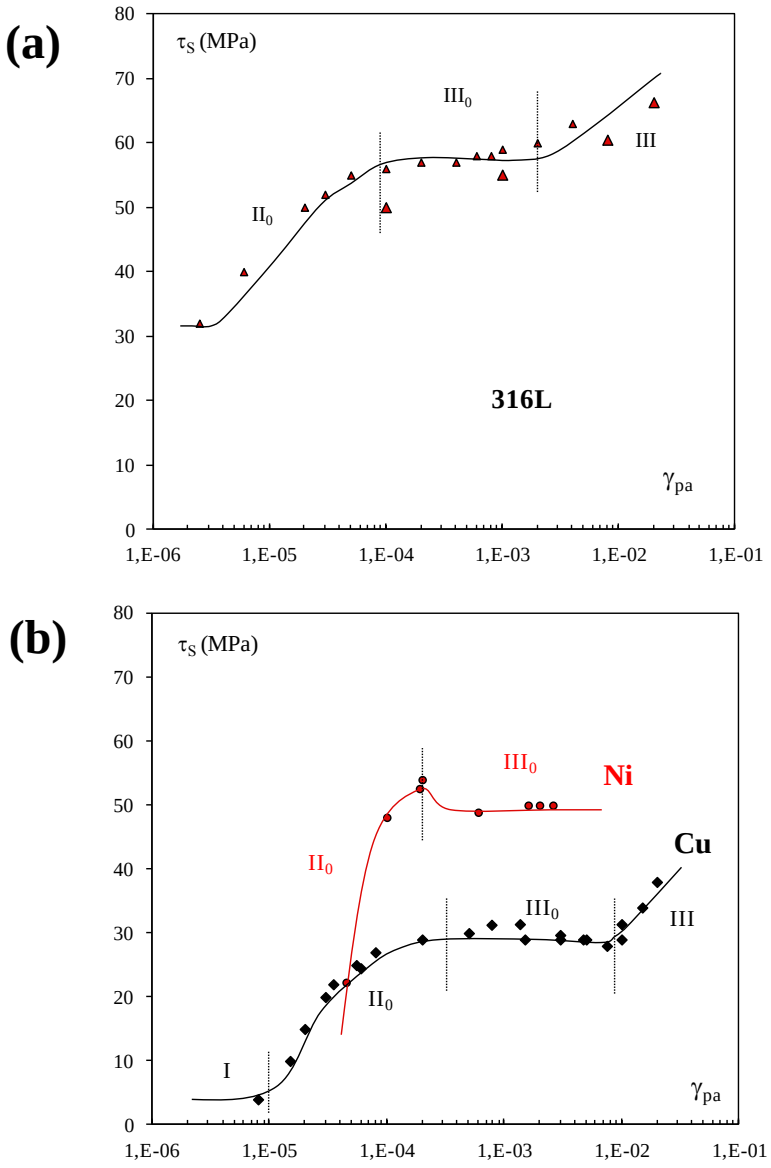


Figure I-31: a) Courbe d'écrouissage cyclique et en traction du 316L en glissement simple ***[Gorlier 1984, Li 1994],*** *b) courbe d'écrouissage cyclique du nickel et du cuivre* ***[Feaugas 1999a]****.*

Selon de nombreux travaux **[Grosskreutz 1975; Mughrabi 1979; Mughrabi 1988; Pedersen 1990; Feaugas 1999a]**, les structures associées aux stades I et III en fatigue sont comparables à celles développées en traction monotone, alors que seuls les stades II_0 et III_0 ainsi que les structures de dislocations qui y sont associées sont considérés comme propre à une sollicitation de fatigue. En effet, selon le nombre de cycles, le taux de déformation et l'orientation cristallographique, les dislocations émises suite à l'activation de systèmes de glissement durant un chargement en fatigue se réarrangent pour former différentes structures

dites en « échelle » : Bandes de Glissement Persistantes (BGPs), et des labyrinthes. Ces structures représentent de nouvelles hétérogénéités de déformation.

Devant cette grande variabilité de structures associées à différents stades d'écrouissage lors des chargements en fatigue et en traction, Pedersen a proposé un formalisme général. Ce dernier regroupe l'ensemble des stades d'écrouissage d'un matériau durant une déformation.

C. 1. 3. Formalisme général : Carte de Pedersen

Que se soit en traction ou en fatigue, la présence de stades d'écrouissage est associée à des évolutions structurales de dislocations : des amas, murs, cellules, BGPs, labyrinthes…Ces hétérogénéités ont fait l'objet de nombreux travaux afin de les caractériser. Ces travaux ont permis d'établir un formalisme général qui regroupe l'ensemble des évolutions structurales en fatigue et en traction. Cette approche a été ainsi conduite sur des monocristaux et polycristaux de cuivre, de nickel et de 316L **[Feaugas 1999a; Feaugas 2001]**. Elle a donné lieu à **une unification** des diverses structures sous forme d'une carte de type Pedersen **[Pedersen 1990; Feaugas 2001; Gaudin 2004; Feaugas 2009]**. Cette carte est généralement représentée sous forme d'un diagramme déformation maximale ε_{pmax} (ε_p en traction et en fatigue en rochet, et ε_a ou $\Delta\varepsilon_p/2$ en fatigue olygocyclique) en fonction de la déformation plastique cumulée $\varepsilon_{pcum} = (4N+1) \times \varepsilon_a$, avec N le nombre de cycles. Nous présentons dans cette section un exemple de carte de Pedersen du 316L (figure I-32) qui a été construite par combinaison des observations des stades I, II, III et IV (traction monotone) avec celles des stades I, II_0, II_0 et III (sollicitation cyclique à déformation imposée).

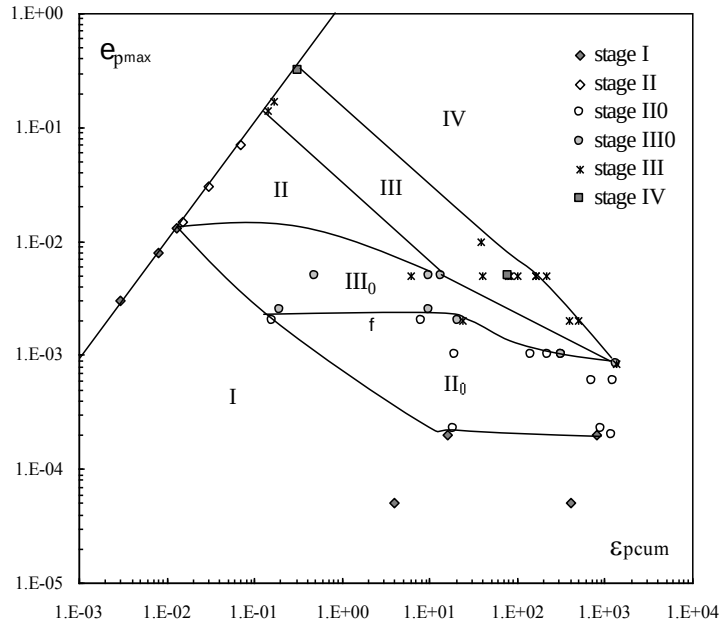


Figure I-32: Carte de Pedersen du 316L ***[Feaugas 1999a; Feaugas 2001; Feaugas 2009]***

Cette carte a été construite par Feaugas *et al.* **[Feaugas 1999a; Feaugas 2001; Feaugas 2009]** en se basant sur des informations expérimentales telles que les courbes contrainte-déformation et les observations en microscopie électronique en transmission MET.

Grâce à cette carte, nous pouvons englober l'ensemble des hétérogénéités structurales qui sont associées aux différents stades d'écrouissage d'une sollicitation cyclique ou en traction. En se basant sur la carte de Pedersen du 316L, nous allons présenter les différents stades d'écrouissage ainsi que les observations en MET de l'ensemble des hétérogénéités de déformation associées à ces stades **[Feaugas 1999a; Feaugas 2001; Gaudin 2004]**. Cette démarche a vocation d'introduire de façon complète l'ensemble des hétérogénéités de déformation qui sont susceptibles d'impacter les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène.

C. 2. Distributions et arrangements de dislocations : Fatigue et traction

C. 2. 1. Hétérogénéités de distribution des dislocations : Approche microstructurale

La figure I-33 regroupe l'ensemble des structures de dislocations qui sont formées durant un chargement en traction ou en fatigue dans le 316L. Ces observations ont été effectuées par Feaugas *et al*.**[Feaugas 1999a; Gaudin 2004; Feaugas 2007]**. A présent, nous allons associer

les phénomènes structuraux qui se produisent durant chaque stade d'écrouissage aux structures de dislocations. Donc, à partir de la carte de Pedersen :

Stade I :

Un glissement facile à durcissement faible se produit. Il est généralement absent dans les polycristaux. Dans ce stade, la déformation s'effectue principalement par activation des sources du système {111} <110> primaire et donne lieu à des arrangements typiques de dipôles et multipôles. Ces arrangements sont peu durcissant car ils produisent de très faible, voire pas de contraintes à longue distance **[Mughrabi 1971b; Mughrabi 1971a]**. Les dipôles (multipôles) sont principalement de caractère coin puisque les dislocations vis de signe opposé peuvent s'annihiler par glissement dévié induit par la contrainte **[Essman 1965]**. Généralement, les observations au microscope électronique en transmission permettent de distinguer ces arrangements de dipôles et multipôles étendus de façon planaire, comme le montre la figure I-33a, mais les empilements de dislocations restent le phénomène le plus relaté.

Stade II :

Dans le stade II, le durcissement est linéaire comme celui du stade I mais il est environ un ordre de grandeur supérieur au précédent. Ce stade est caractérisé par la présence de fortes contraintes internes à longue distance **[Essman 1963; Grosskreutz 1975]**. Leur origine se trouve principalement dans l'activation d'un ou plusieurs systèmes de glissement secondaire, cela engendre alors des interactions entre dislocations conduisant à la formation d'amas dipolaires, de verrous de Lomer-Cottrell et de grilles (figure I-33b-c). Lorsque le taux de déformation augmente, une densification de ces éléments se produit en termes de densité de dislocations, cela donne lieu à la formation de murs (figure I-33d), voire même de cellules (figure I-33e). Notons que les murs de dislocations contiennent de fortes densités de dislocations, et ils délimitent des cellules. Ces dernières contiennent relativement peu de dislocations.

Il est important de souligner que dans le cas des matériaux de forte énergie de faute d'empilement ($\gamma/\mu b$) tel que l'aluminium, le glissement dévié se produit facilement et le stade II peut disparaitre complètement à température ambiante.

Stade II_0 :

Lors d'un chargement cyclique en stade II_0, la variation de la direction de sollicitation conduit à la formation de dislocations de signes opposés. A ce stade de sollicitation, le glissement dévié est considéré comme le principal vecteur de formation de dislocations **[Feaugas 1999a]**. Avec l'augmentation de l'amplitude de la déformation, les dislocations sont arrangées en amas de dipôles ou de multipôles « coin » séparés par des chenaux, ce qui donne lieu à des structures dites en veines (figure I-33g). La morphologie de ces dernières est très dépendante du nombre de systèmes de glissement actifs **[Feaugas 2001; Haddou 2004; Holste 2004]**. En fin du stade II_0, les veines peuvent occuper plus de 50% de la matière.

Stade III_0 :

Dans le stade III_0, selon certaines orientations cristallographiques favorables aux glissements simple et double, des structures en « échelle » se forment : respectivement des Bandes de Glissement Persistantes BGPs (figure I-33h), des murs dipolaires (figure I-33i) et des labyrinthes (figure I-33j). Ces structures sont issues d'une réorganisation des dipôles dans les murs afin de diminuer l'énergie élastique stockée. La fraction de murs ne représente plus alors que 10%.

Stade III :

Dans le dernier stade III, le durcissement devient parabolique et plus faible que dans le stade II. Il se caractérise par une forte densité d'enchevêtrements et par une diminution de la taille des cellules de dislocations à mesure que la déformation augmente (figure I-33*f*). D'autre part, les cellules de dislocations sont délimitées par des parois ou murs de dislocations qui sont polarisés et présentent une forte désorientation. Ces murs sont appelés géométriquement nécessaires (GNB : Geometrically Necessary Boundary). A l'intérieur des GNB, les murs des cellules de dislocations sont appelés les murs incidents de dislocations (IDB : Incidental Dislocation Boundary). Ce sont des enchevêtrements désorganisés de dislocations. Dans le cas des matériaux c.f.c. polycristallins (plusieurs orientations cristallines visitées), il a été établi que les structures de déformation sont dépendantes de l'orientation cristallographique des grains, de la taille des grains, et de l'énergie de fautes d'empilement. Selon les travaux de **[Hansen 1998, Huang 1997, 1998, 2001, Feaugas07]** sur le cuivre et l'aluminium, trois types de structures cellules de dislocations ont été observés et schématisées dans la figure I-34 : de longues cellules dont les murs sont parallèles à un plan {111} (type I), des cellules équiaxes

(type II) et de longues cellules dont les murs n'ont pas de caractère cristallographique (type III).

Un quatrième stade d'écrouissage peut être atteint dans certains matériaux c.f.c. Cependant, cela reste très rare en raison d'amplitude de déformation trop élevée. Les microstructures typiques de ce stade sont des cellules désorientées les unes par rapport aux autres et parfois des macles pour les matériaux de faible énergie de faute d'empilement tel que le 316L **[Gaudin 2002]**.

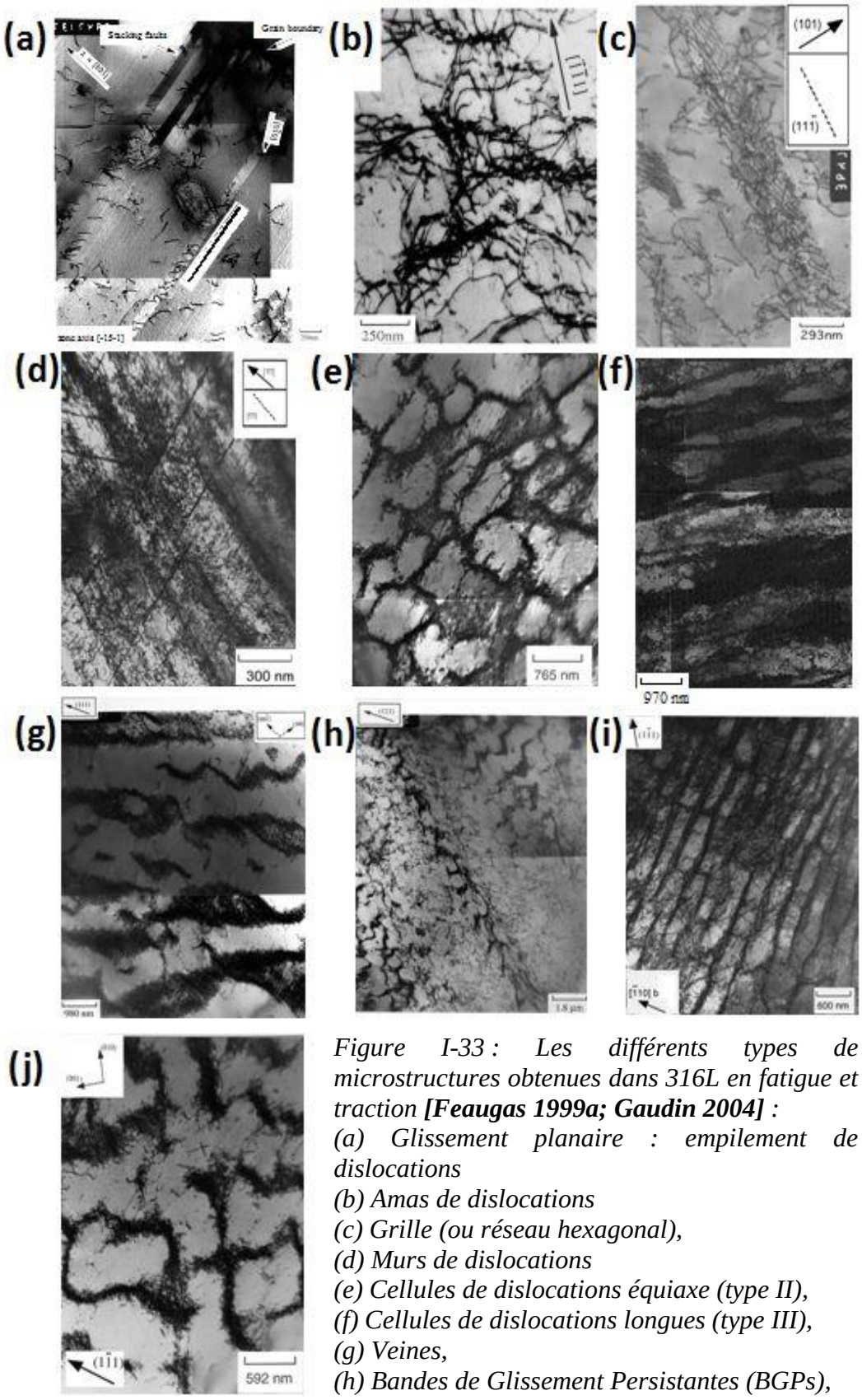


Figure I-33 : Les différents types de microstructures obtenues dans 316L en fatigue et traction ***[Feaugas 1999a; Gaudin 2004]*** *:*
(a) Glissement planaire : empilement de dislocations
(b) Amas de dislocations
(c) Grille (ou réseau hexagonal),
(d) Murs de dislocations
(e) Cellules de dislocations équiaxe (type II),
(f) Cellules de dislocations longues (type III),
(g) Veines,
(h) Bandes de Glissement Persistantes (BGPs),
(i) Murs dipolaires,
(j) Structure labyrinthe.

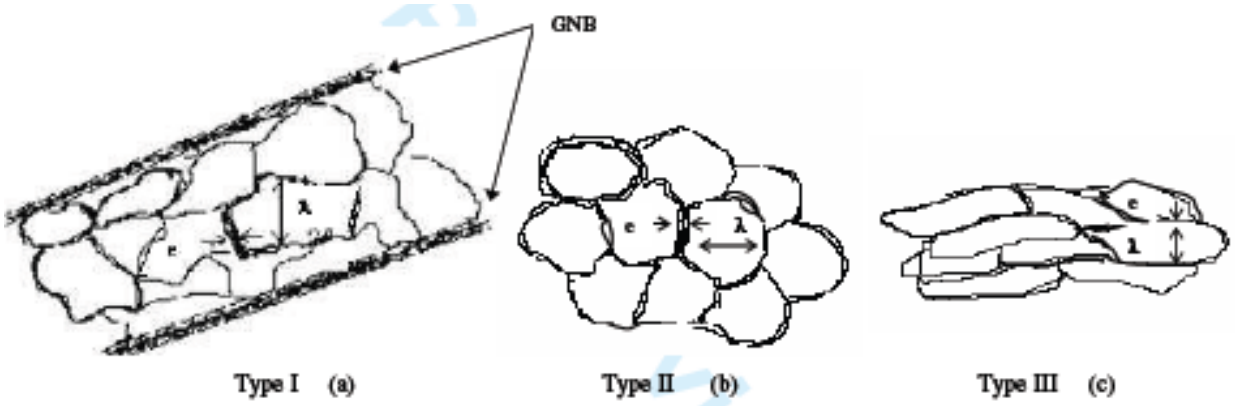


Figure I-34 : Différents type des cellules de dislocations ***[Feaugas 2007]****.*

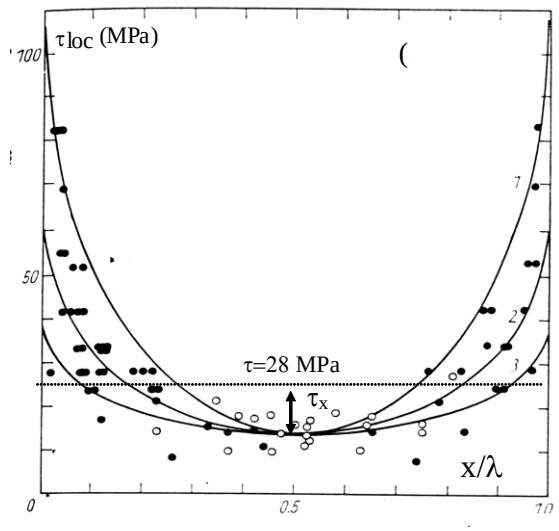
C. 2. 2. Approche composite et contraintes internes

L'hétérogénéité de distribution des dislocations conduit à une vue simplifiée de l'état du matériau déformé plastiquement. Généralement cette hétérogénéité est assimilée à une structure composite composée de deux phases définies en termes de densité de dislocations :

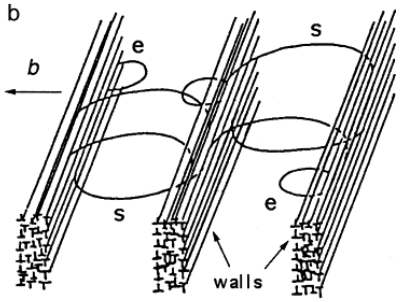
- Les « murs » qui présentent des densités de dislocations importantes (ρ_w) et peu mobiles : phase « dure » (w),

- les « inter-murs » qui sont caractérisés par une densité de dislocations (ρ_s) plus modérée généralement très mobiles : phase « molle » (s).

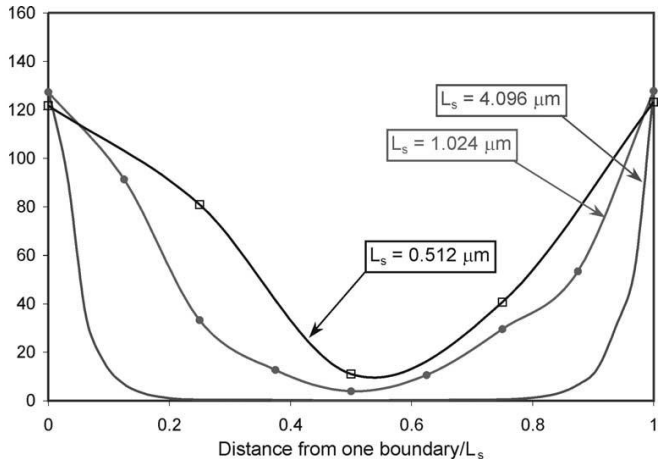
Cette situation conduit au développement de contraintes internes à « longue distance » **[Mughrabi 1983; Feaugas 1999a]** dont les profils sont présentés sur la figure I-35 pour les murs polarisés GNB (Geometrically Necessary Boundaries), les murs dipolaires dans les bandes de glissement persistantes (BGPs) et les murs IDB (Incidental Dislocation Boundaries).



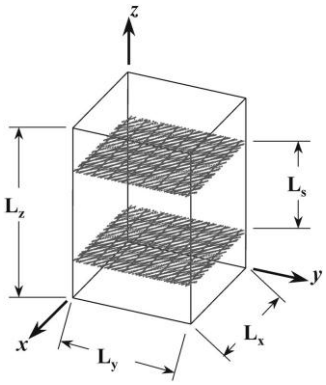
(a)



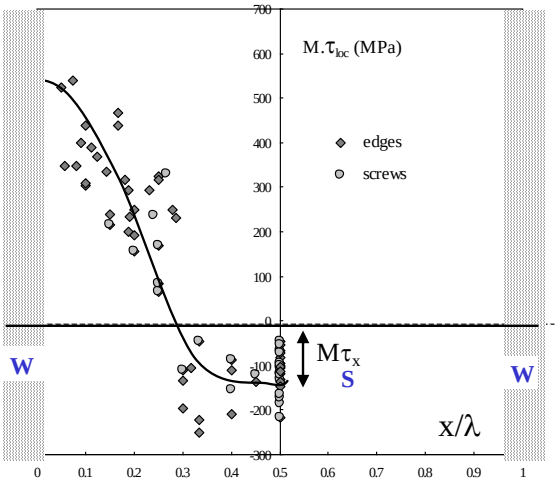
PSB **[Mughrabi 1987a]**



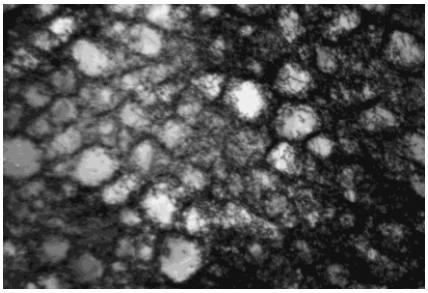
(b)



GNB **[Khan 2004]**



(c)



Cellules équiaxes **[Feaugas 1999a]**

Figure I-35 : Distribution des contraintes locales dans a) les murs dipolaires dans les BGPs ***[Mugrabi 1987]****, b) les murs polarisés GND* ***[Khan 2004]****, c) dans les murs incidents IDB* ***[Feaugas 1999a].***

Les contraintes internes sont l'expression d'un gradient de déformation élastique susceptible de piéger l'hydrogène. Ainsi, les dislocations ne sont pas seulement des pièges individuels mais leur agrégation conduit à des distorsions élastiques du réseau sur de longue distance **[Mughrabi 1987a; Feaugas 1999a]** qui peuvent affecter la mobilité de l'hydrogène.

C. 3. Formation d'autres défauts cristallins : Lacunes

Durant une déformation plastique en fatigue ou en traction, les dislocations ne représentent pas les seuls défauts qui sont générés. En effet, la formation d'autres défauts cristallins peut se produire, et plus particulièrement les lacunes. De nombreuses études ont mesuré par diverses techniques des excès de concentration de lacunes dans différents matériaux cristallins déformés en fatigue ou en traction. Ces excès de concentration ont permis de suggérer qu'une déformation favorise la création de lacunes. Nous allons discuter dans cette section des principaux modes de production de lacunes en traction et en fatigue. L'importance d'évoquer ce type de défauts réside dans son interaction probable avec l'hydrogène et les conséquences qui peuvent en découler.

C. 3. 1. Formation de lacunes en traction

Dans le cas des matériaux c.f.c., les travaux de Ungar *et al.* **[Ungar 2007]** ont permis de suivre expérimentalement par diffraction des rayons X l'évolution de la concentration de lacunes dans des polycristaux et monocristaux de cuivre en fonction de la déformation. La figure I-36 résume ainsi les principales mesures.

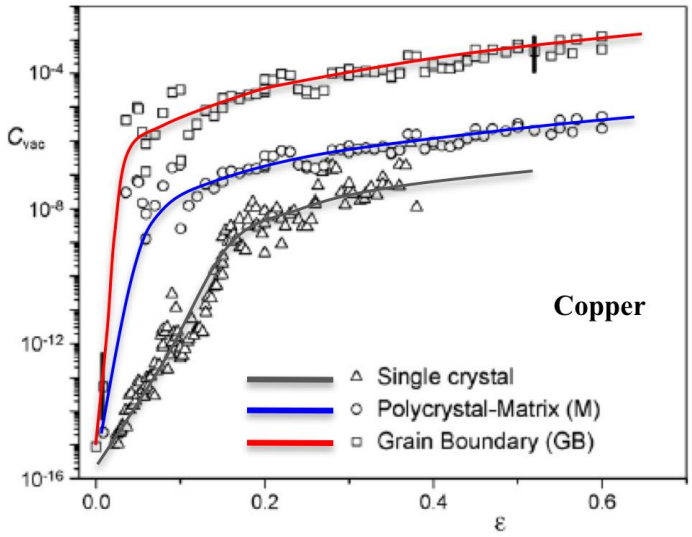


Figure I-36 : Evolution de la concentration en lacunes en fonction de la déformation dans le cuivre ***[Ungar 2007]****,*

Comme le montre la figure I-36, que se soit pour un polycristal ou un monocristal, la concentration en lacunes C_V augmente avec le taux de déformation. Cependant, il est important de souligner que C_V est plus importante dans les polycristaux que dans les monocristaux. Cela est directement lié à la contribution des joints de grains dans l'apparition de lacunes. Les travaux d'Ungar montrent clairement qu'une déformation à faible vitesse induit des lacunes.

La formation des lacunes par déformation peut être produite selon plusieurs mécanismes. Selon **[Higashi 1967]**, le mouvement de montée des dislocations coin perturbe énergétiquement le réseau cristallin et favorise ainsi le déplacement d'atomes. Cependant, d'autres travaux ont associé ce phénomène à l'interaction et l'annihilation de dipôles de dislocations coin et/ou vis **[Detemple 1995; Schiotz 2001; Ohkubo 2003]**.

C. 3. 2. Formation de lacunes en fatigue

Comme dans le cas d'un chargement en traction, une sollicitation cyclique induit la formation de lacunes. Les travaux de Polak **[Polák 2009]** sur le cuivre montrent une augmentation de la concentration de lacunes avec le nombre de cycles (figure I-37).

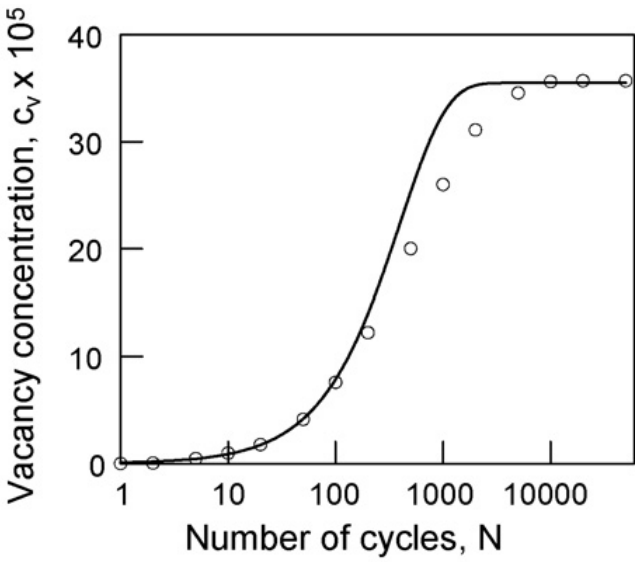


Figure I-37: Evolution de la concentration en lacunes en fonction du nombre de cycles de fatigue dans un acier austénitique c.f.c 316L ***[Polák 2009]***

La production de lacunes durant une déformation en fatigue est généralement localisée au niveau des bandes de glissement persistantes (BGPs). Selon le modèle d'Essmann *et al.* **[Essmann 1981]**, les lacunes sont créées à la fois par le mouvement non conservatif des crans et par l'annihilation des dislocations coins.

Nous pouvons alors conclure que durant une déformation en traction ou en fatigue, les processus d'émission et d'arrangement de dislocations conduisent à la formation de lacunes. Ces dernières peuvent atteindre des concentrations très élevées qui sont comparables à celles des lacunes en équilibre à la température de fusion. Le tableau I-5 résume quelques valeurs de ces concentrations.

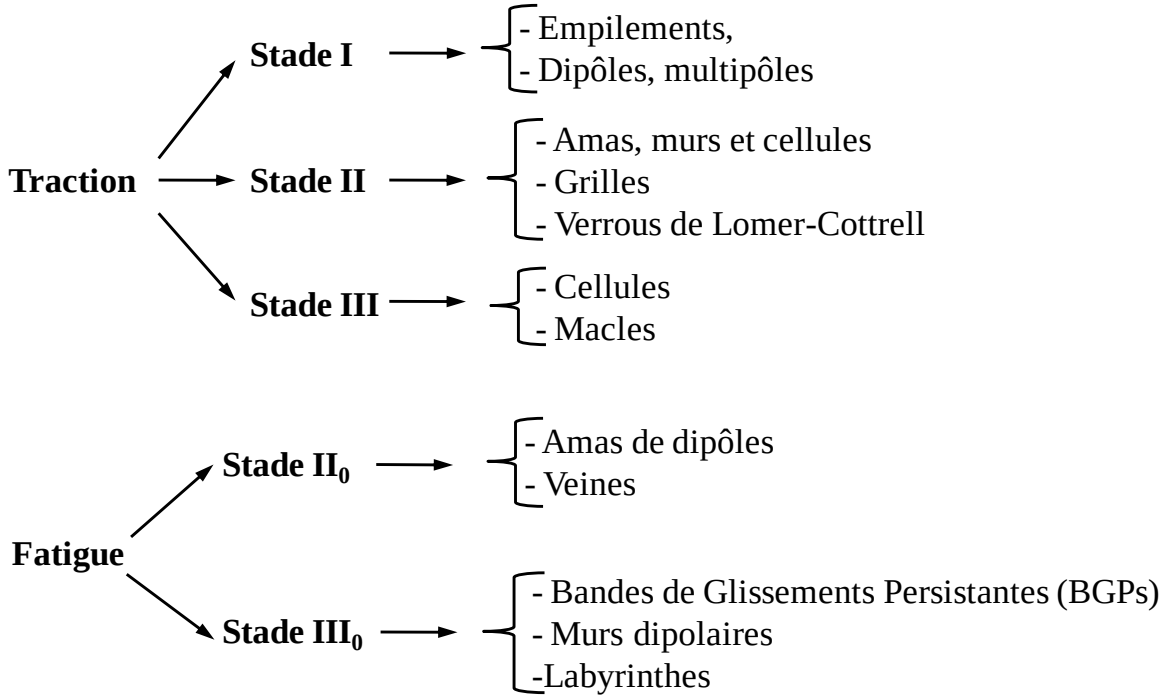
Tableau I-5: Quelques valeurs de concentrations en lacunes.

[Ungar 2007, Polak 1991,2009] [Carr 2004; Sakaki 2006]	**Concentration de lacunes [V/M]**	
	Cuivre	***Fer-α***
Température de fusion	10^{-3} - 10^{-4}	
Déformation plastique (20%)	10^{-7}	1,7 10^{-7}
Sollicitation cyclique	1,25 10^{-4}	-

C. 4. Synthèse

Dans cette section de ce chapitre de synthèse bibliographique, nous nous sommes intéressés aux défauts cristallins extrinsèques qui sont générés lors d'une sollicitation cyclique ou de traction.

- Cette partie nous a permis de mieux comprendre dans un premier temps les mécanismes d'émission de dislocations et les différents arrangements. Ces arrangements sont de caractère hétérogène et dépendent du taux de déformation et de l'orientation cristallographique. En fatigue ou en traction nous pouvons résumer les différentes hétérogénéités associées à une déformation plastique selon le schéma suivant :



- Les dislocations ne constituent pas les seuls défauts cristallins produits durant une déformation. En effet, des lacunes sont également introduites durant la déformation plastique du matériau et leur concentration semble croître avec la déformation plastique.

Cette section, nous a permis de définir la seconde orientation de ce projet. Cette nouvelle démarche consistera à étudier l'influence des différentes hétérogénéités (dislocations extrinsèques et lacunes) qui sont associées à une déformation (traction, et fatigue) sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c.

Afin de dissocier ces hétérogénéités de l'influence des joints de grains, nous avons choisi de conduire cette étude sur du nickel monocristallin.

CHAPITRE II

Matériaux et méthodes expérimentales

Sommaire - CHAPITRE II

A. Elaboration de structures polycristallines et caractérisation 95

A. 1. Matériaux 95

A. 1. 1. Nickel nanocristallin 95

A. 1. 2. Nickel polycristallin et monocristallin 98

A. 2. Caractérisation microstructurale : Electron Back-Scatter Diffraction (EBSD) 100

A. 2. 1. Protocole de préparation de la surface des échantillons 101

A. 2. 2. Taille de grains et densité de joints de grains 104

A. 2. 3. Distribution des cracatères de joints de grains (GBCD) 105

A. 2. 4. Jonctions triples et percolation 107

B. Elaboration des états de déformation sur monocristaux 109

B.1. Matériaux et déformations 109

B.2. Caractérisation microstructurale par MET 112

C. Méthode de chargement, de flux, de piégeage 113

C.1. Perméation électrochimique (EP) 114

C. 1. 1. Dispositif 114

C. 1. 2. Préparation de l'échantillon 116

C. 1. 3. Protocole expérimental d'un essai de perméation électrochimique 116

C. 1. 4. Analyse des données 119

C. 1. 5. Essais de permeation avec différentes températures 122

C.2. Spectroscopie de thermo-désorption (TDS) 125

C. 2. 1. Mesure de C_{Tir} 126

C. 2. 2. Détermination des niveaux d'énergie 127

C. 3. Approche critique : mise en place d'un protocole 128

C. 3. 1. Complémentarité des techniques perméation électrochimique/ TDS 128

C. 3. 2. Effet d'échelle : Approche modélisation 134

Synthèse générale 137

Suite à la synthèse bibliographique, nous avons appréhendé les différents mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les matériaux de structure cubique à faces centrées. Ces mécanismes peuvent être affectés par différents défauts microstructuraux extrinsèques et intrinsèques. Deux orientations scientifiques ont été ainsi définies:

- Une première approche consiste à étudier l'influence des différents défauts intrinsèques et plus particulièrement les joints de grains et les jonctions triples ainsi que leur nature, caractère et distribution sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c. Nous nous sommes également intéressés aux défauts qui sont stockés au niveau de ces interfaces, en l'occurrence les dislocations intrinsèques et les lacunes. Cette étude a été réalisée sur du nickel polycristallin d'une pureté de 99,8%. Afin de varier les principaux paramètres métallurgiques, nous avons établi un protocole de synthèse de plusieurs microstructures polycristallines de différentes tailles de grains variant de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique. Chaque microstructure est caractérisée en microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à un EBSD (Electron BackScatter Diffraction). L'avantage de cette technique réside dans le fait qu'elle fournie beaucoup d'informations sur la taille de grains, la texture, et ainsi que sur les joints de grains et les jonctions triples, leur nature, caractère et distribution. Enfin, les évolutions des différents paramètres métallurgiques intrinsèques (joints de grains, dislocations intrinsèques…) seront confrontées aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène par le biais d'essais de perméation électrochimique et de spectroscopie de désorption thermique (TDS).

- Dans la seconde approche de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'impact des dislocations extrinsèques, engendrées lors d'un chargement mécanique en traction et en fatigue. Comme cela a été évoqué dans le chapitre I, les dislocations émises lors de ces sollicitations adoptent des arrangements spécifiques qui présentent des caractères hétérogènes (amas, murs, cellule, BGPs…). Nous avons décidé d'étudier l'influence de ces différentes hétérogénéités structurales sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène. D'autre part, afin de dissocier ces hétérogénéités des défauts intrinsèques, nous avons choisi d'effectuer cette étude sur du nickel monocristallin pur. La démarche expérimentale entreprise consiste dans un premier temps à caractériser en microscopie électronique en transmission (MET) les différentes hétérogénéités associées

à une déformation, puis à évaluer leur(s) influence(s) sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène par des essais de perméation électrochimique et de TDS.

Ce chapitre a donc pour vocation d'introduire les principaux protocoles expérimentaux et techniques de caractérisations associés à nos deux approches. Ce chapitre est ainsi constitué de trois parties :

Une première partie traite des techniques et conditions d'élaboration du nickel polycristallin de différentes tailles de grains. Ensuite, nous allons présenter la technique de caractérisation microstructurale MEB-EBSD, ainsi que les principales informations que nous pouvons déterminer via cette technique concernant les paramètres métallurgiques intrinsèques.

La seconde partie est consacrée aux différentes hétérogénéités structurales associées à un chargement cyclique ou en traction. Nous présentons les différents modes de déformation, ainsi que la procédure d'analyse microstructurale et statistique des structures générées par une déformation.

Enfin, dans la dernière section de ce chapitre nous introduirons la perméation électrochimique (PE) et la spectroscopie de désorption thermique (TDS) qui nous permettront d'évaluer l'impact des différents paramètres métallurgiques (intrinsèques et extrinsèques) sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Dans cette partie, nous prendrons soin de comparer les deux techniques (PE et TDS) et vérifier ainsi la validité de notre protocole expérimental. Par ailleurs, nous évoquerons d'un point de vue numérique les éventuels effets d'échelles.

A. Elaboration de structures polycristallines et caractérisation

A. 1. Matériaux

L'originalité de ce projet est basée sur le développement d'une large gamme de tailles de grains de nickel polycristallin présentant de faibles teneurs en impuretés. L'objectif est de varier les paramètres métallurgiques telles que la densité, la nature des joints de grains et des jonctions triples, la densité des dislocations intrinsèques et la concentration de lacunes. Nous avons utilisé différents procédés d'élaboration afin de faire varier la taille de grains selon deux échelles. Une première série de taille de grains à l'échelle nanométrique a été obtenue par électrodéposition en se référant aux travaux de thèse menés par A. Godon **[Godon 2010a]** et une seconde série de tailles de grains à l'échelle micrométrique a été obtenue par traitements thermiques sous atmosphère inerte. Enfin dans le but de comparer nos résultats issus du nickel polycristallin avec un état de référence, nous avons considéré du nickel monocristallin (100) de très haute pureté.

A. 1. 1. Nickel nanocristallin

Dans le but d'obtenir du nickel polycristallin non texturé de taille de grains nanométriques, nous avons utilisé la technique d'électrodéposition. Cette méthode est employée généralement pour élaborer des revêtements métalliques et elle a été largement développée et utilisée au sein du LaSIE et plus particulièrement dans le cadre de la thèse d'Aurélie Godon **[Godon 2010a]**. Nous avons utilisé un bain de sulfamate de nickel sans additifs, la composition ainsi que les conditions de préparation de ce bain sont détaillés dans l'annexe 1. Le montage expérimental (Annexe 1) est composé de trois électrodes : une électrode de référence au calomel saturé (ECS), une contre électrode en nickel d'une pureté de 99,9% et un substrat en nickel monocristallin (pureté 99,999%) qui représente l'électrode de travail. Le dispositif est relié à un Potentiostat/Galvanostat VSP Bio-logic piloté par le logiciel EC-Lab.

Le procédé d'électrodéposition s'effectue à une température de 50°C contrôlée via un thermocryostat. Le principe consiste à imposer un courant électrique entre l'électrode de travail et la contre électrode qui génère alors des réactions électrochimiques conduisant à la germination et la croissance de nanograins **[Godon 2010a]**(figure II-1a). La taille de grains et la texture dépendent du régime et de la densité de courant utilisée **[Godon 2010a; Godon**

2011]. La figure II-1b présente deux cartographies EBSD et les figures de pole inverse pour deux revêtements déposés en régime continu avec des densités de courants différentes, respectivement de 1 et 10 mA/cm^2 **[Godon 2010a]**. Nous constatons une variation de la texture et de la taille de grains lorsque la densité de courant varie.

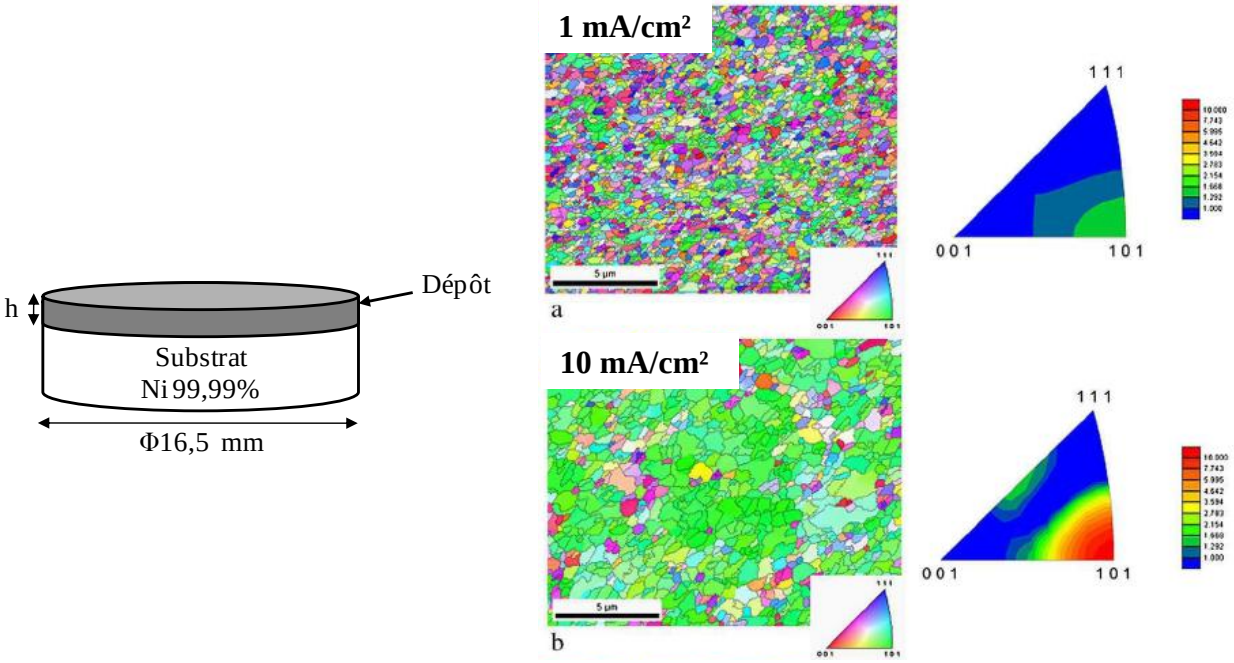


Figure II-1: a) Schéma représentatif du dépôt sur un substrat. b) Cartographies EBSD et figures de pole inverse pour deux revêtements obtenus en régime continu avec deux densités de courant différentes de 1 et 10 mA/cm² **[Godon 2010a]**.

Deux procédés développés par A. Godon ont été utilisés afin d'obtenir des dépôts non-texturés de tailles de grains différentes. Une première procédure consiste à appliquer une densité de courant constante j_m de 1 mA/cm² en régime continu (DC) pour obtenir une taille de grains moyenne de 120 nm

Une deuxième méthode de dépôt repose sur l'utilisation du régime de courants pulsés, notamment en pulse simple (SP). Un créneau de courant est appliqué sur une courte période avec une densité de courant de pulse j_p de 5 mA/cm² ceci afin d'élaborer un revêtement de taille de grains moyenne de 50 nm. Les détails concernant ces deux procédures sont décrits dans les travaux de A. Godon **[Godon 2011; Godon 2012]**.

Pour pouvoir extraire les revêtements du substrat et effectuer ensuite des essais électrochimiques tels que la perméation, il est nécessaire que les dépôts soient suffisamment épais. Pour cela, en appliquant la loi de Faraday (Eq. II-1) nous avons adapté le temps des différents dépôts Δt afin d'obtenir une épaisseur moyenne h de 180±20 µm, ceci en tenant compte des efficacités cathodiques reportées dans les travaux d'A. Godon.

$$\Delta t = \frac{2 \cdot h.\rho_{Ni} \cdot F}{j_p \cdot M_{Ni}} \qquad \text{(Eq . II-1)}$$

avec h l'épaisseur du dépôt, ρ_{Ni} la masse volumique du nickel (8,9 g/cm^3 à 298K), j_p la densité de courant appliquée, M_{Ni} la masse molaire du nickel (58,7 g/mol), et F la constante de Faraday (96485 s.A/mol).

Il est très important de noter qu'une telle épaisseur nécessite un temps de dépôt très important (environ 8 jours). Avec une température de 50°, une évaporation de la solution du bain se produit ce qui entraine alors un changement de concentration. Pour minimiser ces effets, un approvisionnement de la solution du bain de sulfamate de nickel a été assuré deux fois par jour pendant toute la durée des dépôts.

Pour détacher les revêtements des substrats sans introduire de déformation, le substrat a été éliminé par un polissage mécanique avec des papiers en SiC du grade 320 jusqu'à 4000. Ensuite, un polissage électrolytique a été effectué dans une solution d'acide sulfurique et méthanol H_2SO_4/CH_3OH selon la procédure mise en place par Feaugas et Sahal **[Feaugas 2003]**. Les détails ainsi que la procédure de cette étape sont décrits dans l'annexe 1

Tableau II-1 : Deux types de dépôts avec les caractéristiques expérimentales

Dépôt	Régime de courant	densité de courant appliquée j_p	Taille de grains moyenne
C1	Courant-continu	1 mA/cm²	120 nm
P128	Courant-pulsé simple	5 mA/cm²	50 nm

Le tableau II-1 regroupe les principales conditions appliquées afin d'élaborer les deux dépôts. Il est important de souligner que des impuretés sont susceptibles d'être incorporées dans les

dépôts durant l'électrodéposition. Ces impuretés peuvent affecter les propriétés des matériaux nanocristallins comme cela a été démontré par **[Watanabe 2004 ; Prasard 2010 ; Rupert 2011 ; Godon 2012]**. Des analyses en Spectroscopie d'Ions de Masse Secondaire (SIMS) ont ainsi été conduit sur ces dépôts par A. Godon **[Godon 2011; Godon 2012]** afin d'estimer les teneurs en impuretés. Le tableau II-2 regroupe les principales impuretés présentes dans les deux microstructures de nickel nanocristallin. La pureté globale de ces dépôts a été estimée à 99,89%.

*Tableau II-2 : Estimation des impuretés présentes dans les échantillons de nickel nanocristallin **[Godon 2011]**.*

Matériaux	**Eléments en ppm massique**								
	H	***C***	***O***	***S***	***Cl***	***Fe***	***Co***	***Cu***	***Mo***
P128	100	400	1000	< 15	-	55	150	750	-
C1	130	400	1000	25	-	7	155	600	< 40

Afin de compléter la gamme des tailles de grains nanocristallines, la société Goodfellow nous a fourni un échantillon de nickel nanocristallin d'une pureté de 99,9% et d'une taille de grains moyenne de 20 nm selon Goodfellow.

A. 1. 2. Nickel polycristallin et monocristallin

Afin d'obtenir des échantillons de nickel polycristallin de tailles de grains supérieures à 1 µm, nous avons effectué des traitements thermiques isothermes sous atmosphère contrôlée (sous vide) sur des barreaux cylindriques de nickel écroui fournis par la société Goodfellow. Les traitements thermiques ont été effectués dans un four programmable PYROX maintenu sous vide 10^{-4}-10^{-5} Pa. Ces traitements se composent d'une montée progressive en température à 15°C/h jusqu'à la température souhaitée suivi d'un maintien isotherme sur un palier défini à partir des travaux de la littérature puis d'un refroidissement plus ou moins rapide **[Feaugas 2003; Haddou 2003; Keller 2011]**. Une large gamme de température allant de 770 à 1373 K et des durées de maintien variant de 3 à 35 heures ont été utilisées afin d'obtenir différentes tailles de grains. Les conditions de recristallisation ont permis de varier la taille de grains moyenne entre 10 et 168 µm.

Le tableau-II-3 regroupe l'ensemble des microstructures obtenues avec les conditions de traitement thermique appliquées.

Tableau II-3 : Ensemble des tailles de grains obtenues par traitements thermiques

Nuance	Température de maintien (°C)	Temps de maintien (min)	Taille moyenne de grain (µm)
Ni-10	600	60	**10**
Ni-14	850	220	**14**
Ni15	700	60	**15**
Ni-18	600	180	**18**
Ni-25	650	220	**25**
Ni-45	700	180	**45**
Ni-65	800	180	**65**
Ni-168	900	180	**168**

Des analyses effectuées par A. Godon dans le cadre de sa thèse sur le nickel polycristallin de taille de grains de 168 µm ont permis d'identifier la présence d'impuretés dont les teneurs sont présentées dans le tableau II-4. La pureté globale des microstructures polycristallines a été donc évaluée à environ 99,8%.

Tableau II-4 : Impuretés majeurs du nickel polycristallin obtenues par IGA/GDMS (les concentrations sont données en ppm massique) ***[Godon 2011]***

Eléments	B	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr
ppm	0,18	97	0,06	470	56	260	0,61	2,6	0,05	0,04	1,6	90	100

Eléments	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Mo	Cd	Sn	Pb	N	O	H
ppm	2500	200	2,2	430	0,38	65	<0,01	<0,01	0,45	<1	9,6	0,8

En plus du nickel polycristallin, nous avons utilisé un échantillon de nickel monocristallin d'orientation (100) d'une pureté de 99,999% fourni par la société Goodfellow sous forme de barreau cylindrique de diamètre 20,1 mm comme référence. Ce matériau sera aussi le matériau de base pour l'étude de l'influence de la déformation plastique sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. Cette étude sera associée aux travaux de thèse de Choukri Lekbir **[Lekbir 2012]** et Hafida El Alami **[El Alami 2007]** notamment à travers les caractérisations métallurgiques.
L'analyse en microscopie électronique en transmission (MET) de l'ensemble des matériaux à leur réception a permis d'estimer les densités de dislocation intra-granulaire à environ 10^{-10} m². Les protocoles ainsi que les différentes observations et analyses MET sont présentées dans les travaux antérieurs **[Neuhaus 1989; Feaugas 1999b; Feaugas 2007]**.

Nous précisons que les différentes tailles de grains obtenues par les deux techniques d'élaboration ont été statistiquement évaluées par des analyses MEB-EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction). Cette technique permet d'accéder à de nombreux paramètres métallurgiques tels que la texture cristallographique, les désorientations entre grains, la densité et la nature des joints de grains et des jonctions triples, voire également la connectivité et la percolation des joints de grains.

A. 2. Caractérisation microstructurale : Electron Back-Scatter Diffraction (EBSD)

Les différentes microstructures polycristallines, obtenues par électrodéposition et par des procédés thermomécaniques ont été principalement analysées par EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction) couplé à un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Philips Quanta FEI Quanta 200 ESEM-FEG. Cette technique à été largement utilisée ces 10 dernières années dans différents domaines car elle présente plusieurs avantages parmi lesquels, une préparation simple des échantillons, une vitesse importante d'acquisition des données et elle donne accès à plusieurs paramètres métallurgiques tels que la taille de grains, les différentes orientations, l'identification des phases, les textures…etc.

Le principe du dispositif MEB-EBSD réside en une inclinaison de l'échantillon à 70° par rapport à la lentille du microscope dans la chambre du MEB. Un faisceau d'électrons incident

est alors focalisé sur la surface de l'échantillon (avec une tension d'accélération prédéfinie), ensuite ces électrons pénètrent à une certaine profondeur (environ 20 nm) et une partie de ces électrons est rétrodiffusée et subit la diffraction de Bragg sur certaines familles de plans cristallographiques. Ces électrons sont alors captés par un détecteur EBSD et permettent l'indexation des plans cristallographiques (l'acquisition des lignes de Kikuchi). Le logiciel OIM/TSL couplé au dispositif permet en temps réel d'attribuer une couleur spécifique à une famille de plans cristallographiques. La résolution ainsi que le temps de l'acquisition dépendent essentiellement du *pas* choisi. L'annexe 2 présente une description complète du dispositif et des paramètres de fonctionnement généralement appliqués.

Nous allons présenter dans un premier temps les principales conditions opératoires utilisées pour analyser nos différentes microstructures ainsi que le protocole de préparation de surface adopté. Nous discuterons ensuite du dépouillement des spectres, de l'exploitation des cartographies EBSD et des différents paramètres métallurgiques que nous pouvons évaluer à partir des cartographies d'orientation cristallographique.

A. 2. 1. Protocole de préparation de la surface des échantillons

L'appareillage utilisé pour nos analyses MEB-EBSD est un système EDAX/TSL OIM couplé à un microscope électronique FEI Quanta 200 ESEM-FEG. Nous avons fixé une tension d'accélération d'électrons incidents à 20 kV. Dans le cadre de notre étude, en raison de la grande variabilité de microstructure dont nous disposons, nous avons adapté les conditions d'acquisition en MEB-EBSD pour chaque microstructure. Donc une fois la surface à analyser sélectionnée, nous effectuons un balayage automatique, avec un *pas* variant de 30 à 200 nm selon la taille de grains, ensuite l'acquisition des données s'effectue en temps réel via le logiciel TSL OIM et la microstructure est alors représentée selon différentes orientations cristallographiques en 2D comme le montre la figure II-2.

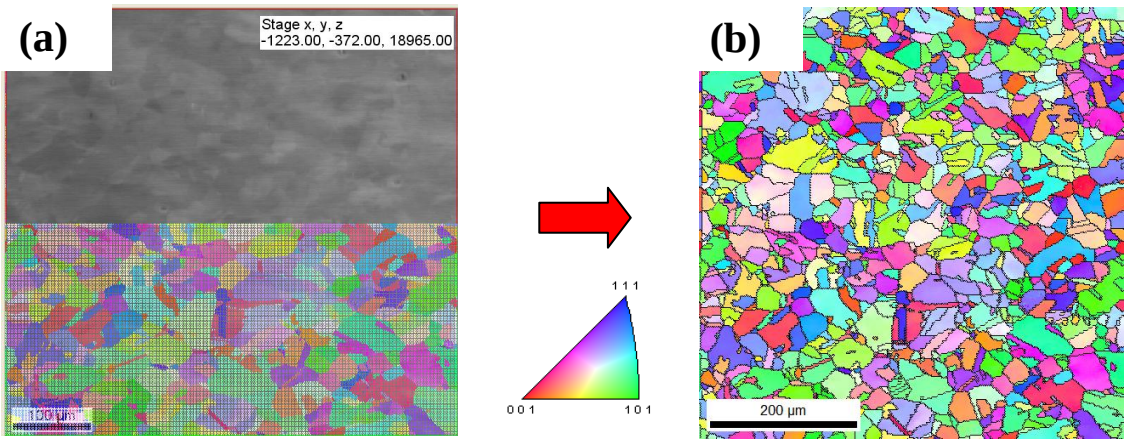


Figure II-2 : a) Acquisition de données EBSD du nickel polycristallin d'une taille de grains moyenne de 18µm, b) cartographie d'orientation cristallographique obtenue après l'acquisition.

Avant d'effectuer une analyse MEB-EBSD, il est très important de procéder à une préparation de surface rigoureuse. Cette procédure est composée de deux étapes. Un premier polissage mécanique avec du papier abrasif en SiC du grade 320 (granulométrie de 46 µm) jusqu'à 4000 (granulométrie de 5 µm). Ensuite, un polissage électrolytique pendant une durée de 10 minutes et sous une densité de courant de 240 mA/cm² dans une solution de H_2SO_4/CH_3OH est utilisé selon la procédure introduite par Feaugas *et al.* **[Feaugas 2003]** (Annexe 1).
Certaines anomalies d'orientation peuvent apparaître de manière ponctuelle sur une cartographie EBSD. Elles peuvent provenir de défauts de surface générés lors de la préparation de l'échantillon ou par la présence d'impuretés, pores, piqûres issus du polissage électrolytique, ou simplement résultant d'erreur d'acquisition. Afin d'éliminer ces défauts, une opération de nettoyage dite « clean-up » ou « segmentation» est mise en place sur chaque cartographie EBSD via le logiciel TSL OIM-Analysis 5. En fixant une tolérance de désorientation de 5°, ce processus de segmentation associe alors les pixels présentant une désorientation inférieure au seuil fixé au plus proche voisin **[Groeber 2009]**.

L'analyse de l'ensemble des cartographies EBSD par le logiciel TSL OIM-analysis 5 permet de déterminer une large gamme de paramètres métallurgiques. Pour cela, il nous a paru indispensable de balayer en MEB-EBSD une grande surface des différents échantillons afin d'englober un nombre important de grains dans une cartographie. Nous avons fixé un seuil

minimum de 1000 grains pour qu'on puisse réaliser des analyses statistiques représentatives de la microstructure étudiée.

Dans le cadre de ce projet nous nous sommes intéressés aux principaux paramètres métallurgiques intrinsèques qui sont associés à l'étape d'élaboration et de mise en forme. Ces paramètres sont résumés en trois familles :

- La taille de grains, la densité de joints de grains et leurs désorientations,
- La nature des joints de grains,
- Les jonctions triples et percolation entre joints de grains.

Ces trois grandes familles seront présentées par la suite avec les différentes méthodes d'acquisition et d'analyses.

La cartographie EBSD obtenue pour une microstructure (figure II-2b) représente les orientations des grains selon trois familles de plans cristallographiques (100), (110) et (111). Nous rappelons que des analyses de texture des microstructures utilisées au cours de cette étude ont été effectuées lors des travaux de A. Godon **[Godon 2010a]** et de H. Haddou **[Haddou 2003]**. Les résultats obtenus ne montrent aucune texture dominante pour toutes les configurations explorées comme le révèle les figures de pôles d'orientations et d'orientations inverses que nous avons obtenues pour le nickel 18 µm et 50 nm via le logiciel TSL OIM-Analysis (figure II-3). L'absence de texture permet d'éliminer un paramètre métallurgique susceptible d'affecter les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène comme le montre les travaux issus de la littérature **[Cao 2002]**.

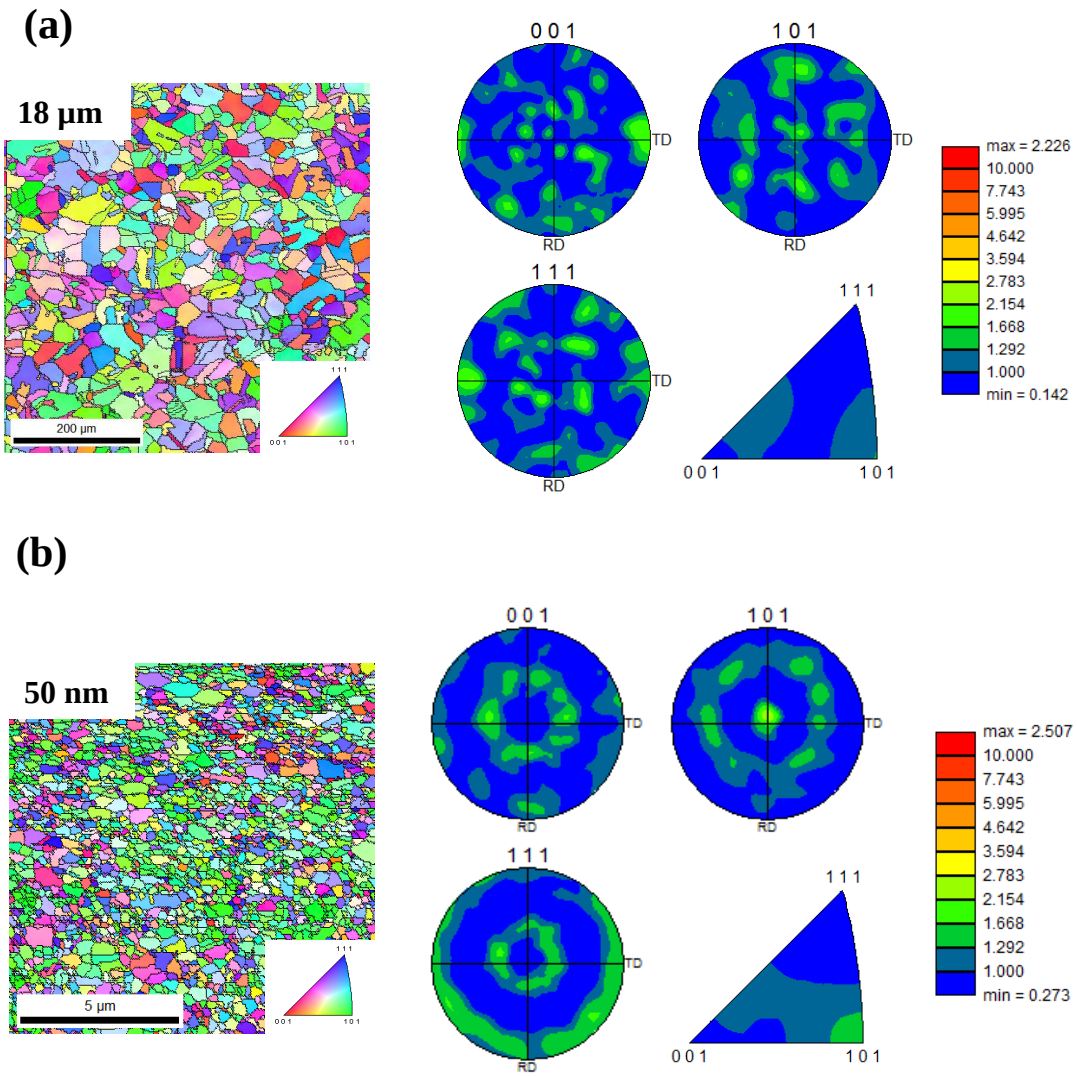


Figure II-3 : Cartographies EBSD et figures de pôle et de pôle inverse a) 18 µm, b) 50 nm

A. 2. 2. Taille de grains et densité de joints de grains

L'utilisation du logiciel TSL OIM-analysis 5 permet dans un premier temps de déterminer la taille moyenne de grains à partir de l'analyse d'une image qualité (IQ) (figure II-4a) de la surface. Le logiciel calcule l'ensemble des diamètres des grains et effectue alors une distribution statistique de la fraction de ces diamètres et évalue ainsi la taille moyenne des grains. Dans le cadre des travaux de A. Godon et de H. Haddou **[Godon 2010a, Haddou 2003]**, des analyses statistiques plus approfondies ont été conduites sur les différentes

microstructures que nous avons élaborées. Les résultats obtenus montrent que les distributions de tailles de grains correspondent à une loi statistique de type Gamma (figure II-4b).

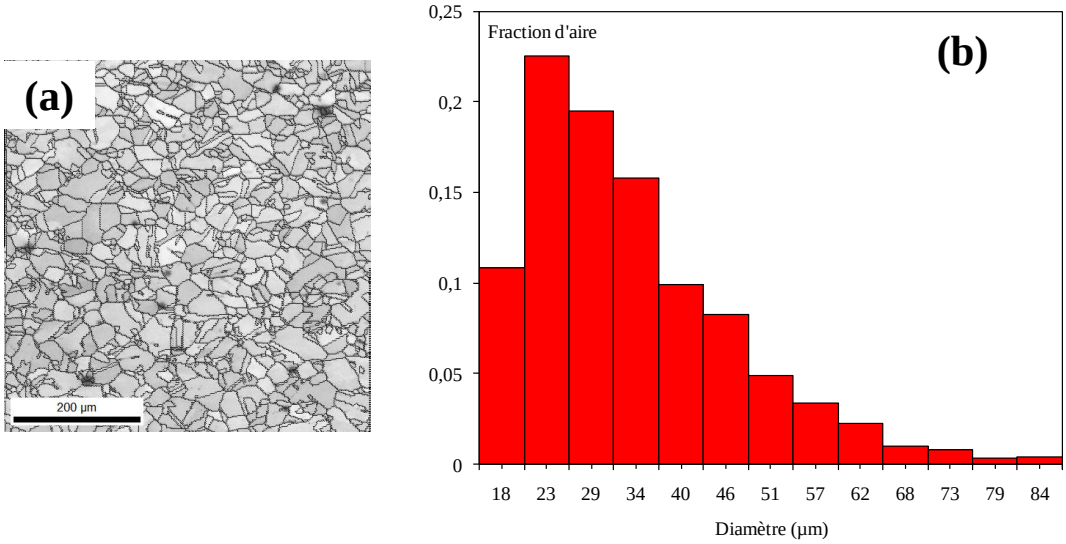


Figure II-4 : a) Image qualité en TSL OIM d'une microstructure de nickel polycristallin, b) la distribution des tailles de grains obtenue par l'analyse de l'image qualité par TSL OIM.

Le logiciel TSL OIM-Analysis permet également d'évaluer le nombre total des joints de grains dans une cartographie. A partir de cette particularité, une densité de joints de grains sur une surface donnée peut être calculée pour chaque microstructure. Cette densité correspond alors au nombre de joints de grains divisé par la surface totale de la micrographie EBSD (nombre/m²).

A. 2. 3. Distribution des caractères de joints de grains (GBCD)

Le caractère ainsi que la nature des joints de grains (GBCD) peuvent être évalués à partir de l'analyse des cartographies d'orientations cristallographiques en suivant les procédures proposées par **[Watanabe 1999; Randle 2004; Bastos 2006; Randle 2008]**. Dans le cadre de ce projet, nous avons utilisé le modèle des joints de grains coïncidents CSL, que nous avons introduit dans la section B de la synthèse bibliographique. Ce modèle permet de définir l'ensemble des joints de grains quelle que soit leur désorientation. Il est basé généralement sur le critère de Brandon (Eq. I-7, chapitre I) qui associe la déviation d'un cristal composant le joint de grains par rapport à un cristal parfait, à un indice de coïncidence Σ. Nous pouvons

classer alors les joints de grains selon leur indice de coïncidence en trois grandes familles. Les joints Σ1 constituent la famille des joints de grains qui présentent une désorientation θ inférieure à 15° (LAGB, *Low Angle Grain-Boundaries*). Pour les joints de grains de forte désorientation (HAGB, θ >15°), selon plusieurs auteurs **[Garbacz 1995; Palumbo 1998; Priester 2006; Randle 2008]** deux classes de joints de grains peuvent être distinguées. Les joints de grains « spéciaux » (Σ) présentent un indice de coïncidence Σ < 29 et ils ont une structure relativement ordonnée et les joints de grains « généraux » (R) ou « random » qui ont un indice Σ > 29 qui présentent un excès de volume libre important. Dans le cas du nickel, les joints spéciaux (Σ) correspondent majoritairement aux joints de grains de type $\Sigma 3^n$ (Σ3, Σ9 et Σ27). Ces derniers représentent plus de 80% des joints de grains spéciaux Σ , alors que la fraction totale des joints de grains Σ5 à Σ7, Σ11 à Σ25, et Σ29 constitue moins de 20% des joints de grains spéciaux. Ces différentes classes de joints de grains peuvent être déterminées par l'analyse des cartographies d'orientation cristallographique EBSD. En effet, à partir du logiciel TSL OIM-Analysis 5, nous pouvons représenter les joints de grains spéciaux (Σ3, Σ9 et Σ27) et les différencier des joints de grains généraux (random). La figure II-5 montre une cartographie après un dépouillement à partir du logiciel TSL OIM représentant les différentes classes de joints de grains. Les différentes couleurs représentent les classes de joints de grains « spéciaux » et « randoms ». Il est alors possible d'évaluer les proportions relatives de chaque classe de joints de grains.

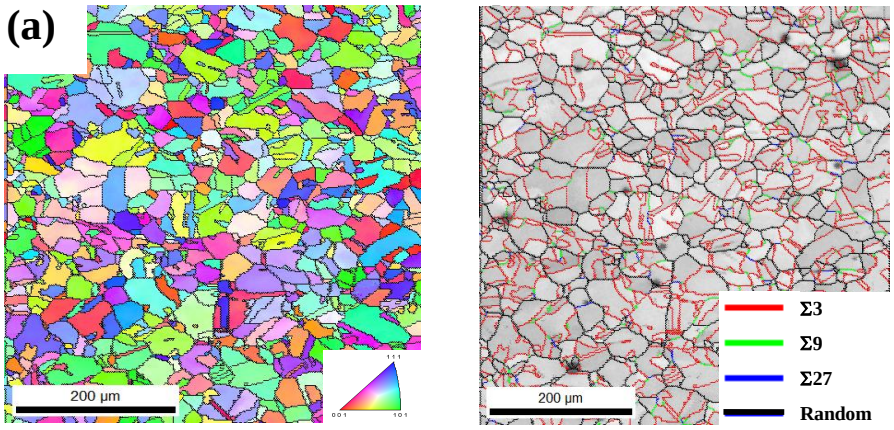


Figure II-5 :a) Cartographie d'orientation cristallographie du nickel 18µm, b) identification des différentes classes de joints de grains d'après le logiciel TSL OIM.

Ainsi, le logiciel TSL OIM permet de déterminer la fraction de chaque type de joints selon la désorientation θ, l'indice de coïncidence Σ, ou bien selon la nature «spéciale » ou « générale ».

A. 2. 4. Jonctions triples et percolation

Dans le chapitre I décrivant la synthèse bibliographique nous avons souligné l'influence des jonctions triples sur la diffusion de solutés telles que l'hydrogène dans les métaux et alliages et plus particulièrement dans les métaux de structure nanocristalline. En effet, les jonctions triples présentent un excès de volume important ce qui facilite la mobilité des solutés. Récemment de nombreux travaux ont souligné l'importance de la nature et de la distribution des jonctions triples mais aussi ces travaux soulignent l'importance de la connectivité et de la percolation des joints de grains sur les phénomènes de diffusion de solutés. Ces caractéristiques permettent de prévoir les chemins préférentiels à la diffusion de solutés **[Kumar 2000; Kumar 2003; Schuh 2003a; Schuh 2003b; Frary 2004; Chen 2006; Chen 2007c]**. Selon **[Priester 2006]**, la nature d'une jonction triple dépend du caractère des joints de grains (spéciaux Σ ou random R) qui la composent. Les jonctions triples peuvent alors être classées en quatre catégories J_0 (R-R-R), J_1 (R-R-Σ), J_2 (R-Σ-Σ) et J_3 (Σ-Σ-Σ) comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1 **[Kumar 2000; Schuh 2003a; Schuh 2003b]**.

Afin de mettre en évidence l'influence des jonctions triples sur les mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans le nickel, nous avons caractérisé, à partir des analyses des différentes cartographies EBSD obtenues, leur évolution, leur nature ainsi que leur distribution en fonction de la taille de grains.

Densité des jonctions triples

Dans un premier temps, en considérant une jonction triple comme le point d'intersection de trois joints de grains, nous avons calculé via TSL OIM le nombre de points triples présents dans une cartographie. En suivant la même démarche adoptée lors de l'analyse des joints de grains, nous avons calculé la densité des jonctions triples comme le nombre de points triples devisé par la surface de la cartographie. Cette procédure a été appliquée pour chaque taille de grains.

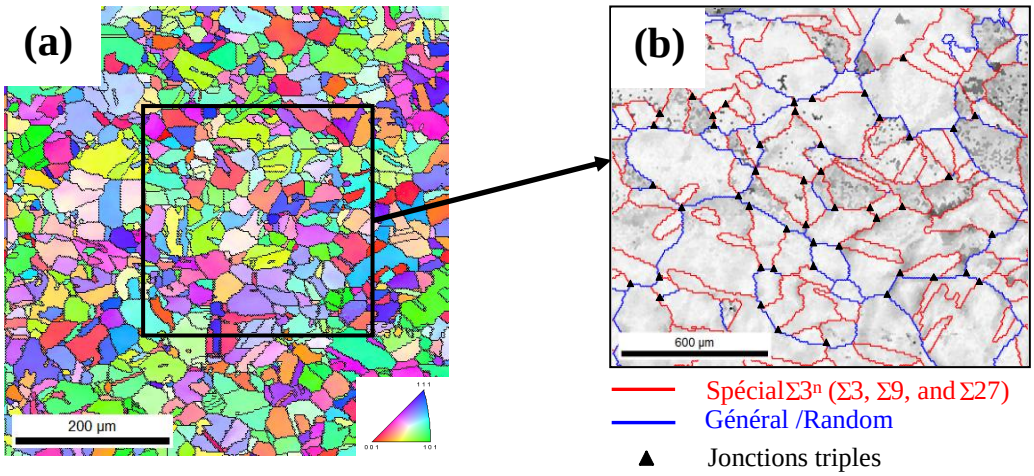


Figure II-6 : Identification d'une zone représentative sur une cartographie EBSD, et marquages des points triples (jonctions triples)

Nature des jonctions triples et la percolation des joints de grains

Dans une deuxième étape, afin d'évaluer la nature et la distribution des jonctions triples, nous avons sélectionné une zone représentative dans chaque cartographie MEB-EBSD comme le montre la figure II-6. Cette zone contient généralement un nombre raisonnable de jonctions triples, environ 200 jonctions triples. En identifiant les différentes classes de joints de grains (Spéciaux et Random) ainsi que les jonctions triples (figure II-6), nous pouvons évaluer « manuellement » la fraction en nombre de chaque type de jonction triple J_0, J_1, J_2 et J_3. En conséquence, la connectivité entre les joints de grains « Random » est associée aux fractions J_0 et J_1 alors que celle des « spéciaux » est associée aux fractions J_2 et J_3 (figure II-7).

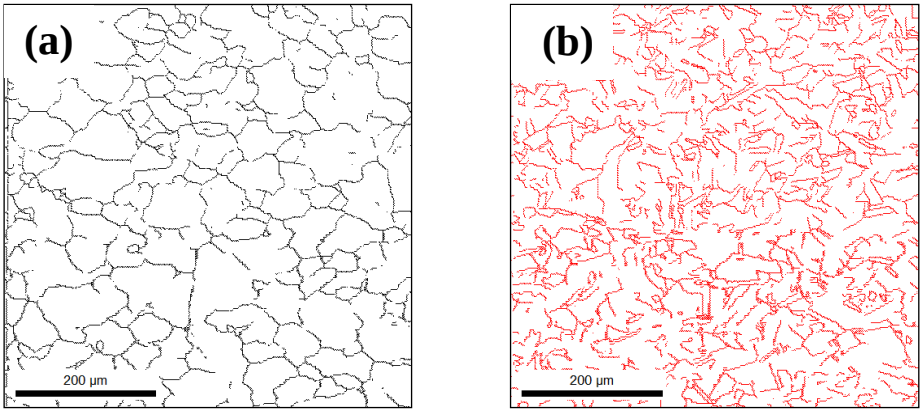


Figure II-7 : Visualisation de la percolation des joints a) généraux ou « random », b) spéciaux sur une cartographie EBSD du nickel 18µm.

B. Elaboration des états de déformation sur monocristaux

Dans la deuxième partie de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'influence des hétérogénéités de déformation en traction ou en fatigue sur le piégeage et la diffusion de l'hydrogène. Ces hétérogénéités se traduisent par la formation d'amas, murs et cellules de dislocations dans le cas d'une déformation par traction simple et l'apparition de bandes de glissement persistantes BGP, des murs dipolaires et des structures labyrinthes en fatigue oligocyclique. Les mécanismes d'apparition et d'évolution de ces hétérogénéités ont été évoqués dans la partie C de la synthèse bibliographique. Dans la perspective de dissocier l'influence de la déformation des autres hétérogénéités microstructurales telles que les joints de grains et les dislocations intrinsèques, nous avons opté pour l'étude du nickel monocristallin. Notre démarche consiste alors à varier la microstructure du matériau selon différents taux de déformation en traction ou nombre de cycle en essai de fatigue. Ces microstructures sont alors caractérisées afin de suivre d'un point de vue statistique l'évolution des tailles et distributions des différentes hétérogénéités (amas, murs et cellules de dislocations, labyrinthes…). Notre principal objectif est de confronter les évolutions de ces microstructures aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène via des essais de perméation électrochimique et de thermo-désorption.

Nous présentons dans cette section la méthodologie générale adoptée pour évaluer et caractériser les microstructures du nickel monocristallin après différents taux de déformation et de cycles de fatigue. Cette démarche a été auparavant initiée au LaSIE dans le cadre des travaux de thèse de H. El-Alami [**El Alami 2007**] et C. Lekbir **[Lekbir 2012]**.

B.1. Matériaux et déformations

Des éprouvettes de traction en nickel monocristallin (100) ont été usinées par électro-érosion à partir de barreaux de nickel de haute pureté (99,999%) fournis par la société Goodfellow. Deux dimensions d'éprouvettes différentes ont été usinées (Annexe 3). Une série d'éprouvettes de petites dimensions (PE : *petite éprouvette*) est destinée pour la partie caractérisation microstructurale et une seconde série d'éprouvettes de grandes dimensions (PE : *grande éprouvette*) est principalement réservée aux essais de perméation électrochimique. Les dimensions des différentes éprouvettes ont été développées et optimisées

à partir de modélisation par éléments finis en utilisant le logiciel Comsol Multiphysics afin d'éviter toute concentration de contrainte (Annexe 3). Les essais préliminaires de traction sur les deux familles d'éprouvettes ont montré une bonne reproductibilité des caractéristiques mécaniques malgré le changement d'échelle.

Après une préparation de surface minutieuse selon le protocole décrit par El-Alami **[El Alami 2007]**, des éprouvettes PE ont été pré-déformées plastiquement par traction uniaxiale dans la direction <100>, et d'autres éprouvettes ont été sollicitées en fatigue oligocyclique. Les différentes sollicitations mécaniques ont été réalisées à partir d'une micro-machine de traction/fatigue tensile-compression module Kammrath & Weiss 5 kN (figure II-8a) pilotée en déplacement et en force avec une vitesse variant de 10^{-3} à 10^{-5} s^{-1}. Soulignons que les résultats obtenus par la machines Kammrath&Weiss sur les petites éprouvettes (PE) seront comparés à ceux des grandes éprouvettes (GE) afin de vérifier le changement d'échelle n'affecte pas les processus de déformation. D'autre part, nos résultats mécaniques obtenus sur cette machine serons confrontés à ceux obtenus par El-Alami et Lekbir avec la machine de traction Deben (5kN).

La figure II-9a présente la courbe d'écrouissage du nickel monocristallin (100) en fonction de la déformation plastique [**El Alami 2007**]. Cette courbe permet de mettre en évidence trois principaux stades d'écrouissage, ces stades étant définis en termes de taux d'écrouissage $\theta_p = d\tau_p/d\gamma_p$, avec τ_p est la contrainte de cisaillement, et γ_p le taux de cisaillement plastique. Nous avons choisi différents taux de déformation plastique γ_p *= 4% - 11% - 30% - 50% - 70% et 83%* (figure II-9b*)* permettant d'explorer les principales microstructures développées dans les trois stades d'écrouissage lors d'essai de traction uniaxiale.
En fatigue oligocyclique, un seul cylage a été effectué selon les confitions : 500 cycles avec une amplitude de déformation de $\Delta\varepsilon/2 = \pm 0{,}37$ %. Très peu de travaux ont été réalisés sur du nickel monocristallin (100) afin d'établir une carte de Pedersen pour ce matériau et identifier ainsi les différents stades du fatigue oligocyclique.

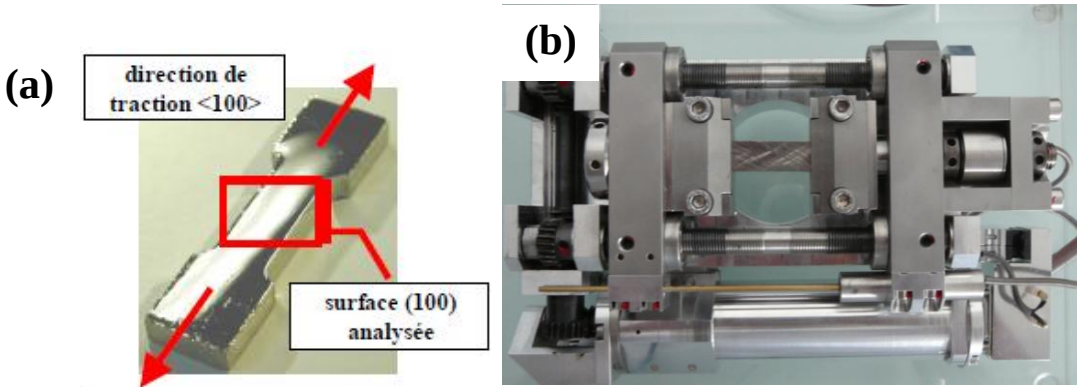


Figure II-8 : a) Exemple d'une petite éprouvette de traction de nickel monocristallin (100), b) la micro-machine de fatigue et de traction Kammrath & Weiss 5kN.

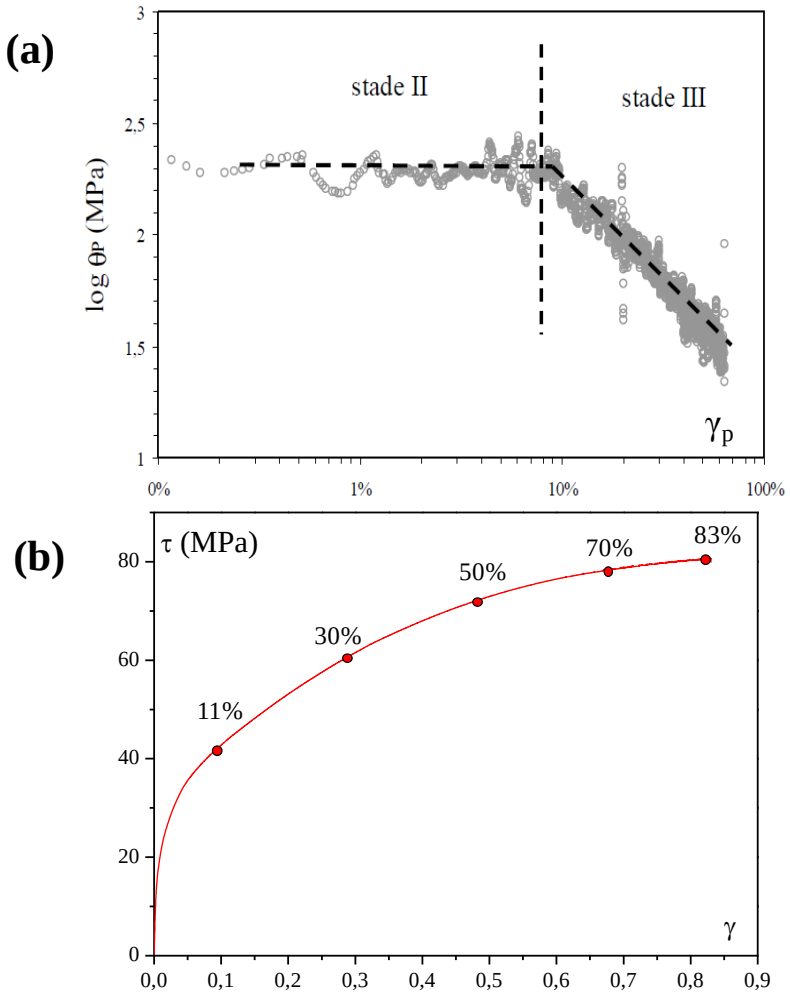


*Figure II-9 : a) Courbe d'écrouissage du nickel monocristallin (100) [**El Alami 2007**], b) Courbe contrainte de cisaillement-taux de déformation du nickel monocristallin (100).*

B.2. Caractérisation microstructurale par MET

Pour accéder aux différentes caractéristiques relatives aux dislocations développées au cours de la déformation plastique en traction simple et en fatigue oligocyclique, nous avons analysé des clichés obtenus par des observations en microscopie électronique en transmission (MET). Le dispositif ainsi que le principe de cette technique sont présentés dans l'annexe 4. Dans le cadre de notre étude nous avons utilisé un microscope TEM JEOL 2010 200kV avec un grandissement de 30 000 à 40 000 fois.

Après déformation, un échantillon est prélevé sur la zone utile de l'éprouvette déformée. Ensuite, la préparation minutieuse d'une lame mince est effectuée à partir de cet échantillon. Cette étape consiste à arrondir et à affiner l'échantillon par polissage mécanique pour obtenir une lame ronde d'un diamètre de 3 mm et d'une épaisseur moyenne d'environ 100µm. Puis, nous élaborons une cavité d'un diamètre micrométrique au centre de la lame. Nous utilisons un dispositif d'attaque électrochimique TenuPol-5 Struers qui permet d'appliquer un jet de flux d'une solution électrolytique composée de 25% d'acide nitrique et 75% de méthanol (HNO_3/CH_3OH) sous une polarisation anodique de 12 volts à une température de -20 °C jusqu'au perçage de la lame **[El Alami 2007, Haddou 2003]**.

La caractérisation MET s'effectue sur les bords de la cavité qui ont été amincis lors de l'attaque électrolytique et permet d'observer les différentes hétérogénéités développées lors de la déformation. Cependant, pour pouvoir réaliser des analyses statistiques plus représentatives, il est important de réaliser un assemblage sous forme d'un diaporama d'un nombre important de micrographies MET (entre 30 et 40) sur une large surface.

La figure II-10a montre une micrographie MET correspondant au taux de déformation de 83%. Comme nous pouvons le constater, plusieurs cellules de dislocations sont présentes et elles sont séparées par des murs de dislocations. L'analyse d'une micrographie permet alors de déterminer la taille des cellules et des murs (figure II-10b). Les densités de dislocation sont déterminées par une méthode initialement proposée par Smith et Gurthman en 1967 [**Smith 1967**] basée sur le dénombrement des intersections entre les dislocations (au niveau de l'intérieur de la cellule, mur), apparaissant sur la micrographie MET et un réseau de droites parallèles et superposées sur la micrographie. Les droites sont espacées aléatoirement et

présentent une longueur totale égale à la longueur cumulée des dislocations. Cette procédure d'analyse est présentée de façon plus détaillée dans l'annexe 4.

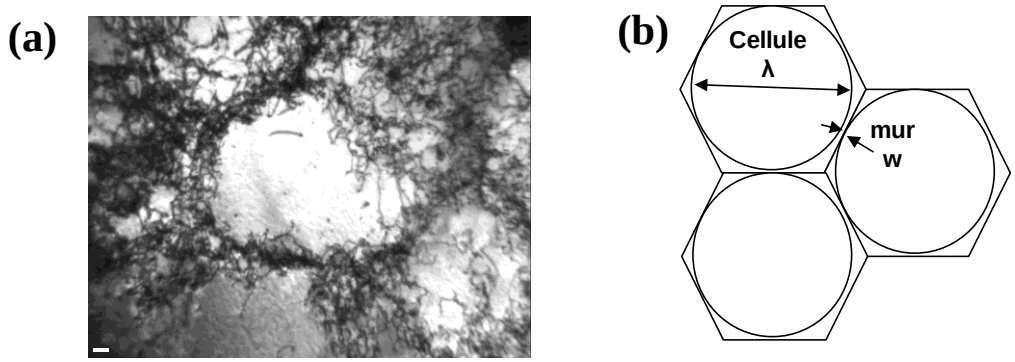


Figure II-10 : a) Cliché MET d'une cellule de dislocations obtenue avec un taux de déformation de 83%, b) schéma géométrique des cellules et murs de disocations

C. Méthode de chargement, de flux, de piégeage

Il existe généralement deux techniques qui sont largement utilisées pour caractériser les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les métaux et les alliages : la perméation électrochimique (EP : *Electrochemical Permeation*) et la spectroscopie de désorption thermique (TDS : *Thermal Desorption Spectroscpy*) **[Frappart 2010; Oudriss 2011].** Les procédures expérimentales ainsi que les aspects théoriques de ces deux techniques ont fait l'objet de nombreux travaux **[Brass 1995; Frappart 2011a]** et pour ne pas être exhaustif, nous présenterons brièvement et de manière pertinente les protocoles et les méthodes d'analyses des données extraites à partir de ces deux techniques.

En dépit de l'intérêt que présentent les deux techniques, il est important de souligner que certaines informations et données erronées peuvent en découler. Ces erreurs sont généralement causées par la formation de couches d'oxydes au niveau des surfaces des échantillons ou bien par une restauration partielle de la microstructure, ou par des effets d'échelle causés par la taille des échantillons , etc.…ce qui peut affecter les données obtenues par ces techniques. Récemment, au sein du LaSIE, nous avons entrepris une démarche de comparaison de plusieurs données expérimentales issues des essais de perméation électrochimique et avec des résultats des analyses avec la thermo-désorption réalisés sur le

nickel et sur des aciers martensitiques **[Frappart 2011b; Oudriss 2011]**. Cette démarche à permis de mettre en en place une procédure de validation des résultats des essais de perméation. Cette dernière sera discutée dans la partie §C.3 de ce chapitre.

C.1. Perméation électrochimique (EP)

En raison de sa forte mobilité dans plusieurs matériaux, l'hydrogène est le seul élément dont la diffusion peut être mesurable à température ambiante. La perméation électrochimique (EP) est la principale technique utilisée afin de suivre les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les différentes microstructures étudiées. Cette technique a été introduite par Devanathan et Stachurski en 1962 **[Devanathan 1962]** et a été largement développée et utilisée par la suite dans plusieurs travaux **[Tanabe 1986; Brass 1995; Altunoglu 1996; Zakroczymski 2006; Addach 2009; Frappart 2010]**. Elle permet de suivre la cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène, et de mesurer différents paramètres tels que les coefficients de diffusion effectifs et des différentes concentrations de l'hydrogène. Nous spécifions que plusieurs travaux antérieurs ont été conduits sur le nickel polycristallin et monocristallin **[Arantes 1993; Brass 1995; Doyle 1995]**. Alors, dans la perspective de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, nous avons utilisé la même procédure expérimentale, ainsi que les mêmes conditions opératoires.

C. 1. 1. Dispositif

Le dispositif expérimental (figure II-11a) est composé de deux cellules thermostatées, une première cellule de chargement et une seconde de détection. Les deux compartiments sont séparés par la membrane/échantillon. Chaque cellule dispose d'une électrode de référence au sulfate saturé ESS ($Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$) placée dans une allonge de Luggin remplie d'une solution de sulfate de potassium saturée et d'une contre-électrode en platine de grande surface. Les compartiments sont reliés à des cellules qui permettent de désaérer la solution de chargement et de détection avant l'essai.

Le montage côté chargement est relié à un potentiostat/galvanostat Radiometer PGP201 pour la polarisation cathodique piloté par le logiciel VoltaMaster 4 alors que la partie détection est

associée à un potentiostat SP300 piloté par le logiciel EC-Lab pour la polarisation anodique de la face de sortie de l'échantillon.

La membrane représente l'électrode de travail pour les deux compartiments. Elle est disposée dans un porte-échantillon en téflon dont l'ouverture est de 8 mm de diamètre soit une surface active de 0,5 cm². La connexion électrique entre l'échantillon et le dispositif est assurée par un fil en platine. Nous précisons que le système d'acquisition du côté chargement est mis en masse flottante afin d'éviter toute interférence lorsque les deux polarisations sont activées.

L'électrolyte de chargement et de détection est une solution de 0,1 mol/L de soude NaOH (pH ~ 13) obtenue à partir de la dissolution de granulés commerciaux de marque Sigma-Aldrich dans de l'eau Milli-Q^{TM}. Avant chaque essai, les solutions de chargement et de détection sont désaérées durant 70 minutes par un flux d'argon sous une pression de 1,2 bar.

(a)



(b)

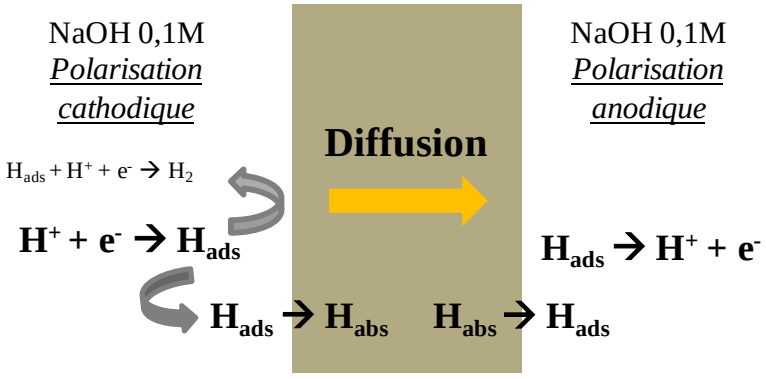


Figure II-11: a) Dispositif expérimental de l'essai de perméation, b) Schéma d'un essai de perméation et des différentes réactions qui y sont associées.

C. 1. 2. Préparation de l'échantillon

L'essai de perméation est très sensible et peut être influencé par plusieurs facteurs. En effet, la réactivité de surface peut être affectée par la présence de défauts de surface comme des impuretés ou des pores et également des rayures même fines. Afin d'éliminer ces effets, une préparation minutieuse de surface des deux faces d'un échantillon s'impose. Cette procédure est composée de deux types de polissage. Un polissage mécanique de l'échantillon avec du papier abrasif SiC de différents grades (du 320 à 4000). Afin d'éliminer la fine couche d'écrouissage générée lors du polissage mécanique, un polissage électrolytique est ensuite effectué dans une solution de H_2SO_4/CH_3OH selon la procédure de Feaugas et *al.* **[Feaugas 2003; Sahal 2004]** (Annexe 1). La préparation des surfaces d'un échantillon présente un second objectif aussi déterminant pour un essai de perméation. En effet, dans le cas des matériaux cubiques à faces centrées, la diffusivité de l'hydrogène est relativement faible (de l'ordre de 10^{-14} m²/s) par rapport à celle mesurée dans les matériaux cubiques centrés tels que le fer-α. Par conséquent, à température ambiante, la durée d'un essai de perméation dépend de l'épaisseur de la membrane. Donc, dans le cas du nickel il est primordial d'utiliser une épaisseur relativement faible. La préparation de surface permet donc de réduire l'épaisseur des échantillons et ainsi d'atteindre une épaisseur de membrane d'environ 200±20 µm.

C. 1. 3. Protocole expérimental d'un essai de perméation électrochimique

Le protocole expérimental utilisé est composé de deux étapes. La première étape consiste au chargement en hydrogène jusqu'à l'établissement d'un régime stationnaire (j_∞). Ensuite, une étape de désorption après l'arrêt des conditions de chargement est réalisée.

Avant le chargement en hydrogène, la solution de NaOH 0,1M, préalablement désaerée durant 70 min, est introduite dans le compartiment de détection. A partir du potentiostat Biologic SP300, le potentiel d'abandon (E_{OCP} : *open cicruit potential*) de la surface de détection est mesuré durant 15 à 16 heures jusqu'à sa stabilisation ($E_{OCP} = E_P \sim -630$mV/SSE) **[Brass 1995]**. Ensuite, ce potentiel est appliqué sur la face de sortie de l'échantillon (polarisation anodique) durant une période de 1 à 2 heures **[Brass 1995]**. Nous enregistrons un courant résiduel en face de sortie qui correspond à quelques nA/cm². Ce courant résiduel correspond alors à la ligne de base avant d'effectuer le chargement en hydrogène en face d'entrée.

Une fois cette étape terminée, tout en maintenant la polarisation anodique en face de sortie, la solution de NaOH 0,1 M désaérée est introduite dans la cellule de chargement et une densité de courant de -20 mA/cm² **[Brass 1995]** est appliquée sur la face d'entrée de l'échantillon à partir du galvanostat PGP201. La réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) **[El Alami 2007; Frappart 2011a]** est alors activée et génère de l'hydrogène adsorbé qui pénètre sous une forme absorbé dans la membrane côté chargement. Le potentiel associé à la polarisation cathodique en face d'entrée est suivi et enregistré en fonction du temps durant le chargement afin de s'assurer que la surface du matériau et la réaction d'évolution d'hydrogène n'évoluent pas.

L'hydrogène introduit diffuse alors jusqu'à la face de sortie où il sera oxydé générant un courant enregistré par le potentiostat SP300 dont la valeur reflète le flux d'hydrogène détecté en fonction du temps. La figure II-11b résume ces étapes ainsi que les différentes réactions électrochimiques qui se produisent lors d'un essai de perméation.
La courbe enregistrée du côté détection correspond à une courbe de chargement en hydrogène et elle représente l'évolution de la densité de courant détectée en fonction du temps (figure II-12a). Cette densité de courant est proportionnelle au flux d'hydrogène **[Chanfreau 1992; Brass 1995; Frappart 2011a]**. Une fois le régime stationnaire atteint (j_∞), l'étape de chargement est interrompue et la solution NaOH 0,1 est évacuée de la cellule de chargement. Alors l'étape de désorption est lancée, et la courbe enregistrée correspond à la signature de la désorption d'hydrogène côté détection (figure II-12b).

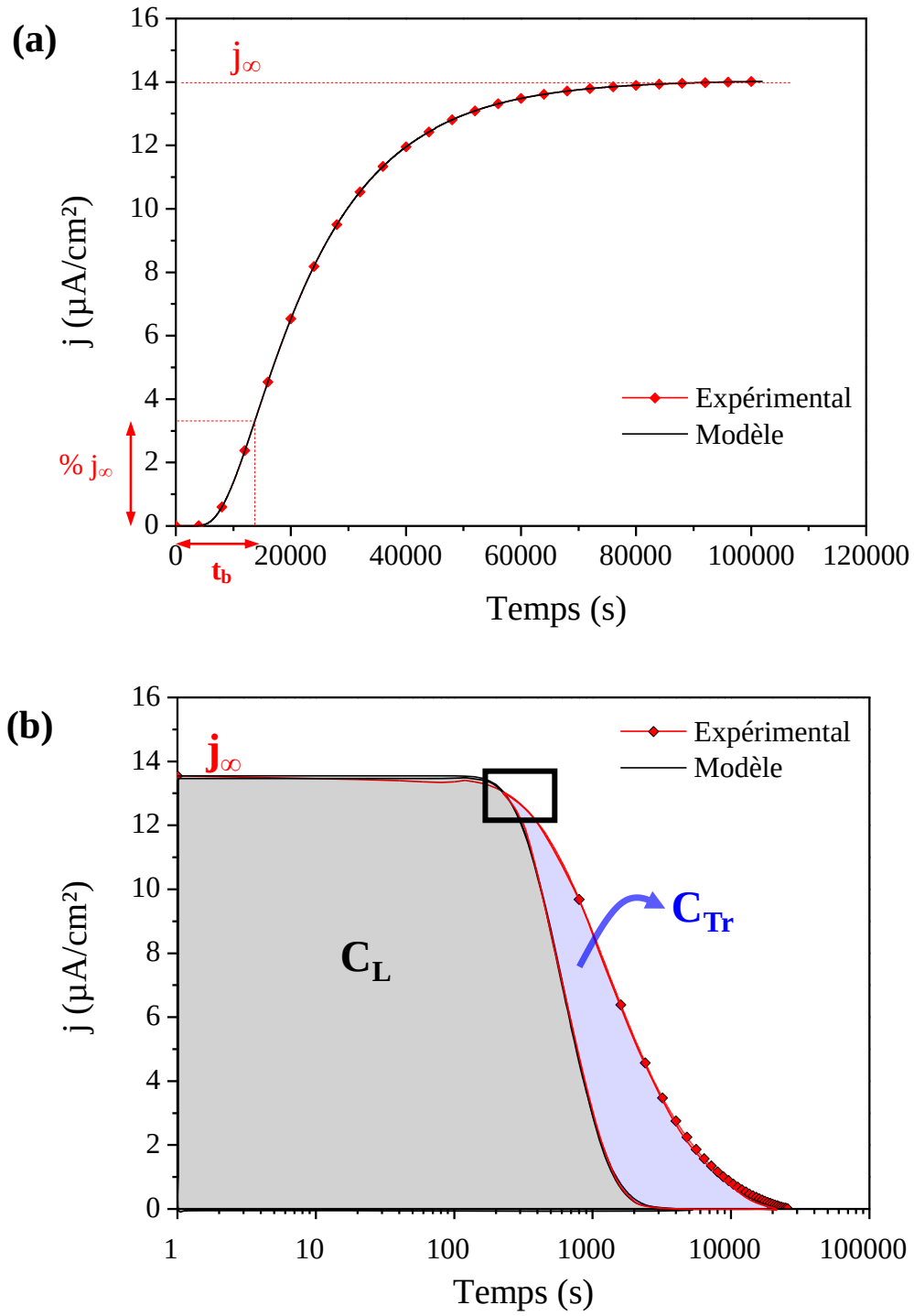


Figure II-12: Exemple de courbes de perméation électrochimique a) étape de chargement, b) étape de désorption.

C. 1. 4. Analyse des données

L'analyse des données de perméation repose sur la résolution des équations de diffusion de Fick. De nombreux travaux ont permis d'établir des modèles théoriques de la perméation de l'hydrogène dans un matériau à partir des solutions de ces équations. Nous présenterons les principales caractéristiques extraites à partir de l'analyse des courbes de perméation. Concernant la résolution et le développement des équations de Fick, les travaux de S. Frappart, de A. M. Brass et A. Chanfeau **[Chanfreau 1992; Brass 1995; Frappart 2011a]** représentent d'excellentes références.

La courbe de chargement en hydrogène présentée en figure II-12a suit le modèle de diffusion classique obtenu par la résolution des équations de Fick avec des conditions aux limites bien spécifiques **[Chanfreau 1992; Brass 1995; Frappart 2011a]**. L'analyse de cette courbe permet alors de déterminer le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène dans la membrane durant le chargement $D_{eff,c}$ (m^2/s) et la concentration sub-surfacique d'hydrogène côté chargement et dite concentration sub-surfacique effective C_{0eff} (ppm wt). La notion de « effective » permet de spécifier que les deux paramètres expérimentaux $D_{eff,c}$ et C_{0eff} sont des grandeurs apparentes et prennent en compte des effets de piégeage et d'accélération de la diffusion de l'hydrogène.

a) L'étape de chargement

Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion effectif est directement dépendant du temps de sortie t_b du flux d'hydrogène côté détection et de l'épaisseur e de la membrane. Selon, **[Chanfreau 1992; Brass 1995; Frappart 2011a]** le coefficient de diffusion effectif s'exprime selon l'équation :

$$D_{eff,c} = \frac{e^2}{M \times t_b} \quad (m^2/s) \qquad \text{(Eq. II-2)}$$

avec e l'épaisseur de l'échantillon, t_b est appelé le " breakthrough time" correspondant au temps de détection du flux d'hydrogène comme le montre la figure II-12a, et M une constante

qui dépend de t_b. Selon Brass *et al*. [**Brass 1995**] et Frappart *et al.* **[Frappart 2010]**, le temps t_b spécifie le degré de piégeage de l'hydrogène et il correspond à un pourcentage de j_∞. Généralement, l'effet du piégeage est plus important au début du chargement **[Brass 1995; Frappart 2010; Frappart 2011b; Oudriss 2011; Oudriss 2012b]**. Au cours du temps, les différents pièges présents dans la membrane se « remplissent » jusqu' au régime stationnaire. A ce stade, une partie des pièges sont saturés alors que d'autres sont en équilibre avec l'hydrogène interstitiel **[Brass 1995; Frappart 2010; Frappart 2011b; Oudriss 2011; Oudriss 2012b]**. Par conséquent, en régime stationnaire (j_∞) l'effet du piégeage est relativement négligeable.

Dans le cadre de notre étude, nous avons établi conformément aux précédents travaux de **[Arantes 1993; Brass 1995; Doyle 1995; Frappart 2011a]** le temps t_b à 10% de j_∞. Et d'après les calculs de Chanfreau **[Chanfreau 1992]** la constante M à 10% de j_∞ correspond à 15,3.

Concentration sub-surfacique

Selon **[Brass 1995; Frappart 2010; Frappart 2011b; Oudriss 2011; Oudriss 2012b]** la concentration sub-surfacique effective de l'hydrogène C_{0eff} dépend de la densité de courant en régime stationnaire (j_∞) et du coefficient de diffusion effective $D_{eff,c}$ selon l'équation :

$$C_{0eff} = \frac{j_\infty \times e}{F \cdot D_{eff,c}} \quad (\text{ppm wt}) \qquad \text{(Eq. II-3)}$$

avec *e* l'épaisseur de la membrane, *F* la constante de Faraday (96 485 C/mol). La concentration sub-surfacique en hydrogène C_{0eff} est défini si et seulement si l'hydrogène en surface est en équilibre thermodynamique avec l'hydrogène sub-surfacique **[Addach 2009]**.

b) L'étape de désorption

Lorsque le régime stationnaire est atteint (figure II-12a), le chargement est interrompu et l'étape de désorption est alors effectuée (figure II-12b). Cette séquence implique la libération côté détection de l'hydrogène interstitiel (*Lattice : L*) et du piégé réversiblement (*Trapped reversibly : Tr*). En effet, à température ambiante, l'énergie apportée à la membrane est suffisante pour activer la diffusion interstitielle de l'hydrogène et aussi pour que l'hydrogène

« attrapé » par des pièges modérés ou « réversibles » tels que le champ de contrainte autour d'une dislocation soit libéré **[Oudriss 2011]**. En utilisant la procédure proposée par Frappart **[Frappart 2011a]** qui est basée sur les travaux de Zakroczymski **[Zakroczymski 2006]**, nous pouvons évaluer les concentrations d'hydrogène interstitiel (C_L) et piégé réversiblement (C_{Tr}). La figure II-12b illustre clairement une différence entre la désorption expérimentale enregistrée sur la face de sortie lors d'un essai de perméation et la courbe théorique obtenue en utilisant les solutions classiques des lois de diffusion de type Fick avec comme condition en face d'entrée $C_{0eff} = 0$ **[Zakroczymski 2006; Frappart 2010]**.

Coefficient de diffusion en désorption : $D_{eff,d}$

La courbe théorique représente le transport d'hydrogène lorsque la membrane est supposée vacante de tout piège d'hydrogène, et elle ne considère donc que la diffusion d'hydrogène interstitiel. Par conséquent, lorsque nous modélisons la courbe expérimentale par la courbe théorique en variant le coefficient de diffusion théorique dans les solutions des équations de Fick nous obtenons une bonne corrélation au début de la courbe de désorption (figure II-12b), et le coefficient de diffusion théorique équivalent correspond alors à la diffusion interstitielle effective $D_{eff,d}$. Nous précisons le caractère « effectif » car en absence de piégeage à ce niveau, la diffusion interstitielle peut être affectée par des phénomènes d'accélération le long des joints de grains. Donc cette méthodologie d'analyse permettra de mettre en évidence les phénomènes de « courts-circuits de diffusion » si elles ont lieu.

Concentrations d'hydrogène interstitiel et piégés réversiblement et irréversiblement : C_L, C_{Tr}, C_{Tir}

La courbe expérimentale de désorption correspond à la désorption d'hydrogène interstitiel et piégé réversiblement. Sachant que la courbe de désorption théorique, déduite des solutions des équations de diffusion de Fick, ne prend pas en compte l'effet du piégeage et correspond seulement à l'hydrogène interstitiel C_L, alors la différence d'aire entre la courbe théorique et expérimentale correspond à la concentration d'hydrogène piégé réversiblement C_{Tr}. Il est très important de souligner que lorsque le chargement est interrompu et la solution est évacuée de la cellule, alors une désorption de l'hydrogène peut se produire du côté chargement. Selon l'analyse de Zakroczymski **[Zakroczymski 2006]**, 2/3 de la quantité d'hydrogène est évacuée côté chargement alors que seulement 1/3 de l'hydrogène sort du côté cellule de désorption. Par conséquent, les valeurs de C_L et C_{Tr} obtenues doivent être corrigées par un facteur de 3.

Enfin, il est possible d'estimer la quantité d'hydrogène piégé irréversiblement C_{Tir} selon l'équation suivant :

$$C_{Tir} = < C > - C_{Tr} - C_L \qquad \text{(Eq. II-4)}$$

avec <C> la centration moyenne d'hydrogène dans la membrane. Dans le cas du nickel $<C>=C_{0eff}/2$.

C. 1. 5. Essais de permeation avec différentes températures

Les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène sont des processus thermiquement activés et suivent une loi de type Arrhénius. Cette caractéristique est déterminante, car elle permet d'identifier le(s) mécanismes de diffusion et les différents états de l'hydrogène selon une approche énergétique. En effet, chaque état est associé à un site interstitiel ou de piégeage qui présente un « puit » d'énergie plus au moins important selon la nature du site. Les principaux états de l'hydrogène sont :

- L'hydrogène interstitiel (C_L) qui est associé aux sites interstitiels (octaédrique dans les c.f.c.) et dont l'énergie est ΔE_L.

- L'hydrogène piégé réversiblement (C_{Tr}) associé aux sites de piégeage réversible dont l'énergie de piégeage est ΔE_{TLr}.

- L'hydrogène piégé irréversiblement (C_{Tir}) associé aux sites de piégeage irréversible dont l'énergie de piégeage est ΔE_{TLir}.

Le schéma figure II-13 résume les différents sites présents dans un matériau cristallin selon leur niveau d'énergie.

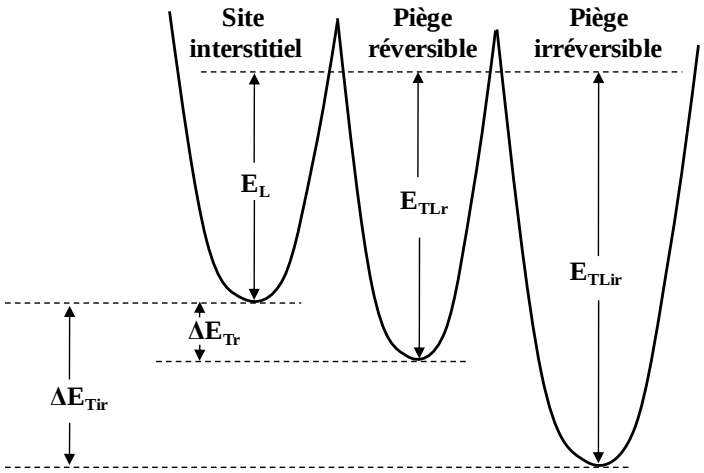


Figure II-13 : Nature des sites de piégeage selon leur niveau d'énergie

Soulignons que l'énergie du piégeage $\Delta E_{TL(i)}$ d'un site *i* ε {r, ir} est associée à l'énergie d'interaction de l'hydrogène avec le site *i* $\Delta E_{T(i)}$ et l'énergie interstitielle selon l'équation **[Oriani 1970; Frappart 2010]:**

$$\Delta E_{TL(i)} = \Delta E_L + \Delta E_{T(i)} \qquad \text{(Eq. II-5)}$$

Cette approche énergétique nous a amené à effectuer des essais de perméation électrochimique à différentes températures afin d'identifier les énergies des différents sites présents dans nos microstructures. Expérimentalement, nous avons réalisé des essais de perméation classique avec quatre températures : 25, 35, 45 et 55°C. Nous avons réalisé ces essais sur deux microstructures différentes. Le nickel polycristallin d'une taille de grains moyenne de 18µm et sur le nickel monocristallin (100). Nous avons appliqué la procédure d'analyse que nous avons introduite auparavant afin de déterminer pour chaque température, les coefficients de diffusion effectifs $D_{eff,c}$ et $D_{eff,d}$, et les concentrations d'hydrogène ; C_L, C_{Tr} et C_{Tir}.

Nous allons décrire par la suite la procédure d'analyse des différentes données extraite afin de déterminer le(s) mécanisme(s) de diffusion et les différents états de l'hydrogène.

Les coefficients de diffusion

Généralement, le coefficient de diffusion de l'hydrogène (chargement et désorption) suit une loi de type Arrhénius exprimée selon l'équation :

$$D_{eff} = D_{0eff} \exp\left[-\frac{\Delta E_D}{k_B T}\right] \quad \text{(Eq. II-6)}$$

avec D_{0eff} un facteur pré-exponentiel relative à la probabilité des sauts d'atomes d'hydrogène **[Wimmer 2008; Frappart 2010]**, ΔE_D est la barrière d'énergie associée au mécanisme de diffusion dominant **[Kuhn 1991]**, et k_B est la constante de Boltzmann.

En représentant les coefficients de diffusion ($D_{eff,c}$ et $D_{eff,d}$) en fonction de l'inverse de la température 1/T, nous pouvons déterminer l'énergie d'activation de la diffusion ΔE_D. Nous pouvons alors identifier le mécanisme de diffusion de l'hydrogène le plus dominant selon la valeur de ΔE_D.

Les concentrations d'hydrogène interstitiel et piégé

La concentration d'hydrogène interstitiel ou la solubilité est généralement exprimé en fonction de température T et l'énergie de solubilité ΔE_L selon l'équation **[Fukai 2005; Frappart 2010]** :

$$C_L = K\sqrt{P_{H_3}} \exp\left[-\frac{\Delta E_L}{k_B T}\right] \quad \text{(Eq. II-7)}$$

avec K est une constante de la solubilité, P_{H2} la pression d'hydrogène, et k_B est la constante de Boltzmann.

Alors que la concentration d'hydrogène $C_{T(i)}$ piégé dans un site i ε {réversible, irréversible} est exprimée en fonction de la température T et l'énergie d'interaction de l'hydrogène avec le site *i* $\Delta E_{T(i)}$ selon l'équation **[Frappart 2010]**:

$$Ln(\frac{C_{Ti}}{C_L}) = -Ln(\frac{N_L}{N_T - C_{Ti}}) + \frac{\Delta E_{Ti}}{k_B T} \quad \text{(Eq. II-8)}$$

En traçant C_L ainsi que Ln ($C_{T(i)}/C_L$) en fonction de l'inverse de la température 1/T, nous pouvons déterminer alors les différentes énergies : ΔE_L, ΔE_{Tr}, et ΔE_{Tir} respectivement l'énergie des sites interstitiels, des sites de piégeage réversibles et irréversibles.

Enfin, nous pouvons déduire à partir de l'équation (Eq. II-5) les énergies de piégeage réversible et irréversible ΔE_{LTr} et ΔE_{LTir}

C.2. Spectroscopie de thermo-désorption (TDS)

La spectroscopie de désorption thermique est une technique qui permet d'extraire et d'analyser la quantité d'hydrogène présent dans un métal ou alliage. Elle est considérée comme une technique complémentaire à l'essai de perméation, car certaines données de perméation telles que les concentrations d'hydrogène sont extraites selon des modèles pré-établis, alors que la TDS permettent d'effectuer des mesures directes. Par conséquent, en confrontant les résultats des deux techniques, nous pouvons valider ou/et corriger notre approche théorique adoptée dans l'analyse des résultats des essais de perméation.

Nous avons réalisé des analyses TDS avec un analyseur d'hydrogène Jobin Yvon Horiba EMGA-621W. Cet appareil est composé d'un système sous vide couplé à un détecteur de conductivité thermique, le dispositif complet de la TDS est présenté dans l'annexe 5. Nous présentons brièvement le principe général de cette technique. Ensuite nous discuterons des deux principales procédures que ont été appliquées afin d'évaluer la concentration d'hydrogène piégés irréversiblement après un essai de perméation et de déterminer les énergies de piégeage.

Généralement un essai de TDS consiste à introduire un échantillon dans la chambre à vide de l'appareil. Lorsque le vide atteint une pression P $<10^{-8}$ mbar, l'échantillon est automatiquement inséré dans un four à impulsion. Ce dernier est ensuite chauffé selon différentes vitesses jusqu'à 2000°C. L'hydrogène désorbé est alors détecté et analysé par catharomètrie gazeuse. Ainsi l'hydrogène est quantifié en ppm massique. Dans le cadre de

cette étude, deux procédures d'analyse distinctes ont été utilisées ; une première procédure qui consiste à quantifier la quantité d'hydrogène piégé irréversiblement, et une seconde qui permet d'évaluer les différents niveaux d'énergie associés aux états de l'hydrogène.

C. 2. 1. Mesure de C_{Tir}

La première procédure que nous avons adoptée permet de mesurer la concentration d'hydrogène irréversiblement piégé juste après un essai de perméation. En effet, après les étapes de chargement et de désorption d'un essai de perméation, seul l'hydrogène irréversible reste piégé dans la membrane **[Frappart 2011b]**. L'échantillon est alors récupéré et poli mécaniquement avec un papier abrasif en SiC de grade 4000 afin d'éliminer la fine couche d'oxyde qui s'est formée lors de l'essai de perméation **[von Zeppelin 2003; Frappart 2011b]**. Ensuite après un nettoyage à l'acétone, l'échantillon est pesé (~200mg) et introduit dans la TDS. Lorsque les conditions du vide sont obtenues, l'échantillon est chauffé instantanément jusqu'à 2000°C et maintenu à cette température pendant 75 secondes afin de désorber la totalité d'hydrogène présent dans la membrane. Les données enregistrées correspondent alors à l'évolution de la quantité d'hydrogène en fonction du temps (figure II-14).

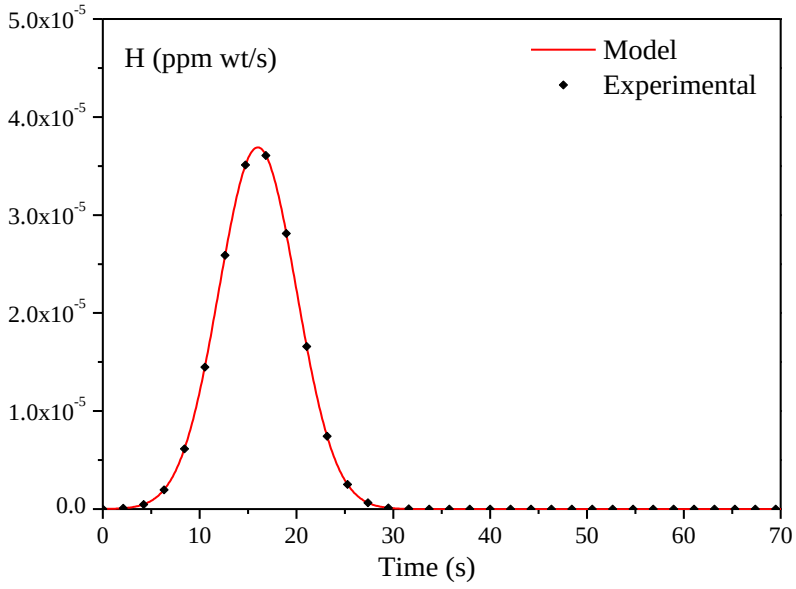


Figure II-14 : Profil de concentration d'hydrogène en fonction du temps mesurée par TDS

La concentration moyenne d'hydrogène piégé de manière irréversible C_{Tir} peut être estimée en mesurant l'aire de la courbe.

C. 2. 2. Détermination des niveaux d'énergie

La deuxième procédure est utilisée pour caractériser les énergies des différents types de pièges présents dans un matériau pré-chargé en hydrogène. Dans un premier temps, un échantillon d'une surface de 0,2 cm² est chargé cathodiquement en hydrogène à température constante (298 K) pendant 48 heures avec une densité de courant de -20 mA/cm² dans une solution de NaOH 0,1M (pH~13). La solution de chargement est préalablement désaérée durant 70 min par argon sous une pression de 1,2 bar **[Brass 1995; Frappart 2011b; Oudriss 2012b]**. Après le chargement, l'échantillon est mécaniquement poli (papier abrasif SiC 4000) (attention au temps) ensuite il est introduit dans l'analyseur TDS. Le temps du transfert est estimé entre 5 et 10 minutes. Pendant ce temps de transfert, une partie de l'hydrogène interstitielle est susceptible de se désorber. L'échantillon est chauffé jusqu'à 2000 °C avec différentes rampes de températures ; 60, 130, 230 et 500 °C/min **[Young Jr 1998; Nagumo 2001]** afin de désorber les différents états de l'hydrogène (diffusible, piégés réversiblement et irréversiblement). Le profil de désorption obtenu pour une vitesse de chauffe de 230°C/min pour un échantillon de nickel 18µm est représenté dans la figure II-15a. Ce profil présente trois pics, chaque pic correspondant à un état d'hydrogène désorbé **[Frappart 2011b; Oudriss 2012a]**. Ces pics peuvent être décrit selon une distribution Gaussienne, et le profil de désorption peut alors être représenté par la somme de trois gaussiennes (figure II-15a) **[Frappart 2011b; Oudriss 2012a]**. Sachant que la position des pics du spectrogramme est dépendante de l'énergie d'activation de dé-piégeage ΔE_{TL} (eV) (figure I-16, chapitre I), la variation de la vitesse de chauffe permettra d'accéder à cette énergie nécessaire à la désorption de l'hydrogène et peut être reliée par l'équation **[Choo 1982; Lee 1986a; Nagumo 1999a; Frappart 2011b]** :

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{\varphi}{T_{Pi}^{2}}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_{Pi}}\right)} = -\frac{\Delta E_{TLi}}{R} \qquad \text{(Eq. II-9)}$$

avec φ la vitesse de chauffe (K/s), T_{pi} la température du pic (K), and R la constante des gaz parfaits (8.31 J/mol K). Ainsi les énergies de dé-piégeage ΔE_{TLi} sont déterminées à partir de l'évolution des températures des pics T_{Pi} selon différentes vitesses de rampes en température φ **[Lee 1986a; Frappart 2011b; Oudriss 2012a]** (figure II-15).

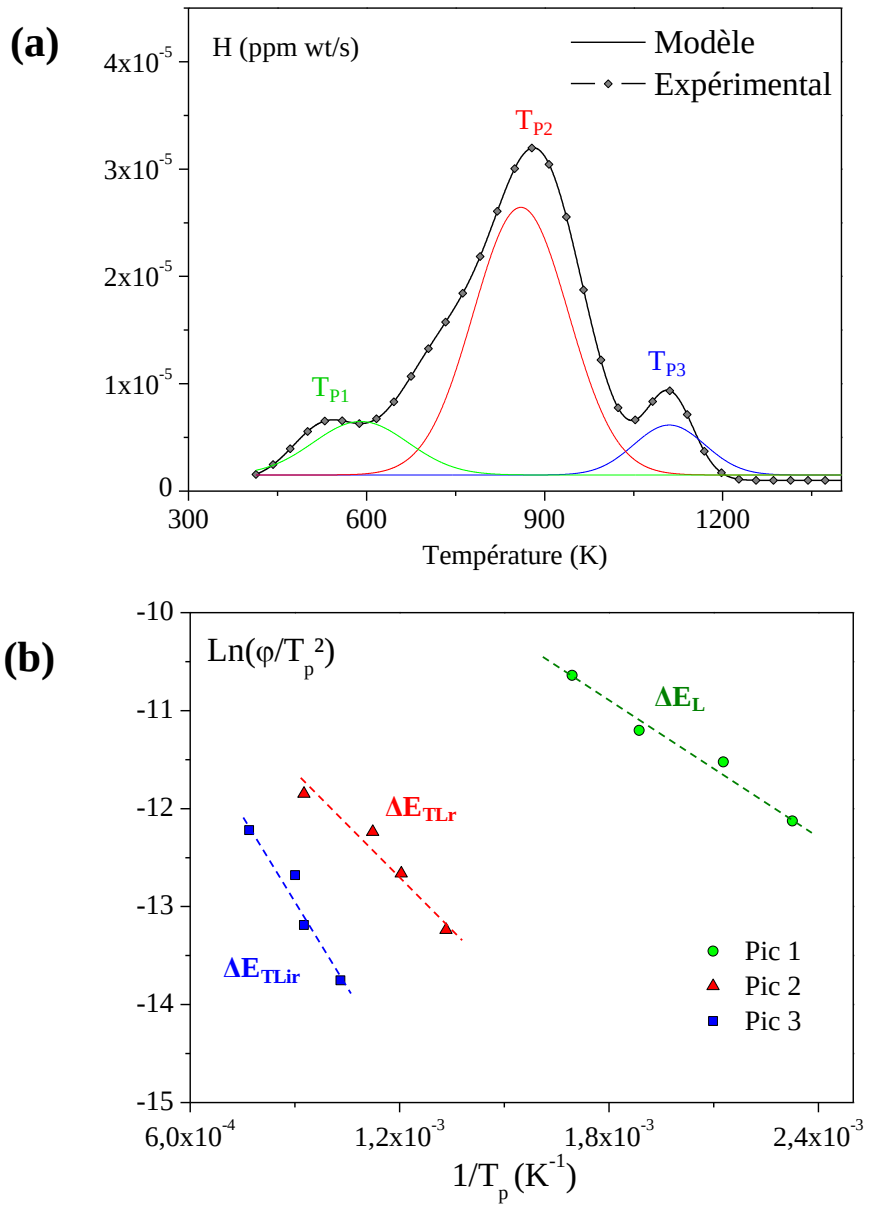


Figure II-15 : a) Spectre de désorption de l'hydrogène du nickel 18µm avec une vitesse de chauffe de 230 °C/min b)

C. 3. Approche critique : mise en place d'un protocole

C. 3. 1. Complémentarité des techniques perméation électrochimique/ TDS

L'utilisation des techniques de perméation électrochimique (EP) et de désorption thermique (TDS) représente un intérêt majeur dans l'étude de la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. En effet, leur complémentarité nous permet de valider et de confirmer les principaux

paramètres qui influent sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène. La différence entre les deux techniques se traduit par les mesures directes des concentrations et des énergies d'activation que fournit la TDS, tandis que les résultats de la PE sont basés sur des modèles théoriques. Dans le but d'établir un protocole associant les deux approches d'analyses, nous introduisons dans cette section une approche comparative et critique des différentes données que peuvent nous fournir la TDS et la EP.

L'analyse des courbes de chargement et de désorption d'un essai de perméation permet de déterminer les coefficients de diffusion effective de l'hydrogène, les différentes concentrations d'hydrogène piégés et interstitiel, ainsi que les énergies d'activation de la diffusion ΔE_D et de dé-piégeage ΔE_{TL}. Si la plupart de ces paramètres sont en accord avec des modèles de diffusion et de piégeage, les méthodes d'analyses des données expérimentales concernant la concentration d'hydrogène irréversiblement piégé C_{Tir} et les énergies de dé-piégeage ΔE_{TL} présentent des incertitudes. Selon **[Zakroczymski 2006; Frappart 2011a]**, lorsque l'étape de chargement en hydrogène durant un essai de perméation est interrompue, alors la solution de chargement est évacuée, par conséquent, une couche d'oxyde natif se forme sur la face d'entrée de l'échantillon. Cette couche d'oxyde peut affecter les processus de désorption de l'hydrogène. Donc, les concentrations d'hydrogène piégés et interstitiel ainsi que les différentes énergies associées peuvent être altérées. L'avantage d'utiliser la technique de la TDS est d'effectuer des mesures directes de ces différentes grandeurs et de les comparer avec celles obtenues en perméation. Cela nous permettra alors d'évaluer l'influence de la couche d'oxyde et de corriger ainsi les données qui sont susceptibles d'être affectées.

L'analyse de la concentration d'hydrogène irréversiblement piégé : C_{Tir}

Pour l'ensemble des microstructures de nickel polycristallin et monocristallin, nous avons comparé les concentrations d'hydrogène piégé irréversiblement déduites par les essais de perméation selon la procédure introduite dans la partie (C. 1. 4. a) de ce chapitre avec celles obtenues directement par des mesures de TDS (C. 2. 1). Cette approche a été également entreprise par Frappart *et al.* **[Frappart 2011b]** sur des aciers martensitiques. La figure II-16 présente les concentrations C_{Tir} mesurées en TDS en fonction de celles de la perméation pour le nickel polycristallin et monocristallin et des aciers martensitiques **[Frappart 2011b; Oudriss 2012a]**.

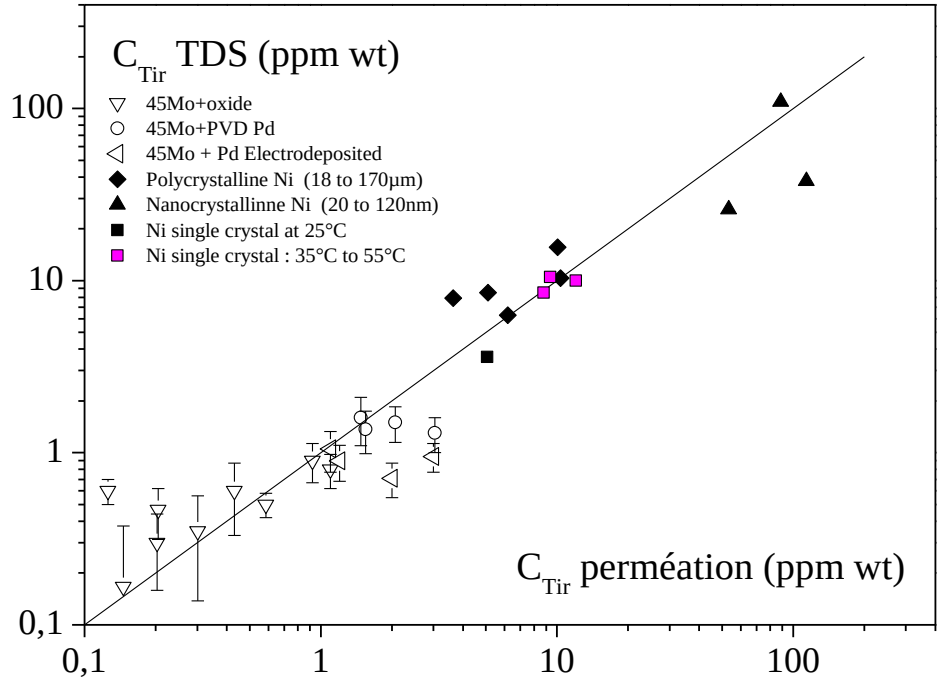


Figure II-16: Comparaison des concentrations d'hydrogène irréversible C_{Tir} obtenues en perméation et en TDS pour des aciers martensitiques, et le nickel ***[Frappart 2011b; Oudriss 2012a]****.*

La figure II-16 montre une bonne corrélation entre les concentrations d'hydrogène irréversible obtenues en TDS et en perméation. Cependant, il est important de souligner que les valeurs de C_{Tir} sont présentées en échelle logarithmique, et que des différences entre les concentrations existent. Dans le cas des aciers martensitiques, ces différences ont été considérées comme négligeables en raison des faibles valeurs de concentrations de C_{Tir} dans ce type de matériaux **[Frappart 2011b]**. En revanche, dans le cas du nickel, pour chaque microstructure, nous avons constaté que les concentrations C_{Tir} en perméation sont toujours plus importantes que celles obtenues en TDS. Cela signifie que la concentration C_{Tir} en perméation est surestimée, ce qui met en cause notre démarche d'analyse des données de perméation. Les travaux de Zakroczymski **[Zakroczymski 2006]** ont permis d'apporter un élément de réponse à cette surestimation de la concentration C_{Tir}. En effet, rappelons que durant l'essai de perméation, lorsque l'étape de chargement est interrompue, la solution NaOH côté chargement est extraite. Cela engendre alors la formation d'une couche d'oxyde native sur la face d'entrée **[Bouhattate 2011; Legrand 2012]**. D'après les calculs en éléments finis effectués par E. Legrand dans le cadre de ses travaux de thèse **[Legrand 2013]**, dans le cas du fer-α et des aciers martensitiques, cette couche d'oxyde se forme instantanément et elle constitue une

barrière à la désorption d'hydrogène côté chargement. Donc seule la désorption côté détection est possible. En revanche dans le cas du nickel, la cinétique de formation de cette couche d'oxyde est relativement lente, par conséquent, une partie de l'hydrogène se désorbe sur la face d'entrée. Cela explique que les concentrations C_L, C_{Tr} et C_{Tir} qui sont déduites à partir de la concentration d'hydrogène sub-surfacique soient surestimées.

Ce phénomène de double désorption (face d'entrée et de sortie) a été traduit théoriquement par Zakroczymski **[Zakroczymski 2006]** afin d'estimer les proportions d'hydrogène désorbées de chaque côté. La figure II-17 schématise une membrane de perméation d'une épaisseur *e*, C_{0eff} et $<C>$ représente respectivement la concentration sub-surfacique et la concentration moyenne d'hydrogène dans la membrane. *n* est un facteur de désorption qui est supérieur ou égal à 1, et qui dépend du mécanisme de désorption sur la face d'entrée. C'est-à-dire, lorsqu'une couche d'oxyde bloque la diffusion sur cette face alors $n = 1$, et dans le cas ou une désorption est possible sur la face d'entré alors n > 1.

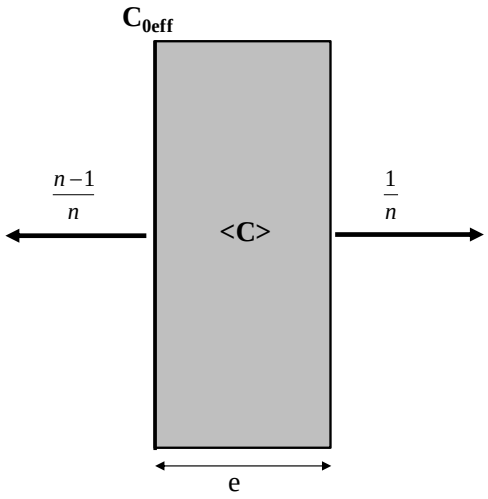


Figure II-17: Schéma d'une membrane d'une épaisseur e. La concentration moyenne d'hydrogène est <C>, et n le facteur correcteur (n≥1)

En déterminant le facteur *n* dans le cas de nos microstructures, nous pouvons alors entreprendre une démarche de correction des différentes concentrations d'hydrogène évaluées par les essais de perméation.

Concernant les données de perméation, d'après la procédure d'analyse des courbes de désorption d'hydrogène (C. 1. 4. (b)), nous pouvons évaluer les concentrations d'hydrogène

interstitiel C_L et piégé réversiblement C_{Tr}. Par un souci de simplification, nous définissons C_D=C_L+C_{Tr} comme une concentration d'hydrogène diffusible.

Pour la TDS, grâce à la concentration d'hydrogène irréversible C_{Tir}^{TDS} mesurée pas cette technique, nous pouvons déterminer la concentration réelle d'hydrogène dit diffusible C_D^* (C_D^*= C_L + C_{Tr}) selon l'équation :

$$C_D^* = < C > - C_{Tir}^{TDS} \qquad \text{(Eq. II-10)}$$

Le facteur *n* représente alors le rapport entre la concentration d'hydrogène diffusible évalué en perméation sur celle déterminé en TDS par l'équation. (Eq. II-10). Donc *n* est exprimé comme suit :

$$n = \frac{C_D}{C_D^*} = \frac{< C > - C_{Tir}^{Perméation}}{< C > - C_{Tir}^{TDS}} \qquad \text{(Eq. II-11)}$$

Grâce à l'équation II-11, *n* est estimé entre 2,4 et 3,5 pour l'ensemble de nos microstructures de nickel, alors qu'il est de l'ordre de 1 pour les aciers martensitiques. Cela confirme l'approche de double désorption qui se produit dans le cas du nickel, et que durant l'étape de désorption seulement 1/3 de l'hydrogène est détecté, alors que les 2/3 manquant sont désorbés sur la face d'entrée. Dans le cas des aciers martensitiques, la valeur de 1 pour le facteur *n* appuie l'hypothèse de formation instantanée d'une barrière barrière (couche d'oxyde) à la désorption sur la face d'entrée.

Ainsi nous pouvons utiliser le facteur n afin de corriger les concentrations d'hydrogène interstitiel C_L et piégé réversiblement C_{Tr} obtenues en perméation selon l'équation :

$$C_i^{corrigé} = n \times C_i^{Perméation} \qquad \text{(Eq. II-12)}$$

avec $i \in \{L, Tr\}$.

L'analyse des énergies de dé-piégeage de l'hydrogène : ΔE_{TL}

Avec la même démarche que celle entreprise pour les concentrations d'hydrogène irréversible, nous avons comparé les énergies des sites interstitiel ΔE_L et des sites de piégeage réversible ΔE_{LTr} et irréversibles ΔE_{LTir} obtenus par les essais de perméation à différentes températures avec celle enregistrée par les analyses TDS pour le nickel polycristallin 18µm. Nous avons également repris les données de S. Frappart **[Frappart 2011b]** sur les aciers martensitiques. La figure II-18 représente l'évolution des différentes énergies mesurées en TDS en fonction de celles évaluées par perméation.

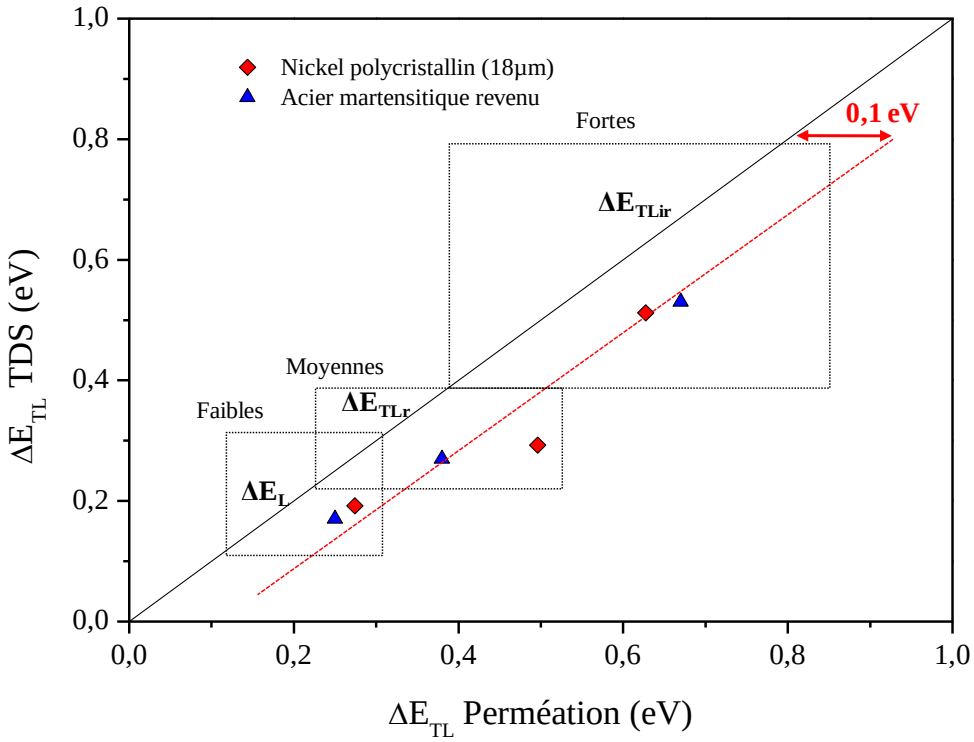


*Figure II-18 : Comparaison entre les énergies de dé-piégeage obtenues en perméation et en TDS pour des aciers martensitiques et le nickel **[Frappart 2011b; Oudriss 2011]**.*

D'après la figure II-18, nous constatons que les valeurs des énergies obtenues en TDS sont en moyenne de 0,1 eV inférieures à celles déterminées par perméation, et cela quel que soit le matériau, alors que les énergies évaluées par perméation sont en accord avec de nombreux travaux antérieurs. Frappart *et al.* **[Frappart 2011b]** ont associé cette différence aux températures mesurées par la TDS. En effet, le dispositif de thermo-désorption utilisé n'est pas équipé d'un thermocouple de précision afin de mesurer les températures réelles. Par conséquent, des incertitudes sur les températures apportées par la TDS sont envisagées.

C. 3. 2. Effet d'échelle : Approche modélisation

La technique de perméation électrochimique a été largement utilisée dans l'étude des mécanismes de diffusion d'hydrogène dans des matériaux présentant une structure hétérogène sans tenir compte de certains effets d'échelle. Dans le cas d'un matériau c.f.c. polycristallin, en raison de la faible diffusivité d'hydrogène, de nombreux auteurs ont cherché à diminuer l'épaisseur de la membrane afin de réduire les temps de mesure. Or, cette démarche a été entreprise généralement sans comparer l'échelle de la taille de grains à celle de l'épaisseur, ce qui remet en cause la représentativité des données extraites. Il est donc déterminant d'évaluer l'influence du rapport taille de grains/épaisseur de la membrane sur les mécanismes de diffusion et d'identifier les paramètres géométriques nécessaires pour une membrane afin d'extraire des données représentatives. Une étude numérique récente conduite au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) a permis d'apporter des éléments de réponse afin de clarifier les conséquences d'une telle démarche**[Legrand 2013]**. Cette étude consiste à simuler la diffusion d'hydrogène par éléments finis via le logiciel Comsol Multiphysics dans une membrane d'une épaisseur e_m. Elle représente un réseau en deux dimensions (2D) de grains hexagonaux d'une taille λ comme le montre la figure II-19. En appliquant une concentration C_0 en face d'entrée, le modèle simule la diffusion d'hydrogène dans la membrane $D_{eff.}$ Cette dernière est considérée comme effective car elle prend en compte les phénomènes de diffusion le long des joints de grains D_{gb} et dans le grain D_L.

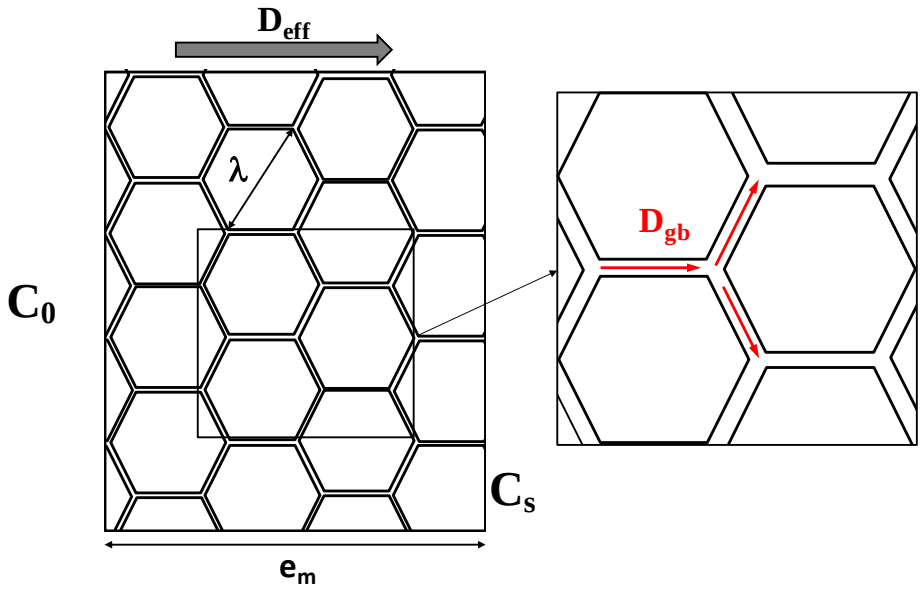


Figure II-19 : Schéma d'un réseau 2D de grains hexagonaux avec les différentes caractéristiques géométriques et les paramètres de simulation.

Sur la figure II-20a est relaté l'évolution du coefficient de diffusion effectif déterminé pour un agrégat de grain simulé en 2D en distinguant les propriétés intrinsèques de diffusion des joints de grains de celles du grain. D_{eff} dépend clairement du rapport entre l'épaisseur de la membrane et la taille de grains (e_m/λ). Il existe une valeur critique de ce rapport au-dessus de laquelle l'effet d'échelle disparaît (domaine III) ; en d'autres termes D_{eff} devient indépendant de l'épaisseur de la membrane. La transition entre les deux régimes (II et III) est fonction de la fonction de la fraction volumique de joints de grains (figure II-20b).

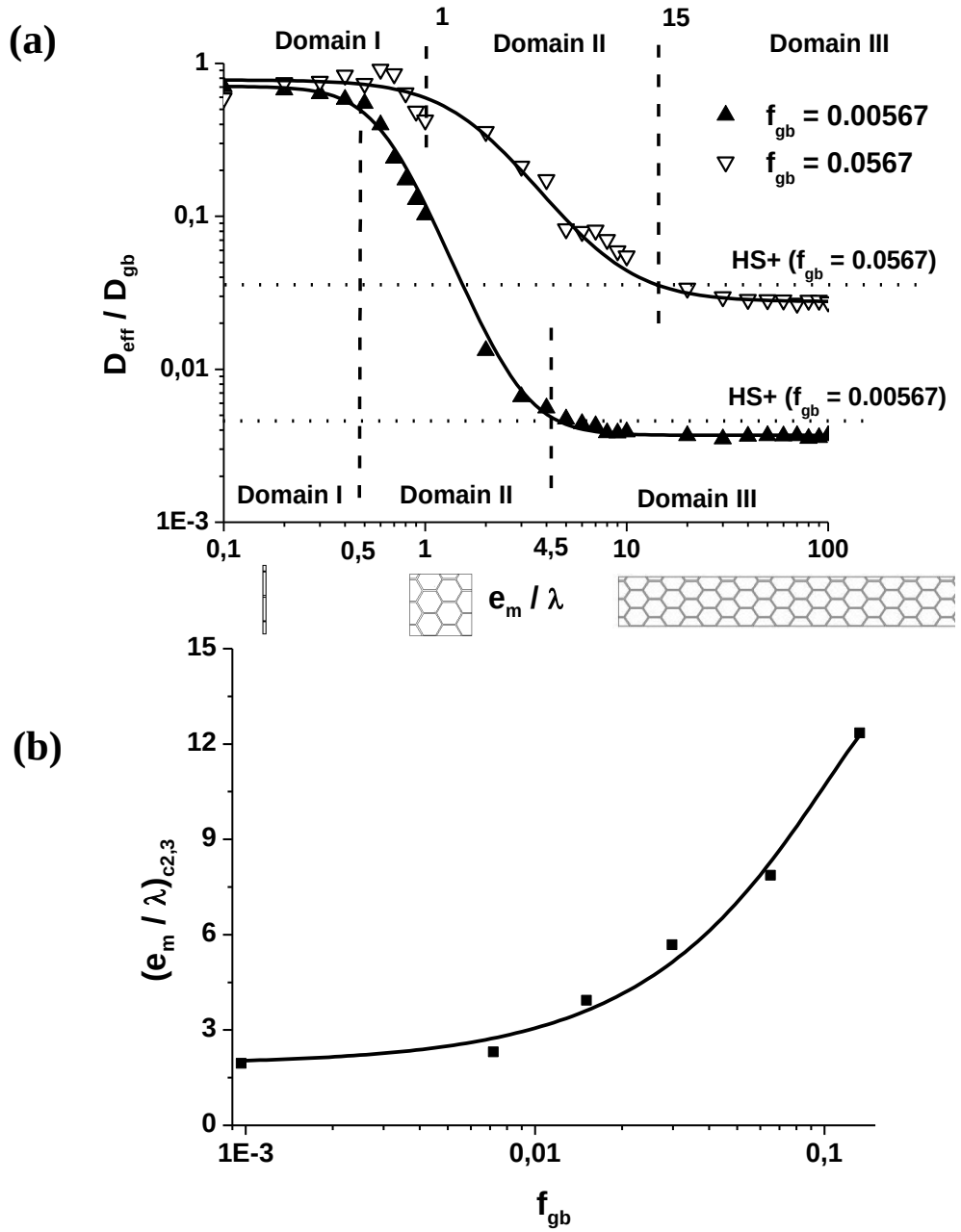


Figure II-20: (a) Evolution du ratio D_{eff}/D_{gb} en fonction du ratio e_m/λ. (b) Seuil critique définissant la transition entre les domaines II et III en fonction du ratio e_m/λ.
(calcul réalisés avec en face d'entrée C_0=1mol/m^3, en face de sortie C_s=0 mol/m^3, $D_L = 10^{-9}$ m^2/s et $D_{gb} = 10^{-6}$ m^2/s) ***[Legrand 2013]****.*

Dans l'ensemble de notre travail nous avons adopté une épaisseur de membrane de l'ordre de 200 µm+/-20 µm pour des tailles de grain allant de 168 µm à 50 nm ce qui nous conduit à un ratio e_m/λ compris entre 1,2 et 4000. Ainsi hormis pour la taille de grains de 168 µm pour

laquelle nous sommes sur le seuil critique (de l'ordre de 1,5), l'ensemble de nos essais ont été réalisés dans le domaine III et sont donc représentatifs du seul matériau d'étude.

Synthèse générale

Afin d'évaluer l'impact des différents hétérogénéités métallurgiques, une approche expérimentale a été définie : elle consiste d'abord à dissocier les défauts intrinsèques des hétérogénéités extrinsèques associées à une déformation plastique. Pour cela, deux types de microstructure de nickel ont été spécifiés : des microstructures de nickel polycristallin non déformées de plusieurs tailles de grains élaborées selon deux procédés, et des microstructures de nickel monocristallin obtenues par déformation en traction monotone et en fatigue oligocylique. Pour chaque famille de microstructure, la démarche expérimentale adoptée consiste à caractériser les défauts et hétérogénéités métallurgiques par des techniques de microscopie électronique à balayage couplées au dispositif de détection des électrons rétrodiffusés (MEB-EBSD) et en transmission (MET). Ces deux techniques permettront d'identifier les principaux facteurs métallurgiques susceptibles d'influencer le transport et la ségrégation de l'hydrogène. Ces éléments seront ensuite confrontés aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène avec des essais de perméation électrochimique. Les données obtenues par ces dernières seront complétées par des analyses en spectroscopie de désorption thermique (TDS). Soulignons que des approches géométriques ont été prises en compte afin d'éliminer les éventuels effets d'échelle.

Grâce à cette démarche expérimentale, deux études distinctes ont été effectuées. Une première qui consiste à évaluer les défauts intrinsèques dans le nickel polycristallin et leurs impacts sur l'hydrogène, et une seconde qui traite des hétérogénéités métallurgiques extrinsèques. Les résultats de chaque étude seront présentés respectivement dans le chapitre III et IV.

CHAPITRE III

Influence des défauts intrinsèques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène

Sommaire - CHAPITRE III

A. Caractérisation microstructurale 143
A. 1. Evolution de la taille de grains 143
A. 1. 1. La taille de grains 145
A. 1. 2. Densités de joints de grains et de jonctions triples 147
A. 2. Evolution de la nature des joints de grains 150
A. 2. 1. L'influence de la taille de grains 151
A. 2. 2. Les dislocations intrinsèques: GND 155
A. 3. Les jontions triples 159
A. 3. 1. La nature des jonctions triples 159
A. 3. 2. La percolation ou connectivité en 2D 163
A. 4. Bilan de l'ingénierie des joints de grains 167
B. La diffusivité et la ségrégation de l'hydrogène 169
B. 1. Evolution du flux d'hydrogène selon l'état métallurgique 169
B. 1. 1. L'étape de chargement en hydrogène 169
B. 1. 2. L'étape de désorption 171
B. 2. L'influence de la microstructure sur le transport de l'hydrogène 172
B. 2. 1. L'évolution des coefficients de diffusion 173
B. 2. 2. Evolution des différentes concentrations en hydrogène dans le matériau 176
B. 3. Diffusion et piégeage : Aspect énergétique 177
B. 3. 1. Influence de la température sur la diffusivité de l'hydrogène 179
B. 3. 2. Les différents états de l'hydrogène 183
B. 3. 3. Synthèse sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène 189
C. Interactions Hydrogène-Joints de grains 191
C. 1. Accélération de la diffusion de H le long des joints de grains et jonctions triples 191
C. 1. 1. L'influence des joints de grains généraux ou random (R) 192
C. 1. 2. L'influence des joints de grains spéciaux (CSL) 195
C. 1. 3. Cas des matériaux nanocristallins : influence des jonctions triples 196
C. 1. 4. Approche théorique : modèle de diffusion 197
C. 2. Piégeage de l'hydrogène au niveau des joints de grains 199
C. 2. 1. Détermination de la densité des sites de piégeage: modèle théorique 200
C. 2. 2. Impact des sites de piégeage sur la transport de l'hydrogène 202
C. 2. 3. Le piégeage et les joints de grains spéciaux : Dislocations intrinsèques 203
C. 2. 4. La présence d'autres sources de piégeage : 207
Bilan et Conclusions 213

Ce chapitre a vocation d'apporter des éléments de réflexions sur l'impact de différents défauts métallurgiques sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans le nickel polycristallin. Dans la synthèse bibliographique, nous avons identifié les joints de grains et leur nature, les jonctions triples, ainsi que les dislocations intrinsèques comme étant les principaux défauts métallurgiques susceptibles d'affecter le transport et la ségrégation de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c. polycristallins revenus. Suite à cela, nous avons défini une première orientation de notre étude. Cette dernière se traduit par l'évaluation de l'interaction de ces défauts métallurgiques avec les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel polycristallin.

Afin de faire varier la nature, la distribution ainsi que les densités de ces défauts métallurgiques, nous avons élaboré plusieurs microstructures de nickel polycristallin de différentes tailles de grains. Ensuite nous avons analysé ces microstructures afin de suivre l'évolution des caractéristiques des défauts. Nous avons alors confronté ces évolutions aux mécanismes de transport et de piégeage de l'hydrogène.

Ce chapitre est composé de trois grandes sections :

- Une première partie traite de la caractérisation microstructurale du nickel polycristallin de différentes tailles de grains. Dans cette section nous discuterons de l'évolution de la taille de grains en relation avec les procédés d'élaboration. Grâce à l'utilisation de la technique MEB-EBSD, nous avons établi des liens entre l'évolution de la taille de grains et la nature et la distribution des différents défauts microstructuraux.

- Dans la deuxième section, nous avons identifié les différents mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène pour toutes les microstructures élaborées. Cette partie a été principalement conduite en utilisant deux techniques expérimentales : la perméation électrochimique (EP) et la spectroscopie de désorption thermique (TDS).

- Enfin, dans le dernier volet, nous avons confronté les résultats des différentes caractérisations microstructurales aux mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène. Cette démarche nous permettra alors d'établir un lien entre les défauts microstructuraux et leurs caractéristiques (densités, natures et distributions) avec le comportement de l'hydrogène.

A. Caractérisation microstructurale

Nous rappelons que différentes microstructures de nickel polycristallin ont été obtenues. En utilisant deux procédés d'élaboration, nous disposons d'une large gamme de tailles de grains dans l'objectif de faire varier les caractéristiques des différents défauts métallurgiques. L'identification de ces derniers ainsi que leurs caractéristiques ont été obtenues par la technique de diffraction d'électrons rétrodiffusés «EBSD : Electron Back-Scatter Diffraction » couplée à un microscope électronique à balayage (MEB-EBSD) selon les procédures décrites dans la partie B du chapitre 2. Nous présentons dans cette section les différentes microstructures élaborées ainsi que l'évolution des différents paramètres et défauts métallurgiques et leurs caractéristiques.

A. 1. Evolution de la taille de grains

La première approche de cette étude consiste à évaluer la taille de grains des différents échantillons de nickel polycristallin d'une pureté de 99,99%. Cette démarche nous permettra d'abord de comparer nos microstructures à celles obtenues par **[Haddou 2003; Godon 2010a]** et de valider ainsi les protocoles expérimentaux adoptés. Ensuite, nos microstructures seront identifiées selon une taille de grains moyenne permettant d'associer cette dernière aux évolutions des principaux défauts métallurgiques et leurs caractéristiques. Ainsi les résultats relatifs à l'évolution de la taille de grains et de la densité des joints de grains et des jonctions triples seront développés dans cette partie.

Les différentes microstructures, obtenues par électrodéposition (échelle nanométrique) ou par des traitements thermiques (échelle micrométrique) ont été caractérisées en MEB-EBSD selon la procédure décrite dans la partie A du chapitre II. Plusieurs cartographies d'orientation cristallographique sont représentées dans la figure III-1.
Les figures de pôle inverse de l'ensemble des microstructures n'ont révélé aucune texture dominante. Ce résultat n'est pas surprenant car les différents procédés et protocoles d'élaborations précédemment établis **[Haddou 2003; Godon 2010a]** ont été adaptés afin d'obtenir des microstructures non-texturées.

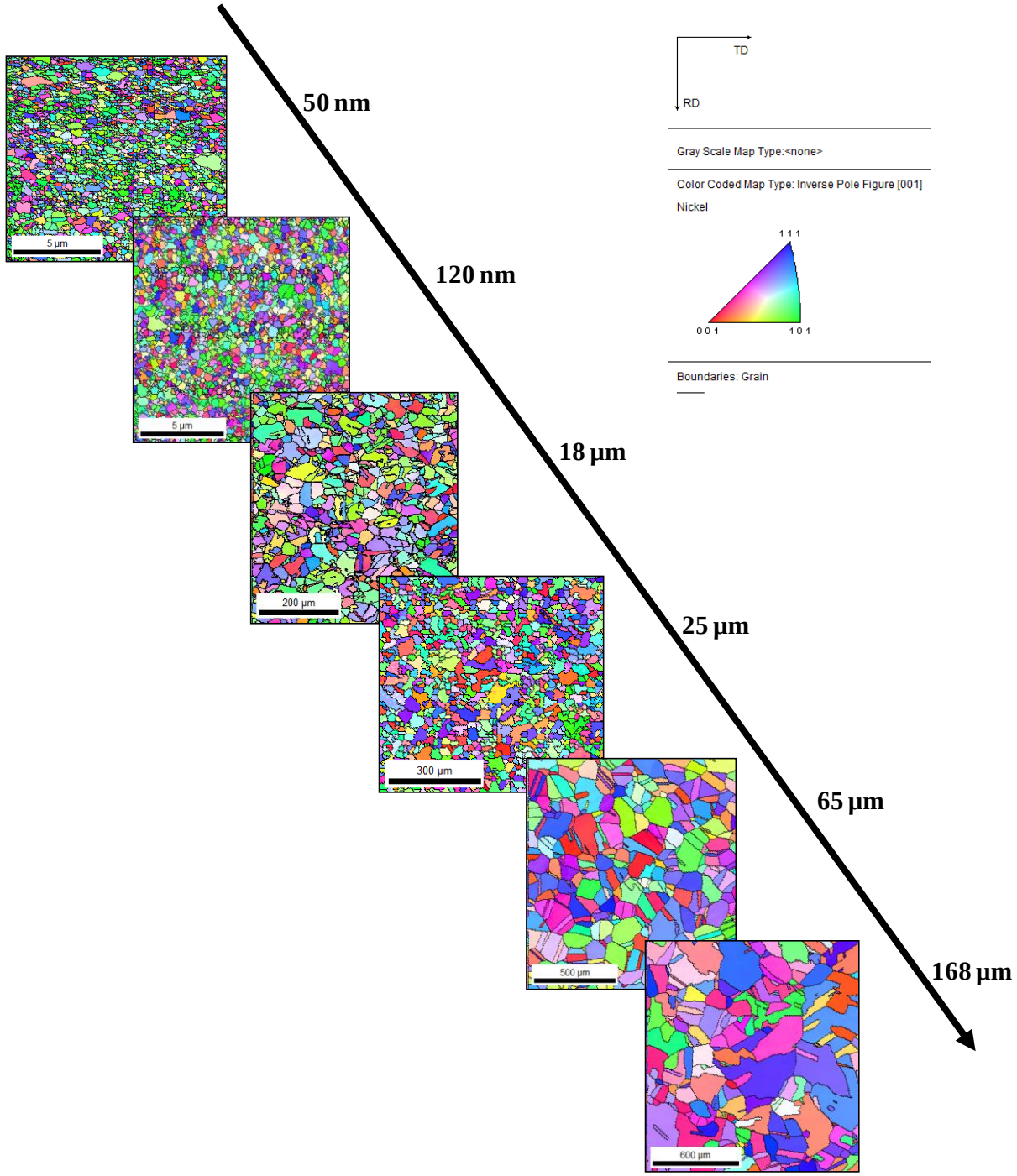


Figure III-1 : Cartographies d'orientation cristallographique de plusieurs microstructures de nickel polycristallin.

A. 1. 1. La taille de grains

L'analyse des cartographies via le logiciel TSL OIM-Analysis a contribué dans un premier temps à évaluer la taille de grains et à valider ainsi les procédés et conditions d'élaboration précédemment établis **[Haddou 2003; Godon 2010a]**. Un exemple de microstructure, analysée avec OIM est présenté dans la figure III-2b. Nous pouvons distinguer sur cette cartographie EBSD les différents grains selon leur taille/diamètre. La fraction des grains selon leur diamètre moyen est ensuite estimée. Cette démarche permet alors d'établir une analyse statistique afin d'évaluer la taille moyenne des grains associée aux microstructures élaborées **[Haddou 2003; Godon 2010a; Keller 2011]**.

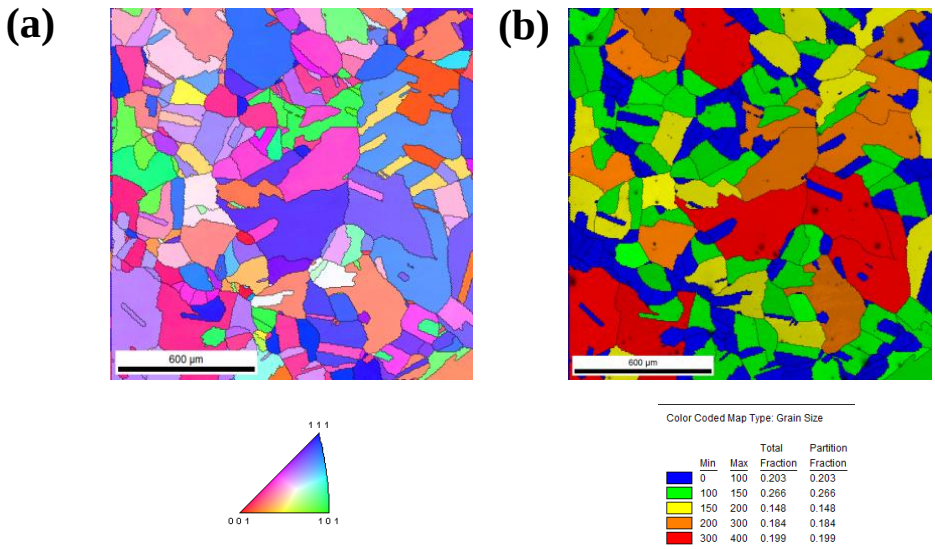


Figure III-2 : a) Cartographie d'orientation cristallographique du nickel 45 µm, b) indentification des grains par TSL-OIM selon leur taille.

La figure III-3a présente les distributions normalisées de tailles de grains obtenus pour le nickel. Ces distributions sont correctement décrites par une loi statistique de type gamma dont l'expression est présentée dans l'équation Eq. III-1:

$$f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha+1)\beta^{\alpha+1}} x^{\alpha} \exp\left[-\frac{x}{\beta}\right] \qquad \text{(Eq. III-1)}$$

avec $f(x) = P \cdot \bar{d}$, $x = \frac{d}{\bar{d}}$ et $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} u^{x-1} e^{-x/\beta} du$ (x>0).

Ces distributions sont dépendantes de deux paramètres : la taille de grains moyenne $\bar{d}$ et la variance σ^2. Selon ces distributions, les tailles moyennes de grains obtenues sont en accord avec les résultats de **[Haddou 2003]** sur le nickel polycristallin et de **[Godon 2011]** sur le nickel nanocristallin. Cela confirme alors les procédés et conditions d'élaboration des différentes microstructures. D'autre part, une analyse de la variance selon la microstructure est nécessaire pour mettre en avant des éventuels effets de la nature du procédé et/ou des mécanismes d'élaborations.

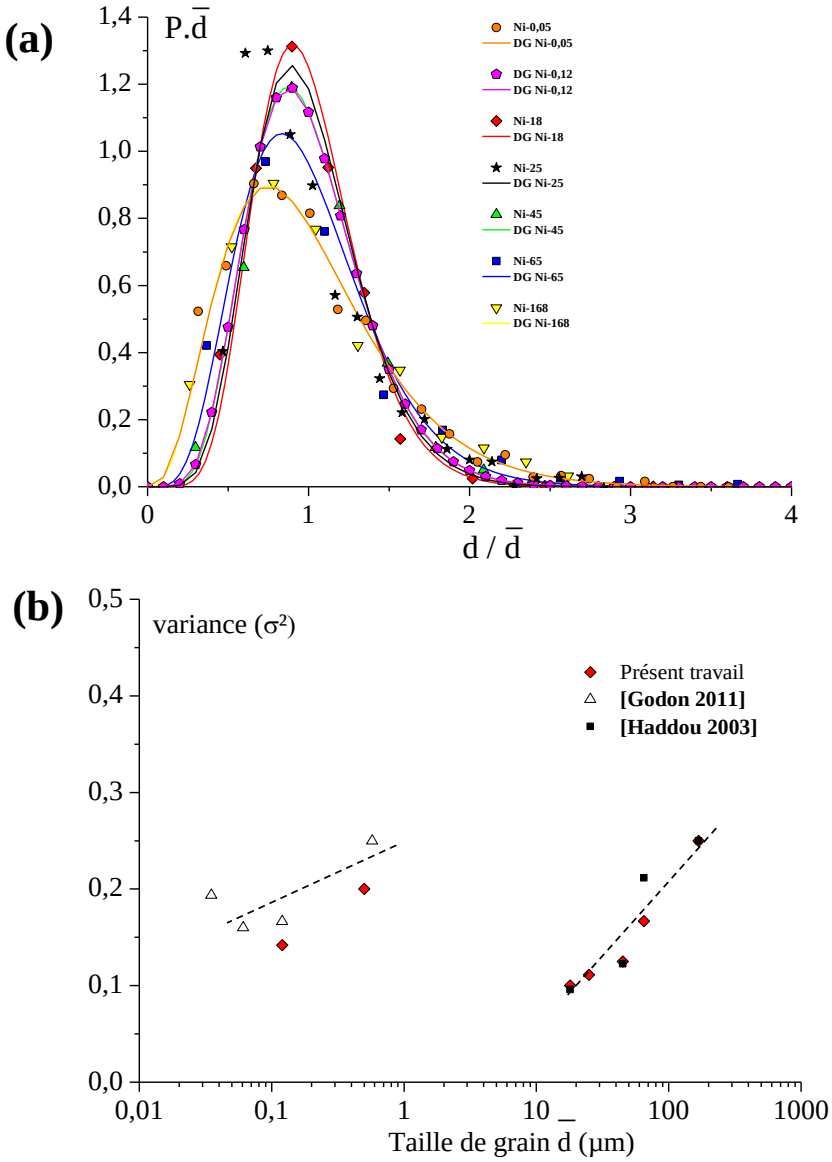


Figure III-3 : a) Distributions normalisées des diamètres des grains obtenues par EBSD pour plusieurs microstructures de nickel. b) Evolution de la variance en fonction de la taille de grains.

La figure III-3b présente l'évolution de la variance σ^2 en fonction de la taille de grains moyenne $\bar{d}$. Selon cette figure, les variances obtenues dans cette étude sont du même ordre de grandeur que celles relatées par [**Haddou 2003**] dans le nickel microcristallin et par **[Godon 2010a]** dans les nanocristallins. D'autre part, pour les deux types de microstructures (microcristalline et nanocristalline), nous observons une diminution de la variance lorsque la taille de grains diminue. Cette évolution traduit une homogénéisation des tailles des grains dans une même microstructure. Par ailleurs, la différence entre les variances ainsi que de leurs évolutions dans les deux microstructures peuvent être directement associées aux mécanismes de formation des grains et des joints de grains. Effectivement, dans le cas des structures microcristallines, les traitements thermiques favorisent la formation de joints de grains qui délimitent des grains selon le mécanisme de restauration. En revanche, dans les structures nanocristallines, il a été établi que la formation de la microstructure nanocristalline s'effectue selon des processus de germination, de croissance et de coalescence des grains.

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de deux techniques d'élaboration a permis d'obtenir plusieurs tailles de grains variant de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique.
Les variances sont relativement faibles, cela relate une relative homogénéisation des microstructures en termes de tailles des grains. Selon la technique d'élaboration, deux mécanismes de formation de grains sont distingués.

Par souci de simplification, nous désignerons par la suite la taille de grains moyenne par « d » au lieu de « $\bar{d}$ ».

A. 1. 2. Densités de joints de grains et de jonctions triples

L'analyse des cartographies d'orientation par le logiciel OIM-Analysis permet d'estimer le nombre de joints de grains et des jonctions triples par cartographie. Ces deux paramètres sont représentés dans le logiciel OIM comme des segments pour les joints de grains et comme des points triples pour les jonctions. Nous précisons que l'analyse d'une cartographie par OIM permet de classer les populations de joints de grains selon plusieurs critères (nature, désorientation…). Ces informations sont fournies sous la forme d'une fraction en nombre par rapport au nombre total des joints de grains présents sur la cartographie analysée. Nous avons

choisi de présenter la densité de joints de grains et des jonctions triples comme un nombre par rapport à la surface de la cartographie EBSD (nombres/m^2).

Ainsi les densités « *en nombre* » des joints de grains et des jonctions triples ont été évaluées pour l'ensemble des échantillons analysés. La figure III-4 présente l'évolution de ces densités en fonction de la taille de grains (d). Nous avons complété nos données expérimentales par l'analyse d'autres microstructures de nickel nanocristallin non-texturé élaborés par A. Godon **[Godon 2010a]**.

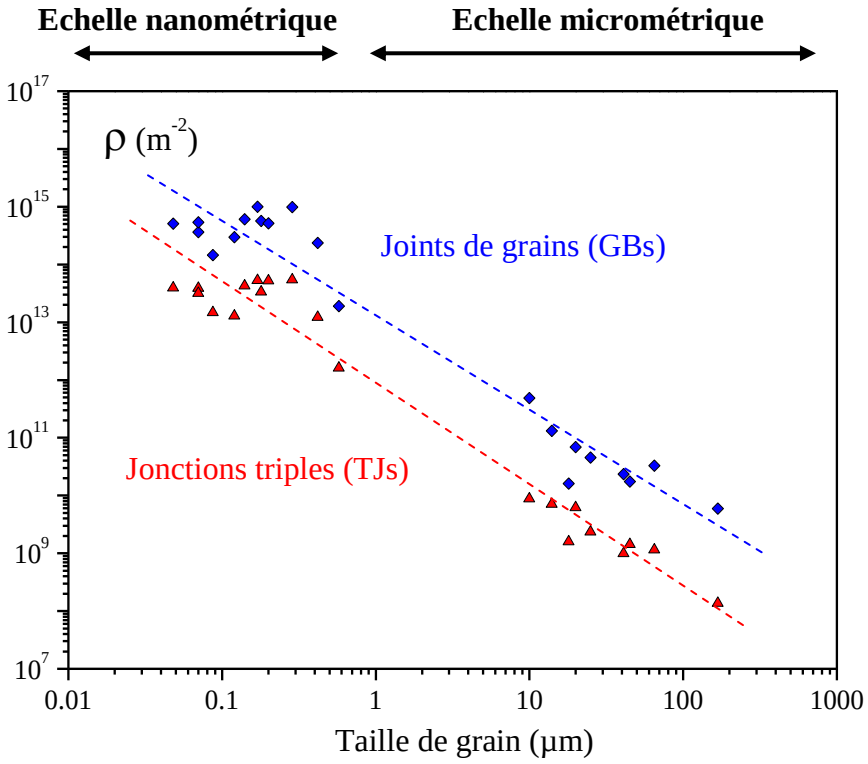


Figure III-4 : Evolution de la densité des joints de grains et des jonctions triples en fonction de la taille moyenne des grains. Des microstructures de nickel nanocristallin obtenues par A. Godon ont été également analysées.

La figure III-4, révèle une dépendance de la population des joints de grains et des jonctions triples avec la taille de grains. Cette dépendance se traduit par l'augmentation des densités lorsque la taille de grains diminue. Ce résultat n'est pas surprenant, car lorsque la microstructure s'affine, cela conduit à une augmentation du nombre de grains. Par conséquent, le nombre d'interfaces (joints de grains) et la probabilité de jonction de trois joints de grains (formation de jonction triple) augmentent comme cela a été rapporté dans les travaux de Palumbo *et al*. **[Palumbo 1990b]**.

D'autre part, nous pouvons constater que les évolutions des deux densités (ρ_{GB} et ρ_{TJ}) en fonction de la taille de grains (*d*) suivent une loi puissance:

$$\rho_{GB\,ou\,TJ} = N \cdot d^{-n} \qquad \text{(Eq. III- 2)}$$

avec (N, n) un couple de constantes correspondant à (8.10^{11}; 1,72) et (10^{13}; 1,64) respectivement pour les jonctions triples (TJ) et les joints de grains (GB).

Théoriquement cette relation, qui relie les densités de joints de grains et de jonctions triples à la taille de grains, peut être démontrée en considérant les microstructures polycristallines comme étant assimilables à un réseau de grains de forme hexagonale (figure III-5a).

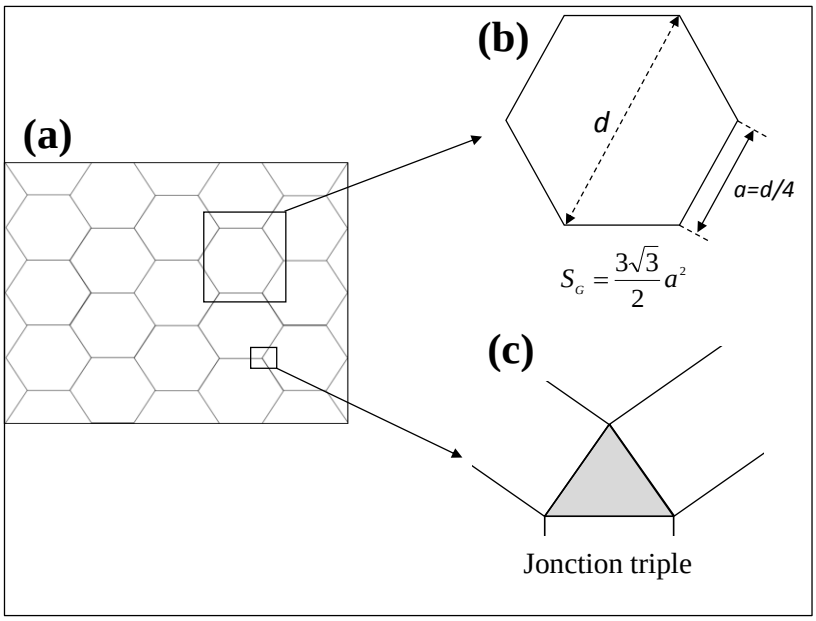


Figure III-5 : a) Réseau 2D constitué de grains de forme hexagonale, b) un grain hexagonal avec ses différentes caractéristiques géométriques, c) schéma d'une jonction triple

Les densités de joints de grains et de jonctions triples s'expriment selon les équations :

$$\rho_{GB} = \frac{n_{GB}}{S_{Totale}} \qquad \text{et} \qquad \rho_{TJ} = \frac{n_{TJ}}{S_{Totale}} \qquad \text{(Eq. III-3a)}$$

avec n_{GB} et n_{TJ} respectivement les nombres de joints de grains et de jonctions triples dans un réseau de grains d'une surface totale S_{totale}. La surface totale (S_{totale}) du réseau de grains peut

être exprimée en fonction de la surface d'un grain (S_G) et du nombre de joints de grains ou de jonctions triples :

$$S_{Totale} = 6 \cdot n_{GB} \cdot S_G = 12 \cdot n_{TJ} \cdot S_G \qquad \text{(Eq. III-3b)}$$

En supposant qu'un grain est assimilable à un hexagone régulier de côté a, alors sa surface s'écrit :

$$S_G = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \qquad \text{(Eq. III-3c)}$$

Donc en associant les équations Eq. III-3b et 3c aux équations Eq. III-3a, nous en déduisons les densités ρ_{GB} et ρ_{TJ} sous la forme :

$$\rho_{GB\,ou\,TJ} = M \cdot d^{-m} \qquad \text{(Eq. III-4)}$$

avec (M ; m) un couple de constantes correspondant à (6.10^{12} ; 2) et ($1{,}1.10^{11}$; 2) respectivement pour les jonctions triples (TJ) et les joints de grains (GB). Les évolutions théoriques de ces grandeurs en fonction de la taille de grains (Eq. III-4) suivent les mêmes évolutions que celles déduites de l'analyse microstructurale (Eq. III-2). De plus, les couples de constantes théoriques sont relativement comparables à ceux obtenus expérimentalement. Par conséquent, nous pouvons clairement assimiler les microstructures à des réseaux de grains hexagonaux de taille relativement uniforme.

A. 2. Evolution de la nature des joints de grains

Les joints de grains sont classés en deux catégories : les joints de faible désorientation (LAGB : $\theta<15°$) et les joints de fortes désorientations (HAGB : $\theta>15°$). Nous rappelons que d'une façon plus générale, une description globale selon le modèle des réseaux de coïncidence CSL (Σ) a été discutée dans le chapitre I et nous en rappelons les faits marquants. Les joints de grains de faible valeur d'angle de désorientation présentent un indice de coïncidence $\Sigma 1$. Les joints de plus fortes valeurs d'angle de désorientation sont séparés en deux catégories : les joints de grains « spéciaux ou CSL » avec un indice de coïncidence de $\Sigma 3$ à $\Sigma 29$ et les joints de grains « généraux » ou « random » avec un indice $\Sigma>29$.

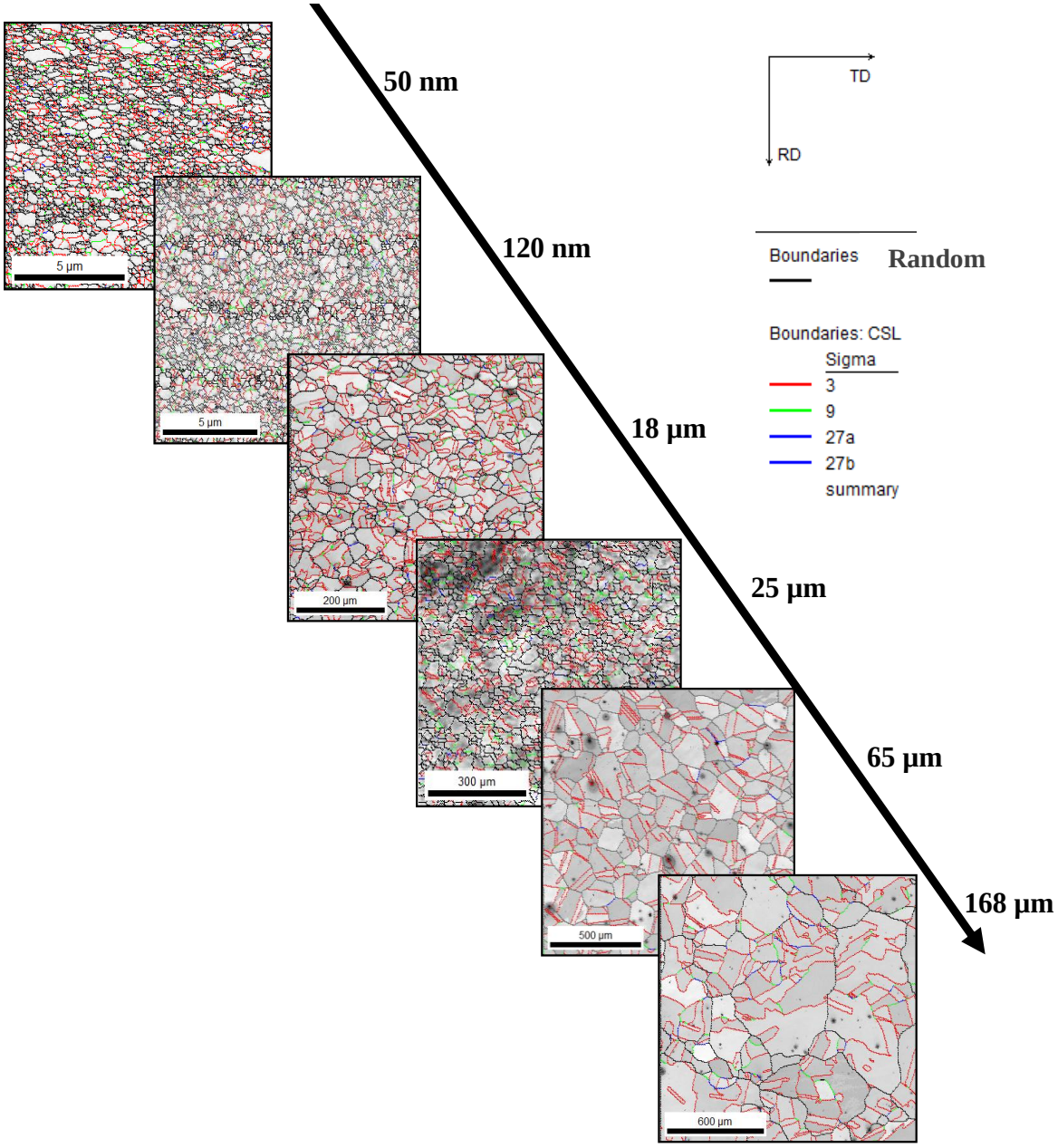


Figure III-6 : Identification des types de joints de grains sur plusieurs cartographies EBSD de différentes tailles de grains.

A. 2. 1. L'influence de la taille de grains

L'ensemble des microstructures de nickel de différentes tailles de grain ont été caractérisées en MEB-EBSD. L'analyse des cartographies d'orientation cristallographique (figure III-1) par TSL OIM-Analysis (selon la procédure décrite dans le chapitre 2) permet alors de déterminer les différentes classes de joints de grains (LAGB, $\Sigma 3^n$, généraux). Comme le montre la figure III-6, sur chaque cartographie les joints de grains spéciaux de type $\Sigma 3^n$ ($\Sigma 3$, $\Sigma 9$ et $\Sigma 27$) et les

joints de grains généraux (R) ont été identifiés. Ensuite, nous avons déterminé les fréquences en nombre de ces joints par rapport au nombre total des joints de grains présents dans une cartographie. La figure III-7 présente les fréquences des joints de grains de Σ1 à Σ29 pour trois tailles de grains différentes (120nm, 18µm et 168µm).

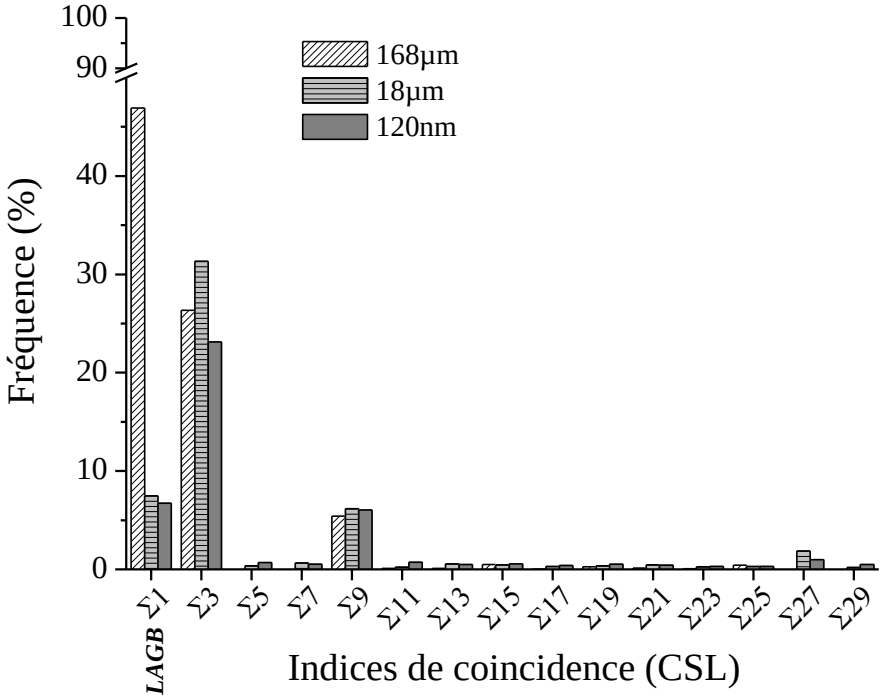


Figure III-7 : Fraction en nombre ou fréquence des joints de grains selon leur indice de coïncidence pour trois microstructures de nickel polycristallin.

Quelle que soit la taille de grains considérée, la fraction des joints de grains spéciaux (Σ3 à Σ29) est constituée principalement des joints de macles $\Sigma 3^n$, c'est-à-dire les joints de grains de type Σ3 (~25 à 35%), Σ9 (~5%) et Σ27 (~2%). Les autres joints de grains spéciaux (Σ5 à Σ7, Σ11 à Σ25 et Σ29) ne représentent pas plus de 5% de la fraction totale. Par conséquent, les joints de grains spéciaux sont principalement des joints de type $\Sigma 3^n$. Dans le cas du nickel ce résultats n'est pas surprenant car dans un matériau avec une énergie de faute d'empilement moyenne, les joints de grains spéciaux (CSL) sont principalement des joints de macle de type $\Sigma 3^n$ (Σ3, Σ9 et Σ27). En effet, selon les travaux de Priester et Randle **[Randle 2004; Priester 2006; Randle 2008]**, le processus de maclage et l'interaction entre joints de grains favorisent la formation des joints de classe $\Sigma 3^n$ et plus particulièrement les Σ3 dans les matériaux c.f.c. présentant une énergie de faute d'empilement faible ou moyenne [**Priester 2006]**. Ce type de joints de grains peut représenter alors jusqu'à 80% de la fréquence des joints de grains

spéciaux. Par conséquent, nous nous sommes intéressés plus précisément à cette classe de joints de grains ($\Sigma 3^n$) et nous l'avons assimilée aux joints de grains spéciaux.

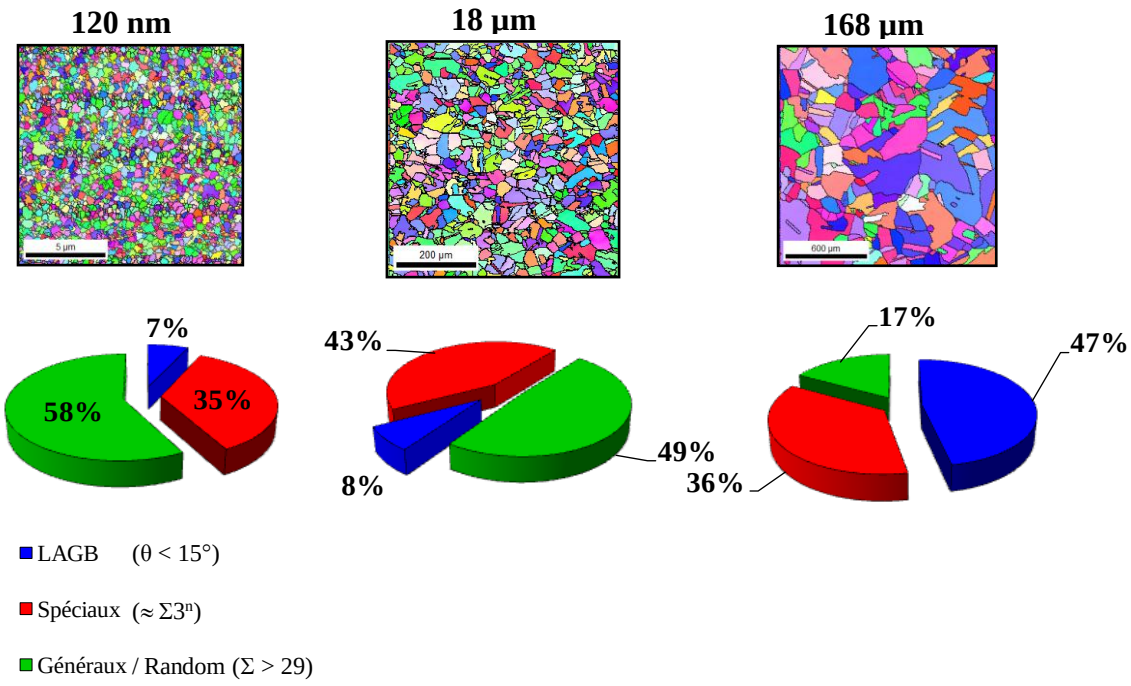


Figure III-8: Exemple de répartition des trois grandes familles de joints de grains dans des échantillons de nickel de taille de grains évoluant de 120 nm à 168 µm.

La figure III-8 montre que les fractions totales des joints de grains de faible angle (Σ1), spéciaux et généraux dépendent clairement de la taille de grains, et probablement aussi des conditions d'élaboration. Nous avons alors déterminé ces fractions pour l'ensemble des microstructures que nous avons étudiées, ensuite nous avons représenté leurs évolutions en fonction de la taille de grains.

La figure III-9 décrit ainsi l'évolution de la fraction en nombre des joints de grains de faible angle de désorientations LAGB (Σ1). Elle montre une diminution de cette fraction avec la diminution de la taille de grains. Plus précisément, les LAGB représentent jusqu'à environ 50% des joints dans le nickel polycristallin de grandes tailles de grain (de 65 à 180 µm), en revanche, pour les tailles de grain inférieures à 20 µm, ils ne représentent pas plus de 10% de la totalité des joints de grains.

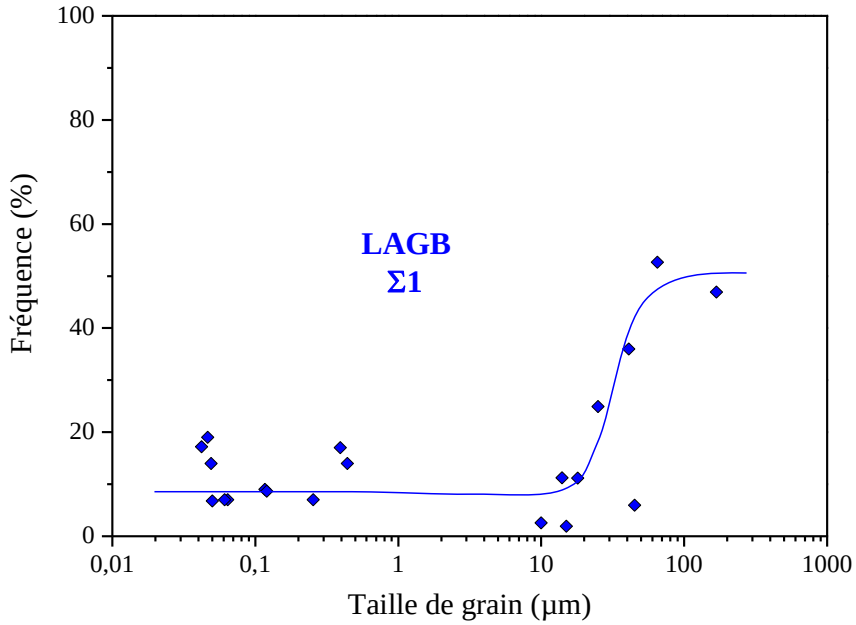


Figure III-9 : Evolution de la fraction en nombre de joints de grains de faible désorientation LAGB en fonction de la taille de grains.

L'évolution des LAGB est antagoniste par rapport à celle des joints de grains de fortes désorientations HAGB ($\theta > 15°$). Ces derniers englobent les joints de grains spéciaux ($\Sigma 3^n$) et généraux (R). La figure III-10 représente les fractions de ces deux catégories de joints de grains en fonction de la taille de grains.

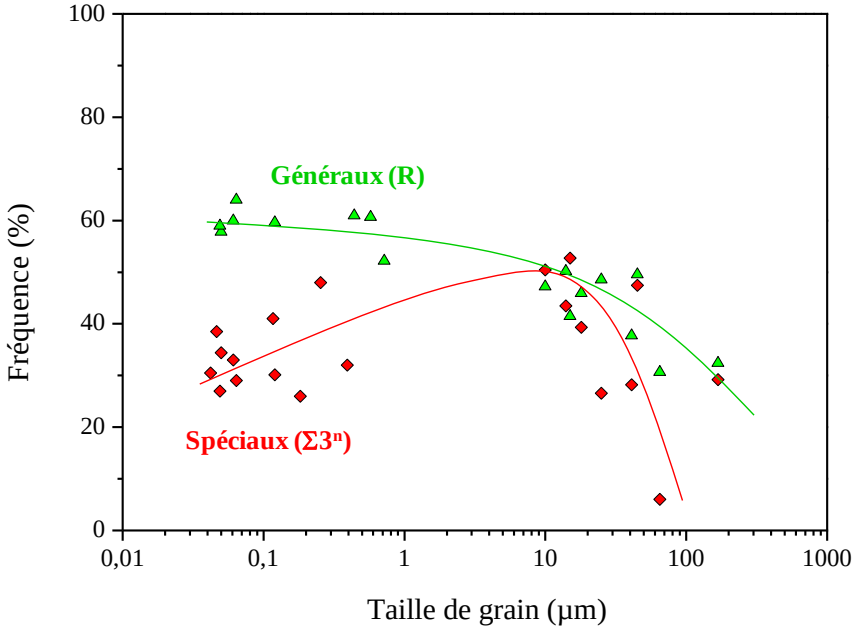


Figure III-10 : Evolution de la fraction de joints de grains spéciaux ($\Sigma 3^n$) et généraux (R) en fonction de la taille de grains.

D'après la figure III-10, la fréquence des joints de grains « généraux » (R) augmente de façon continue pour passer de 30% à 60% lorsque la taille de grains diminue de 168µm à 120nm. Cette évolution est la conséquence des mécanismes de croissance et de germination des grains. Concernant les joints de grains « spéciaux », nous distinguons deux régimes d'évolution. Dans le cas des microstructures obtenues par des traitements thermomécaniques (taille de grains supérieure à 10 µm), la fraction des joints $\Sigma 3^n$ augmente lorsque la taille de grains diminue. Ceci est la conséquence du maclage thermique. Ces évolutions microstructurales ont été largement étudiées par **[Watanabe 1993; Randle 1997; Thomson 1997; Randle 2001; Randle 2004; Lee 2005; Randle 2005; Randle 2006; Randle 2011; Watanabe 2011]**. Selon Watanabe *et al.***[Watanabe 2011]**, l'évolution de la fraction des Σ (f_Σ) en fonction de la taille de grains (d) suit une loi de type Hall-Petch : $f_\Sigma \propto d^{-\frac{1}{n}}$, avec n ≈2,3. Concernant les $\Sigma 3^n$ nous constatons la même dépendance avec un facteur $n \approx 2{,}5$ dans le domaine des tailles de grains supérieures à 10 µm, ce qui en accord avec les résultats de Watanabe **[Watanabe 2004]**.

Dans le cas des microstructures nanocristallines obtenues par électrodéposition, la fraction des $\Sigma 3^n$ diminue avec la diminution de la taille de grains. Dans le cas de ces matériaux, la dépendance de la nature des joints de grains avec la taille de grains n'est plus assurée. Selon **[Godon 2010a]**, la contamination des échantillons lors du procédé d'électrodéposition augmente lorsque la taille de grains diminue. Nous pouvons supposer que cette contamination peut influencer la nature des joints de grains et donc expliquer la différence de comportement que nous avons constaté. En effet, selon de nombreux travaux, le contrôle du mécanisme de germination-croissance d'un type de joints de grains par électrodéposition s'avère difficile. L'incorporation d'éléments d'addition ou l'application de traitements thermomécaniques après le dépôt sont nécessaires pour assurer cette fonction. Or, aucune de ces opérations n'a été entreprise pour les microstructures de nickel nanocristallins élaborées pour cette étude.

A. 2. 2. Les dislocations intrinsèques: GND

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, les désorientations entre grains sont accommodées par une famille de dislocations intrinsèques appelées les dislocations géométriquement nécessaires (GND). Dans le but d'étudier l'influence de ces dislocations sur

les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène, nous avons utilisé un modèle permettant d'évaluer leur densité à partir de la désorientation d'un joint de grains. A partir de l'analyse d'une cartographie EBSD, il est possible de déterminer la fraction en nombre des joints de grains selon leur désorientation. La figure III-11a présente une cartographie EBSD d'une microstructure de nickel de taille moyenne de grains de 25 µm. Les fractions de joints de grains selon leurs désorientations correspondant à cette cartographie sont représentées sur le graphe de la figure III -11b. Selon [**Priester 2006**], lorsque l'angle de désorientation $\theta < 15°$ alors le joint de grains est accommodé par un seul réseau de dislocations GND. Cependant, quand $\theta > 15°$, un second réseau de dislocations intrinsèques permet d'accommoder les désorientations. Pesicka *et al.* **[Pesicka 2004]** ont introduit un modèle simple afin d'estimer la densité des dislocations intrinsèques ρ_{bi} dans un sous-joint ou dans un joint de grains i avec une désorientation θ_i inférieure à 5° dans les aciers martensitiques :

$$\rho_{bi} = s_i \cdot f_i \cdot r_{AV} \qquad \text{(Eq. III-5)}$$

avec f_i la fraction du joint de grains de désorientation θ_i, s_i la distance entre dislocations selon le modèle de Read & Shockley (Eq. I-6, Chapitre I §B. 2), et r_{AV} est le rapport de l'aire de la surface du joint par rapport au volume. Pesicka *et al.* **[Pesicka 2004]** ont utilisé ce modèle pour des faibles désorientations ($\theta<5°$), c'est-à-dire lorsque les dislocations sont suffisamment éloignées les unes par rapport aux autres. Dans le cadre de notre étude, nous avons adapté ce modèle afin de pouvoir évaluer la densité des dislocations intrinsèques pour l'ensemble des désorientations. Nous précisons que lorsque $\theta > 15°$, un second réseau de dislocations entre en jeu et la distance séparant les dislocations devient très petite, donc le modèle de Read & Shockley n'a plus de sens physique [**Priester 2006**]. Notre objectif n'est pas de déterminer avec précision la densité de dislocations mais d'avoir avant tout une indication sur son évolution en fonction de la taille de grains.

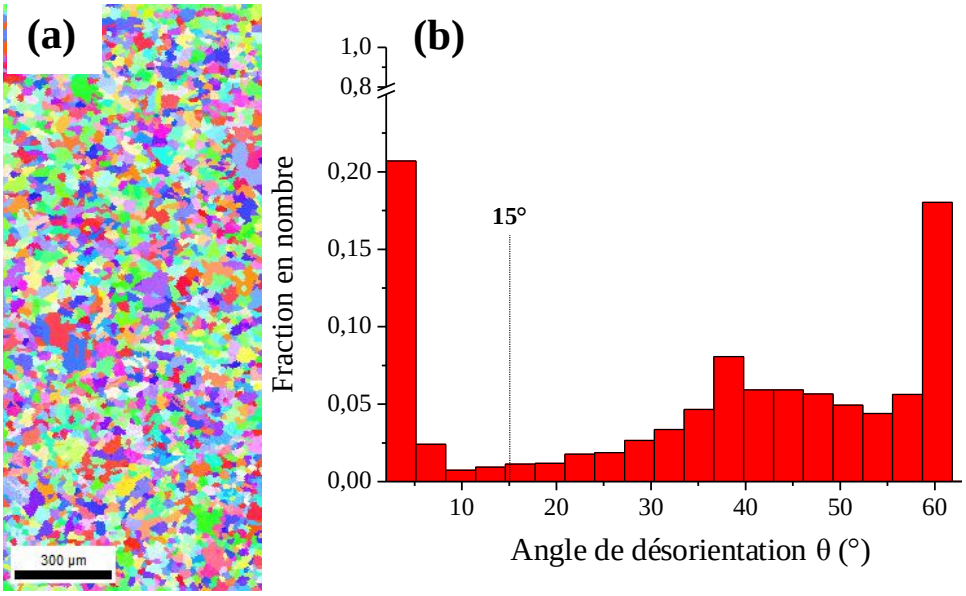
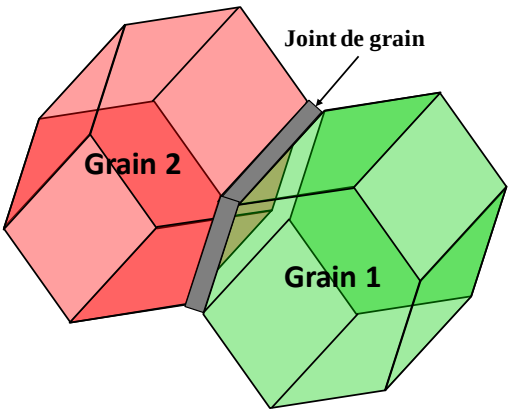


Figure III-11: a) Cartographie EBSD du nickel 25µm, b) évolution de la fraction des joints de grains selon leur désorientation

En associant les équations (Eq. I-6, Chapitre I §B. 2) et (Eq. III-5) quelle que soit la désorientation θ_i, alors la densité de dislocations intrinsèques est estimée selon l'équation :

$$\rho_{bi} = \frac{\sin\left(\theta_i / 2\right)}{b} \cdot f_i \cdot r_{AV} \qquad \text{(Eq. III-6)}$$

avec *b* le vecteur de Burgers. En supposant qu'un joint de grains est une interface d'une largeur δ qui sépare deux grains de forme cubique de taille *d* comme le montre la figure III-12, alors r_{AV} est obtenu selon l'équation Eq. III-7.



$$r_{AV} = \frac{d \times \delta}{d^2 \times \delta} = \frac{1}{d} \qquad \text{(Eq. III-7)}$$

Figure III-12 : Schéma d'un joint de grains avec ses caractéristiques géométriques.

On en déduit la densité moyenne des dislocations intrinsèques qui correspond à la somme de toutes les densités de dislocations de l'ensemble des joints de grains présents dans une cartographie :

$$\tilde{\rho}_{GND} = \frac{1}{bd}\sum_{i=1}^{n_{GB}} \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right) f_i \qquad \text{(Eq. III-8)}$$

avec n_{GB} le nombre de joints de grains étudiés dans une cartographie, et d la taille de grains moyenne **[Oudriss 2012b]**.

En déterminant les fractions des joints de grains selon leurs désorientations pour l'ensemble des microstructures, nous avons utilisé l'équation (Eq. III- 8) afin d'estimer la densité moyenne des dislocations intrinsèques $\tilde{\rho}_{GND}$. La figure III-12 montre l'évolution de cette densité normalisée par rapport à la densité initiale de dislocations (état de livraison) ρ_0 (~10^{11} m^{-2}) en fonction de la taille de grains. Nous avons aussi analysé d'autres microstructures nanocristallines non texturées qui ont été élaborées dans le cadre de la thèse de Godon **[Godon 2010a]**.

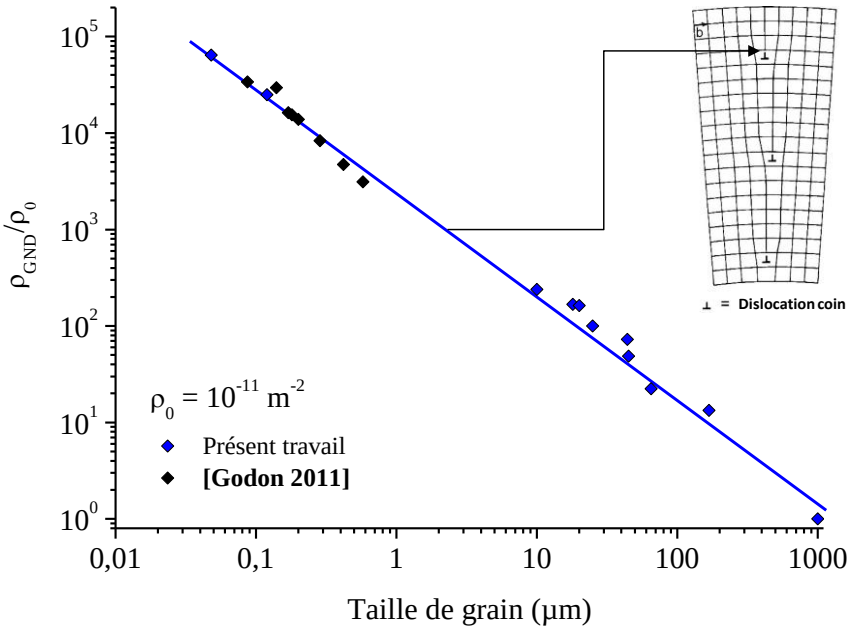


Figure III-13 : Evolution de la densité de dislocations intrinsèques normalisée en fonction de la taille de grains

D'après la figure III-13, nous constatons que la densité de dislocations intrinsèques augmente lorsque la taille de grains diminue. Cette évolution est la conséquence de l'augmentation de la densité des joints de grains et également de l'accroissement de la fraction des joints de fortes désorientations. Cela implique alors une forte densité de dislocations afin d'accommoder ces joints de grains et leurs désorientations.

A. 3. Les jonctions triples

Selon **[Palumbo 1990b; Wang 2005]**, les jonctions triples apportent de nombreuses propriétés physiques aux matériaux et plus particulièrement aux matériaux nanocristallins. Elles contribuent principalement dans l'accélération de la diffusivité d'espèces et de solutés, et affectent la connectivité des joints de grains. Cependant, ces caractéristiques sont dépendantes de la nature et de la distribution des jonctions triples **[Michiuchi 2006; Schuh 2006; Tsurekawa 2006; Watanabe 2011]**. L'ensemble des microstructures ont été analysées afin de déterminer dans un premier temps la nature et la distribution de ces défauts selon la taille de grains, ensuite, ces distributions ont été associées à la probabilité de connectivité ou de percolation des différents types de joints de grains. Notre démarche a pour vocation de déterminer l'impact des jonctions triples sur le transport de l'hydrogène et de définir les types de jonctions qui sont susceptibles d'affecter la diffusivité de l'hydrogène, et enfin de suivre les probables chemins de diffusion que seraient empruntés par l'hydrogène.

A. 3. 1. La nature des jonctions triples

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, les jonctions triples sont constituées de trois joints de grains selon la règle de combinaison (Eq. I-9, chapitre I, §B. 4). Deux types de joints de grains peuvent composer une jonction triple : les joints de grains spéciaux (Σ) et généraux/Random (R). Selon la combinaison de ces deux derniers, nous pouvons distinguer quatre types de jonctions (figure I-28, Chapitre I §B. 4) : (Σ-Σ-Σ), (Σ-Σ-R), (Σ-R-R) et (R-R-R) **[Schuh 2003b]**. La différence entre ces jonctions se traduit par des phénomènes d'annihilation ou non de dislocations qui peuvent se produire dans certaines catégories de jonctions **[Chen 2007a]**. Ceci implique une différence d'énergie et de volume libre. Par conséquent, la diffusivité de solutés tels que l'hydrogène peut être affectée différemment d'une jonction triple à une autre.

Pour chaque microstructure ou taille de grains, nous avons déterminé la fraction en nombre de chaque type de jonctions : J_0 (R-R-R), J_1 (Σ-R-R), J_2 (Σ-Σ-R) et J_3 (Σ-Σ-Σ). La fraction J_i représente le nombre de jonctions de type *i* divisé par le nombre total de jonctions triples présentes dans une surface représentative de la cartographie EBSD (figure III-14). La procédure d'analyse est détaillée dans le chapitre II.

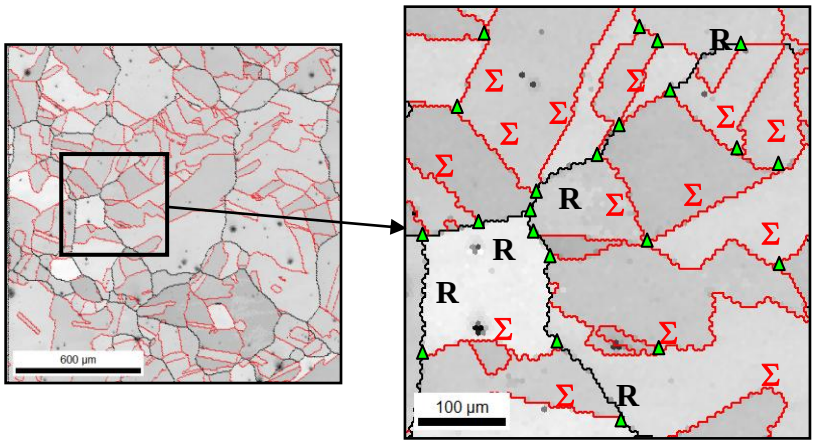


Figure III-14 : Identification d'une surface représentative d'une cartographie EBSD et le marquage des points triples.

Selon la règle de combinaison (Eq-9, chapitre I, §B.4), la nature des jonctions triples est dépendante de la fraction des joints de grains spéciaux (Σ) et plus particulièrement des joints de type $\Sigma 3^n$. Donc, dans le but de s'assurer de la validité de cette règle et de l'impact des Σ sur la distribution des jonctions triples dans le nickel, la figure III-15 présente les évolutions des fractions des différents types de jonctions J_0, J_1, J_2 et J_3 en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f_Σ. Cette représentation fait suite à de précédents travaux **[Fortier 1997; Kumar 2000; Schuh 2003b; Schuh 2005; Watanabe 2011]**.

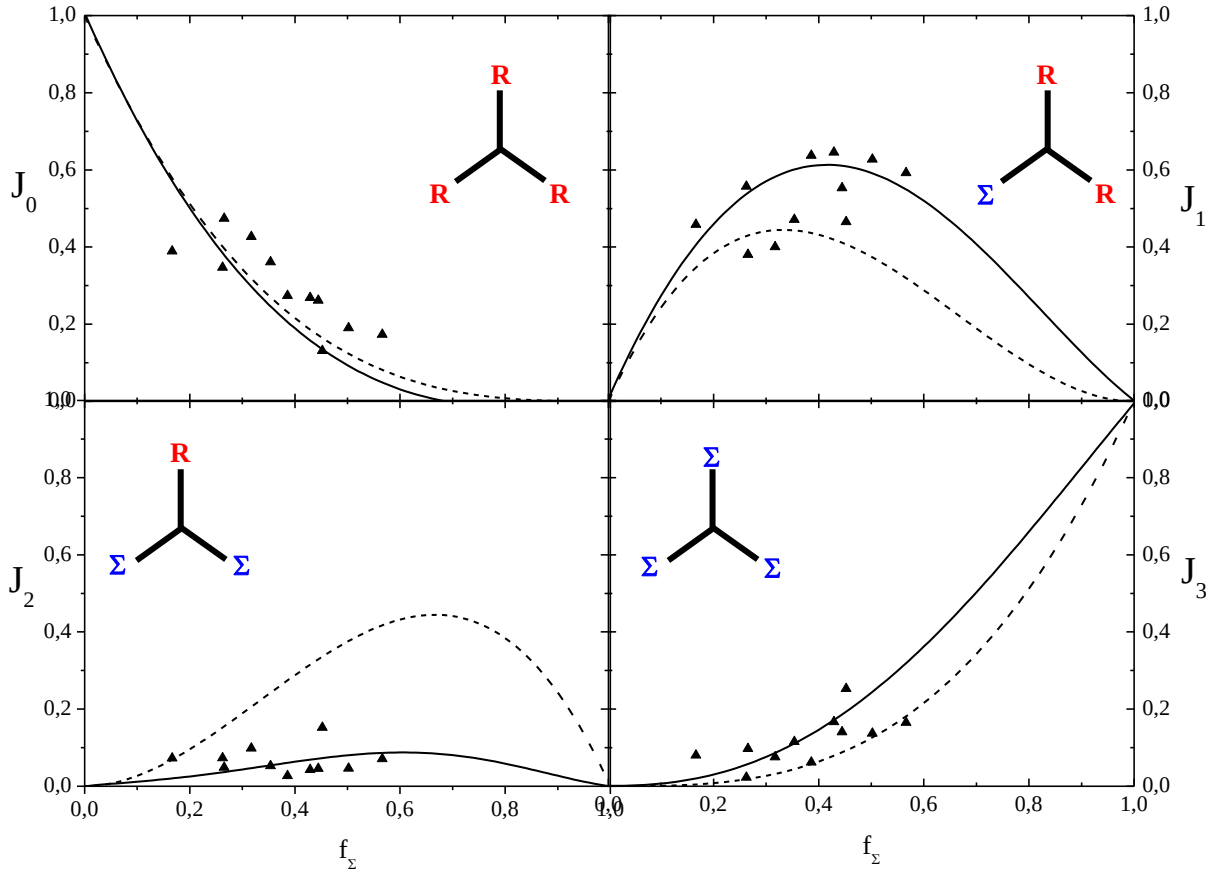


Figure III-15: Distribution des différentes natures de jonctions triples en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f_Σ pour des réseaux de joints de grains : (---) solution analytique basée sur une distribution aléatoire (Eq. I-10, chapitre I, §B.3.2) ***[Schuh 2003b]****, (—) un réseau contraint et qui est construit par l'algorithme de Monte-Carlo avec un facteur de contrainte A=0,67* ***[Schuh 2003a]****. (▲) Données expérimentales du nickel polycristallin de différentes tailles de grains*

Sur une large gamme de tailles de grains (de 20 nm à 168 µm), nous constatons une dépendance de la distribution des différents types de jonction triple avec la fraction des joints de grains spéciaux f_Σ. Ceci est en accord avec les résultats de **[Kumar 2000; Schuh 2003a]** obtenus sur différents métaux et alliages c.f.c. Cette dépendance a été formalisée par Schuh *et al.* **[Schuh 2003b]** par un modèle théorique (Eq. I-10). Cependant, ce modèle ne tient pas compte de la règle de combinaison des joints de grains et de l'influence des joints de macles de type Σ3. Par conséquent, la distribution des différents types de jonctions en fonction de f_Σ ne peut pas être décrite correctement par ce modèle (courbes en pointillé figure III-15). Plus récemment, Schuh *et al.* **[Schuh 2003b]** ont utilisé un modèle de Monte-Carlo (MC) basé sur

une distribution aléatoire des jonctions triples selon leur caractère et fonction de la fraction des joints de grains spéciaux. Dans ce modèle, un facteur de contrainte cristallographique *A* est introduit. Avec une valeur de 0,67 pour *A* [**Schuh 2003b**], le modèle MC est en bon accord avec nos résultats expérimentaux (courbes en continu figure III-15). De plus, cette valeur théorique du facteur *A* est relativement proche du ratio $f_{\Sigma 3}/f_{\Sigma} \approx 0,7 \pm 0,05$ calculé à partir de nos données expérimentales. Physiquement, *A* représente la proportion des joints de grains de type Σ3 par rapport à celle des joints de grains spéciaux **[Schuh 2003b; Schuh 2005]**. Par conséquent, la forte proportion des Σ3 contraint alors la formation d'une jonction triple spécifique selon la règle de combinaison (Eq. I-9, chapitre I §B.3.1), c'est-à-dire que si deux joints de grains spéciaux Σ composent une jonction triple, alors le troisième joint est contraint d'être un joint de grains « spécial ».

Cela implique selon **[Kumar 2003; Schuh 2003b]** une faible fraction J_2 des jonctions (Σ-Σ-R) et de fortes fractions J_1 et J_3 des jonctions (Σ-R-R) et (Σ-Σ-Σ). Les jonctions composées de trois joints généraux (R-R-R) ne sont pas directement affectées par le facteur *A* ou par la règle de combinaison (eq. I-7 §1). Leur distribution est dépendante de la fraction des joints généraux ($f_R = 1-f_{\Sigma}$) **[Kumar 2003; Schuh 2003b]** selon l'équation (Eq. I-8a §B. 3. 2). Ces conclusions sont en accord avec nos résultats expérimentaux sur le nickel. En effet, la fraction J_2 ne représente pas plus de 15% de la totalité des jonctions triples alors que les fractions J_1 et J_3 augmentent avec la fraction des joints de grains spéciaux. Enfin, concernant J_0, nous constatons qu'elle diminue avec la fraction des joints de grains généraux ($1-f_{\Sigma}$).

Il est important d'indiquer que la fraction totale des joints de grains spéciaux f_{Σ} ne dépasse pas 60% de la totalité des joints de grains. Cela limite alors la formation des jonctions J_3 qui ne représente pas plus de 30%. En revanche, la forte fréquence des joints de grains généraux (entre 40 et 80%) implique des fortes fractions J_0 et J_1 des jonctions de type Σ-R-R et R-R-R respectivement. Ces derniers représentent entre 20 et 60% de la totalité des jonctions triples.

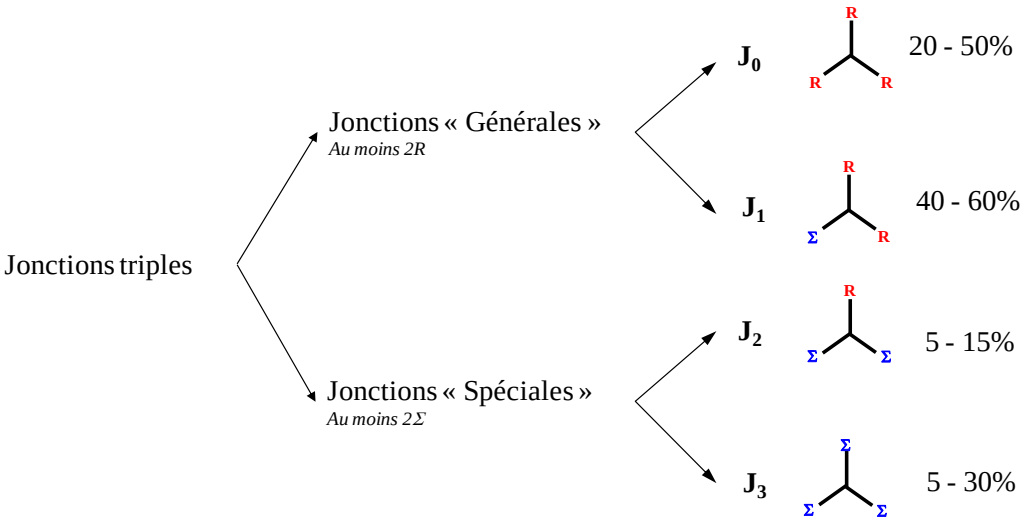


Figure III-16: Schéma résumant les différents types de jonctions triples ainsi que leurs fractions en nombre dans le nickel polycristallin de tailles de grains variant de 20 nm à 168µm.

La figure III-16 schématise les différents types de jonctions triples avec leur fraction présente dans les microstructures de nickel polycristallin. Ces types de jonctions peuvent être classés en deux catégories : les jonctions dites « générales » qui sont composées d'au moins deux joints de grains généraux (2R), et les jonctions dites « spéciales » assemblant au moins deux joints de grains spéciaux (2Σ).

La nature et la distribution des jonctions triples jouent un rôle déterminant dans la connectivité et la percolation des joints de grains de type spéciaux ou généraux. Dans une volonté d'évaluer l'influence de la connectivité des joints de grains sur la diffusivité de l'hydrogène, nous devons établir la dépendance de cette propriété avec le caractère et la distribution des jonctions triples.

A. 3. 2. La percolation ou connectivité en 2D

La percolation représente un nouveau concept récemment introduit afin de mettre en avant certaines propriétés des joints de grains dans les matériaux métalliques. Plusieurs travaux ont associé le degré de connectivité en 2D d'une famille de joints de grains aux phénomènes de corrosion intergranulaire **[Wells 1989],** de fluage **[Lehockey 1997; Chen 2007a]** ou bien à la diffusion d'espèces dans un réseau de joints de grains **[Kobayashi 2010; Kobayashi 2012]**.

Les travaux de Schuh et de son équipe **[Kumar 2003; Schuh 2003b]** ont permis d'établir une théorie de la percolation des joints de grains en fonction de la nature et de la distribution des jonctions triples. Cette théorie de la percolation est directement reliée au modèle mathématique introduit par Broadbent et Hammersley **[Broadbent 1957]**, qui s'intéresse aux caractéristiques des milieux aléatoires. Nous avons entrepris cette méthodologie dans notre étude afin d'associer la diffusivité de l'hydrogène dans le nickel polycristallin au degré de connectivité des joints de grains en deux dimensions. Selon **[Schuh 2003a; Schuh 2003b]**, la probabilité de percolation des joints de grains généraux/random est à la fois dépendante de la fraction des joints de grains spéciaux f_Σ et du facteur de contrainte *A*. Selon **[Schuh 2003b]**., si la probabilité de percolation des joints de grains généraux est dépendante de la fraction des joints de grains spéciaux f_Σ, il existe alors un point critique appelé « seuil de percolation » f_Σ^c au dessus duquel la connectivité des joints de grains généraux n'est plus assurée. La simulation d'un réseau 2D de joints de grains par un modèle de Monte-Carlo associé au facteur de contrainte *A* a montré que pour A=0,67, le seuil de percolation f_Σ^c=0,5 **[Schuh 2003b]**. Par conséquent, si $f_\Sigma < f_\Sigma^c$, alors la probabilité de percolation des joints de grains généraux est plus importante que celle des joints spéciaux. Concernant l'ensemble de nos microstructures, le facteur de contraintes $A = f_{\Sigma 3}/f_\Sigma$ est de l'ordre de 0,7±0,05 et la fraction des joints de grains spéciaux f_Σ est toujours inférieure au seuil de percolation de Schuh f_Σ^c. Cela suggère alors que la probabilité de percolation des joints de grains généraux/random est toujours plus importante que celle des joints spéciaux, quelle que soit la taille de grains de nos échantillons.

La figure III-17 montre des cartographies EBSD d'échantillons de nickel de plusieurs tailles de grains. A partir du logiciel TSL OIM-Analysis, nous avons pu identifier et localiser les joints de grains généraux ($\Sigma > 29$) puis les joints de grains spéciaux ($\Sigma < 29$). Pour ces tailles de grains, $f_\Sigma < 0,5$ et nous constatons visuellement que la connectivité des joints de grains généraux semble supérieure à celle des joints de grains spéciaux. Ces derniers présentent des discontinuités ce qui appui l'idée d'un seuil de percolation. L'évaluation de ce seuil de percolation permettra d'avoir un premier aperçu sur le degré de percolation des différents types de joints de grains

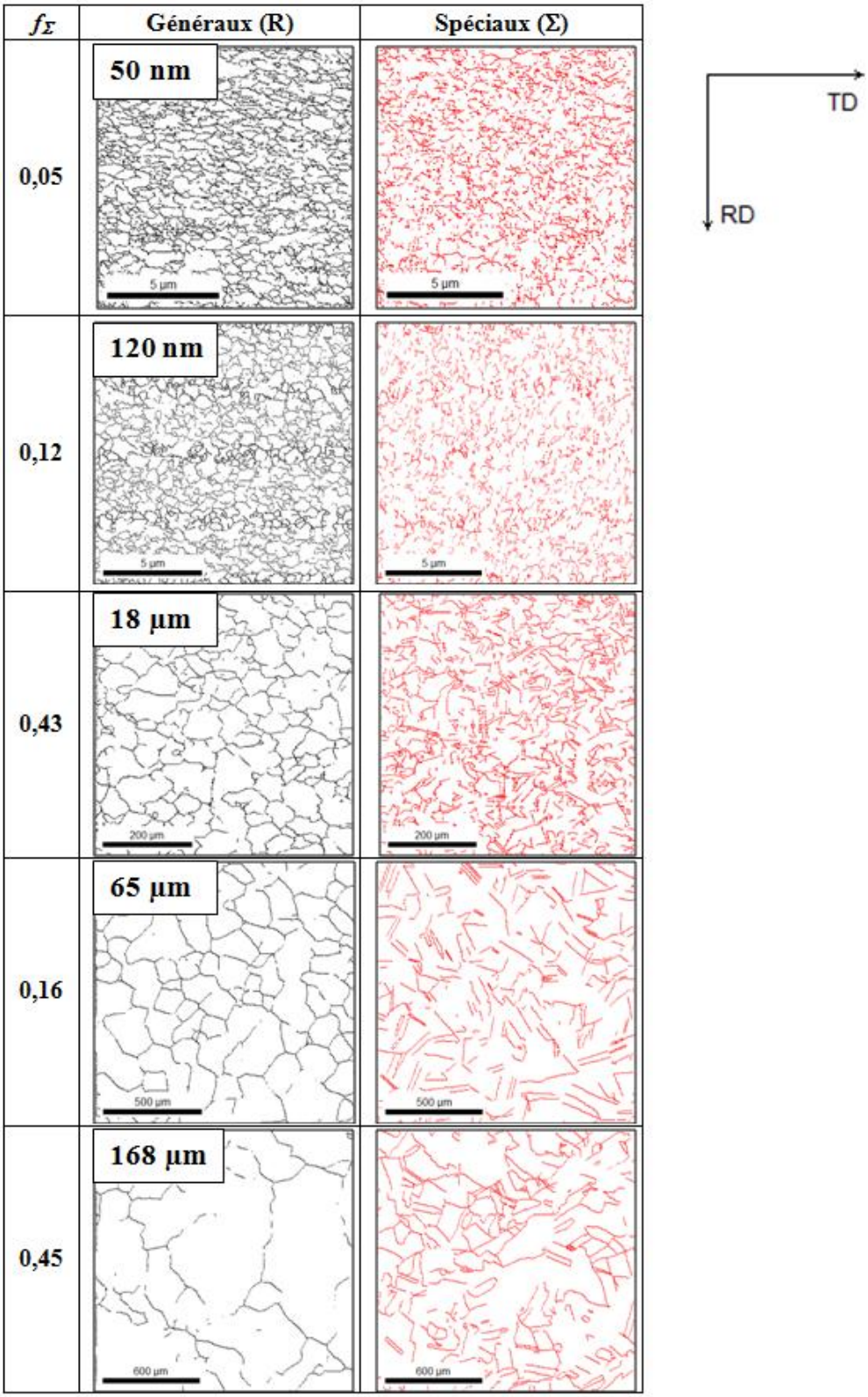


Figure III-17: Identification des joints de grains généraux (en noir) et des joints de grains spéciaux (en rouge) sur des cartographies EBSD

D'autre part, il a été établi **[Kumar 2003; Schuh 2003b]** que le degré de percolation est dépendant de la fraction des types de jonctions triples. En effet, comme il a été mentionné auparavant, les jonctions triples sont séparées en deux catégories : les jonctions dites «générales » comprenant au moins deux joints de grains généraux (2R), et les jonctions « spéciales » qui sont constituées d'au moins deux joints de grains spéciaux (2Σ). Logiquement, à partir de cette distinction nous pouvons associer le degré de percolation des joints de grains généraux, à la fraction de la famille des jonctions générales (J_0+J_1). De même, dans le cas des joints de grains spéciaux, ce paramètre est associé à la fraction des jonctions spéciales (J_2+J_3). Plus la fraction des jonctions générales (J_0+J_1) est importante, plus la probabilité de percolation des joints de grains généraux est élevée.

Dans le cas des polycristaux de nickel, nous avons calculé la fraction de chaque famille de jonctions à partir des données des analyses microstructurales. La figure III-18 présente l'évolution de la probabilité de percolation des joints de grains généraux et spéciaux en fonction de la taille de grains. Cette dernière est respectivement proportionnelle à la fraction des jonctions générales (J_0+J_1) et spéciales (J_2+J_3).

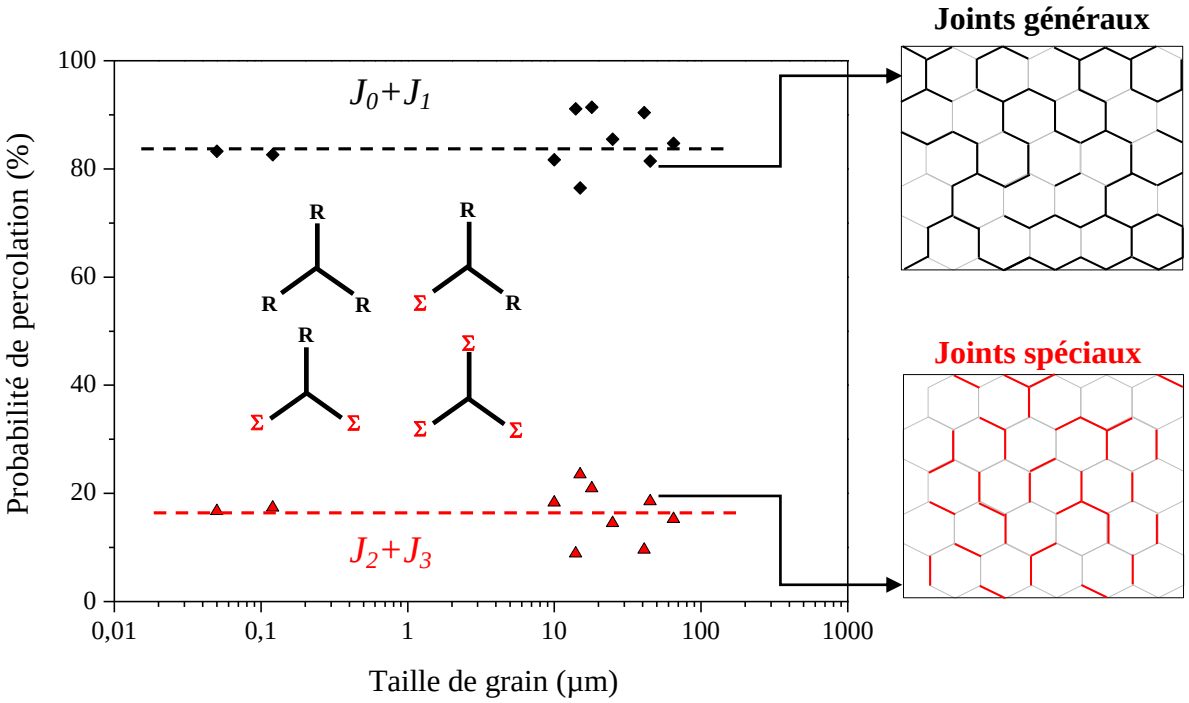


Figure III-18: Probabilité de percolation des joints de grains généraux et spéciaux.

Comme le montre la figure III-18, quelle que soit la taille de grains, la probabilité de percolation des joints de grains généraux est d'environ 80%, alors que celle des joints de

grains spéciaux ne dépasse pas les 20%. Ce résultat est schématisé sur un réseau de grains en deux dimensions comme le montre la figure III-18

A. 4. Bilan de l'ingénierie des joints de grains

Grâce à l'électrodéposition et aux traitements thermomécaniques, plusieurs microstructures de nickel polycristallin ont été synthétisées. Ces microstructures présentent une large gamme de taille de grains variant de 20 nm à 168 µm. L'analyse microstructurale par EBSD a apporté plusieurs informations concernant les caractéristiques microstructurales telles que la densité, le caractère et la distribution des joints de grains et des jonctions triples ainsi que l'évolution de la densité de dislocations intrinsèques. Nous résumons les principales conclusions en cinq points :

- Les densités de joints de grains et de jonctions triples sont dépendantes de la taille de grains. En effet, lorsque la taille de grains diminue, alors la population totale de ces interfaces augmente.
- Selon leur désorientation (θ) et leur degré de coïncidence Σ (CSL), les joints de grains sont classés en deux grandes familles :
  - Les joints de grains spéciaux qui présentent un indice de coïncidence $\Sigma < 29$. Ces joints de grains sont généralement de fortes désorientations ($\theta>15°$). Cependant, il a été admis que les joints de faibles désorientation LAGB ($\theta<15°$) présentent un indice de coïncidence de Σ1 (coïncidence quasi-parfaite). Par conséquent, les LAGB ont été associée aux joints de grains spéciaux.
    Ces joints de grains sont distingués par leur structure relativement ordonnée. Cette caractéristique est directement associée au(x) réseau(x) de dislocations intrinsèques (géométriquement nécessaires) qui permettent d'accommoder les désorientations de ces interfaces.
  - Les joints de grains généraux, qui sont de forte désorientation, sont caractérisés par des indices de coïncidence $\Sigma > 29$. Au delà de cet indice, plusieurs travaux ont observé un changement dans les propriétés des joints. Ce changement se traduit par une structure qui présente un excès de volume libre important et une énergie

(γ_{GB}) élevée. Ces aspects sont la conséquence de fortes désorientations de ces joints qui ne sont plus / ou pas totalement accommodées par des réseaux réguliers de dislocations intrinsèques.

- Les dislocations intrinsèques représentent les principaux défauts cristallins stockés au niveau des joints de grains et plus particulièrement dans les joints de grains spéciaux (les joints de faible désorientation LAGB compris). Selon un modèle pré-établi que nous avons développé, il est possible d'estimer la densité de ces dislocations selon la désorientation des joints de grains. Ce modèle à permis grâce aux analyses des cartographies EBSD des polycristaux de nickel de suivre l'évolution de la densité de ces défauts selon la taille de grains. Le fait marquant se traduit par une augmentation de la population des dislocations intrinsèques lorsque la taille de grains diminue.

- Les jonctions triples constituent une catégorie de défauts susceptibles d'affecter les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans le nickel. Elles sont présentes avec de fortes densités dans les microstructures nanocristallines. Selon la nature des joints de grains qui les composent (spéciaux ou/et généraux), elles peuvent être classées en deux catégories : Les jonctions générales avec au moins deux joints de grains généraux (2R), et jonctions spéciales avec au moins deux joints de grains spéciaux (2Σ).

Le degré de percolation des différents types de joints de grains (Random et Spéciaux) représente un paramètre très important dans une structure polycristalline. Il est susceptible d'influencer la diffusivité de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c. Dans le cas du nickel polycristallin, ce paramètre a été évalué pour les joints de grains généraux et spéciaux, et nous avons établi que 80% des joints de grains généraux sont susceptibles d'être percolés, alors que seulement 20% des joints de grains spéciaux le sont. D'autre part, la taille de grains ne semble pas affecter de manière significative la percolation.

B. La diffusivité et la ségrégation de l'hydrogène

Après l'analyse des différents échantillons de nickel polycristallin que nous avons élaborés, les principaux paramètres susceptibles d'affecter le transport et la ségrégation de l'hydrogène ont été identifiés. Notre démarche consiste à présent à évaluer l'influence de ces paramètres sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène. Pour cela, nous avons couplé deux techniques d'analyse : la perméation électrochimique et la spectroscopie de désorption thermique (TDS).

B. 1. Evolution du flux d'hydrogène selon l'état métallurgique

B. 1. 1. L'étape de chargement en hydrogène

Des essais de perméation électrochimique ont été conduits sur onze microstructures de nickel polycristallin de différentes tailles de grain (de 20 nm à 168 µm), ainsi que sur du nickel monocristallin (100). La procédure de ces essais est décrite dans le chapitre II. La figure III-19a montre les courbes de perméation lors de l'étape de chargement en hydrogène pour différents tailles de grain à température ambiante (298 K).

Flux d'hydrogène en régime stationnaire (j_∞)

D'après la figure III-19a, l'évolution de la densité de courant (j), qui est proportionnelle au flux d'hydrogène, est clairement affectée par l'état métallurgique des échantillons de nickel. En effet, le flux d'hydrogène en régime stationnaire (j_∞) augmente lorsque la taille de grains diminue. Quant à la microstructure de taille de grains de 168 µm, le flux j_∞ est comparable à celui du nickel monocristallin (100). D'autres travaux ont enregistré la même dépendance du flux en régime stationnaire avec la taille de grains dans le nickel **[Brass 1995; Doyle 1995]**. Ce résultat n'est pas surprenant, car j_∞ est associé à la concentration effective en hydrogène sub-surfacique C_{0eff} selon l'équation (Eq. II-3 Chapitre II, §C. 1. 4). Concernant le nickel de grande taille de grains (168µm), en raison de la faible densité de joints de grains (figure III-4) et des défauts microstructuraux qui y sont associés (dislocations, lacunes), la concentration en hydrogène n'est que peu affectée. Par conséquent, le comportement à l'échelle macroscopique de l'hydrogène dans l'échantillon de nickel de 168µm apparaît similaire à celui dans le nickel

monocristallin. En revanche, lorsque la taille de grains diminue, la densité de joints de grains croît ainsi que celle des défauts microstructuraux, par conséquent, les phénomènes de piégeage et/ou de court-circuit de diffusion de l'hydrogène s'accentuent. Cela implique des concentrations en hydrogène plus importantes que celles dans une microstructure sans défauts (nickel monocristallin).

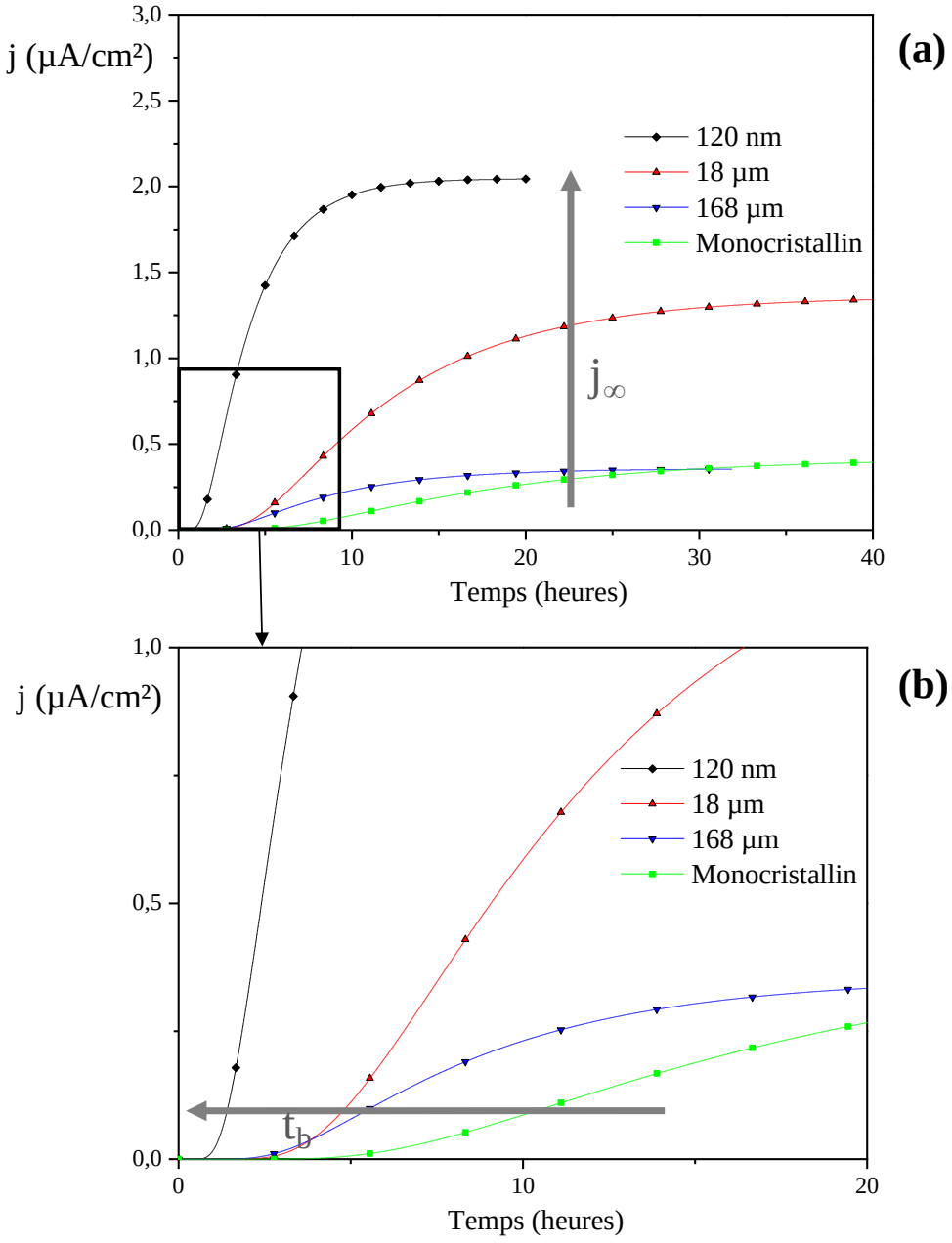


Figure III-19: a) Evolution du flux d'hydrogène en fonction du temps lors de l'étape de chargement de l'essai de perméation pour différentes microstructures de nickel, b) Influence de l'état métallurgique sur le temps de détection du flux d'hydrogène.

Le temps de sortie ou de détection (t_b)

Un autre paramètre semble être affecté par l'état métallurgique et par la variation de la taille de grains. Nous remarquons sur la figure III-19b que le temps de détection (t_b) du flux d'hydrogène en face de sortie diminue avec la taille de grains. Ceci se traduit par une détection plus rapide de l'hydrogène. Donc, cela suppose que la diffusion de l'hydrogène est accélérée lorsque la densité de joints de grains augmente. Ce résultat suggère que les joints de grains représentent des chemins préférentiels à la diffusion d'hydrogène dans le nickel polycristallin. Nous verrons par la suite qu'il convient d'être plus nuancé.

B. 1. 2. L'étape de désorption

Durant un essai de perméation électrochimique, une fois le régime stationnaire atteint, le chargement est alors interrompu et la courbe enregistrée correspond à la désorption d'hydrogène. La figure III-20 représente les courbes de l'évolution du flux d'hydrogène normalisé par rapport au régime stationnaire (j/j_∞) en fonction du temps pour différentes microstructures lors de l'étape de désorption. Nous pouvons noter deux évolutions lorsque la taille de grains diminue. Une diminution de l'aire des courbes de désorption ainsi qu'une accélération de la désorption d'hydrogène sont observées. Ces deux évolutions suggèrent que les concentrations d'hydrogène diffusible et piégé ainsi que le mécanisme de désorption sont affectés par les joints de grains.

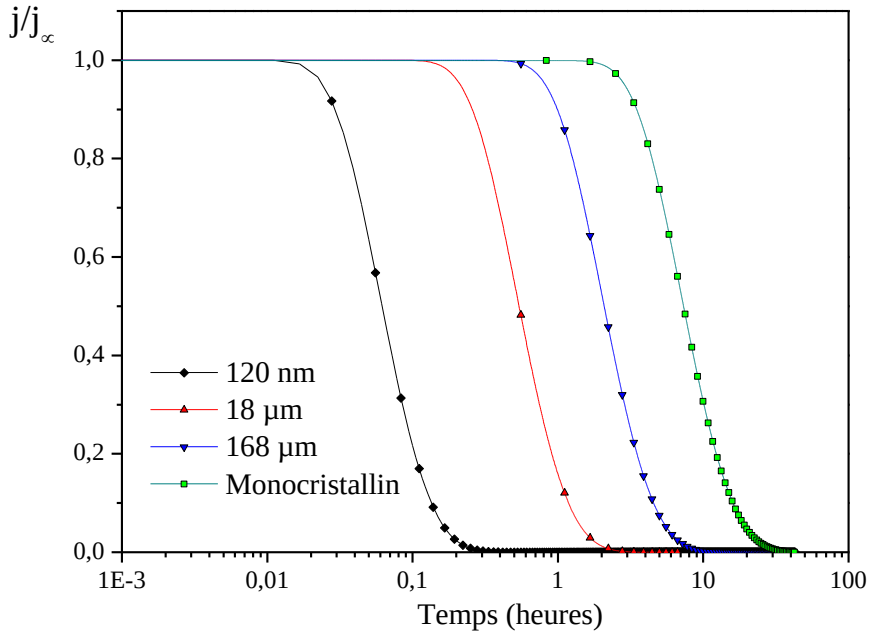


Figure III-20: Evolution du flux d'hydrogène en fonction du temps lors de l'étape de désorption de l'essai de perméation pour plusieurs microstructures.

Les analyses des courbes de perméation (chargement et désorption) nous permettent de mettre en évidence l'influence de l'état métallurgique sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel polycristallin. En appliquant la méthode d'analyse décrite dans le chapitre II (§C. 1. 3), nous allons déterminer les différents paramètres tels que les coefficients de diffusion et les concentrations en hydrogène. Ensuite nous suivrons l'évolution de ces grandeurs par rapport à plusieurs paramètres métallurgiques et défauts microstructuraux.

B. 2. L'influence de la microstructure sur le transport de l'hydrogène

L'analyse des courbes de chargement en hydrogène (Fig. III-19), par le biais des équations (Eq. II-2, 3, chapitre II §C. 1. 3) permet d'évaluer le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène ($D_{eff,c}$) ainsi que la concentration moyenne en hydrogène dans l'échantillon <C>. Cette dernière est déduite de la concentration effective d'hydrogène sub-surfacique C_{0eff} (<C> = $C_{0eff}/2$). Concernant les courbes de désorption (Figure. III-20), la procédure d'analyse précédemment décrite dans le chapitre II a été entreprise afin de déterminer le coefficient de diffusion ($D_{eff,d}$) durant la désorption d'hydrogène, la concentration d'hydrogène interstitiel C_L, et les concentrations d'hydrogène piégé réversiblement C_{Tr} et irréversiblement C_{Tir}.

B. 2. 1. L'évolution des coefficients de diffusion

La figure III-21 présente l'évolution des deux coefficients de diffusion $D_{eff,c}$ et $D_{eff,d}$ en fonction de la taille de grains à température ambiante (298 K).
Le coefficient de diffusion effectif $D_{eff,c}$ mesuré lors de l'étape de chargement est susceptible d'être affecté par les processus de piégeage. Effectivement, lorsque l'hydrogène est absorbé en face d'entrée, il est d'abord attiré par les différents pièges présents dans la membrane (dislocations, lacunes…etc). Ce coefficient de diffusion est fortement dépendant de l'état métallurgique des échantillons de nickel étudiés.

Le coefficient de diffusion $D_{eff,d}$ obtenu par l'analyse de la courbe de désorption correspond à la diffusion de l'hydrogène en absence du piégeage. En effet, comme nous l'avons souligné dans le chapitre II, un état d'équilibre est atteint dans le régime stationnaire entre les différentes répartitions de l'hydrogène dans le matériau, donc, quand l'étape de désorption est lancée, selon les modèles de diffusion associée aux lois de Fick, seul l'hydrogène diffusible est détecté dans un premier temps, ensuite il est susceptible d'être suivi par l'hydrogène piégé réversiblement. Ainsi, le coefficient de diffusion $D_{eff,d}$ mesuré dans les premiers instants de la désorption est celui de l'hydrogène non affecté par le piégeage.

Par conséquent, l'évolution des deux coefficients de diffusion en fonction de la taille de grains met en évidence des comportements complètement différents. L'évolution des coefficients de diffusion fait apparaître quatre domaines de comportements comme illustrés dans la figure III-21.

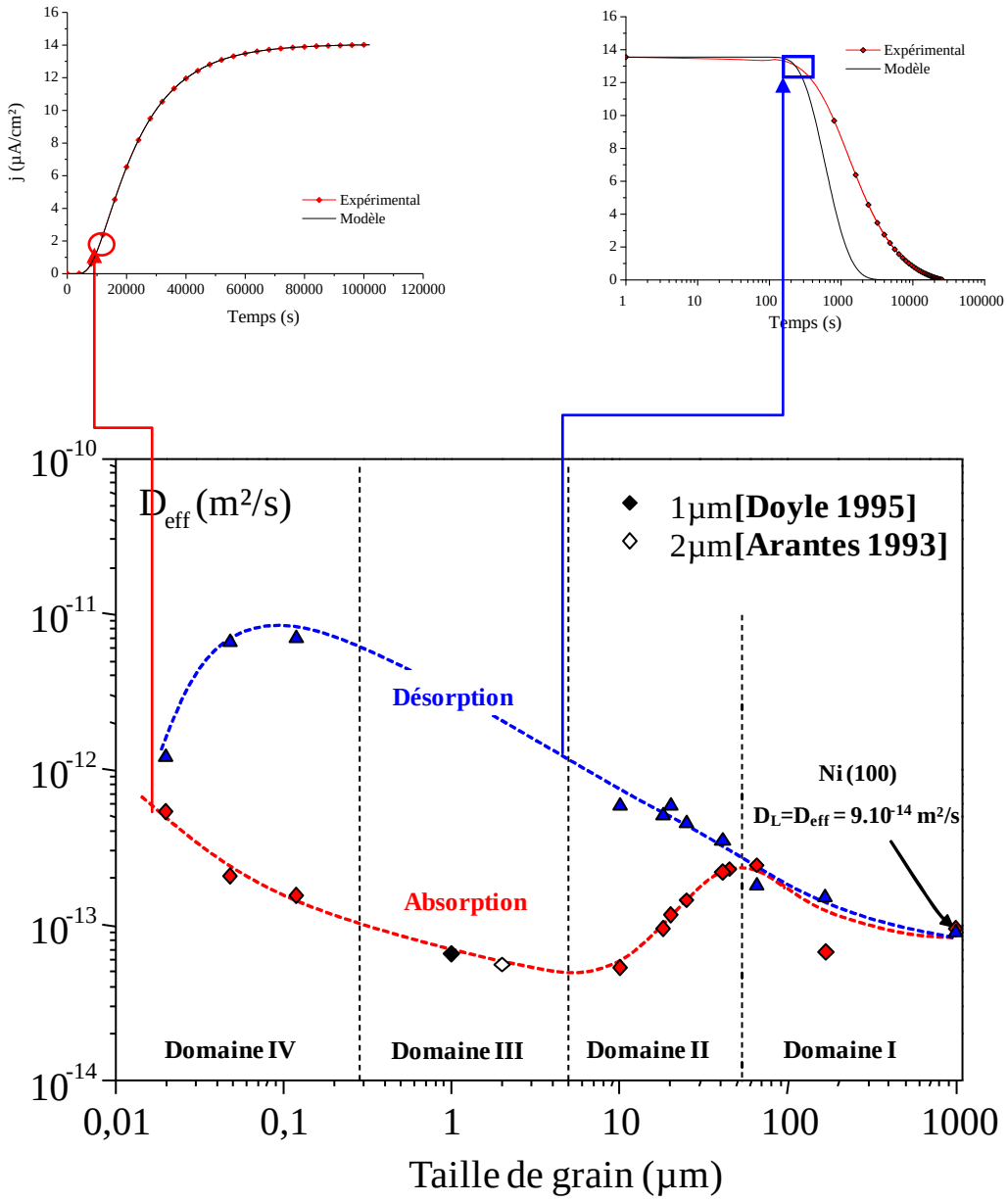


Figure III-21: Evolution des coefficients de diffusion de l'hydrogène en fonction de la taille de grains lors de l'étape de chargement ($D_{eff,c}$ en rouge), et durant la désorption ($D_{eff,d}$ en bleue)

Diffusion sans effet de piégeage : $D_{eff,d}$

Lors de la désorption, pour une large gamme de taille de grains (~168 µm à ~100 nm) c'est-à-dire les domaines I à III de la figure III-21, nous constatons que le coefficient de diffusion de l'hydrogène $D_{eff,d}$ augmente lorsque la taille de grains diminue. Cette évolution peut être

formalisée par une équation du type $D_{eff,d} \sim d^{-n}$ avec n=0,02. Cette accélération de la diffusivité peut être associée à l'augmentation de la densité des joints de grains et des jonctions triples lorsque la taille de grains diminue comme le montre la figure III-4. Dans le domaine IV, correspondant à des tailles de grains inférieures à ~100 nm, un comportement différent pour la diffusion de l'hydrogène en désorption est observé. Il se traduit par une diminution de $D_{eff,d}$ en dépit des fortes densités des joints de grains et des jonctions triples qui ont été relevées dans ce domaine. En effet, dans cette gamme de taille de grains (nanométrique), malgré l'utilisation d'un bain sulfamate et des conditions d'élaborations adaptées, des fortes contraintes internes à longue distance et des teneurs élevées en solutés et/ou en impuretés ont été mesurées **[Godon 2010a; Savall 2012]**. La diffusion de l'hydrogène est probablement affectée par ces deux éléments en piégeant l'hydrogène. Une approche numérique est nécessaire pour mieux appréhender l'impact des impuretés et des contraintes internes.

Diffusion avec piégeage : $D_{eff,c}$

Concernant le coefficient de diffusion qui est associé à l'absorption d'hydrogène (étape de chargement) $D_{eff,c}$, son évolution en fonction de la taille de grains semble plus complexe que celle de $D_{eff,d}$.

Dans le domaine I (d > 50 µm), lorsque la taille de grains diminue, $D_{eff,c}$ suit le même comportement que $D_{eff,d}$, cela suggère que dans cette gamme de taille de grains, les joints de grains accélèrent le transport de l'hydrogène et que les processus de piégeage n'affectent pas suffisamment ce mécanisme.

Nous enregistrons une chute significative de $D_{eff,c}$ dans le domaine II (7µm < d < 50 µm). Ce comportement peut être associé à une contribution plus marquée des effets de piégeage. Dans les deux derniers domaines de taille de grains (domaines III et IV), le coefficient de diffusion $D_{eff,c}$ augmente lorsque la taille de grains diminue. Cela suggère que le transport de l'hydrogène est assuré dans les structures nanocristallines par les joints de grains et également par les jonctions triples dont les densités augmentent considérablement pour les très faibles tailles de grain. Le mécanisme de piégeage n'est alors plus prédominant dans ces architectures nanostructurées.

B. 2. 2. Evolution des différentes concentrations en hydrogène dans le matériau

La figure III- 22 présente les différentes concentrations en hydrogène en fonction de la taille de grains à température ambiante (298 K). Ces concentrations ont été déterminées en suivant le protocole décrit dans le chapitre 2.

Comme nous pouvons le constater, les trois concentrations (C_L, C_{Tr} et C_{Tir}) suivent la même évolution. En effet, elles augmentent lorsque la taille de grains diminue. Cette évolution peut être décrite selon une loi phénoménologique de type $C_i = B \times d^{-n}$ avec i ∈ {L, Tr, Tir}. Le tableau III-1 regroupe les valeurs des constantes B et n pour chaque « espèce en hydrogène » considérée.

Tableau III.1: Valeurs des constantes associées aux concentrations d'hydrogène

Nature en hydrogène	Concentrations	B (ppm. µm)	n
Interstitiel	C_L	0,5	0,03
Piégé réversiblement	C_{Tr}	1,1	0,18
Piégé irréversiblement	C_{Tir}	26	0,35

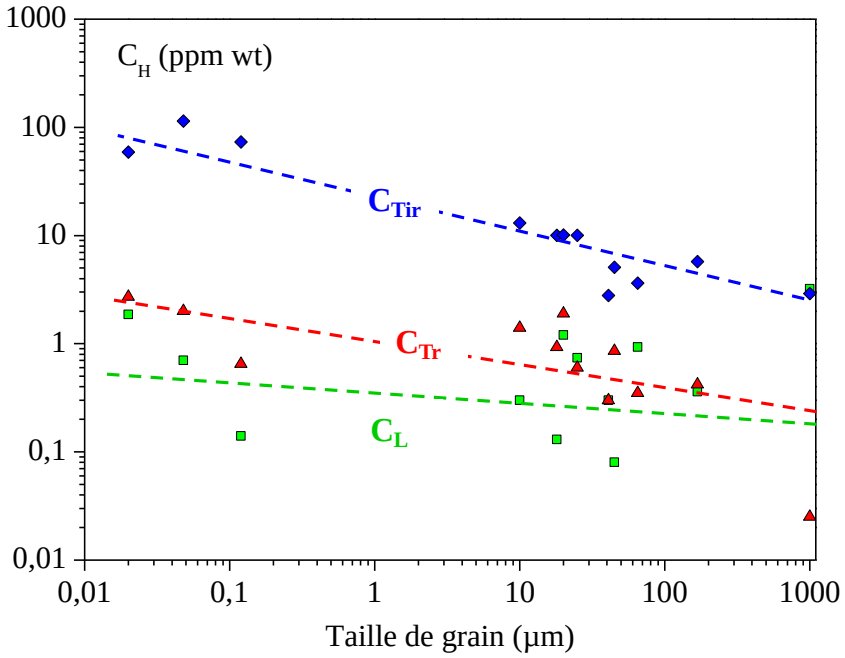


Figure III-22: Evolutions des concentrations en hydrogène interstitiel (C_L), piégé réversiblement (C_{Tr}) et irréversiblement (C_{Tir}) en fonction de la taille de grains.

Ces évolutions montrent clairement que lorsque la taille de grains diminue, l'augmentation de la concentration moyenne en hydrogène <C> dans les matériaux est la conséquence de l'amplification du piégeage de l'hydrogène. Les faibles valeurs de concentration en hydrogène interstitiel (C_L) nous indiquent que le mécanisme de diffusion interstitiel n'est pas le principal mode de transport de l'hydrogène dans le nickel polycristallin. Nous précisons également que C_L représente également la solubilité de l'hydrogène dans le nickel et que les valeurs obtenues sont en accord avec celles décrites dans plusieurs travaux **[McLellan 1973; Stafford 1974; Lee 1986b; Kuhn 1991]**.

Les évolutions des différents paramètres de diffusion et de piégeage de l'hydrogène nous montrent clairement une influence de l'état métallurgique et des différents défauts associés. Par conséquent, il nous semble nécessaire d'identifier les modes de transport de l'hydrogène, et de dissocier l'effet de chaque type de défauts (joints de grains, dislocations, lacunes…). Pour cela, nous avons opté pour une approche énergétique.

B. 3. Diffusion et piégeage : Aspect énergétique

La diffusion et le piégeage de l'hydrogène sont des processus thermiquement activés. Ils suivent généralement une loi de type Arrhénius. Cette caractéristique permet expérimentalement d'identifier les mécanismes de transport de l'hydrogène selon leurs énergies d'activation et de déterminer la nature des sites de ségrégation d'après leurs énergies de dé-piégeage.

Précédemment, nous avons suggéré que les joints de grains peuvent constituer à la fois des chemins préférentiels de diffusion et des sites de piégeage potentiels pour l'hydrogène. Afin de valider cette théorie et de déterminer la nature de l'interaction de l'hydrogène avec ces interfaces, nous avons adopté une approche énergétique. Cette dernière consiste à identifier les différents états de l'hydrogène (diffusible, piégé) dans le nickel polycristallin par l'évaluation des énergies associées aux coefficients de diffusion et aux concentrations d'hydrogène (diffusible, piégé réversiblement et irréversiblement). Pour cela nous avons étudié deux microstructures : du nickel polycristallin d'une taille moyenne de grains de 18 µm et du nickel monocristallin orienté (100).

Nous avons réalisé sur ces deux échantillons des essais de perméation électrochimique (EP) à différentes températures. Les résultats que nous avons obtenus ont été complétés et confirmés par des mesures de spectroscopie de désorption thermique (TDS) avec plusieurs rampes en température. Le protocole ainsi que les procédures d'analyse des résultats de ces essais sont décrits dans le chapitre 2.

La figure III-23 présente les courbes de perméation en chargement et désorption pour le nickel polycristallin 18µm (Ni-18) et monocristallin (100) pour différentes températures (25, 35, 45 et 55°C).

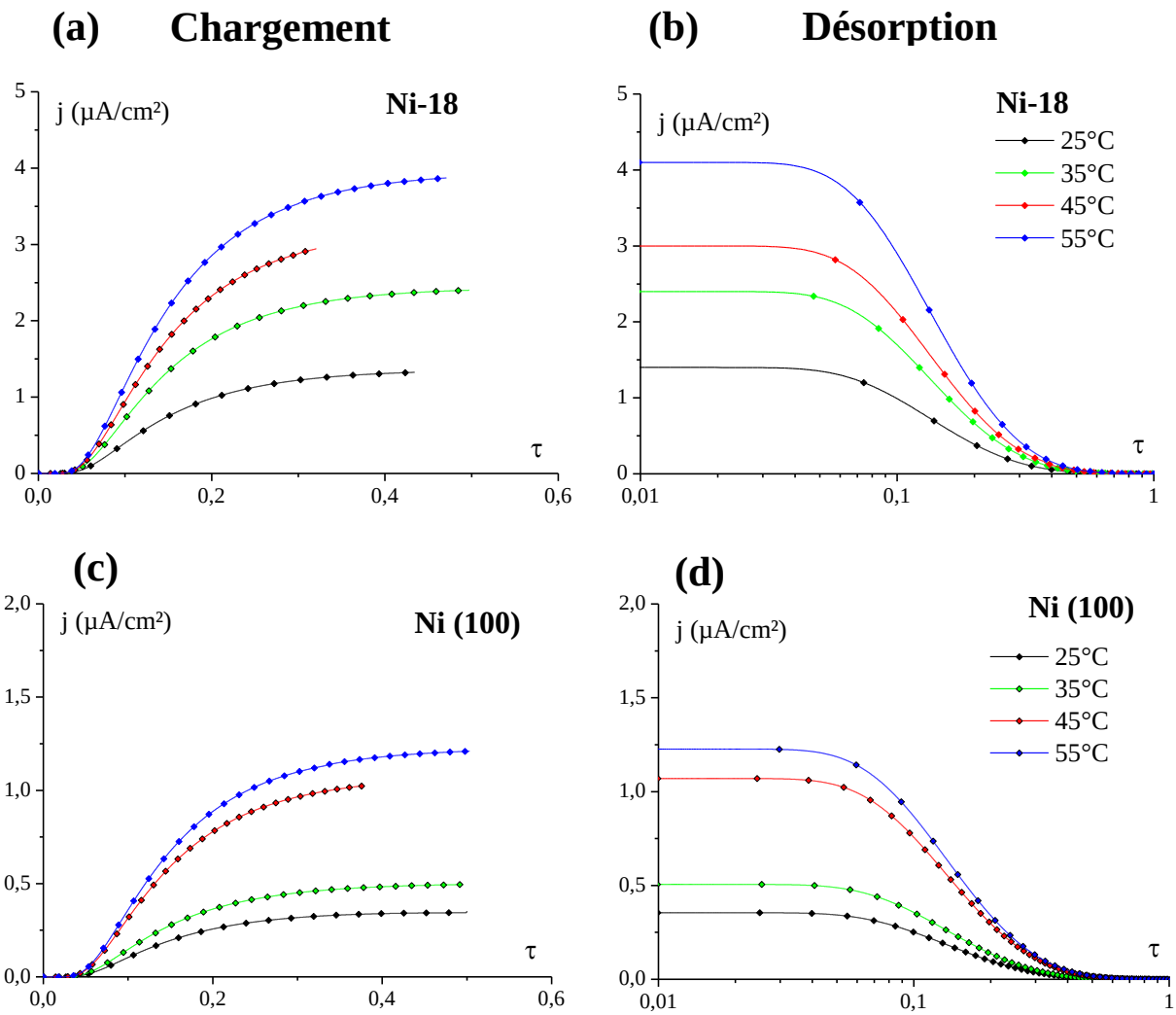


Figure III-23: Courbes de perméation (chargement et désorption) pour différentes températures a-b) nickel polycristallin Ni-18 (taille de grains de 18µm), c-d) nickel monocristallin (100).

Pour les deux microstructures, nous constatons une influence de la température sur l'évolution du flux d'hydrogène. En effet, durant le chargement, lorsque la température augmente, le temps de sortie de l'hydrogène (t_b) diminue et le flux d'hydrogène en régime stationnaire (j_∞) croît. Cela est directement associé à une amplification de la diffusivité ($D_{eff,c}$) et de la concentration en hydrogène (C_{0eff}) sous l'effet de la température. Concernant les courbes de désorption, une diminution du temps de détection et une augmentation de l'aire des courbes sont enregistrées. Ces constations suggèrent que la diffusion de l'hydrogène en désorption ($D_{eff,d}$) et la concentration en hydrogène interstitiel (C_L) augmentent avec la température.

L'analyse des courbes (figure III-23), selon la méthode décrite dans le chapitre II, permet de déterminer les principaux paramètres qui sont associés aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Nous allons discuter de l'évolution de ces paramètres en fonction de la température afin de déterminer les conséquences des joints de grains et du piégeage sur le transport de l'hydrogène.

B. 3. 1. Influence de la température sur la diffusivité de l'hydrogène

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la diffusion de l'hydrogène est un processus thermiquement activé. Cependant, ce processus peut être affecté par la présence de défauts et d'hétérogénéités microstructurales. Afin de mettre en évidence l'influence ou non des joints de grains et du piégeage sur le transport de l'hydrogène, nous avons examiné une vaste base de données de coefficients de diffusion effective de l'hydrogène D_{eff}. La figure III-24 représente l'évolution de D_{eff} en fonction de l'inverse de la température (1/T). Ces données ont été extraites de plusieurs travaux antérieurs réalisés sur du nickel polycristallin et monocristallin. Nous avons complété ces données avec les coefficients de diffusion de l'hydrogène durant les étapes de chargement et de désorption $D_{eff,c}$ et $D_{eff,d}$ pour le nickel polycristallin 18 µm (Ni-18) et monocristallin (100).

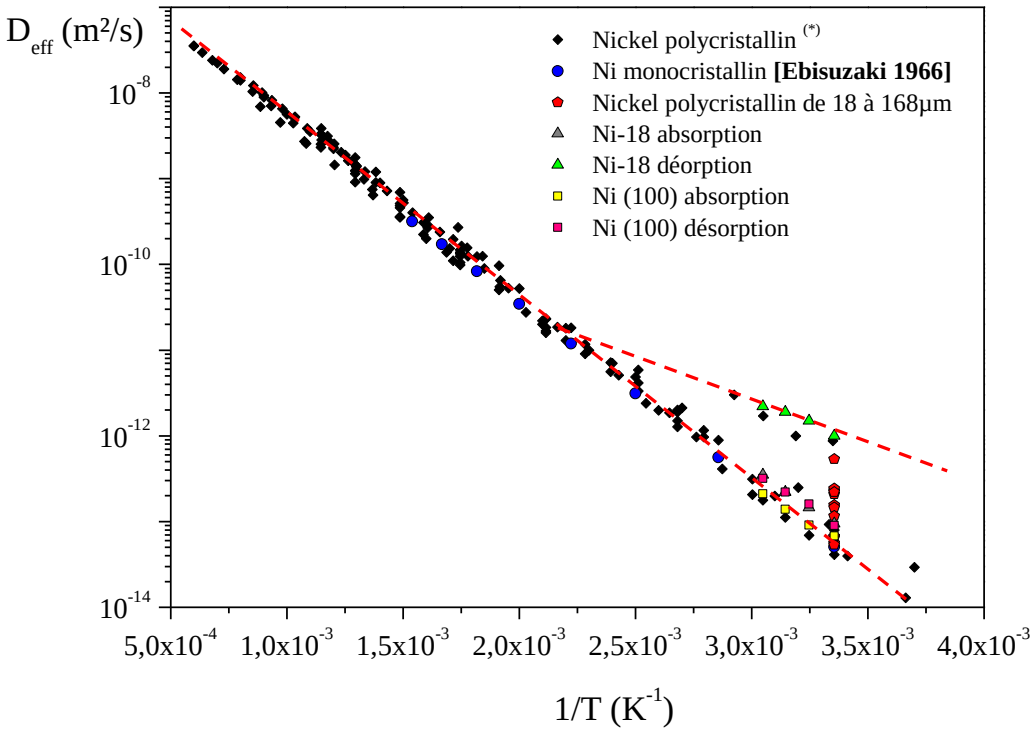


Figure III-24: Données bibliographiques résumant l'évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène en fonction de 1/T pour le nickel polycristallin et monocristallin.

D'après la figure III-24, une large dispersion du coefficient de diffusion dans le domaine des températures modérées (T < 500K) est observée. Cette dispersion montre clairement une certaine incohérence dans l'étude de l'influence des joints de grains. En effet, certaines données de la littérature (*) **[Robertson 1973; Louthan 1975; Völkl 1975; Bakker 1990; Chanfreau 1992; Arantes 1993; Altunoglu 1996]** suggèrent que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel polycristallin n'est pas affecté par les joints de grains. En revanche, dans certains travaux, les valeurs des coefficients de diffusion montrent une plus grande accélération de la diffusion de l'hydrogène dans les nickels polycristallins comparée à celle dans les monocristaux **[Ebisuzaki 1967]**. Dans le domaine des hautes températures (T > 500K), nous constatons une uniformité des valeurs des coefficients de diffusion quel que soit l'état métallurgique étudié. A ces valeurs de température, les influences du piégeage et des joints de grains deviennent négligeables car l'énergie apportée annihile les interactions de l'hydrogène avec les différents défauts métallurgiques.

Afin de mieux comprendre l'impact des joints de grains sur le transport de l'hydrogène, nous avons représenté sur la figure III-25 les coefficients de diffusion $D_{eff,c}$ et $D_{eff,d}$ en fonction de 1/T pour le nickel polycristallin 18 µm et monocristallin (100).

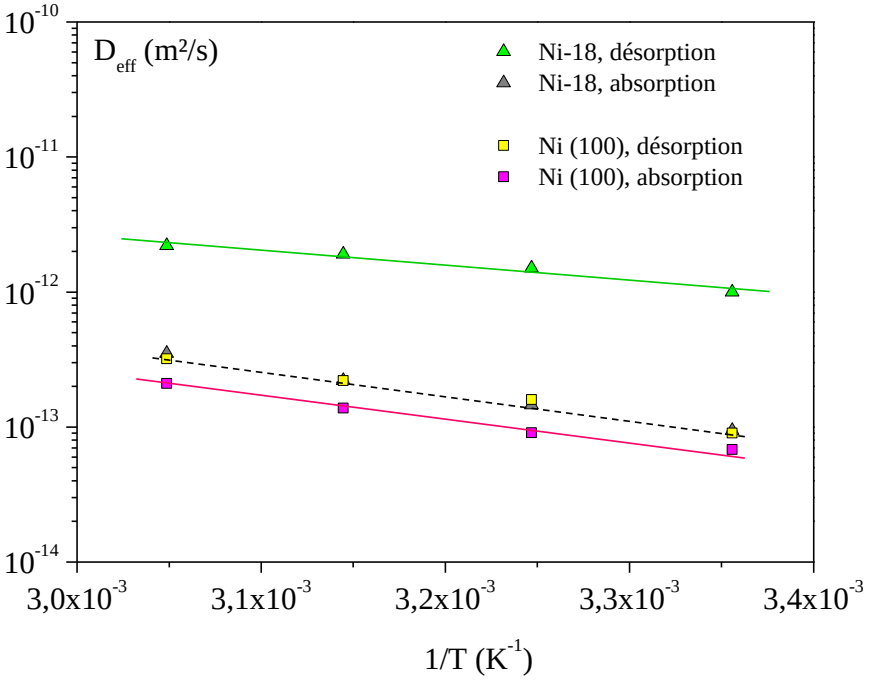


Figure III-25: Evolution des coefficients de diffusion $D_{eff,d}$ et $D_{eff,c}$ dans le nickel 18µm et le nickel monocristallin en fonction de 1/T.

Comme cela a été largement reporté, nous constatons que l'évolution des coefficients de diffusion suit une loi d'Arrhénius de type :

$$D_{eff} = D_{0eff} \exp\left[-\frac{\Delta E_D}{k_B T}\right] \qquad \text{(Eq. III-9)}$$

avec D_{0eff} un facteur pré-exponentiel relatif à la probabilité des sauts d'atomes d'hydrogène **[Frappart 2010]**, ΔE_D est la barrière d'énergie associée au mécanisme de diffusion dominant **[Kuhn 1991]** et k_B est la constante de Boltzmann. Le tableau III-2 regroupe les valeurs de ΔE_D durant les étapes de chargement et de désorption pour le nickel polycristallin 18µm et monocristallin (100).

Tableau III-2 : Valeurs de l'énergie d'activation ΔE_D de la diffusion

	ΔE_D (eV)	
	Ni 18 µm	**Ni (100)**
Absorption	0,37	0,35
Désorption	0,22	0,32

Nous constatons dans le cas du nickel polycristallin 18µm, que quelle que soit la température considérée, le coefficient de diffusion durant l'étape de désorption $D_{eff,d}$ est toujours plus important que celui mesuré durant l'étape de chargement $D_{eff,c}$. En revanche, dans le nickel monocristallin, en absence de joints de grains, ces deux coefficients sont similaires. Afin de mieux comprendre ces différents comportements, il est nécessaire d'évaluer les énergies d'activation de la diffusion dans les deux microstructures.

Cas du monocristal : Absence de joints de grains

Dans le cas du nickel monocristallin, les barrières d'énergie d'activation de la diffusion durant les étapes de chargement et de désorption sont du même ordre de grandeur, respectivement de 0,35 et 0,32 eV (cf. tableau III-2). Ces valeurs d'énergie sont proches de l'énergie d'activation de la diffusion interstitielle rapportée dans la littérature pour le nickel (ΔE_D ~ 0.4 eV) **[Wimmer 2008]**. Cela nous indique alors que durant les étapes de chargement et de désorption de l'hydrogène dans le nickel monocristallin (100), en absence de joints de grains, le transport de l'hydrogène s'effectue principalement par le mécanisme de diffusion interstitielle. Dans le cas des matériaux c.f.c. ce mécanisme se traduit par des sauts de l'hydrogène d'un site interstitiel octaédrique vers un autre site octaédrique en passant par un site tétraédrique (état intermédiaire) (chapitre I, §A.3.1).

Cas du polycristal : Présence de joints de grains

Dans le cas du nickel polycristallin, la forte diffusivité de l'hydrogène durant la désorption est la conséquence de l'absence du piégeage et de la contribution des joints de grains. En effet, la barrière d'énergie ΔE_D durant la désorption est de l'ordre de 0,22 eV. Elle est inférieure à celle de la diffusion interstitielle (~ 0,4 eV). De plus, il a été rapporté que l'énergie

d'activation de la diffusion d'hydrogène le long des joints de grains est de l'ordre de 0,18 eV **[Lee 1986b]**. Par conséquent, le mécanisme de diffusion le long des joints de grains représente le principal mode de transport de l'hydrogène dans le nickel polycristallin durant l'étape de désorption.
En revanche, en chargement, les valeurs du coefficient de diffusion et de l'énergie d'activation associée (0,37 eV) sont similaires à celles relevées pour le monocristal de nickel. Ce résultat illustre qu'à une échelle macroscopique, l'effet des joints de grains (accélération de la diffusion) peut être compensé par des phénomènes de piégeage (ralentissement de la diffusion).

Pour résumer, l'étude des différents coefficients de diffusion en fonction de la température a permis de mettre en évidence le mécanisme de transport de l'hydrogène le long des joints de grains. En effet, la diffusion d'hydrogène s'effectue selon le mécanisme le plus énergétiquement favorable. Cependant, nous avons observé que la diffusion d'hydrogène le long des joints ne peut être distinguée que dans le cas ou la contribution du piégeage est faible, c'est le cas par exemple lors de l'étape de désorption.

Notre démarche à présent consiste à identifier les principaux mécanismes de piégeage susceptibles d'affecter le transport de l'hydrogène dans une structure polycristalline. Pour cela, l'analyse des évolutions des différentes concentrations en hydrogène permet d'identifier la nature des sites de ségrégation selon leur énergie de dé-piégeage.

B. 3. 2. Les différents états de l'hydrogène

Grâce aux essais de perméation à différentes températures, nous avons évalué l'évolution des concentrations en hydrogène dans les différents échantillons de nickel. En complétant ces essais par des analyses TDS de la concentration d'hydrogène irréversible, les différentes concentrations ont été corrigées selon le protocole détaillé dans la section C du chapitre II.
D'autre part, en analysant l'évolution des concentrations en fonction de la température, cela permettra d'identifier la nature des sites de ségrégation de l'hydrogène selon leur énergie de dé-piégeage. Selon **[Oriani 1970; Krom 2000; Frappart 2011a]**, il existe trois familles de sites de ségrégation de l'hydrogène. Les sites interstitiels sont associés à la solubilité ou la concentration d'hydrogène interstitiel (C_L) et les sites de piégeage réversible et irréversible

sont associés aux concentrations C_{Tr} et C_{Tir} respectivement. La figure III-26 schématise les principaux sites de ségrégation de l'hydrogène selon leurs différentes énergies d'activation.

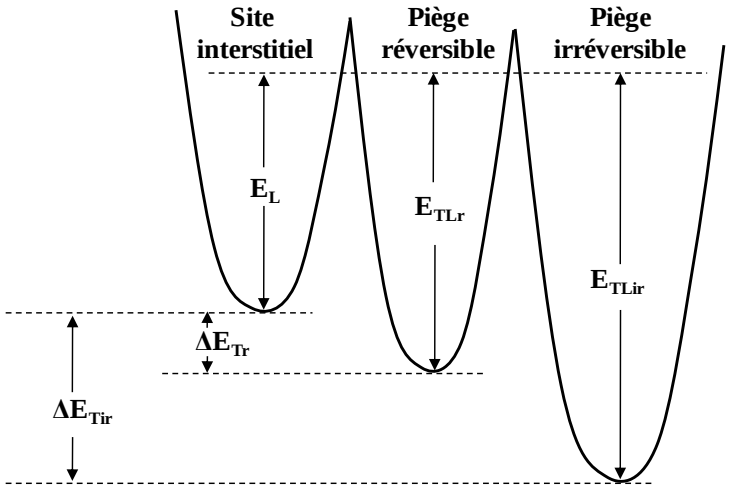


Figure III-26: Représentation des différents sites de ségrégation de l'hydrogène selon leur énergie de piégeage $\Delta E_{TL} = \Delta E_L + \Delta E_T$, avec ΔE_L l'énergie d'un site interstitiel.

Nous allons à présent analyser les évolutions des différentes concentrations en hydrogène en fonction de la température selon la procédure utilisée par Frappart *et al.***[Frappart 2010]**. Cette démarche nous permettra alors d'identifier les énergies associées aux différents états de l'hydrogène : les énergies associées à l'hydrogène interstitiel ΔE_L, à l'hydrogène piégé réversiblement ΔE_{TLr} et à l'hydrogène piégé irréversiblement ΔE_{TLir}. Rappelons que des essais de spectroscopie de désorption thermique ont été conduits avec plusieurs rampes de température sur des échantillons de nickel polycristallin 18 µm et monocristallin (100) pré-chargés en hydrogène selon la procédure décrite dans la section B du chapitre II. L'intérêt de ces essais était d'évaluer l'énergie interstitielle ΔE_L ainsi que les énergies de dé-piégeage réversible ΔET_{Lr} et irréversible ΔE_{TLir} et valider ainsi les résultats des essais de perméation.

L'hydrogène interstitiel : La solubilité

La concentration en hydrogène interstitiel ou la solubilité est généralement exprimée en fonction de la température T et de l'énergie de solubilité ΔE_L selon l'équation **[Fukai 2005; Frappart 2010]** dérivée de la loi de Sieverts :

$$C_L = K\sqrt{P_{H_2}}\, exp\left[-\frac{\Delta E_L}{k_B T}\right] \qquad \text{(Eq. III-10)}$$

avec K est une constante de solubilité, P_{H2} la pression d'hydrogène et k_B la constante de Boltzmann.

D'après la figure III-27, nous constatons pour le nickel polycristallin 18µm (Ni-18) et le monocristallin (Ni (100)) une évolution linéaire de $Ln(C_L)$ en fonction de 1/T. D'après l'équation (Eq. III-10), l'énergie ΔE_L est de l'ordre de 0,26 et 0,20 eV respectivement pour le Ni-18 µm et monocristallin. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées (~ 0,2 eV) par **[McLellan 1973; Stafford 1974; Lee 1986b; Kuhn 1991; Fukai 2005]** pour le nickel polycristallin ou monocristallin.

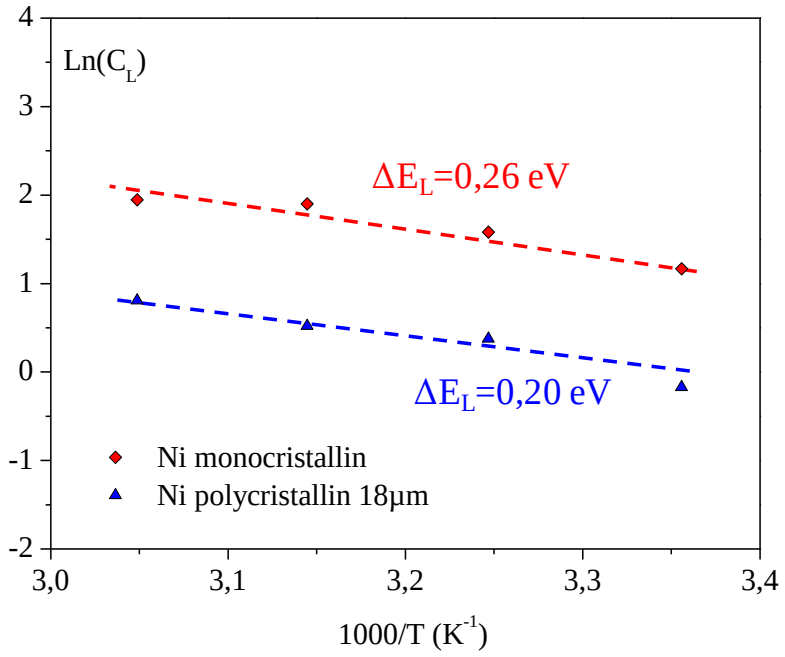


Figure III-27 : Evolution de la concentration d'hydrogène interstitiel en fonction de 1/T pour le nickel 18µm (Ni-18) et monocristallin (Ni (000)).

Tableau III-3 : Valeur de l'énergie interstitielle de solubilité

	ΔE_L (eV)	
	Perméation	**TDS**
Ni-18	0,26	0,2
Ni (100)	0,208	0,18

Cette énergie de solubilité correspond à l'énergie de dissolution et d'insertion de l'hydrogène dans les sites interstitiels, et d'après les valeurs obtenues, nous pouvons confirmer que ces processus se produisent de manière similaire dans le nickel polycristallin et monocristallin. D'autre part, il est très important de distinguer cette énergie de solubilité ou de dissolution/insertion de l'énergie d'activation de la diffusion ΔE_D. En effet, une fois l'hydrogène inséré en solution solide (site interstitiel) alors il lui faut une énergie ΔE_D pour diffuser vers autre site interstitiel.

L'hydrogène piégé réversiblement et irréversiblement.

Les phénomènes de piégeage de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c ont été décrits par un modèle théorique. Ce modèle a été introduit par McNabb *et al.* **[Mc Nabb 1963]** et il a été développé par la suite par plusieurs auteurs **[Oriani 1970; Leblond 1983b; Krom 2000]**. Lorsque l'équilibre entre l'hydrogène piégé et diffusible est atteint, l'énergie d'interaction de l'hydrogène avec un piège ΔE_T est déterminée à partir de l'équation (Eq. III-11) et l'énergie de piégeage ΔE_{TL} est alors déduite à partir de l'équation (Eq. III-12) **[Frappart 2010]**.

$$Ln\left(\frac{C_{Ti}}{C_L}\right) = -Ln\left(\frac{N_L}{N_T - C_{Ti}}\right) + \frac{\Delta E_{Ti}}{k_B T} \qquad \text{(Eq. III-11)}$$

N_L et N_T respectivement les densités de sites interstitiels et de sites de piégeage par unité de volume, C_L la concentration en hydrogène interstitiel et i désignant la nature des sites de piégeage (réversible = r, ou irréversible = ir).

$$\Delta E_{TL} = \Delta E_L + \Delta E_T \qquad \text{(Eq. III-12)}$$

La figure III-28 montre les évolutions de $Ln(C_{Tir}/C_L)$ et $Ln(C_{Tr}/C_L)$ en fonction de 1/T. Une évolution linéaire est observée pour ces deux grandeurs en fonction de l'inverse de la température et cela permet alors de déterminer les énergies d'interaction ΔE_T à partir de l'équation (Eq. III-10).

- Pour l'hydrogène piégé réversiblement (figure III-28a), ΔE_{Tr} est égale à 0,11 et 0,22 eV respectivement pour le nickel polycristallin 18µm et le nickel monocristallin. Nous pouvons alors déduire à partir de l'équation (Eq. III-12) les énergies de piégeage réversible : ΔE_{TLr} ~ 0,37eV et 0,44eV respectivement pour le nickel 18µm et le nickel monocristallin.

- Concernant l'hydrogène piégé irréversiblement (figure III-28b), ΔE_{Tir} est égale à 0,34 et 0,31 eV respectivement pour le nickel polycristallin 18µm et le nickel monocristallin. Donc à partir de l'équation (Eq. III-12) les énergies de piégeage irréversible sont : ΔE_{TLir} ~ 0,57eV et 0,54eV respectivement pour le nickel 18µm et nickel monocristallin.

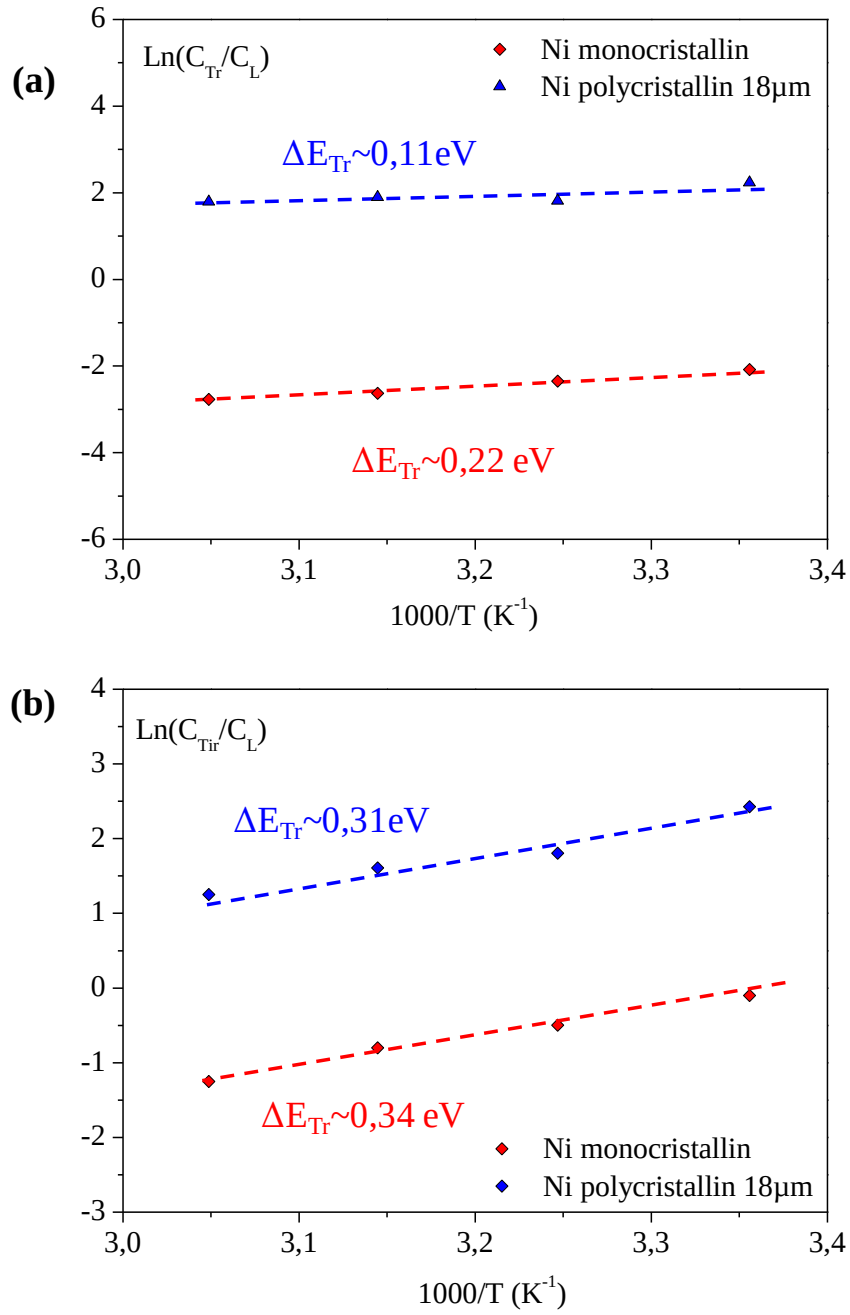


Figure III-28 : Evolutions de $Ln(C_T/C_L)$ en fonction de 1/T pour le nickel 18µm et monocristallin, a) concentration d'hydrogène réversible (C_{Tr}), b) concentration d'hydrogène irréversible (C_{Tir}).

Le tableau III-4 regroupe les énergies de piégeage de l'hydrogène réversible et irréversible ainsi que la nature des pièges pour chaque niveau d'énergie. A titre comparatif, les énergies obtenues par spectroscopie de désorption thermique sur les mêmes matériaux sont également représentées dans le tableau III-4. Dans le chapitre II (§C.3.1), nous avons établi une

corrélation entre les résultats de perméation et de TDS avec un décalage systématique de ~0,1 eV. Ce décalage a été attribué aux incertitudes dans les mesures de températures par le dispositif TDS.

Tableau III-4 : Valeurs des énergies de piégeage

Etat de l'hydrogène (Nature des pièges)		**ΔE_{TL} (eV) = $\Delta E_T + \Delta E_L$**			
		Perméation		***TDS***	
		Ni-18µm	**Ni (100)**	**Ni-18µm**	**Ni (100)**
Réversible	*-Champ dislocation -Joints de grains*	0,37	0,44	0,30	0,28
Irréversible	*-Cœur dislocation -Lacune*	0,57	0,54	0,51	0,47

D'une façon plus générale, selon plusieurs données bibliographiques, les faibles valeurs de ΔE_L, moyennes de ΔE_{TLr} et fortes ΔE_{TLir} correspondent respectivement aux sites interstitiels (~ 0,2 eV) **[Jiang 2004; Wang 2007a; Counts 2010]**, aux sites de piégeage réversible (~ 0,35 eV) associés aux champs élastiques autour des dislocations « coin » **[Taketomi 2008; Douin 2010]** et enfin aux sites de piégeage irréversible (~ 0,57 eV) associés aux dislocations et/ou aux lacunes **[Hwang 1994; Parvathavarthini 2001; Thomas 2002; Frappart 2010]**. Notons que les énergies de piégeage relevées dans le nickel monocristallin (100) sont associées à la densité résiduelle de dislocations ($\rho \approx 10^{-12}$ m^{-2}).

Les essais de perméation électrochimique et de TDS ont permis de mettre en évidence dans le nickel polycristallin et monocristallin, la présence de trois états d'hydrogène : hydrogène interstitiel, piégé réversiblement et irréversiblement.

B. 3. 3. Synthèse sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène

Les différents essais de perméation et de TDS réalisés sur les différentes microstructures de nickel polycristallin ont montré :

- l'influence de la taille de grains sur les mécanismes de diffusion en chargement et en désorption de l'hydrogène. La présence des joints de grains et/ou des jonctions triples contribue dans les processus de transport de l'hydrogène.

- l’évolution de la concentration en hydrogène piégé selon la microstructure montre que les joints de grains ont également un impact sur le(s) processus de piégeage de l’hydrogène.

- dans une microstructure polycristalline, le transport de l’hydrogène est assurée par le mécanisme de diffusion interstitielle, et également par un autre processus dans l’énergie d’activation de la diffusion est inférieure à celle de la diffusion interstitielle Par ailleurs, dans le monocristal, seul la diffusion interstitielle assure le transport de l’hydrogène.

- Enfin, dans une microstructure polycristalline et monocristalline, les mesures des énergies confirment la présence des processus de piégeage réversible et irréversible de l’hydrogène. Dans le cas du nickel polycristallin, ces processus peuvent être associées à la présence des joints de grains, alors que ce sont les dislocations résiduelles qui sont impliquées dans le monocristal.

C. Interactions Hydrogène-Joints de grains

Dans la section B, nous avons mis en évidence le caractère paradoxal que présentent les joints de grains dans le transport et la ségrégation de l'hydrogène dans le nickel. En effet, les différents essais de perméation électrochimique et de désorption thermique montrent clairement que les joints de grains représentent des promoteurs à la diffusion d'hydrogène. Ce résultat est en accord avec plusieurs travaux antérieurs. En revanche, la présence de défauts microstructuraux au niveau des joints de grains est susceptible d'affecter la diffusion de l'hydrogène le long de ces interfaces. Dans le but de mieux dissocier ces deux phénomènes (accélération et piégeage), nous avons associé les résultats de la caractérisation microstructurale et plus précisément l'évolution de la nature des joints de grains ainsi que des défauts microstructuraux aux mécanismes de diffusion et de piégeage.

Cette section a pour vocation d'identifier les principaux types de joints de grains et des jonctions triples qui contribuent dans la diffusion de l'hydrogène. Ensuite, cette approche permettra d'établir des modèles de diffusion basés sur des caractéristiques microstructurales telles que la distribution et la percolation des joints de grains.

Enfin, nous avons couplé les approches microstructurales avec les mécanismes de ségrégation afin de relier les phénomènes de piégeage aux évolutions des différents défauts (dislocations, lacunes…).

C. 1. Accélération de la diffusion de H le long des joints de grains et jonctions triples

Nous avons établi que les joints de grains et les jonctions triples représentent des court-circuits de diffusion pour l'hydrogène dans le nickel polycristallin. Cependant, comme nous l'avons mentionné précédemment dans le chapitre 1, les mécanismes ainsi que les facteurs qui contrôlent ce phénomène font l'objet de plusieurs controverses. Selon Louthan *et al.* **[Louthan 1975]**, l'hydrogène est accéléré au niveau du cœur des dislocations en raison du volume libre qu'il présente (phénomène de « short-circuit pipe »). Par conséquent, la forte diffusivité de l'hydrogène le long des joints de grains est causée par le réseau des dislocations

intrinsèques stockées au niveau de ces interfaces. Cependant, cette théorie a été largement contestée par de nombreux travaux expérimentaux et numériques **[Yao 1991a; Fukai 2005; Chandler 2008; Taketomi 2008]**. Ces auteurs ont montré clairement que les dislocations ainsi que les lacunes sont des pièges potentiels pour l'hydrogène.

Afin de mettre en évidence le(s) mécanisme(s) et le(s) facteur(s) qui engendrent l'accélération de la diffusion de l'hydrogène le long des joints de grains, nous nous sommes intéressés aux différents caractères de ces interfaces. Nous avons essayé d'établir un lien entre la nature des joints de grains et l'accélération de la diffusion de H le long de ces interfaces.
L'approche microstructurale nous a permis de mettre en évidence l'influence de la taille de grains et des procédés d'élaboration sur l'évolution de la nature et de la distribution des joints de grains dans le nickel non texturé. De plus, nous avons identifié deux grandes familles de joints de grains. Les joints de grains spéciaux CSL (Σ) présentent un degré de coïncidence et une structure ordonnée et les joints de grains généraux ou random (R) qui sont caractérisés par de fortes désorientations et par un excès de volume libre important et une énergie plus élevée. Les différents procédés d'élaboration nous ont permis de varier la taille de grains et par conséquent, les fractions en termes de répartition des deux familles de joints de grains. L'influence de chaque famille de joints de grains sur le transport de l'hydrogène est au centre de la discussion.

C. 1. 1. L'influence des joints de grains généraux ou random (R)

Le fait marquant dans l'analyse de nos différents échantillons réside dans le fait que la population des joints de grains généraux (R) est plus importante que celle des joints de grains spéciaux, et cela quelle que soit la taille de grains. Par conséquent, nous nous sommes intéressés à cette catégorie de joints de grains et nous avons étudié son influence sur la diffusivité de l'hydrogène.

Nous avons comparé alors l'évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène associé à l'étape de désorption $D_{eff,d}$ (absence de piégeage), et la concentration moyenne d'hydrogène <C> avec la fraction des joints de grains généraux (R).

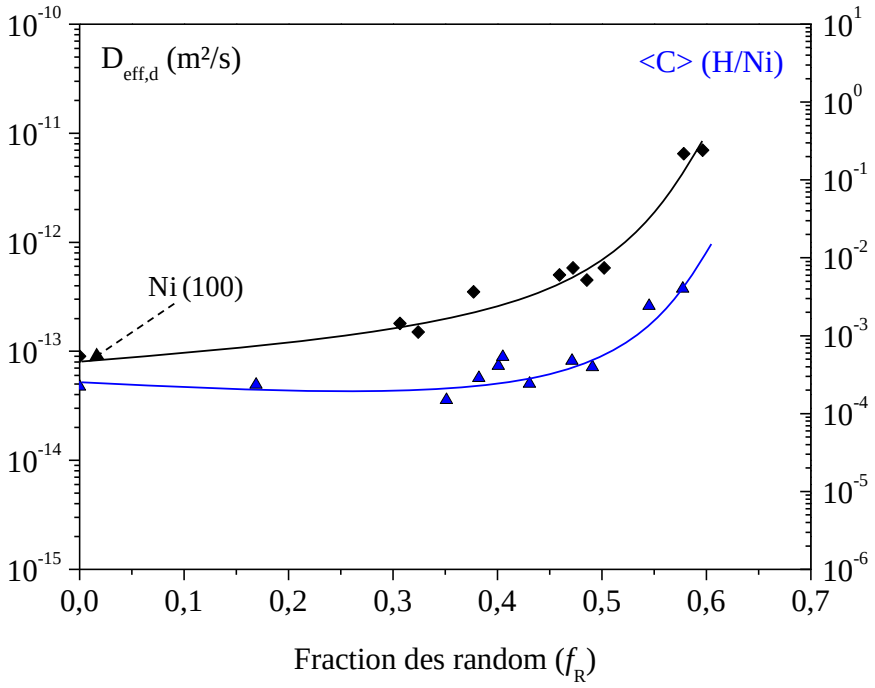


Figure III-29 Evolution du coefficient de diffusion et de la concentration moyenne de l'hydrogène en fonction de la fraction des joints généraux.

D'après la figure III-29, la diffusivité de H croît avec la fraction f_R. Cette accélération est suivie par une augmentation de la concentration moyenne en hydrogène <C>. Ce résultat n'est pas surprenant car comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie A. La fraction de joints de grains généraux augmente lorsque la taille de grains diminue (figure III-3). De plus, nous avons montré que le coefficient de diffusion $D_{eff,d}$ est associé aux phénomènes d'accélération de la diffusion d'hydrogène le long des joints de grains. Par conséquent, nous pouvons clairement associer le phénomène de court-circuit de diffusion aux joints de grains de type généraux ou random. De plus, 80% de ces joints sont susceptibles d'être percolés (figure III-18), ce qui favorise alors la création de chemins préférentiels de diffusion.

Excès de volume libre et énergie du joint de grains (R)

L'accélération de la diffusion de l'hydrogène le long des joints de grains généraux peut être associée principalement aux arrangements spécifiques qui les caractérisent. Ces arrangements confèrent aux joints de grains généraux un fort excès de volume libre (V_{exp}) et une énergie de joint de grains (γ_{GB}) importante. Ces deux caractéristiques sont à l'origine du transport préférentiel de l'hydrogène le long de ces joints.

Structure des joints de grains généraux

De récents travaux en dynamique moléculaire (MD) ont apporté d'autres éléments de réponse. En effet, Zhanga *et al.* **[Zhanga 2009]** ont assimilé la structure des joints de grains généraux/random à une « phase amorphe ». Par conséquent, les faibles valeurs d'énergie cohésive et de densité atomique des joints de grains généraux par rapport à celles associées à une structure cristalline, favorisent la diffusion et abaissent l'énergie qui y est associée. Ces deux aspects se retrouvent dans nos données expérimentales dans le tableau III-2, ou l'énergie d'activation de la diffusion le long des joints de grains (polycristal 18µm) est relativement faible par rapport à celle de la diffusion interstitielle.

D'autre part, plusieurs études ont comparé la diffusion de l'hydrogène dans les phases amorphe et cristalline **[Kirchheim 1982b; Kirchheim 1988]**. Ils indiquent que la diffusivité de H est relativement faible dans une structure amorphe par rapport à une phase cristalline. Cependant, les travaux de Kirchheim e*t al.* **[Kirchheim 1982a; Kirchheim 1982b; Kirchheim 1988]** ont clairement montré que la diffusion de H dans une phase amorphe est associée à la concentration d'hydrogène introduit. Il a été établi qu'à de fortes concentrations, la diffusion de H dans une phase amorphe est plus importante que celle obtenue dans une structure cristalline Les conclusions de Kirchheim *et al.* **[Kirchheim 1982a; Kirchheim 1982b; Kirchheim 1988]** peuvent être comparées à nos résultats dans l'hypothèse où les joints de grains généraux sont « assimilés » à une structure analogue à une « phase amorphe ». D'après la figure III-29, la concentration moyenne en hydrogène <C> croît avec la fraction des joints de grains généraux f_R, cette évolution est alors suivie par une accélération de la diffusion de H. Physiquement, l'augmentation de la concentration en hydrogène conduit à l'occupation des sites de piégeage, appelés les sites de fortes énergies **[Kirchheim 1988]**. Cela implique alors selon Kirchheim **[Kirchheim 1988]** une diminution de l'énergie d'activation de la diffusion ΔE_D. Dans le cas du nickel polycristallin 18µm, et durant la désorption, nous avons estimé une énergie d'activation de l'ordre de ΔE_D ~0,2 eV. Cette énergie est relativement faible par rapport à l'énergie d'activation de la diffusion interstitielle. Donc, nous pouvons associer la faible énergie d'activation à la contribution des joints de grains généraux dans le transport de l'hydrogène.

L'ensemble de ces éléments indiquent qu'en absence de phénomènes importants de piégeage, les joints de grains généraux/random sont les principaux promoteurs à la diffusion d'hydrogène dans les matériaux c.f.c polycristallins.

C. 1. 2. L'influence des joints de grains spéciaux (CSL)

Si nous avons identifié les joints de grains généraux comme des chemins préférentiels à la diffusion de l'hydrogène, cela ne signifie pas que les joints de grains spéciaux (CSL) ne contribuent pas au transport de H. En effet, si nous nous référons aux travaux de **[Ladna 1987; Pedersen 2009]**, certaines catégories de joints de grains spéciaux (Σ), selon leur configuration et leur énergie, peuvent constituer des promoteurs au transport de l'hydrogène :

Configurations géométriques des joints CSL

Dans le chapitre 1, nous avons évoqué les différentes configurations géométriques qu'un joint de grains Σ peut adopter : torsion, flexion et mixte. Des récents travaux en calculs ab-initio (DFT) ont associé certaines de ces configurations à l'accélération de la diffusion d'hydrogène dans les matériaux c.f.c. En effet, d'après **[Pedersen 2009; Du 2011]**, les joints Σ avec une configuration en torsion peuvent légèrement favoriser le transport de l'hydrogène, contrairement aux autres configurations (flexion et mixte). Cette influence est la conséquence du sens de la diffusion par rapport au joint et également de l'excès de volume libre de cette configuration par rapport aux autres.

Energie des joints de grains CSL

L'énergie des joints de grains peut être considérée également comme un élément déterminant dans le transport de l'hydrogène. En effet, selon Ladna *et al.* **[Ladna 1987]**, la diffusion de l'hydrogène est légèrement accélérée le long des joints de grains Σ qui ont une forte énergie. En revanche, les joints de grains de faible énergie ne favorisent pas le transport de l'hydrogène. Cette dépendance avec l'énergie peut être associée à la configuration et à l'excès de volume libre.

Pour résumer, sous certaines conditions, des joints de grains spéciaux peuvent contribuer de

façon non significative dans l'accélération de la diffusion de l'hydrogène. Dans le cas de nos microstructures, les joints de grains spéciaux sont composés majoritairement de joints de macles $\Sigma 3^n$. Or la configuration la plus fréquente qui est associée à ce type de joints est la flexion. Par ailleurs, seul 20% de ces joints sont susceptibles d'être percolés. Enfin, des réseaux de dislocations intrinsèques accommodent les désorientations de ces joints. Sans oublier que ces dislocations comme les lacunes constituent des pièges potentiels pour l'hydrogène. Donc ils sont susceptibles de ralentir le transport de l'hydrogène le long des joints de grains spéciaux. Donc, les conditions requises pour que les joints de grains spéciaux favorisent le transport de l'hydrogène ne sont pas réunis dans nos microstructures.

C. 1. 3. Cas des matériaux nanocristallins : influence des jonctions triples

Concernant les matériaux nanocristallins, durant le chargement en hydrogène une accélération de la diffusion ($D_{eff,c}$) lorsque la taille de grains diminue (domaine IV figure III-21) est observée. Nous avons suggéré que la densité de pièges augmente lorsque la taille de grains diminue et qu'elle peut atteindre des niveaux importants pour des tailles de grains nanométriques au point d'affecter considérablement la diffusion de l'hydrogène le long des joints de grains. Cette hypothèse a été avancée en se basant sur l'évolution de $D_{eff,c}$ dans les domaines I, II et III. Mais, la forte diffusivité de H dans le domaine des tailles de grains nanométriques suggère que malgré un piégeage important, le transport de l'hydrogène est favorisé par d'autres éléments que les joints de grains. Selon **[Palumbo 1991; Wang 2005; Chen 2007b]**, les matériaux nanocristallins contiennent de fortes densités de jonctions triples. Cela est confirmé dans nos microstructures nanocristallines (cf figure III-4). De plus, comme pour les joints de grains, les jonctions triples constituent des chemins privilégiés à la diffusion de l'hydrogène. D'après les travaux de Palumbo *et al.* **[Palumbo 1990b]**, l'accélération de la diffusion de H le long d'une jonction triple peut être plus importante que celle se produisant le long d'un joint de grains. En raison d'un excès de volume plus important dans le cœur d'une jonction triple, la mobilité des solutés tels que l'hydrogène s'effectue plus aisément à température ambiante **[Bokstein 2001; Chen 2007b]**. Les mesures de Palumbo *et al.* **[Palumbo 1991]** ont permis d'estimer la diffusion de H le long des jonctions triples de 3 à 4 fois plus élevée que celle le long des joints de grains. Nous pouvons alors associer les jonctions triples à l'accélération de la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux nanocristallins.

Nous avons établi que les joints de grains généraux sont les principaux promoteurs à l'accélération de la diffusion de H. En effet, leur excès de volume libre important ainsi que leur degré de percolation sont des éléments qui favorisent le transport de solutés tels que l'hydrogène. A présent, Il nous semble déterminant de valider cette approche par un modèle théorique de diffusion. L'objectif est d'intégrer les principaux facteurs accélérant la diffusion de l'hydrogène dans un modèle et évaluer ainsi le degré d'accélération de l'hydrogène dans une structure polycristalline. Une confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux nous permettra de valider ou non l'influence des joints de grains « random » et leur degré de percolation sur la diffusivité de l'hydrogène dans le nickel.

C. 1. 4. Approche théorique : modèle de diffusion

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés afin d'évaluer la diffusion de l'hydrogène ou de solutés le long des joints de grains. Dans le cadre de notre étude, nous avons associé les principales caractéristiques microstructurales susceptibles d'accélérer le transport de l'hydrogène à un modèle d'homogénéisation de la diffusion. Ce modèle a été introduit par Hashin et Shtrikman **[Hashin 1962; Hashin 1963]** pour étudier la diffusion d'espèces et également la conductivité dans une structure polycristalline. Selon de récentes études **[Chen 2007c; Bouhattate 2012]**, une microstructure polycristalline est un composite constitué de joints de grains et d'une matrice intergranulaire. Ainsi, les différentes microstructures peuvent être déconvoluées en structures de ce type. De plus, les arrangements des grains et des régions intergranulaires que représentent nos microstructures correspondent à une géométrie pour laquelle la formule de diffusion homogénéisée de Hashin-Shtrikman en borne supérieure (HS+) est valide **[Berryman 2005; Chen 2007c]** :

$$D_{eff} = D_{GB} + \frac{1 - f_R^{Per}}{\left(D_L - D_{GB}\right)^{-1} + (1/3)\, f_R^{Per} D_{GB}^{-1}} \qquad \text{(Eq. III-13)}$$

avec D_{eff} le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène, D_{GB} et D_L sont respectivement les coefficients de diffusion le long des joints de grains (GB) et interstitiel (L), et f_R^{Per} est la fraction volumique des joints de grains (en supposant que l'épaisseur des joints de grains est de l'ordre de 5 nm).

Afin d'associer ce modèle à nos résultats expérimentaux, nous avons considéré dans ce

modèle (Eq. III-13) seulement les joints de grains généraux qui sont « percolés ». La fraction f_{GB} prend donc en compte les 80% de joints de grains généraux qui sont susceptibles d'être percolés, sans considérer les joints de grains spéciaux. De plus, le coefficient de diffusion interstitiel D_L ($\approx 9.10^{-14}$ m²/s) correspond au coefficient de diffusion dans le monocristal (absence de joints de grains et de défauts).

Nous avons comparé alors le modèle (HS+) avec l'évolution du coefficient de diffusion durant l'étape de désorption $D_{eff,d}$ (absence de piégeage) dans la figure III-30. Dans le domaine des tailles de grain micrométrique (entre 168 µm et 0,1 µm), une bonne corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux est ainsi constatée pour un coefficient de diffusion le long des joints de grain D_{GB} de $4.\ 10^{-10}$ m²/s. Ce résultat montre clairement que la diffusivité de l'hydrogène le long des joints de grains est beaucoup plus importante que la diffusion interstitielle ($D_L \approx 9.10^{-14}$ m²/s). De plus il confirme clairement que les joints de grains généraux et leur degré de percolation en absence de piégeage sont à l'origine de la forte diffusivité de l'hydrogène dans le cas de nos microstructures.

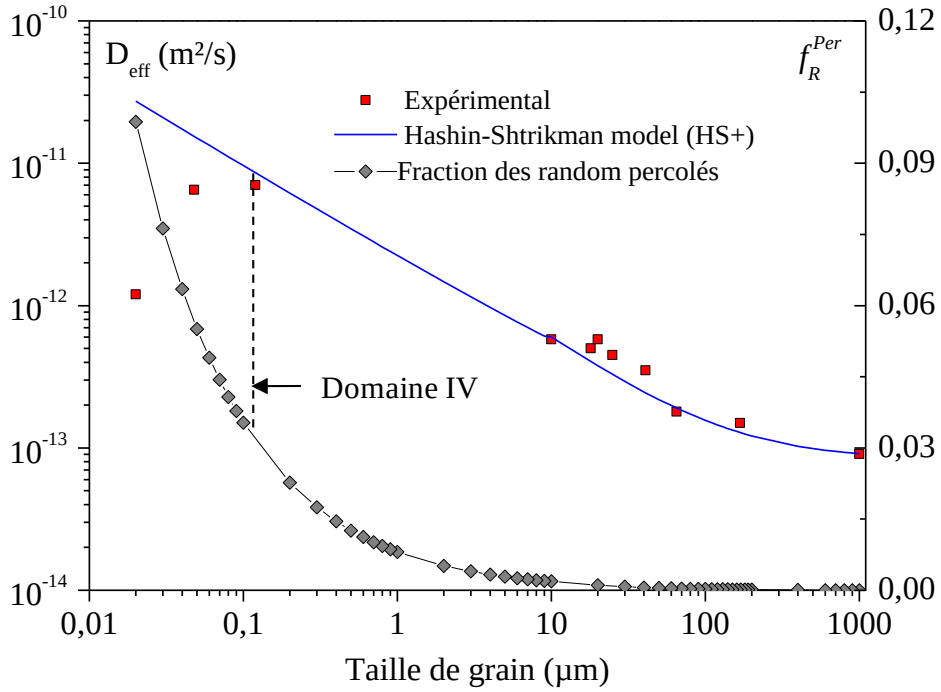


Figure III-30: Evolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène en désorption et la fraction des joints de grains généraux percolés en fonction de la taille de grains. Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle HS+.

Cas particulier des structures nanocristallines

Dans la figure III-30**,** nous observons une différence entre le modèle HS+ et les données expérimentales dans le domaine IV associé aux tailles de grains nanométriques. Cette différence peut être reliée à l'augmentation de la teneur en solutés et en impuretés durant le processus d'électrodéposition. En effet, les travaux récents de Godon *et al*. **[Godon 2010b; Godon 2011; Savall 2012]** ont décelé la présence d'impuretés telles que l'oxygène, le carbone, l'hydrogène et le cuivre dans les dépôts nanocristallins de taille de grains inférieure à 100 nm, et cela malgré l'utilisation d'un bain de sulfamate sans additifs. Les mesures effectuées par Godon **[Godon 2010b; Godon 2011; Savall 2012]** révèlent une teneur massique en impuretés de plus de 2000 ppm dans ces microstructures. Par conséquent, nous supposons que ces impuretés issues du procédé d'élaboration, en raison de leurs fortes teneurs, sont susceptibles d'affecter les mécanismes de diffusion de l'hydrogène à l'échelle micrométrique. D'autre part, la comparaison entre le ralentissement de la diffusion de H durant la désorption et son accélération en chargement nous indique que ces deux évolutions sont antagonistes et tendent vers un état d'équilibre pour des tailles de grain très fines. Obtenir un matériau nanocristallin de très haute pureté (99,999%) représente un réel objectif pour éliminer les éventuels effets des éléments d'addition.

C. 2. Piégeage de l'hydrogène au niveau des joints de grains

Nous évoquons dans cette section l'effet piégeant que peut exercer les joints de grains sur l'hydrogène absorbé. En effet, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, certains travaux **[Yao 1991a]** ont considéré les joints de grains non pas comme des chemins préférentiels à la diffusion mais plutôt comme des zones de ségrégation. Cet aspect a été associé aux différents défauts microstructuraux tels que les dislocations intrinsèques et les lacunes situées au niveau de ces interfaces.

L'élaboration d'une large gamme de tailles de grain a permis de faire varier plusieurs paramètres métallurgiques et plus particulièrement, la densité et la nature des joints de grains et des jonctions triples, et la densité des dislocations intrinsèques ou géométriquement nécessaires. Ensuite, en évaluant l'influence de ces paramètres sur les mécanismes de transport de l'hydrogène, nous avons établi qu'une catégorie de joints de grains peut

constituer des promoteurs à l'accélération de la diffusion de l'hydrogène. Ce phénomène ne peut être observé expérimentalement que dans la gamme des grandes tailles de grains (de 45 à 168µm) ou durant l'étape de désorption. C'est-à-dire, lorsque le piégeage n'est pas dominant. En revanche, dans les gammes de petites tailles de grain et durant le chargement, c'est-à-dire les domaines II et III dans la figure III-21, nous avons observé un ralentissement de la diffusion effective de H. Ce ralentissement est corrélé avec l'augmentation des concentrations en hydrogène piégé réversiblement et irréversiblement (C_{Tr} et C_{Tir}) dans la figure III-22. Ces différentes observations suggèrent que la diminution de la taille de grains (domaines II et III) implique une augmentation de la densité des sites de piégeage. Par conséquent, les phénomènes de piégeage dominent le mécanisme de transport de H.

Dans le but de dissocier ces effets de piégeage des mécanismes de transport de H, nous nous sommes basés sur des modèles théoriques et sur des approches énergétiques afin de déterminer la densité et la nature des différents sites de piégeage, et ensuite nous avons essayé d'associer les phénomènes de piégeage à la nature et au caractère des joints de grains.

C. 2. 1. Détermination de la densité des sites de piégeage: modèle théorique

La diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans différents matériaux ont fait l'objet de plusieurs travaux. Les différents résultats obtenus ont conduit McNabb **[Mc Nabb 1963]** à proposer un modèle théorique qui associe le mécanisme de diffusion aux différents phénomènes de piégeage. Ce modèle a été développé par la suite par plusieurs auteurs, et plus particulièrement par Oriani **[Oriani 1970]**, Leblond *et al.* **[Leblond 1983b]** et très récemment par Krom et Bakker **[Krom 2000]**. Ce modèle représente le coefficient de diffusion effective de l'hydrogène D_{eff} qui peut être affecté par un mécanisme de piégeage selon l'équation (L'annexe 6 décrit ce modèle avec les principales conditions aux limites):

$$D_{eff} = \frac{D_L}{1+\frac{C_T}{C_L}\left(1-\frac{C_T}{N_T}\right)} \qquad \text{(Eq. III-14)}$$

avec N_T la densité des sites de piégeage (piège/m^3), C_L la concentration en hydrogène interstitiel et C_T la concentration totale en hydrogène piégé ($C_T=C_{Tr}+C_{Tir}$). Enfin D_L (m^2/s) représente le coefficient de diffusion interstitielle et il correspond au coefficient de diffusion

de l'hydrogène dans le nickel monocristallin. Plusieurs études ont été menées sur différents métaux et aciers afin de confirmer la validité de ce modèle **[Frappart 2010; Frappart 2011a; Oudriss 2011; Frappart 2012]**.

Dans le but d'évaluer la densité des sites de piégeage dans l'ensemble des microstructures que nous avons élaborées, nous avons développé l'équation (Eq. III-14) afin d'estimer la densité des sites de piégeage. Cette grandeur peut alors être exprimée selon l'équation :

$$N_T = \frac{C_T}{1+\frac{C_L}{C_T}\left(1-\frac{D_L}{D_{eff}}\right)} \qquad \text{(Eq. III-15)}$$

Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 10^{25} à 10^{26} pièges/m^3 pour les différentes tailles de grain ainsi que pour le nickel monocristallin. Ces valeurs sont en accord avec les résultats de précédents travaux effectués sur du nickel polycristallin **[Børgesen 1985; Lee 1986b]**. Le tableau III-5 regroupe les densités des sites de piégeage pour les différentes microstructures de nickel.

Tableau III-5: Densités de sites de piégeage

Nickel	**Taille de grains (µm)**	**N_T (piéges/m^3)**
Nanocristallin	0,02	7,30 x 10^{25}
	0,05	5,21 x 10^{26}
	0,12	1,55 x 10^{26}
Polycristallin	10	1,01 x 10^{26}
	18	4,41 x10^{25}
	20	1,06 x10^{26}
	25	4,56 x10^{25}
	44	1,76 x10^{25}
	45	2,01 x10^{25}
	65	8,45 x10^{24}
	168	1,93 x10^{25}
Monocristallin	-	1,51 x10^{25}

C. 2. 2. Impact des sites de piégeage sur la transport de l'hydrogène

La figure III-31 présente l'évolution de la densité des sites de piégeage en fonction de la taille de grains. Nous avons spécifié les différents domaines de tailles de grains qui correspondent au changement du mécanisme de transport de l'hydrogène (figure III-21).

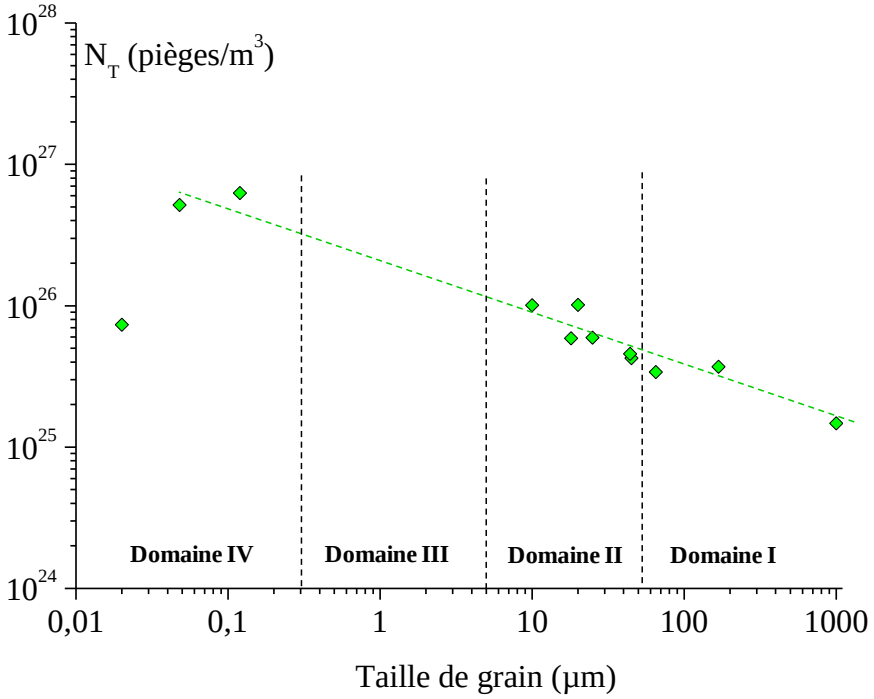


Figure III-31 : Evolution de la densité des sites de piégeage en fonction de la taille de grains.

Lorsque la taille de grains diminue, nous pouvons constater que la densité des sites de piégeage dans le domaine I n'évolue pas considérablement. Elle est du même ordre de grandeur que celle dans le nickel monocristallin. Cette évolution confirme que l'accélération de la diffusivité de H durant le chargement dans ce domaine (figure III-21) est la conséquence d'une faible influence des phénomènes de piégeage. Le mécanisme de transport de l'hydrogène le long des joints de grains n'est que peu affecté par le piégeage.

Dans les domaines II et III, lorsque la taille de grains diminue, une augmentation de la population des sites de piégeage est observée. Cette évolution peut être associée à l'augmentation conséquente de la densité des joints de grains, et donc des différents défauts qui y sont associés (dislocations, lacunes…). Ces derniers sont considérés comme des pièges potentiels pour l'hydrogène. Nous pouvons alors associer cette amplification du piégeage au ralentissement de la diffusion de l'hydrogène que nous avons constaté dans ces deux domaines (figure III-21). Enfin, dans le domaine IV correspondant aux microstructures

nanocristallines, de très fortes densités de sites de piégeage sont obtenues. Malgré cette amplification considérable de la densité des sites de piégeage, une accélération de la diffusivité de H est observée.
Nous avons associé cette accélération à un renforcement par les jonctions triples des phénomènes de court-circuit de diffusion. Donc, à l'échelle nanométrique, le transport de l'hydrogène le long des joints de grains et des jonctions triples est prédominant, et la densité des sites de piégeage n'est pas suffisante pour l'affecter.

L'analyse de l'évolution de la densité des sites de piégeage selon la taille de grains donne une indication intéressante sur les mécanismes de transport de l'hydrogène dans le nickel. En effet, nous avons mis en évidence l'aspect accélérateur que peut jouer une catégorie de joints de grains, cependant, ce mécanisme peut être affecté par des phénomènes de piégeage. Ces derniers, selon la population des sites de piégeage potentiels, peuvent dominer ou non le mode d'accélération de la diffusion de H le long des joints de grains.

A présent, il nous semble important d'identifier la nature ainsi que la distribution des différents sites de piégeage, et d'établir un lien avec la nature et le caractère des joints de grains.

C. 2. 3. Le piégeage et les joints de grains spéciaux : Dislocations intrinsèques

Dans les microstructures polycristallines et en absence de déformation, les principaux défauts microstructuraux qui peuvent être présents sont les dislocations intrinsèques. En effet, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1 ainsi que dans la section A de ce chapitre, les joints de grains composants un polycristal présentent des désorientations spécifiques. Ces dernières sont accommodées par des réseaux de dislocations dites intrinsèques. Selon le degré de désorientation, nous pouvons distinguer deux réseaux de dislocations.
Ces défauts sont associés à la nature et au caractère des joints de grains. Les joints de grains spéciaux, qui présentent un degré de coïncidence (Σ) sont caractérisés par deux réseaux de dislocations intrinsèques. Cette caractéristique suggère que ce type de joints de grains représente la principale source de piégeage pour l'hydrogène. Par conséquent, nous avons déterminé la relation entre l'évolution de la densité des sites de piégeage avec les joints de

grains spéciaux. La figure III-32 montre l'évolution de N_T en fonction de la fraction en nombre des joints de grains spéciaux (Σ1-Σ29) f_Σ.

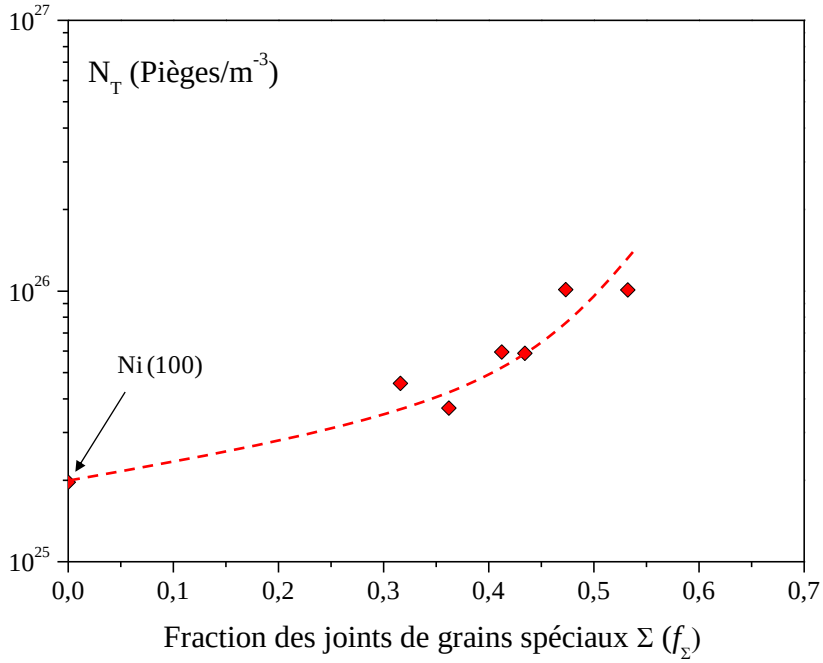


Figure III-32: Evolution de la densité des sites de piégeage en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux.

D'après la figure III-32, une augmentation de la densité des sites de piégeage avec la fraction des joints Σ1-Σ29 est observée. Comme cela a été évoqué dans la première partie de ce chapitre ainsi que dans la synthèse bibliographique, les joints de grains spéciaux sont distingués par une structure ordonnée. Cette dernière est la conséquence d'empilement de dislocations intrinsèques au niveau de ces interfaces. Ces dislocations permettent d'accommoder les désorientations des joints **[Priester 2006]**. D'autre part, elles constituent des pièges potentiels pour l'hydrogène **[Yao 1991a; Fukai 2005; Chandler 2008; Frappart 2010]**. Par conséquent, il n'est pas surprenant que la densité de sites de piégeage N_T est directement dépendante de la fraction des joints de grains spéciaux. Nous pouvons alors associer le piégeage de l'hydrogène dans le nickel polycristallin aux joints de grains spéciaux.

Il est important de souligner que la densité des dislocations est dépendante des désorientations des joints de grains et peut être évaluée selon l'équation (Eq. III-8). D'autre part, ces défauts peuvent clairement affecter la diffusion de l'hydrogène. En effet, la figure III-13 montre une augmentation de la densité de dislocations avec la diminution de la taille de grains, ce qui peut expliquer d'abord le ralentissement de la diffusion d'hydrogène observé durant l'étape de

chargement dans les domaines II et III, ensuite l'augmentation de la solubilité et des concentrations d'hydrogène piégé (réversible et irréversible) comme illustré dans la figure III-22.

L'ensemble de ces constatations confirme l'aspect piégeant que représentent les dislocations.

D'un point de vue physique, le piégeage de l'hydrogène par les dislocations intrinsèques (coin) peut se produire sous deux aspects :

<u>Piégeage de nature réversible : champ hydrostatique</u>

Une dislocation coin génère des champs hydrostatiques dans la matrice (traction, compression), et l'hydrogène tend à se ségréger vers le champ hydrostatique en traction **[Sofronis 1995; Chateau 2002b; Chateau 2002a; Girardin 2004]**. Une augmentation locale de la concentration/solubilité S d'hydrogène au niveau de ce champ peut se produire. Le profil de concentration S en hydrogène qui est associé à une contrainte hydrostatique σ_m peut être exprimé selon l'équation (Eq. I-4, chapitre I) [**Sofronis 1995]** dont nous rappelons l'expression :

$$\frac{S}{S_0} = \exp\left[\frac{\sigma_m \bar{V}_H}{k_B T}\right] \qquad \text{(Eq. III-16)}$$

avec S_0 la solubilité initiale en hydrogène, V_H le volume molaire partiel de l'hydrogène, k_B la constante de Boltzmann, et T la température.

D'un point de vue énergétique, l'énergie de piégeage (ΔE_{TL}) associée au champ élastique autour des dislocations coin a été estimée par des calculs ab-initio selon la méthode DFT à environ 0,3 - 0,4 eV **[Taketomi 2008]**. Cette valeur est généralement associée aux pièges dits réversibles **[Frappart 2010]**, et elle est comparable aux énergies de piégeage réversible ΔE_{TLr} mesurée par perméation et par TDS dans le nickel 18µm et le monocristallin (tableau III-4). Nous pouvons alors considérer que les champs de contraintes hydrostatiques sont à l'origine du piégeage réversible de l'hydrogène dans nos matériaux.

D'autre part, si la présence de pièges réversibles est établie, les valeurs de concentration en hydrogène réversible ainsi que son évolution en fonction de la taille de grains (figure III-22)

ne sont pas aussi importantes, alors que la densité des dislocations est relativement élevée et elle augmente lorsque la taille de grains diminue. Selon le modèle de Read & Schockley, l'augmentation de la densité de dislocations dans les joints de grains engendre une diminution de la distance entre dislocations (mesh size, h). Ainsi, lorsque *h* est faible, des interactions peuvent se produire entre un champ hydrostatique en traction d'une première dislocation avec le champ en compression d'une seconde, et donc cela peut minimiser l'effet des champs hydrostatiques sur le piégeage de l'hydrogène. Cela explique l'augmentation relativement faible de la concentration d'hydrogène piégé réversiblement observé dans la figure III-22 lorsque la taille de grains diminue.

Piégeage de nature irréversible : cœur de dislocation

Les champs hydrostatiques des dislocations « coin » ne sont pas les seules sources de piégeage de l'hydrogène associées aux dislocations. De nombreux travaux **[Kiuchi 1983; Nagumo 1999b; Frappart 2012]** ont constaté dans différents matériaux qu'une augmentation de la densité de dislocations engendre une augmentation de la concentration d'hydrogène piégé de façon irréversible. Ils ont ainsi suggéré que le cœur des dislocations coin constitue un piège dit profond ou irréversible. Les travaux de Taketomi *et al.* **[Taketomi 2008]** en DFT ont montré qu'en raison d'un champ de contrainte très local, le cœur d'une dislocation coin est un site de piégeage de l'hydrogène et que l'énergie de piégeage qui y est associée est de l'ordre de 0,5 - 0,6 eV, ce qui explique le caractère irréversible.

Dans le cas des polycristaux de nickel, nous observons la même évolution pour la concentration en hydrogène piégé irréversiblement (C_{Tir}), c'est-à-dire une augmentation de C_{Tir} avec la densité de dislocations (diminution de la taille de grains). D'autre part, l'énergie associé à l'hydrogène irréversible a été mesurée par perméation électrochimique et par TDS aux environs de (0,51 - 0,57 eV) dans le nickel polycristallin 18µm et le nickel monocristallin (Tableau III-4). Ces valeurs sont en accord avec celles calculées par **[Taketomi 2008]** (0,5 - 0,6 eV). Donc, il est fort probable que les cœurs de dislocations intrinsèques localisées au niveau des joints de grains dans les polycristaux ainsi que les dislocations résiduelles dans les monocristaux sont des pièges irréversibles pour l'hydrogène.

C. 2. 4. La présence d'autres sources de piégeage :

Dans le chapitre I, il a été établi que les dislocations ne constituent pas les seuls sites de piégeage d'hydrogène. D'autres défauts sont susceptibles d'attirer l'hydrogène et de le piéger tels que les lacunes, les précipités…etc. Dans le but de déterminer la présence ou non d'autres sites de piégeage de l'hydrogène dans les polycristaux et monocristaux de nickel, nous entreprenons une démarche de dé-convolution des densités de sites de piégeage.

Dans un premier temps, en supposant que les dislocations représentent les seuls pièges d'hydrogène dans les différentes microstructures de nickel, il est possible d'évaluer la densité des sites de piégeage à partir de la densité de dislocations selon l'équation **[Al-Nahlawi 1995; Mine 2010; Oudriss 2011; Oudriss 2012a; Oudriss 2012b]** :

$$N_T^{GND} = \pi \cdot b^2 \cdot \rho_{GND} \cdot N_L \qquad \text{(Eq. III-17)}$$

avec b le vecteur de burgers (~3A), N_L la densité des sites interstitiels de type octaédrique dans les c.f.c. (≈ 9,17 10^{28} m^{-2}), et ρ_{GND} la densité de dislocations intrinsèques ou géométriquement nécessaires dans le cas des polycristaux. Cette densité est déterminée par l'équation (Eq. III-8) et l'analyse EBSD des désorientations des joints de grains. La validé de l'équation a été démontrée par Mines *et al.* [**Mine 2010**] à partir des données expérimentales de Lan et *al.* [**Lan 1992**].

Pour l'ensemble des microstructures de nickel polycristallin et monocristallin, la densité des sites de piégeage obtenue par l'équation (Eq. III-17) est comprise entre 10^{22} et 10^{26} pièges/m^3. Ces valeurs sont très inférieures aux valeurs obtenues par les mesures de perméation électrochimique à partir de l'équation (Eq. III-15). La figure III-33 compare les valeurs de N_T obtenues en perméation avec celles associées aux dislocations en fonction de la taille de grains.

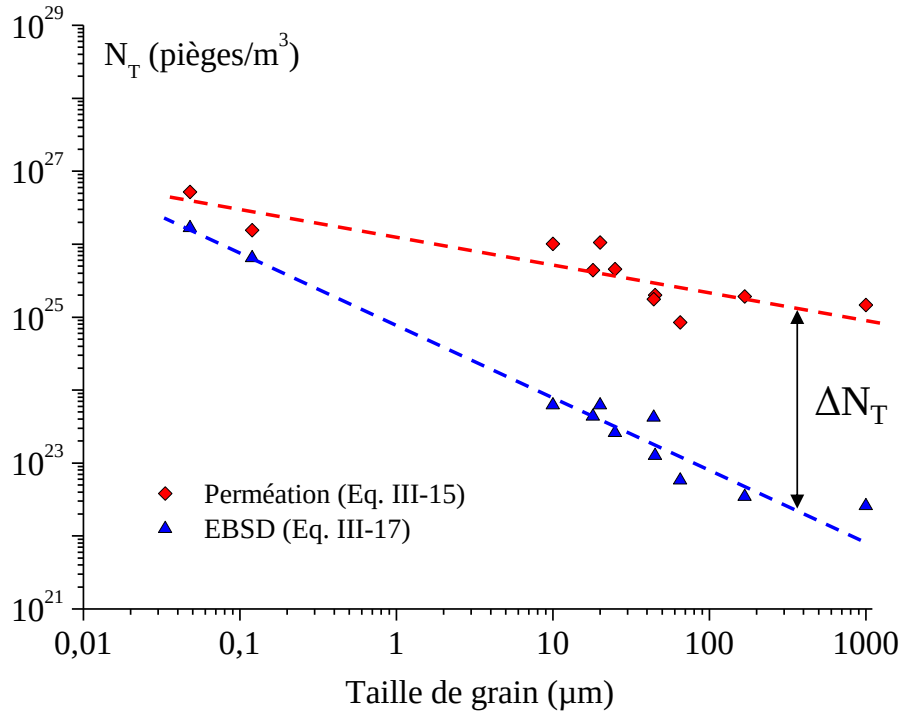


Figure III-33 : Comparaison entre les densités des sites de piégeage d'hydrogène obtenues en perméation électrochimique, et par les analyses EBSD.

D'après la figure III-33 la différence entre les densités de sites de piégeage entre les résultats de perméation et d'analyses EBSD $\Delta N_T=N_T-N_T^{GND}$ suggère la présence d'autres sites de piégeage que les dislocations. Nous avons supposé que cette différence correspond à la contribution des lacunes dans le piégeage de l'hydrogène **[Oudriss 2012a; Oudriss 2012b]**. Selon le modèle de Fukai **[Fukai 2005]**, en raison de la distorsion du réseau que génère une lacune, elle est susceptible de piéger jusqu'à six atomes d'hydrogène dans le nickel. A partir de ce modèle, nous avons supposé que la concentration de « lacunes » correspond à $\Delta N_T/6$. La figure III-34a montre ainsi l'évolution de cette concentration en fonction de la taille de grains. Pour l'ensemble des microstructures de nickel polycristallin ainsi que pour le nickel monocristallin, la concentration de « lacunes » estimée est comprise entre 10^{-5} et 10^{-4} lacunes/maille de nickel ([V/Ni]) à température ambiante (298K). Ces valeurs semblent très élevées sachant qu'à la température de fusion, la concentration de lacunes dans les métaux est de l'ordre de 10^{-3}-10^{-4} [V/M], donc il est nécessaire dans un premier temps de confirmer ou non par d'autres techniques expérimentales les valeurs de concentrations de lacunes obtenues.

Mesure de concentration de lacunes : Differential Scanning Calorimetry (DSC)

La DSC a été utilisée dans le but de confirmer les valeurs de concentration de lacunes qui ont été estimées par un bilan de densité des sites de piégeage. Un échantillon de nickel nanocristallin d'une taille moyenne de grain de 20 nm a été prélevé après un essai de perméation (chargement + désorption). Ensuite, l'échantillon est introduit dans le dispositif DSC. La procédure d'analyse consiste à chauffer l'échantillon d'une masse *m* jusqu'à 400°C avec une vitesse de 10°C/min **[Oudriss 2012b]**. Les différences des échanges de chaleur entre l'échantillon et une référence (aluminium) sont mesurées.

La figure III-34b représente le thermogramme DSC du nickel nanocristallin 20 nm, c'est-à-dire l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température. Deux pics sont clairement observés. Un pic exothermique se produit à une température d'environ 345°C. Selon **[Oudriss 2012b]**, ce pic correspond à la transition ferro-paramagnétique, c'est-à-dire qu'à cette température le nickel perd sont magnétisme. Il s'agit de la température de Curie du nickel.

Un second pic exothermique (figure III-33b) est observé à une température d'environ 90°C. A cette température une annihilation de lacunes se produit **[Setman 2008; Krystian 2010]**, l'énergie libérée correspond alors à l'énergie emmagasinée par les lacunes et elle est exprimée selon l'équation **[Bever 1973; Schafler 2005; Setman 2008]**:

$$E_{vac}^{St} = e_{vac} C_V \frac{N_A}{M} \qquad \text{(Eq. III-18)}$$

avec e_{vac} l'énergie de formation d'une lacune, C_V la concentration de lacunes, N_A le nombre d'Avogadro (6,022. 10^{23} mol^{-1}), et M la masse molaire du métal (M_{Ni}=58,7 g/mol). A partir de l'équation, la concentration de lacunes peut être exprimée selon :

$$C_V = \frac{E_{vac}^{St}}{e_{vac}^{Ni}} \cdot \frac{M_{Ni}}{N_A} \qquad \text{(Eq. III-19)}$$

Dans le cas du nickel nanocristallin 20 nm, en évaluant l'énergie emmagasinée par les lacunes, et en considérant l'énergie de formation d'une lacune de l'ordre de ~1.59 - 1.8 eV **[Fukai 2005; Carr 2006; Setman 2008]** dans le nickel, alors la concentration de lacune

évaluée à partir de l'équation Eq. III-19 est d'environ 3.10^{-4} [V/Ni]. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles estimées auparavant par perméation et EBSD (10^{-5} – 10^{-4} V/Ni) comme le montre la figure III-34a.

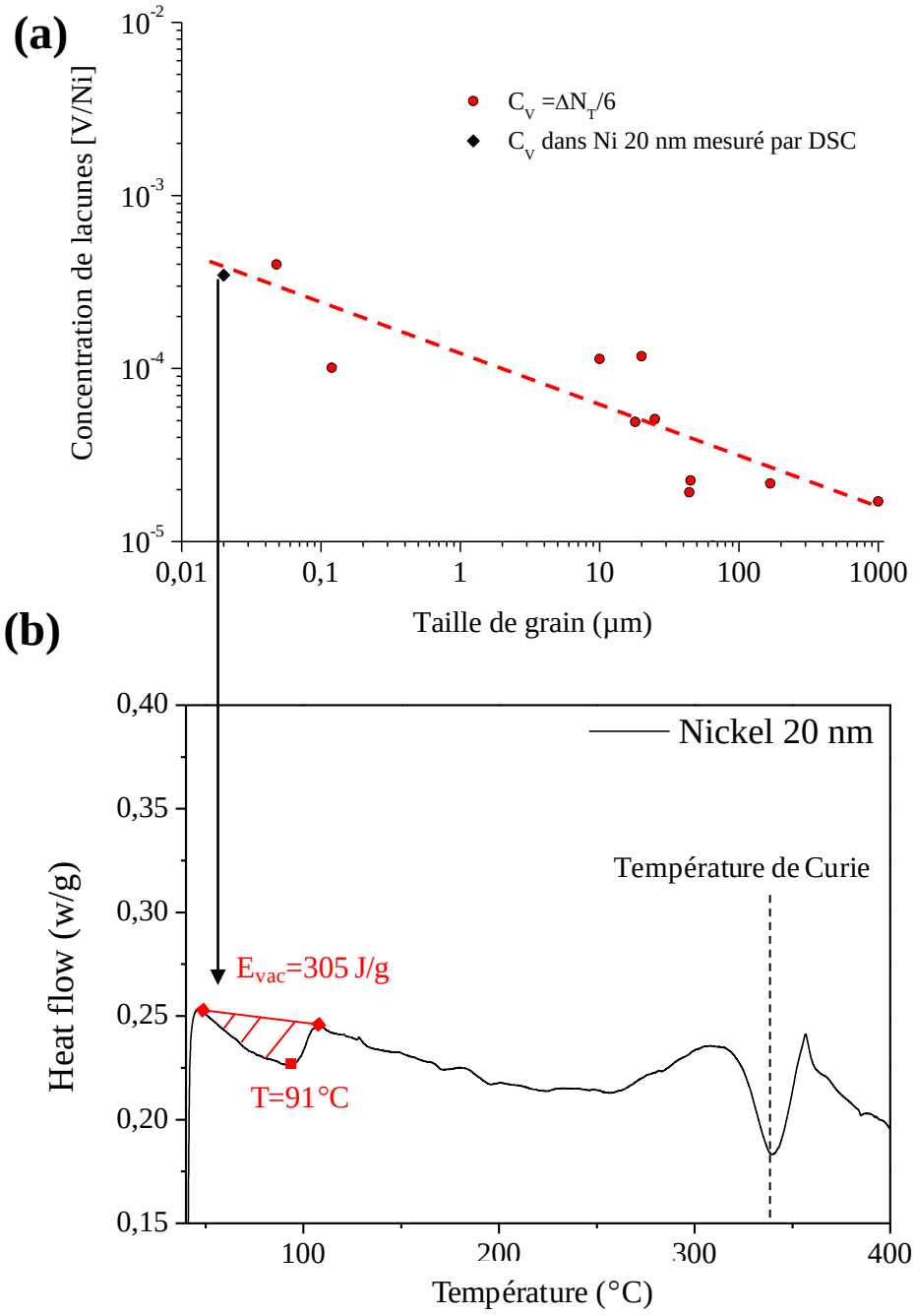


Figure III-34 : a) Evolution de la concentration de lacunes en fonction de la taille de grains, b) thermogramme DSC du nickel nanocristallin 20 nm chargé en hydrogène.

Le modèle de formation de nouvelles lacunes

Il a été établi que les lacunes constituent des sites de piégeage pour l'hydrogène et que dans les polycristaux de nickel chargés en hydrogène, les concentrations de lacunes sont très élevées (10^{-5} - 10^{-4} V/Ni) à température ambiante (298K). Selon de nombreux travaux **[Zang 1999; Fukai 2000; Fukai 2001; Fukai 2003a; Carr 2006]**, le chargement en hydrogène peut favoriser la formation de « lacunes » ou « clusters ». Comme cela a été évoqué dans le chapitre I §B, ce phénomène est la conséquence des interactions lacunes-hydrogène (Vac-H) **[Fukai 2005]**. En effet, à température ambiante, le matériau contient de faible concentration de lacunes avant le chargement en hydrogène. Les joints de grains constituent les principales sources de ces lacunes. Selon [**Fukai 2005**], une lacune peut piéger jusqu'à six atomes d'hydrogène dans le nickel. D'autre part, les interactions entre les atomes de H piégés et une lacune abaissent son énergie de formation. Par conséquent, à température ambiante, la formation de nouvelles lacunes dites « Vac-H clusters » ou lacunes « surabondantes » (Supraabundant-Vacancy SAV) peut se produire avec une énergie de formation e_{cl}^{f} qui est inférieure à l'énergie de formation d'une lacune e_{v}^{f} et qui s'exprime selon l'équation [**Fukai 2005**]:

$$e_{cl}^{f} = e_{v}^{f} - \sum_{i} e_{bi} \qquad \text{(Eq. III-20)}$$

Comme l'énergie de formation d'une lacune dans le nickel est de l'ordre de ~1,59 - 1,8 eV **[Fukai 2005; Carr 2006; Setman 2008]**, elle peut être abaissée par la somme des énergies d'interaction des multiples atomes d'hydrogène qui occupent la lacune Σe_{bi}. Cette dernière selon des calculs en mécanique quantique réalisés par Nordlander *et al.* **[Nordlander 1989]** est de l'ordre de ~1,87 eV dans le nickel **[Zang 1999]**. Par conséquent, l'énergie de formation d'une lacune Vac-H peut être réduite jusqu'à zéro comme le suggèrent Fukai *et al.* **[Fukai 2005; Harada 2005]**.

L'influence de la concentration d'hydrogène

L'interaction d'atomes d'hydrogène avec les lacunes contribue à la formation de nouvelles lacunes « Vac-H cluster ». Cela suggère que la concentration de lacunes formées est dépendante de la concentration en hydrogène introduit. En effet, en représentant l'évolution de la concentration de lacunes C_v^{cl} en fonction de la concentration moyenne en hydrogène <C> dans la figure III-35, nous relevons une relation linéaire entre les deux concentrations de la forme $C_v^{cl} \approx 0.15$ <C>, pour des concentrations en hydrogène variant de 10^{-4} à 4. 10^{-3} H/Ni. La même relation entre les deux concentrations a été rapportée par Harada *et al.* **[Harada 2005]** dans plusieurs métaux, cependant, la pente de la courbe figure III-35 est inférieure à celle de **[Harada 2005]** dans le nickel. En fait, cette pente dépend de l'état cristallographique et du matériau considéré **[Harada 2005]**.

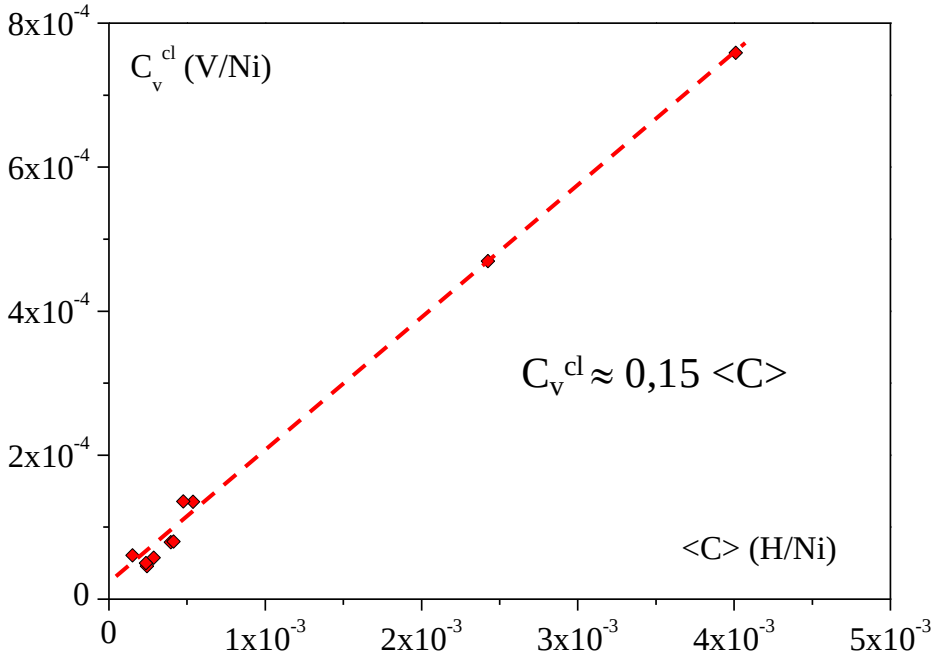


Figure III-35 : Evolution de la concentration de lacunes en fonction de la concentration moyenne en hydrogène.

Bilan et Conclusions

Les joints de grains constituent des chemins préférentiels à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène. Les deux aspects dépendent de la nature des joints de grains. Dans cette étude, une nouvelle approche expérimentale a été réalisée sur une large gamme de tailles de grain de nickel polycristallin et nanocristallin. Le couplage d'une technique de caractérisation microstructurale et des techniques de perméation électrochimique et de spectroscopie de désorption thermique a permis d'apporter plusieurs éléments de réponse à des phénomènes qui ont fait l'objet de nombreux débats :

- L'accélération de la diffusion d'hydrogène le long des joints est directement associée aux joints de grains de type "Random" ou "Général" de forte désorientation. Ces derniers se caractérisent par des fortes énergies et par un volume libre important. Ces caractéristiques représentent des facteurs accélérant de solutés tels que l'hydrogène.

- Les joints de grains de faible désorientation (Σ1) et ceux de forte désorientation de la catégorie « Spécial » (Σ3-Σ29) représentent des zones privilégiées à la ségrégation de l'hydrogène. En effet, en raison de leur structure ordonnée, ces joints de grains sont accommodés par au moins un réseau de dislocations géométriquement nécessaires et par des lacunes. Ces défauts constituent des pièges potentiels pour l'hydrogène, et ils peuvent affecter les mécanismes de diffusion.

- Dans le cas du nickel polycristallin avec des tailles de grain micrométriques, lorsque la fraction des joints "Généraux" et leur dégré de percolation sont importants, le phénomène de court-circuit de diffusion représente le principal mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le nickel. D'autre part, lorsque la fraction des joints « Spéciaux » devient plus élevée, alors la densité de piéges augmente, cela implique alors une dominance du processus de piégeage sur le mécanisme de court-circuit de diffusion.

- Dans le cas du nickel nanocristallin, malgré une forte densité de sites de piégeage, une accélération de la diffusivité de l'hydrogène se produit. Cela est directement associé à la présence de fortes densités de jonctions triples. Effectivement, en raison de leur excès de

volume libre important, les jonctions triples constituent elles aussi des promoteurs à la diffusion de l'hydrogène. En revanche, l'incorporation d'impuretés dans le nickel nanocristallin est susceptible d'influencer le transport de l'hydrogène. Il est difficile aujourd'hui de dissocier l'effet de ces impuretés des mécanismes de diffusion.

- Les fortes concentrations de lacunes estimées dans les différentes microstructures après chargement en hydrogène relatent la présence du phénomène de « surabondante de lacune » (SAV) qui a été observé dans plusieurs matériaux soumis à des fortes pressions et températures. Nos résultats suggèrent que l'hydrogène favorise la formation de lacunes probablement au voisinage des joints de grains.

D'un point de vue global, cette étude apporte plusieurs éléments de discussions en termes de l'impact de la nature des joints de grains sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c. Jusqu'à présent cet aspect a fait l'objet de très peu travaux, et récemment Martin *et al.* **[Martin 2012]** ont suggéré que le caractère des joints de grains est susceptible de jouer un rôle important dans les phénomènes d'endommagement assistés par l'hydrogène.

Les résultats de la présente étude ont montré que les joints de grains de type « Random » sont des facteurs accélérant de la diffusion de l'hydrogène. D'autre part, nous pouvons supposer que l'hydrogène transporté le long de ces interfaces peut être envoyé vers des zones critiques (pointe de fissure, précipités…), favorisant la formation de nouvelles lacunes, et réduisant les forces de cohésion. Cela engendrerait alors un endommagement. De plus, les joints de grains « Random » ont un facteur de percolation très important, cela favoriserait alors la propagation d'une fissure induite par l'hydrogène.

Par ailleurs, dans les joints de grains « Spéciaux » en raison des réseaux de dislocations ordonnés et polarisées qui accommodent leurs désorientations, l'hydrogène est susceptible d'être piégé irréversiblement et réparti de façon homogène le long de ces interfaces. De plus, les joints de grains « Spéciaux » présentent un degré de percolation très faible, Donc, les joints spéciaux peuvent réduire la sensibilité des métaux à la fragilisation par l'hydrogène. Ce type de joints de grains a été appelé « Joints Résistants », car il a été établi que la corrosion intergranulaire **[Palumbo 1990a]** et le fluage **[Lehockey 1997]** sont très sensibles à ce type de joints de grains.

Ce chapitre a présenté une approche sur l'impact des défauts intrinsèques aux matériaux sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène. Cependant, comme nous l'avons souligné dans le chapitre I (§C), une déformation plastique en chargement mécanique en traction ou en fatigue induit des microstructures hétérogènes dites intrinsèques. D'autre part, la fragilisation par l'hydrogène est associée à trois facteurs, le matériau, l'environnement et la sollicitation mécanique. Donc, il est déterminant d'évaluer l'influence des ces hétérogénéités microstructurales associées aux sollicitations mécaniques pour pourvoir dissocier l'interaction hydrogène-déformation de celle hydrogène-matériau.

CHAPITRE IV

Influence des défauts extrinsèques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène

Sommaire - CHAPITRE IV

A. Caractérisation microstructurale 221

A. 1. Analyse de l'évolution des hétérogénéités structurales 221

A. 1. 1. Comportement en traction et structures de dislocations associées 221

A. 1. 2. Comportement en fatigue oligocyclique et structure de dislocations associée 227

A. 1. 3. Synthèse 230

A. 2. Approche statistique 230

A. 2. 1. Taille des cellules et des murs 231

A. 2. 2. Densités de dislocations dans les murs et les cellules 240

A. 2. 3. Contraintes internes à longue distance 243

A. 2. 4. Synthèse 251

B. L'influence des hétérogénéités de déformation sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de H 253

B. 1. La diffusivité et le piégeage d'hydrogène 254

B. 1. 1. Evolution du flux d'hydrogène selon l'état métallurgique 254

B. 1. 2. Influence de la microstructure sur le transport de l'hydrogène 258

B. 1. 3. Diffusion et piégeage : Aspect énergétique 262

B. 1. 4. Synthèse 268

B. 2. Interactions de H avec les hétérogénéités de déformation 270

B. 2. 1. Influence des caractéristiques géométriques 270

B. 2. 2. Influence des contraintes internes 272

B. 2. 3. Influence des densités de dislocations 276

B. 2. 4. Questions posées par l'essai de fatigue 286

Synthèse générale 288

Les défauts intrinsèques tels que les joints de grains et les dislocations géométriquement nécessaires ne constituent pas les seuls éléments qui affectent les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. En effet, comme cela a été évoqué dans le chapitre I, les dislocations associées à une déformation plastique en traction ou en fatigue sont susceptibles d'influencer ou d'impacter les processus de transport de l'hydrogène.

D'autre part, ces dislocations dites extrinsèques adoptent des arrangements spécifiques et forment des structures hétérogènes telles que des cellules, des murs de dislocations, des structures en échelle etc... Ces hétérogénéités structurales présentent alors des caractéristiques géométriques, voire même des contraintes internes qui leur sont spécifiques. L'originalité de ce travail ne réside donc pas seulement dans l'étude de l'interaction de l'hydrogène avec les dislocations extrinsèques, mais aussi dans l'évaluation des éventuels effets de l'ensemble des hétérogénéités de distribution et des caractéristiques qui sont associées à ces dislocations sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène.

Dans le but d'écarter les paramètres métallurgiques intrinsèques (joints de gains, dislocations intrinsèques…), cette étude a été effectuée sur du nickel monocristallin orienté (100). La démarche d'étude qui a été adoptée est similaire à celle suivie dans le cas des paramètres intrinsèques, c'est-à-dire, d'une part une caractérisation microstructurale fine afin d'identifier les principaux facteurs métallurgiques susceptibles d'interagir avec l'hydrogène, et d'autre part une confrontation de ceux-ci aux principaux mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène.

Ce chapitre est structuré en deux grandes sections :

- Une première partie est dédiée à la caractérisation microstructurale des différentes hétérogénéités de déformation plastique en traction simple et en fatigue oligocyclique. Cette caractérisation a été principalement conduite par microscopie électronique en transmission (MET). Elle a pour objectif d'identifier les principales hétérogénéités de déformation plastique. Grâce aux nombreuses données obtenues par cette caractérisation, une approche statistique a été entreprise afin d'évaluer les caractéristiques géométriques, les densités de dislocations et les contraintes internes qui sont associées à ces hétérogénéités.

- La seconde section de ce chapitre est dédiée à la confrontation de l'ensemble des hétérogénéités de déformation plastique aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Des essais de perméation électrochimique et de thermo-désorption ont été réalisés sur les éprouvettes déformées.

A. Caractérisation microstructurale

L'étude microstructurale des différentes hétérogénéités associées à une déformation plastique a été conduite dans un premier temps d'un point de vue qualitatif. Il nous a semblé déterminant d'évaluer l'évolution de la nature de ces hétérogénéités en fonction du taux de déformations en traction. Nous avons développé, pour une densité de dislocation équivalente, une structure de dislocation différente sous chargement cyclique en fatigue oligocyclique. Dans un deuxième temps, une approche statistique a été conduite afin d'évaluer les dimensions des différentes hétérogénéités ainsi que les densités de dislocations. Cette démarche nous a permis d'identifier les principaux paramètres structuraux qui évoluent durant la déformation du matériau. Ces paramètres ont été par la suite confrontés aux mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène identifiés par des essais de perméation électrochimique et de thermo-désorption.

A. 1. Analyse de l'évolution des hétérogénéités structurales

Des essais de traction monotone à différents taux de déformation (4, 11, 30, 50, 70 et 83%) et un essai de fatigue avec un nombre de cycle prédéfini (500 cycles) ont été conduits sur des éprouvettes de nickel monocristallin (100) selon les procédures décrites dans le chapitre II. Pour chaque niveau de déformation, la microstructure obtenue est ensuite caractérisée par microscopie électronique en transmission. Comme cela a été mentionné dans le chapitre II, la caractérisation MET est effectuée sur une surface importante (environ 200 μm^2) par combinaison de plusieurs clichés MET (entre 40 et 50). L'assemblage de ces clichés permet alors d'obtenir un panorama global et plus représentatif de la microstructure des échantillons. La zone analysée est ainsi plus large permettant alors une approche statistique dans la détermination des paramètres géométriques associés aux hétérogénéités de déformation.
Dans cette partie, nous présentons les panoramas MET associés à chaque taux de déformation en traction et à l'essai de fatigue et nous discutons des évolutions structurales.

A. 1. 1. Comportement en traction et structures de dislocations associées

La figure IV-1a présente les courbes de traction réalisées sur deux géométries (petites PE et grandes GE éprouvettes) et deux types de machine d'essai. Les allures des courbes de traction sont similaires, que ce soit pour des géométries d'éprouvettes différentes ou pour des

machines d'essais mécaniques différentes. Une bonne reproductibilité des essais et l'absence d'effet d'échelle sont observées. La confrontation de nos essais avec ceux de la littérature semble aussi montrer une bonne cohérence avec l'ensemble des résultats. D'après la figure IV-1b qui présente la superposition de la courbe de traction uniaxiale du nickel (100) et de la courbe d'écrouissage en fonction du niveau de déformation γ, trois régimes d'écrouissage (I, II et III) sont à souligner. Le stade I est peu prononcé en raison d'un glissement multiple activé (a priori) dès les premiers stades de la plasticité. La transition stade I/II est très subjective sur nos essais, cependant, Lekbir [**Lekbir 2012**] rapporte une transition pour un taux de déformation plastique γ_p=0.2% et une contrainte de cisaillement τ= 20 MPa, valeurs proches de celles décrites par Starenchenko *et al.* **[Starenchenko 1999]** pour γ_p= 0.4% et τ= 20 MPa. Le taux d'écrouissage θ_p en stade II est de l'ordre de 150 MPa (210 MPa pour **[Lekbir 2012]** et 174 MPa pour **[Starenchenko 1999]**), ce qui correspond à un rapport θ_{pII}/μ de 2.10^{-3} (μ=80 GPa) en accord avec les résultats relatés pour les métaux c.f.c. **[Sevillano 1993]**. Le stade III intervient pour des conditions γ_p=50% / τ= 75 MPa (γ_p=30% / τ= 56 MPa d'après **[Starenchenko 1999]**) et se traduit par une diminution de l'écrouissage. Les taux de déformation sélectionnés, variant de 4 à 83% sont principalement caractéristiques des domaines II et III de la courbe d'écrouissage, ce qui confère alors différente microstructure de déformation.

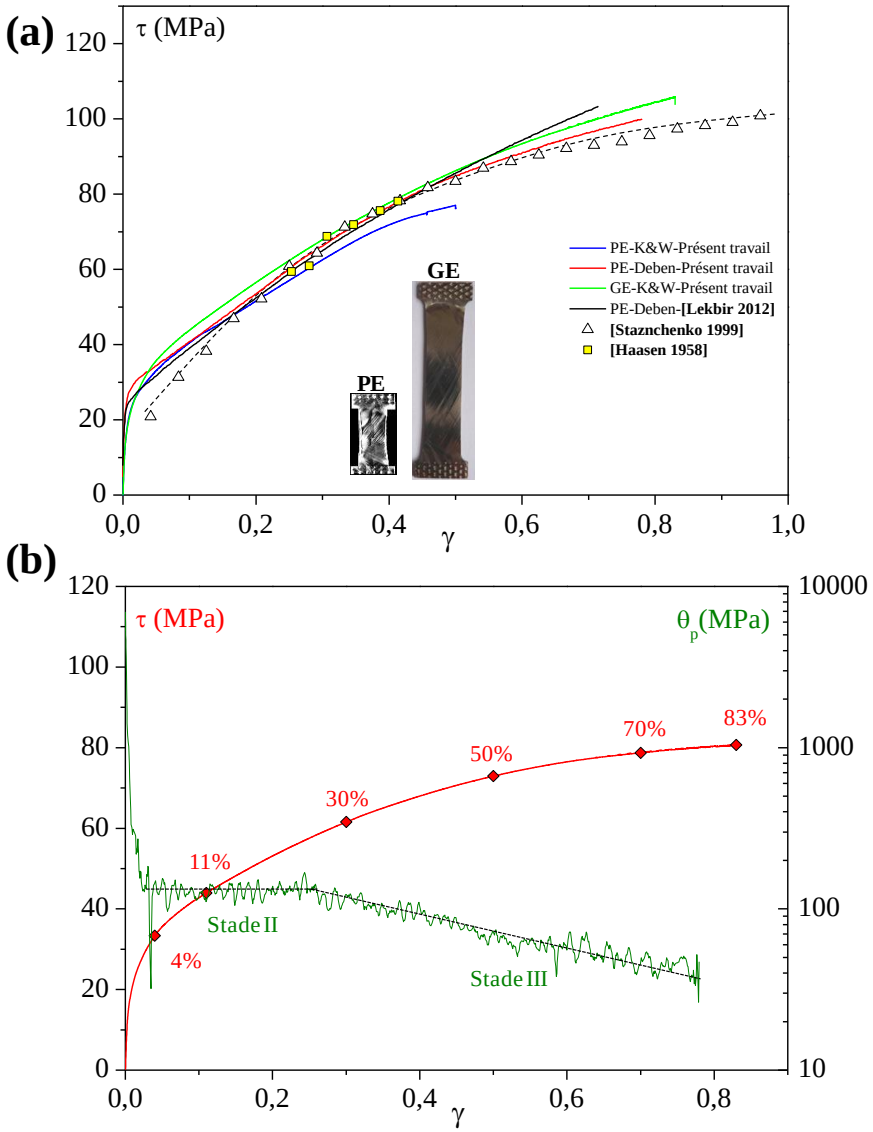


Figure IV-1 : a) Courbes de traction du nickel monocristallin (100) réalisées pour deux géométries (PE : L=4 mm, e= 0,99 mm, l_0=10 mm ; GE : L=12,1 mm, e= 1 mm, l_0=22 mm) et sur deux machines d'essais (Deben-Gatan, et Kammrath&Weiss). b) définition des régimes d'écrouissage θ_p: stade II et stade III.

La figure IV-2 regroupe les clichés MET assemblés en panoramas des différents taux de déformation en traction monotone. Nos résultats expérimentaux ont été complétés par un taux de déformation γ_p = 4% obtenu dans le cadre des travaux de Lekbir [**Lekbir 2012**]. Comme nous pouvons le constater, les différents niveaux de déformation sont représentatifs de deux des trois stades d'écrouissage du monocristal de nickel (100) précédemment relatés. Le stade I est difficile à distinguer dans le nickel monocristallin. Lorsque le niveau de déformation augmente, une évolution marquée de la microstructure est observée. Cette dernière se traduit

dans un premier temps par l'apparition d'amas de dislocations très distant de celle observée à 4% de déformation. Ce niveau correspond au début du stade II. A ce niveau de déformation, un seul système de glissement semble être activé comme le démontre l'étude de l'émergence des lignes de glissement réalisée dans les travaux de [**Lekbir 2012**]. La densité de dislocations est relativement faible et les contraintes internes à longue distance sont négligeables.

Lorsque le taux de déformation augmente, la formation de cellules de dislocations, mal définies à γ_p=11% et bien établies à γ_p=30% (figure IV-2), semble caractéristique du stade II. Ces cellules quasi-équiaxes traduisent la généralisation du glissement multiple et du glissement dévié. Les cellules de dislocations sont délimitées par des murs peu denses en dislocations en début de stade II qui se densifient au cours de la déformation. Ces murs sont des enchevêtrements de dislocations sans organisation distinguable (figure IV-3c). Les dislocations dans les cellules sont moins nombreuses et souvent courbées traduisant ainsi la présence de contraintes internes (figure IV-3b).

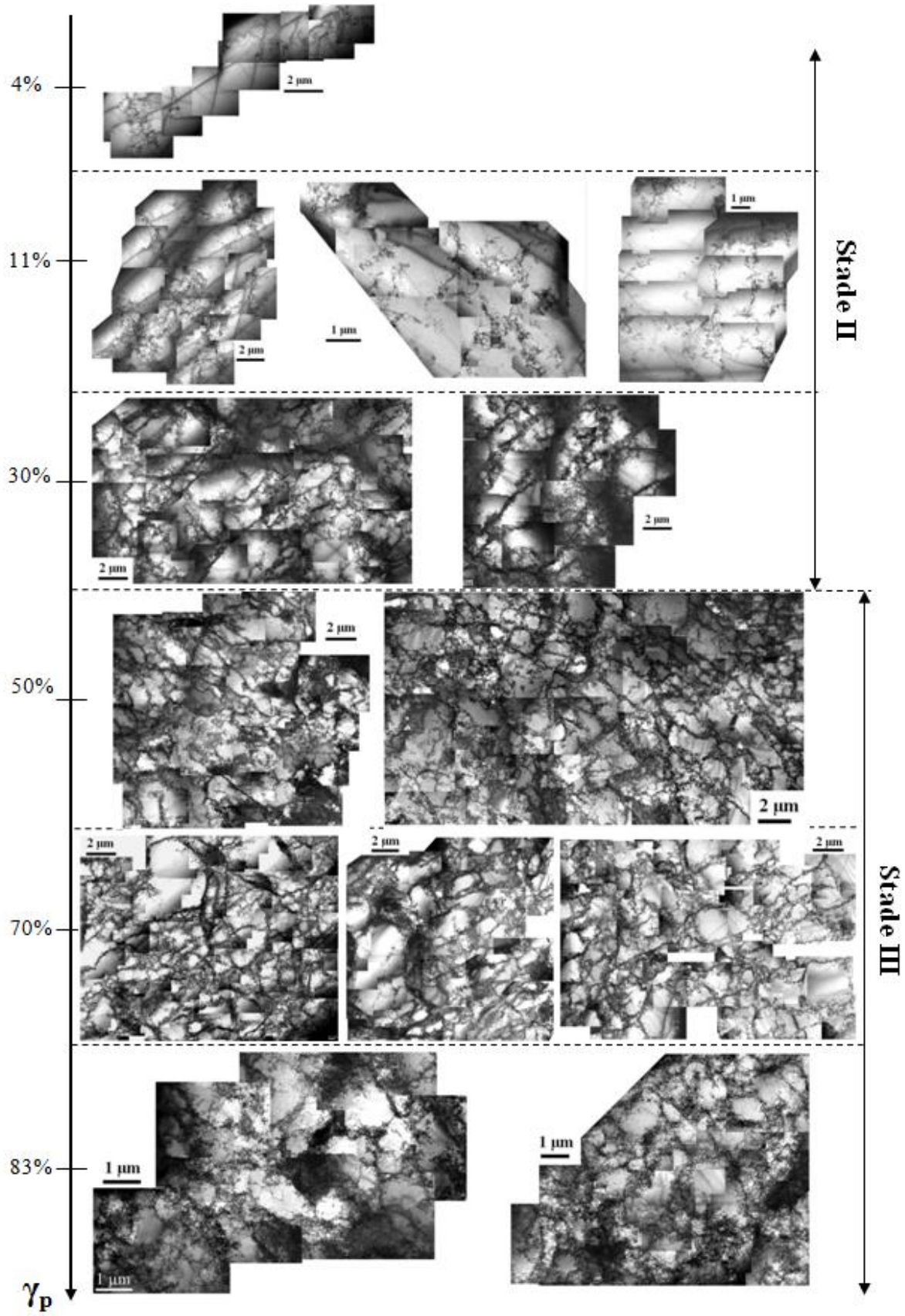


Figure IV-2 : Evolution de la microstructure de déformation en fonction du taux de déformation en traction simple.

A 50% de déformation, une multiplication des cellules de dislocations est observée. Elle résulte de l'activation d'autres systèmes de glissement secondaires et de la densification des murs par les dislocations émises. Notons également une diminution des tailles de ces cellules lorsque le taux de déformation augmente. Cet affinement de la structure continue dans le troisième stade d'écrouissage. En effet, d'après les figures IV-2 et IV-3, les structures semblent être caractérisées par des murs de plus en plus affinés pour lequel les dislocations sont mieux organisées (figure IV-3d). Notons que la forme quasi-circulaire de ces cellules suggère un caractère équiaxe, c'est-à-dire des cellules de type II [**Feaugas 2007**]. Les travaux conduits sur du nickel polycristallin **[Feaugas 1999a; Haddou 2004; Feaugas 2007]** relatent que lorsque la direction de sollicitation est proche de l'axe [001], cela favorise alors la formation des cellules équiaxes de type II en accord avec des résultats similaires obtenus sur du cuivre **[Huang 1998; Huang 2001]**et de l'aluminium**[Huang 1997; Hansen 1998]**. Ces cellules sont délimitées par des murs présentant de faibles désorientations (IDB : Incidental Dislocation Boundary) qui sont à l'origine de contraintes internes à longue distance **[Mughrabi 1983; Feaugas 1999a; Feaugas 2007]**.

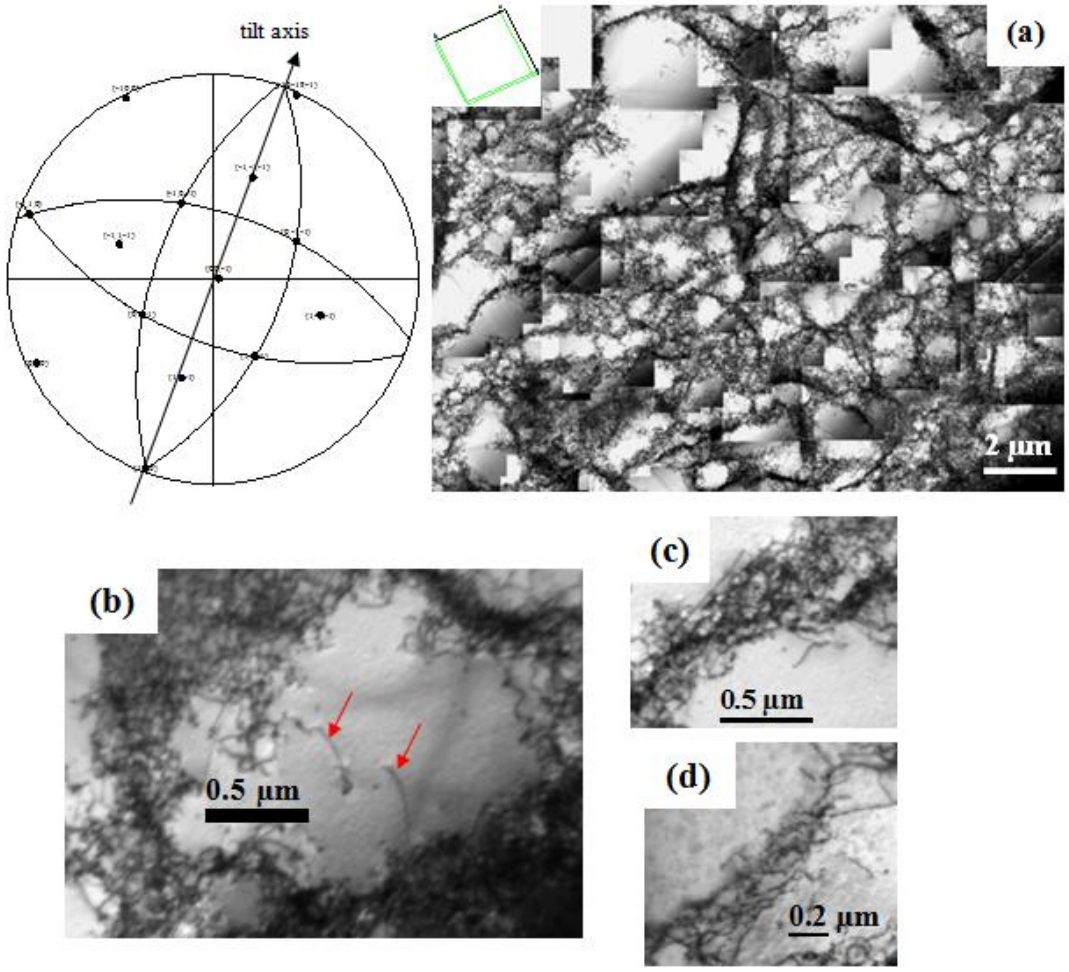


Figure IV-3 : a) Illustration de la grande variabilité de taille des cellules (70%). b) dislocations au sein d'une cellule (70%), c) enchevêtrement de dislocations dans un mur de type IDB (70%), d) début de restauration au sein d'un mur : réorganisation conduisant à la formation d'un sous joint (83%).

A. 1. 2. Comportement en fatigue oligocyclique et structure de dislocations associée

En fatigue oligocyclique, un seul état de sollicitation a été réalisé sur le nickel monocristallin (100) selon la procédure décrite dans le chapitre II : 500 cycles avec une amplitude de déformation de $\Delta\varepsilon/2 = \pm 0{,}37\%$. L'évolution en fonction du temps de l'amplitude de contrainte correspondant à cet essai est présentée sur la figure IV-4a. Après une étape de durcissement l'amplitude de contrainte semble se stabilisée. Cette contrainte à saturation est reportée sur la courbe d'écrouissage cyclique et montre une corrélation avec les résultats de certains auteurs **[Buque 2001]**. De plus, nous retiendrons que l'amplitude de déformation choisie correspond à une transition entre les régimes II_0 et III_0. La microstructure obtenue a été ensuite analysée en suivant la même démarche d'analyse microstructurale par microscopie électronique en

transmission (MET) que celle opérée dans le cas de la déformation en traction simple. L'analyse MET a été réalisée sur une surface de 9µm x 16µm de la lame mince avec plusieurs clichés. Le panorama de clichés MET qui correspond à la microstructure obtenue en essai de fatigue à ce niveau de sollicitation est présenté sur la figure IV-5a. Nous pouvons distinguer clairement une structure en échelle dite « labyrinthe ». Cette structure hétérogène est composée de murs dipolaires riches en dislocations appelés zone « dure ». Ces murs sont séparés par des canaux pauvres en dislocations et dite zone « molle ». La fraction de cette dernière semble plus importante que celle de la zone dure. Notons que la structure associée à cet essai de fatigue semble être ordonnée et que la distance inter-murs paraît relativement constante. En revanche, nous observons des épaisseurs variables des murs de dislocations (figures V-5b et IV-5c) ce qui traduit bien la progressive transformation des veines en structures dipolaires organisées caractéristiques du stade III_0 d'écrouissage cyclique.

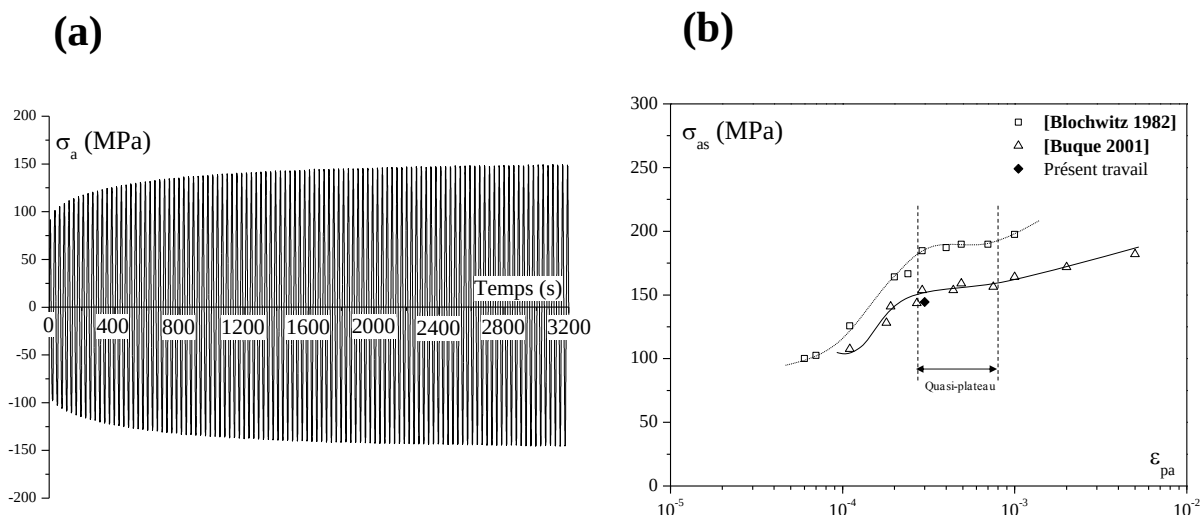


Figure IV-4 : (a) Evolution de la contrainte au cours du temps traduisant l'écrouissage cyclique pour un essai conduit à 3×10^{-4} d'amplitude de déformation plastique axiale. (b) Courbe d'écrouissage cyclique (σ_{as} vs ε_{pa}) définissant la position du quasi-plateau correspondant au stade III_0.

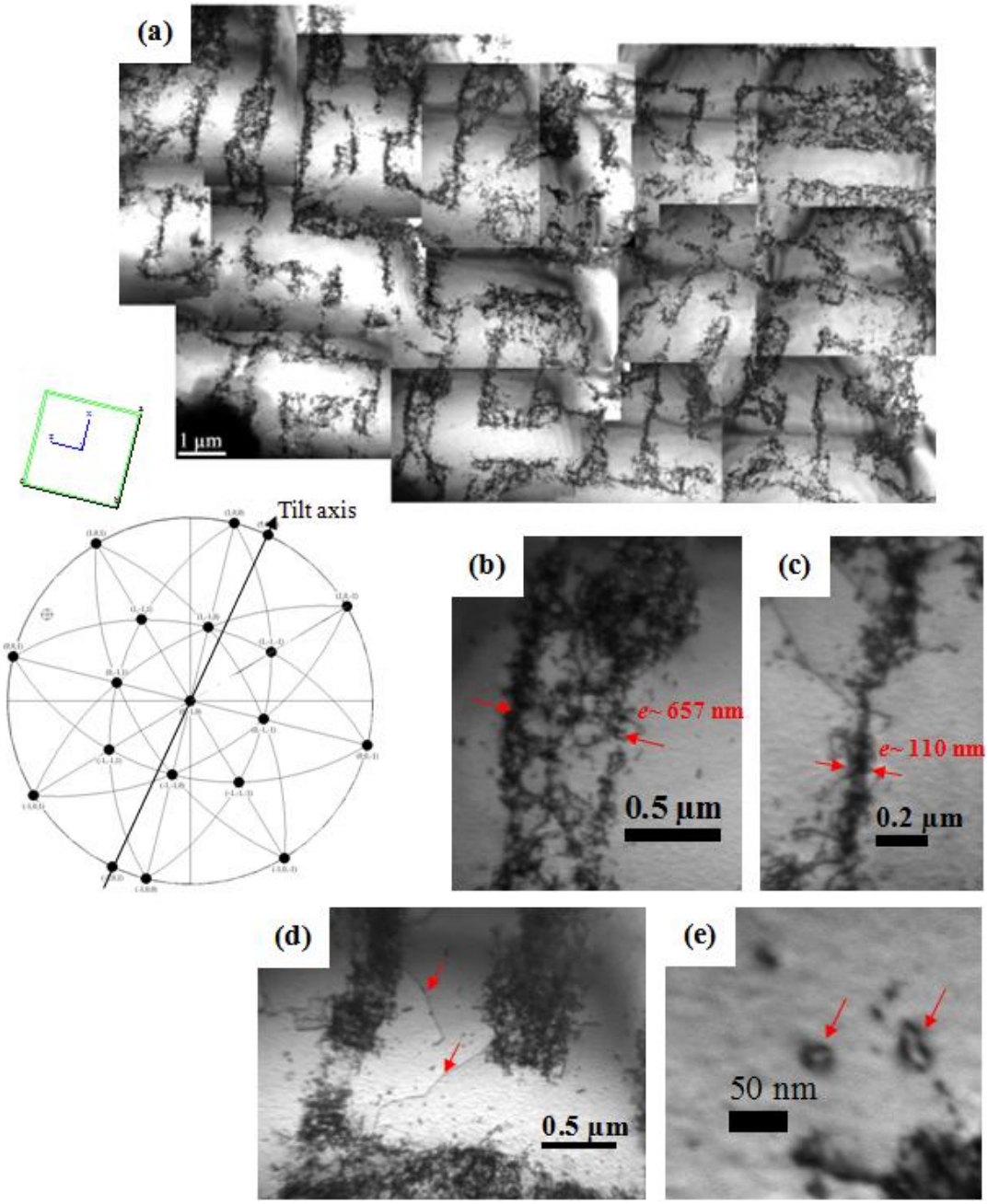


Figure IV-5 : a) Structure dipolaire de type labyrinthe pour une sollicitation cyclique selon (100) pour $\varepsilon_{pa}=3.10^{-4}$ et N=500. b) structure de veine en cours de restauration d'épaisseur importante (e~657nm), c) mur dipolaire de faible épaisseur (e~110nm) typique d'une structure d'échelle. d) dislocations dans les chenaux, e) exemple de boucles dipolaires au voisinage d'un mur.

A. 1. 3. Synthèse

Grâce aux différents essais mécaniques de traction simple et de sollicitation cyclique nous avons mis en évidence un certain nombre d'hétérogénéités de déformation plastique. En effet, selon le taux de déformation ou le nombre de cycle, l'analyse microstructurale par MET a révélé la présence de :

- amas de dislocations,
- murs polarisés
- cellules de dislocations qui semblent avoir un caractère équiaxe
- une structure en échelle composée de murs dipolaires et canaux.

L'analyse qualitative de ces structures de dislocation a montré l'évolution de plusieurs caractéristiques de ces hétérogénéités selon le degré de sollicitation ou le taux de déformation. En effet, lorsque le niveau de déformation augmente une diminution des tailles des murs et des distances inter-murs, ainsi qu'une variation des densités de dislocations au niveau de ces structures sont observées. Par conséquent, il est déterminant de suivre l'évolution de ces caractéristiques au cours de la déformation afin de les confronter aux mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène.

A. 2. Approche statistique

Durant de nombreuses années, l'étude des caractéristiques des différentes hétérogénéités associées à une déformation plastique a été restreinte à la détermination de valeurs moyennes, en particulier pour les caractéristiques géométriques. Or, la pertinence de cette démarche est discutable en raison des grandes variabilités géométriques que peut présenter une structure de déformation. Des travaux plus récents **[Huang 1998; Zaiser 1998; Zaiser 1999; Feaugas 2007]** ont démontré qu'une approche statistique des dimensions des différentes structures associées à une déformation est plus représentative et qu'elle permet d'identifier la nature de ces structures par la variance des grandeurs mesurées. En particulier, les travaux de Feaugas *et al.* [**Haddou 2003, Feaugas 2007**] sur du nickel polycristallin ont démontré une corrélation entre la nature des cellules et des murs de dislocations et la variance d'une loi statistique de

type Gamma (Γ). Dans le cadre de cette étude, nous avons adopté une démarche similaire afin de déterminer l'évolution des dimensions des cellules (inter-murs) et des murs de dislocations selon le niveau de déformation. Cela nous permettra d'identifier dans un premier temps le caractère de ces hétérogénéités, puis d'estimer les densités de dislocations et enfin d'évaluer les niveaux de contraintes internes à longue distance qui sont générées. Notons que les mesures des caractéristiques géométriques et des densités de dislocations ont été effectuées par deux opérateurs. Cette démarche a pour vocation d'évaluer la variabilité des mesures et de mettre en place les barres d'incertitude associées aux mesures expérimentales. L'annexe 4 présente une comparaison des résultats obtenus par les deux opérateurs.

A. 2. 1. Taille des cellules et des murs

Que ce soit en chargement simple ou cyclique, les structures développées sont composées de cellules ou canaux pauvres en dislocations et dites zone « molle », et des murs polarisés ou dipolaires riches en dislocations appelés zone « dure ». La figure IV-6 schématise ces structures. Généralement, la dimension de la zone molle (λ) correspond au diamètre des cellules développées en traction et à la distance inter-murs dans le cas de la fatigue. Concernant la dimension de la zone dure (*e*), elle est associée à l'épaisseur des murs.

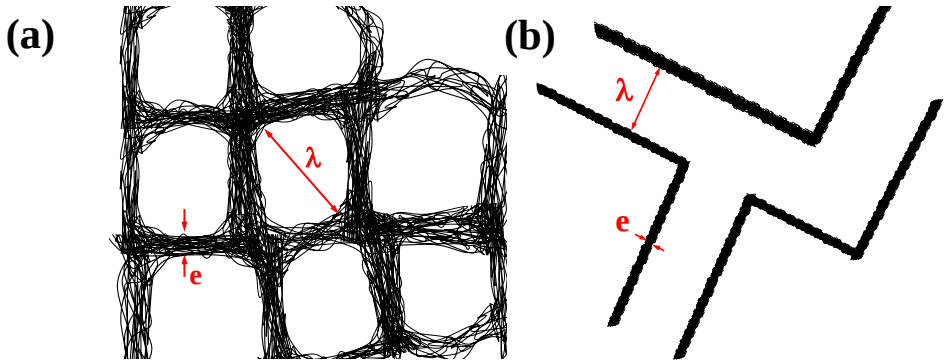


Figure IV-6: Hétérogénéité de déformation plastique a) en traction, b) en fatigue

Les dimensions de ces structures peuvent être déterminées pour chaque niveau de déformation en analysant les différents panoramas MET (figure IV-2). La densité de dislocations au niveau de la zone molle est notée ρ_c (*c* pour cells) et dans la zone dure ρ_w (*w* pour walls).

Les dimensions des cellules (λ) et des murs (e) de dislocations ont été évaluées en moyenne pour 30 à 200 cellules selon le niveau de sollicitation. Pour chaque taux de déformation, des valeurs moyennes $<\lambda>$ et $<e>$ sont calculées à partir des données mesurées. $P(\lambda_i, \lambda_i+\Delta\lambda)$ et $P(e_i, e_i+\Delta e)$ sont définies comme étant les densités de probabilité de trouver n_i cellules et murs d'une taille et d'une épaisseur comprises respectivement entre λ_i et $\lambda_i+\Delta\lambda$, et e_i et $e_i+\Delta e$ sur une population de N cellules et murs. Ces densités de probabilité sont exprimées selon les équations (Eq. IV-1) [**Haddou 2003, Feaugas 2007**]:

$$P = P(\lambda_i, \lambda_i + \Delta\lambda) = \frac{P_i}{\Delta\lambda} \quad \text{avec} \quad P_i = \frac{n_i}{N} \qquad \text{(Eq. IV-1a)}$$

$$P = P(e_i, e_i + \Delta e) = \frac{P_i}{\Delta e} \quad \text{avec} \quad P_i = \frac{n_i}{N} \qquad \text{(Eq. IV-1b)}$$

Notons que $\Delta\lambda$ et Δe constituent les *pas* de la discrétisation de λ et e. Afin de créer des histogrammes de probabilité, ces *pas* ont été calculés généralement comme suit : $\Delta\lambda = \langle\lambda\rangle/3$ et $\Delta e = \langle e\rangle/3$ [**Feaugas 2007**]. Les figures IV-7 et 8 représentent respectivement les distributions des tailles des cellules et des épaisseurs des murs pour l'ensemble des niveaux de déformation et pour la structure de fatigue.

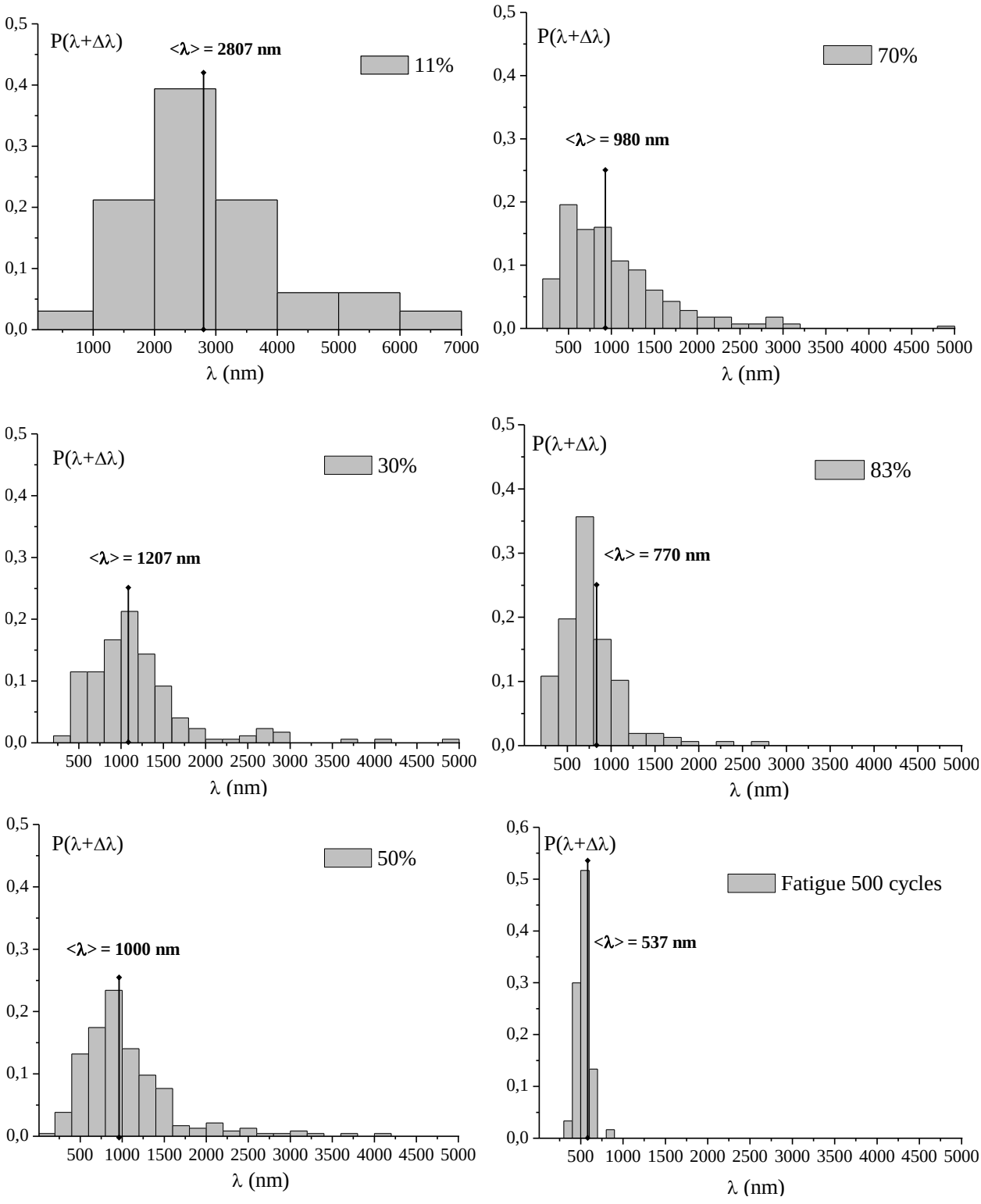


Figure IV-7 : *Distribution des tailles des cellules (λ) pour différents niveaux de déformation en traction et pour l'essai de fatigue.*

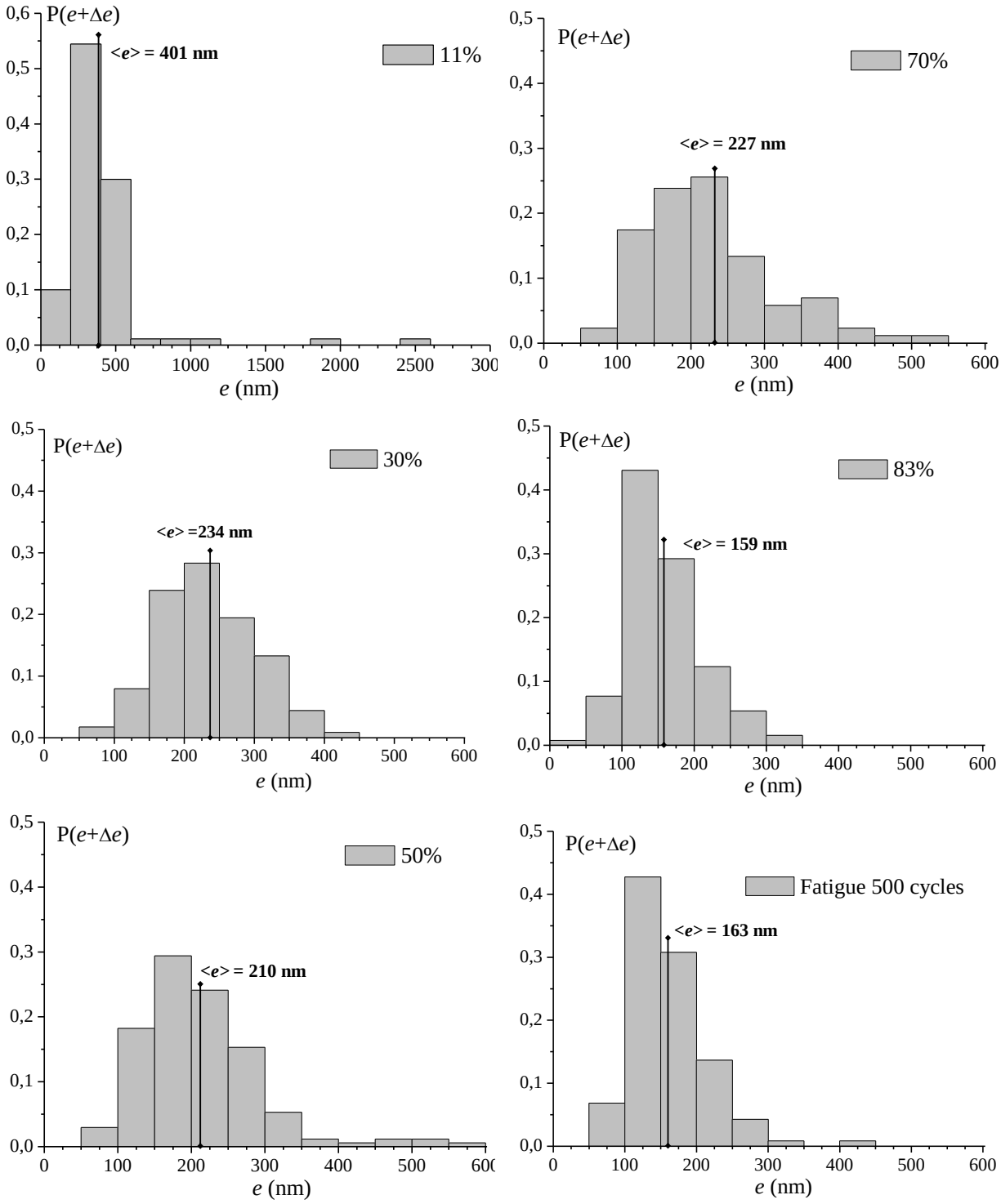


Figure IV-8: Distribution des tailles des murs (e) pour différents niveaux de déformation en traction et pour la fatigue.

D'autre part, les distributions de tailles des cellules et des murs (figure IV-7 et 8) différent selon le niveau de déformation et la nature de la sollicitation. Cette situation ne permet pas d'identifier une loi de distribution générale et prédire ainsi le caractère des cellules et des murs. Ce comportement a été observé auparavant dans d'autres études statistiques comme par exemple l'analyse de la taille de grains **[McCabe 2004]**, et des angles de désorientation de grain **[Hughes 1997; Hughes 1998; Godfrey 2000; Hughes 2000; Pantleon 2001; Hughes 2002]**. Afin de rendre indépendant la variance des distributions de la valeur moyenne, nous avons normalisé la distribution des tailles λ et e respectivement par leur valeur moyenne $<\lambda>$ et $<e>$. Les distributions normalisées $<\lambda>P(\lambda, \lambda+\Delta\lambda)$ et $<e>P(e, e+\Delta e)$ ont été ensuite représentées respectivement en fonction de $\lambda/<\lambda>$ et $e/<e>$ (figure IV-9).

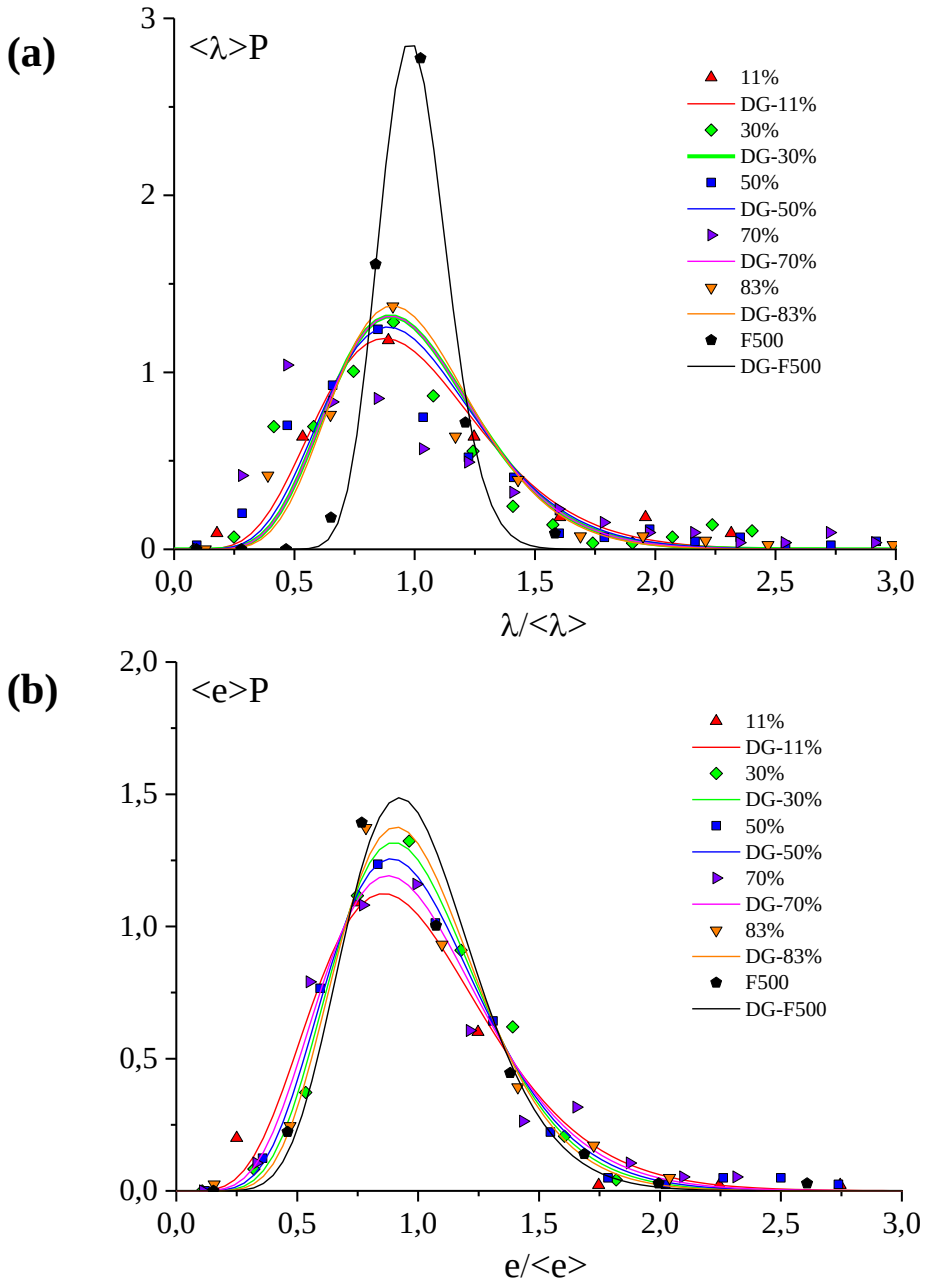


Figure IV-9 : Distributions normalisées des a) tailles de cellules b) épaisseurs des murs en traction à 11%, 30%, 50%, 70% et 83% de déformation et en fatigue à 500 cycles (F500). DG représente la distribution théorique selon la loi gamma

L'allure de l'ensemble des distributions (murs et cellules) semble asymétrique, ce qui suggère qu'une description générale peut être proposée par une loi empirique, telle qu'une loi de distribution de type gamma (Γ). Cette loi peut être formalisée selon l'équation [**Haddou 2003, Feaugas 2007**]:

$$f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha+1)\beta^{\alpha+1}} \cdot x^{\alpha} \exp\left[-\frac{x}{\beta}\right] \quad \text{avec} \quad x = \lambda\langle\lambda\rangle \text{ ou } e\langle e\rangle \qquad \text{(Eq. IV-2)}$$

α et β sont des paramètres de modélisation et Γ(α+1) est la fonction gamma et elle représente l'intégrale d'Euler : $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} u^{x-1} e^{-x/\beta} du$. La valeur moyenne de *x* est donnée par <*x*>= β (α+1) et la variance σ² est telle que σ²= β² (α+1). Dans le cas présent, <*x*> est égale à 1 par définition, et donc, β peut être exprimé par : $\beta = \frac{1}{\alpha+1} = \sigma^2$. La fonction de distribution *f(x)* (DG : Distribution Gamma) peut être alors définie pour chaque niveau de déformation par deux paramètres qui sont la valeur moyenne <λ> ou <*e*>, et la variance σ_λ^2 ou σ_e^2.

Les distributions gamma (DG) correspondant aux distributions normalisées des tailles de cellules (λ) et des épaisseurs des murs (*e*) pour chaque niveau de déformation sont représentées sur les figures IV-9a et IV-9b. L'analyse des variances ainsi que des dimensions moyennes qui correspondent à ces distributions permettra d'évaluer le caractère des hétérogénéités de déformation, et suivre l'évolution de leurs dimensions selon le niveau de sollicitation.

Analyse de la variance et nature des hétérogénéités

Les figures IV-10a et b correspondent respectivement aux évolutions de la variance de la distribution de la taille des cellules σ_λ^2 et de l'épaisseur des murs σ_e^2 en fonction des dimensions moyennes <λ> et <*e*>.

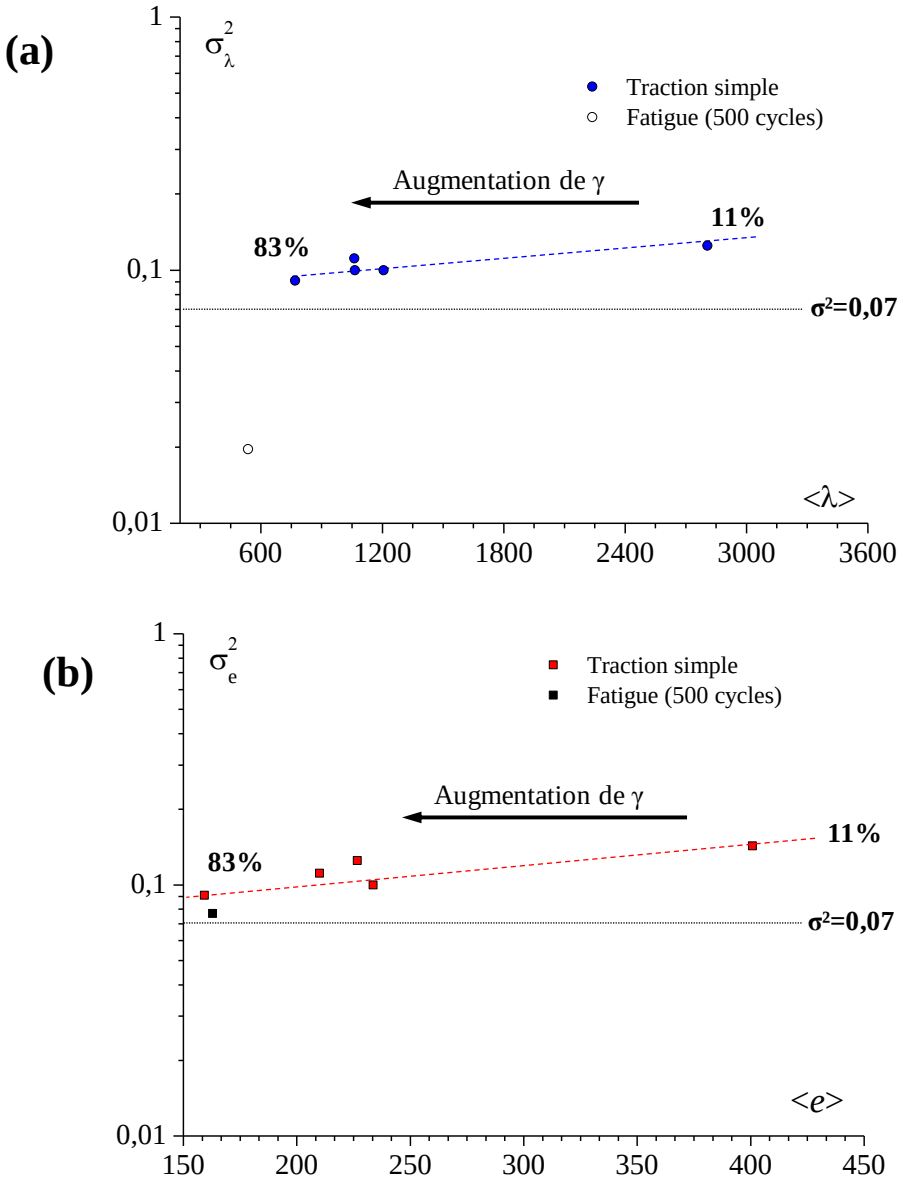


Figure IV-10 : Evolutions de la variance en fonction de a) la taille moyenne des cellules en traction et en fonction de la distance inter-murs en fatigue b) l'épaisseur moyenne des murs de dislocation en traction et en fatigue.

D'après la figure IV-10a, une très légère diminution de la variance σ_λ^2 est constatée lorsque la taille moyenne des cellules diminue. Cette faible évolution traduit une diminution de la dispersion des tailles de cellules par rapport à la taille moyenne, c'est-à-dire une homogénéisation de la structure lorsque le niveau de déformation augmente. Lorsque la déformation atteint 83%, la variance est de 0,09. Cette valeur est relativement proche du seuil de 0,07±0,02 qui est caractéristique des cellules équiaxes de type II d'après les travaux de

Feaugas *et al.* [**Haddou 2003, Feaugas 2007**] conduits sur du nickel polycristallin. Par conséquent, l'approche statistique conforte les analyses des clichés MET et confirme le caractère équiaxe des cellules de dislocations formées par chargement en traction simple du nickel monocristallin dans la direction [001]. Les variances obtenues pour l'épaisseur sont similaires à celles obtenues pour les tailles de cellules (figure IV-10b). Ainsi cette variance (de l'ordre de 0,07) semble être représentative de l'enchevêtrement non-organisé au sein des mûrs.

Dans le cas de la structure obtenue en fatigue (F500, figure IV-9a), la distribution normalisée des distances inter-murs (λ) suit parfaitement une distribution de type gamma. De plus, cette dernière est relativement similaire à une distribution gaussienne comme le montre la figure IV-9a. La variance σ_λ^2 correspondant à cette distribution est de 0,019 (figure IV-10a). Cette valeur montre clairement que les distances inter-murs sont quasi-identiques et que la structure obtenue en sollicitation cyclique est une structure en « échelle » dont la caractéristique λ est de type déterministe. En revanche, la variance obtenue sur l'épaisseur des mûrs (figure IV-10b) est de l'ordre de 0,08 traduisant le fait que l'essai réalisé se situe entre deux domaines (II_0 et III_0) correspondant à la progressive transformation des veines en mûrs dipolaires.

Evolution des dimensions moyennes selon le niveau de sollicitation

Les évolutions des dimensions moyennes des cellules $<\lambda>$ et des murs $<e>$ de dislocations ont été représentées en fonction du taux de déformation en traction simple sur la figure IV-11. Nous constatons, plus particulièrement dans le cas d'un chargement en traction, une évolution marquée de $<\lambda>$ et de $<e>$. Cette évolution se traduit par une diminution de ces deux grandeurs lorsque le niveau de déformation augmente comme l'illustre la figure IV-11. Ces résultats démontrent clairement un affinement de la structure lorsque le niveau de déformation augmente, ce qui confirme les observations qualitatives relevées auparavant sur les clichés MET.

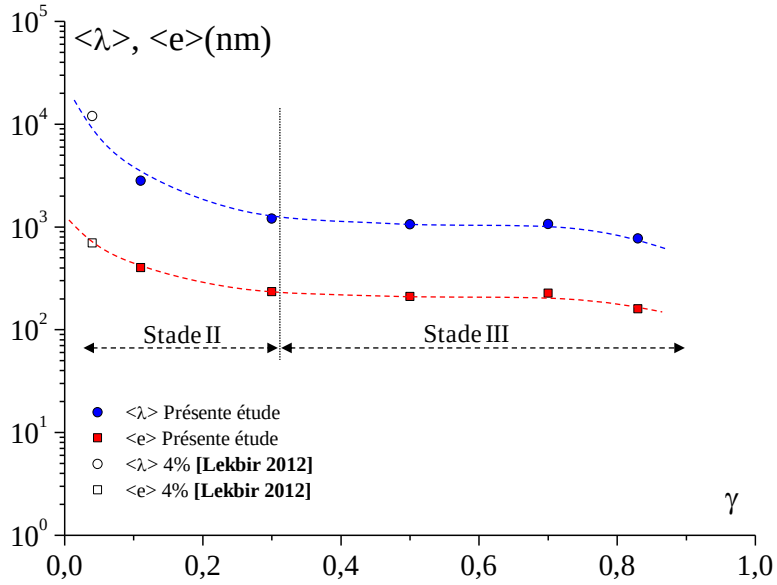


Figure IV-11 : Evolutions de la taille moyenne des cellules <λ> et de l'épaisseur moyenne <e> des murs de dislocations en fonction du taux de déformation en traction simple.

A. 2. 2. Densités de dislocations dans les murs et les cellules

Lors d'une déformation plastique en traction ou en fatigue, l'activation de systèmes de glissement favorise l'émission de dislocations. Nous avons souligné auparavant que la densité de ces défauts est relativement importante au niveau des murs comparée à celle dans les cellules et les inter-murs. Il est déterminant alors d'évaluer les densités de dislocations au niveau de ces hétérogénéités afin d'identifier des corrélations entre le niveau de déformation, les dimensions des hétérogéinétés et les densités de dislocations

Méthodologie

La répartition hétérogène des dislocations lors d'une déformation plastique peut être décrite comme un schéma composite caractérisé par une phase « dure » : zone de forte densité de dislocations (ρ_w) contenues dans les murs des cellules, et une phase « molle » : zone de faible densité de dislocations (ρ_c) qui se situent dans les zones inter-murs (figure IV-3). Dans un souci de simplification, l'ensemble des notations des différentes grandeurs associées à cette structure composite est présenté dans le tableau IV-1. Les densités de dislocations ont été mesurées par la méthode des intersections qui est présentée en détails dans l'annexe 4.

Tableau IV-1 : Principales caractéristiques associées au modèle composite

Caractéristiques	**Zone dure (murs)**	**Zone molle (cellules, canaux)**
Dimension	e	λ
Dimension moyenne	$<e>$	$<\lambda>$
Densité de dislocations	ρ_w	ρ_c
Fraction	$f_w = \frac{<e>}{<e>+<\lambda>}$	$f_c = 1 - f_w$

Pour chaque niveau de déformation, les densités de dislocations ρ_w et ρ_c ont été déterminées pour une moyenne de population variant de 15 à 70 cellules de dislocations selon le taux de déformation. Grâce au modèle composite, la densité totale de dislocation (ρ_t) a été déterminée selon l'expression : $\rho_t = f_w \cdot \rho_w + (1 - f_w) \cdot \rho_c$. La fraction f_w constitue la fraction moyenne de la zone dure. Cette dernière est fonction de la taille moyenne des cellules (distance inter-murs) $<\lambda>$ et de l'épaisseur moyenne des murs $<e>$ comme définie dans le tableau IV-1.

Le tableau IV-2 regroupe les principales caractéristiques des hétérogénéités de déformation plastique mesurées pour chaque niveau de déformation.

Tableau IV-2 : Valeurs moyennes des paramètres microstructuraux du nickel monocristallin (100) en fonction de la déformation plastique.

γ (%)	**$<\lambda>$ (nm)**	**$<e>$ (nm)**	**f_w (%)**	**ρ_w (m^{-2})**	**ρ_c (m^{-2})**	**ρ_t (m^{-2})**
0%	-	-	-	-	-	$1{,}0.10^{12}$
4%	12000	700	6	$6{,}0.10^{13}$	$4{,}0.10^{12}$	$6{,}2.10^{12}$
11%	2807	401	12	$2{,}6.10^{14}$	$1{,}5.10^{13}$	$4{,}5.10^{13}$
30%	1207	234	18	$5{,}2.10^{14}$	$4{,}8.10^{13}$	$1{,}2.10^{14}$
50%	1000	210	25	$9{,}5.10^{14}$	$4{,}4.10^{13}$	$2{,}7.10^{14}$
70%	980	227	24	$9{,}0.10^{14}$	$5{,}3.10^{13}$	$2{,}5.10^{14}$
83%	770	159	21	$8{,}5.10^{14}$	$5{,}7.10^{13}$	$2{,}2.10^{14}$
Fatigue	537	163	23	$6{,}9.10^{14}$	$2{,}7.10^{13}$	$1{,}8.10^{14}$

Les évolutions des densités de dislocations ainsi que de la fraction de la phase dure en fonction du niveau de déformation en traction ont été représentées sur la figure IV-12. Nous pouvons constater que la densité de dislocation dans les murs (ρ_w) est plus importante que dans les cellules (ρ_c) (figure IV-12a). D'autre part, dans le stade II d'écrouissage, une augmentation des densités de dislocations est à souligner (figure IV-12a) mais aussi un croissement de la fraction de la zone dure par rapport à la zone molle (figure VI-12b). Ces évolutions sont la conséquence de l'activation de systèmes de glissement secondaires et du glissement dévié. D'autre part, lorsque le niveau de déformation augmente, une multiplication et une densification des murs se produisent ce qui explique en partie l'augmentation de la fraction de la phase dure f_w. Dans le troisième stade d'écrouissage, nous pouvons relever une diminution des densités de dislocations et de la fraction de la phase dure. Ces évolutions sont attribuées à la généralisation du glissement dévié qui favorise les processus d'annihilation des dislocations, il s'agit d'un processus de restauration dynamique. Cela induit alors à un affinement des murs et des cellules de dislocations.

Les densités de dislocations ne constituent pas le seul élément déterminant dans l'étude de l'influence des hétérogénéités de déformation plastique sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel monocristallin. Il faut souligner que le caractère hétérogène de la distribution de ces dernières génère des contraintes internes. Nous avons mentionné dans le chapitre I que, selon leur nature, ces contraintes peuvent constituer soit des zones privilégiées à la ségrégation de l'hydrogène, soit des moteurs à sa diffusion. Par conséquent, il apparait déterminant d'étudier leur présence dans le cas du nickel monocristallin déformé, et d'identifier leur(s) nature(s) ainsi que leur(s) évolution(s) selon le niveau de déformation.

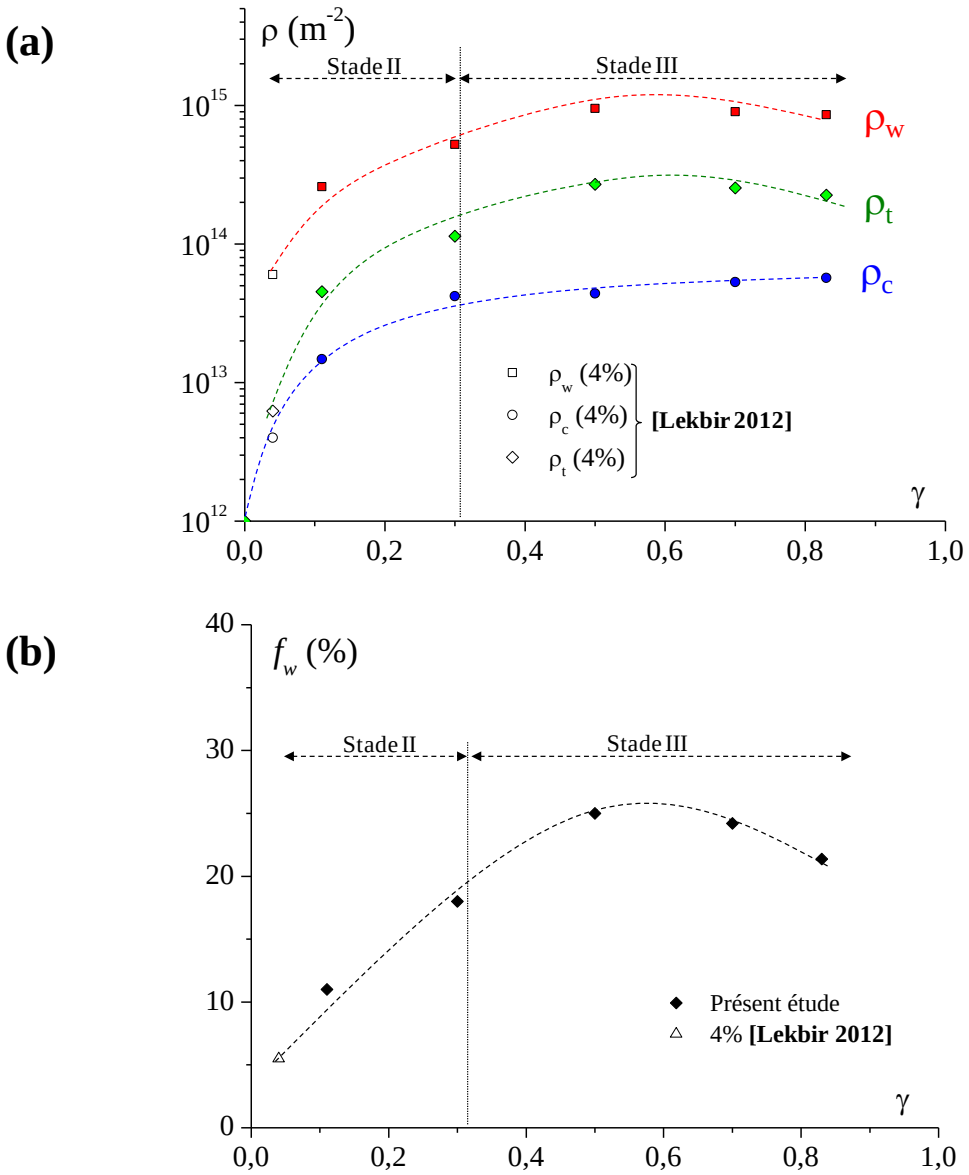


Figure IV-12 : a) Evolutions des densités de dislocations à l'intérieur des cellules (ρ_c), au niveau des murs (ρ_w), et totale (ρ_t) en fonction du taux de déformation. b) Evolution de la fraction de la phase dure f_w en fonction du taux de déformation.

A. 2. 3. Contraintes internes à longue distance

Ce type de contraintes résulte des phénomènes physiques développant un champ d'interaction à longue distance entre les dislocations mobiles et un champ de contrainte élastique dont la longueur d'onde est bien supérieure au vecteur de Burgers (b) des dislocations considérées. Ce champ de contrainte peut avoir de nombreuses origines (empilements, amas, murs, cellules de dislocations, bandes de glissements persistantes BGPs, joints de grains, etc…).

Généralement, la présence de contraintes internes à longue distance est définie lorsque la taille de l'obstacle (λ, e) est très supérieure au vecteur de Burgers b (λ, e >> b).
Les travaux de Feaugas *et al.* et de H. Haddou **[Feaugas 2001; Haddou 2003; Feaugas 2007]** ont associé l'origine des contraintes internes à longue distance dans le nickel et dans l'acier inoxydable austénitique AISI 316L aux cellules de dislocations de type II et aux murs IDB qui les délimitent. D'autre part, ces travaux ont montré une relation entre les dimensions de ces hétérogénéités de déformation plastique et les densités de dislocations qui y sont associées.

a) Relations entre les dimensions des hétérogénéités et les densités de dislocations

Dans le but d'appréhender les contraintes internes à longue distance découlant de la distribution hétérogène des dislocations, nous avons adopté la même démarche suivie par Feaugas *et al.* [**Haddou 2003, Feaugas 2007**]. La figure IV-13a présente l'évolution de la densité de dislocations dans les cellules (ρ_c) et dans les murs (ρ_w) respectivement en fonction de la taille des cellules (λ) et des murs (e). Ces données correspondent aux mesures effectuées sur le nickel monocristallin déformé à 11, 30 et 70% en traction simple, et à 500 cycles à $\Delta\varepsilon/2 = \pm 0{,}37\%$ en fatigue, et elles ont été complétées par les résultats de H. Haddou et X. Feaugas [**Haddou 2003, Feaugas 2007**] obtenus sur le nickel polycristallin de tailles de grain de 18 µm et 168 µm (figure IV-13b).
D'après la figure IV-13a, quel que soit le niveau de déformation, les résultats obtenus sur le nickel monocristallin sont en accord avec ceux du nickel polycristallin [**Haddou 2003, Feaugas 2007]** (figure IV-13b). D'autre part, une relation entre les paramètres géométriques des cellules et des murs et les densités de dislocations est clairement observée. Ainsi, nous pouvons noter que les paramètres λ et e sont inversement proportionnels à la racine carré de la densité de dislocations ρ_c et ρ_w respectivement :

$$e = A \cdot \rho_w^{-0,5} \quad \text{et} \quad \lambda = B \cdot \rho_c^{-0,5} \qquad \text{(Eq. IV-3)}$$

Par ailleurs, il semble que les constantes A et B soient identiques pour les deux métallurgies. Par conséquent, les structures de dislocations peuvent être caractérisées par deux paramètres microstructuraux (e, λ) ou (ρ_w, ρ_c). D'autre part, selon [**Feaugas 2007**], les relations entre les paramètres géométriques et les densités de dislocations (Eq. IV-3) ne dépendent pas de l'orientation cristallographique ou de la taille de grains, mais elles semblent être fonction de la

nature du matériau. En effet, les valeurs de (e, λ) sont moins dépendantes des (ρ_w, ρ_c) dans l'acier austénitique inoxydable AISI 316L ($A=B=2$) **[Gaudin 2002]** que dans le nickel polycristallin ($A=B=4$) [**Haddou 2003, Feaugas 2007**], monocristallin ($A=B=3,8$) ou dans le cuivre ($A=4 \pm 0,6$) [**Mughrabi 1987a**]. Donc, A et B sont directement associés à l'énergie de faute d'empilement ($\gamma_{efe}/\mu b$), c'est-à-dire, lorsque cette dernière est faible, alors la dépendance de (e, λ) avec (ρ_w, ρ_c) est moindre.

En établissant cette relation entre les paramètres géométriques et les densités de dislocations, nous pouvons alors évaluer les contraintes internes à partir d'un seul couple de paramètres (e, λ) ou (ρ_w, ρ_c).

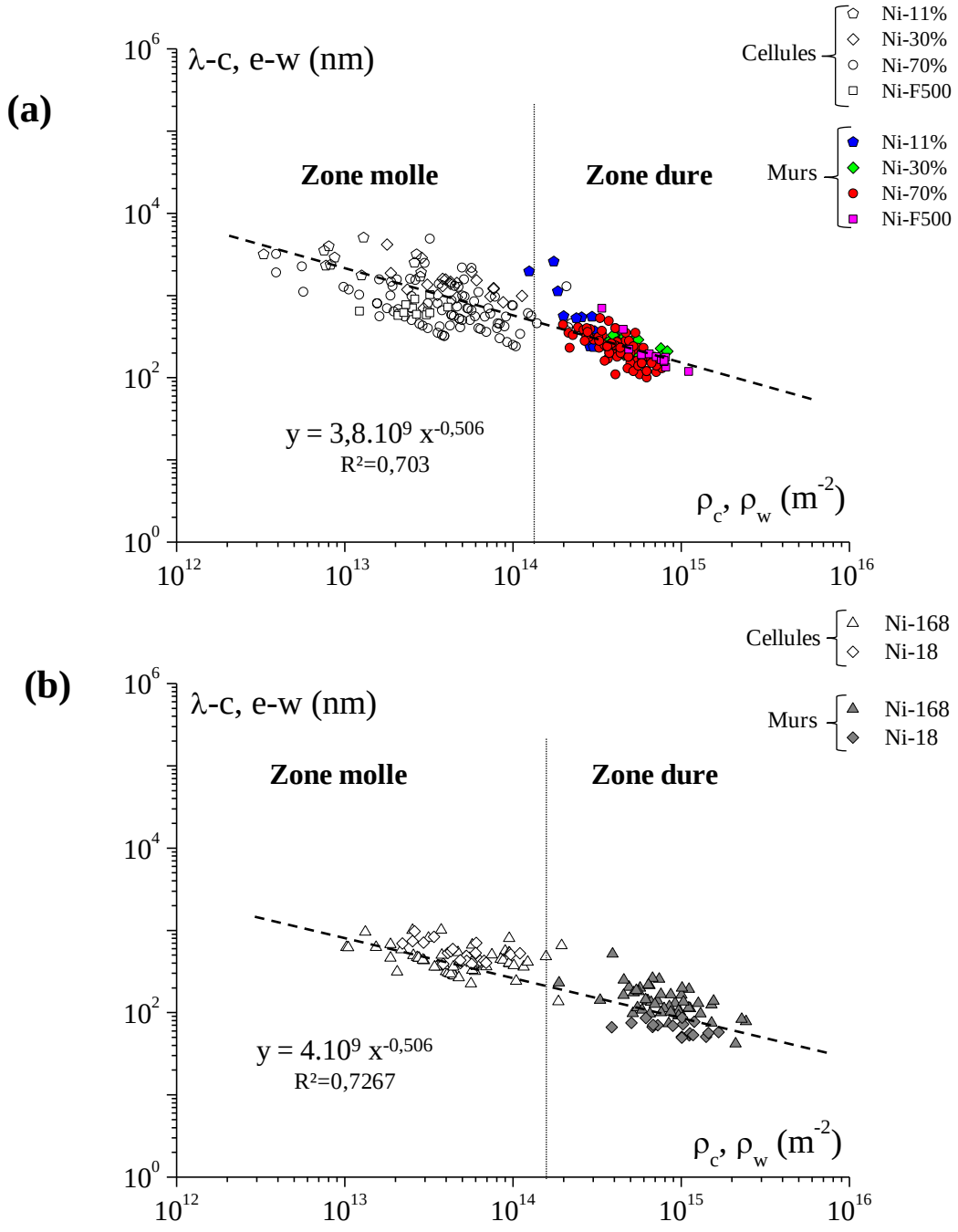
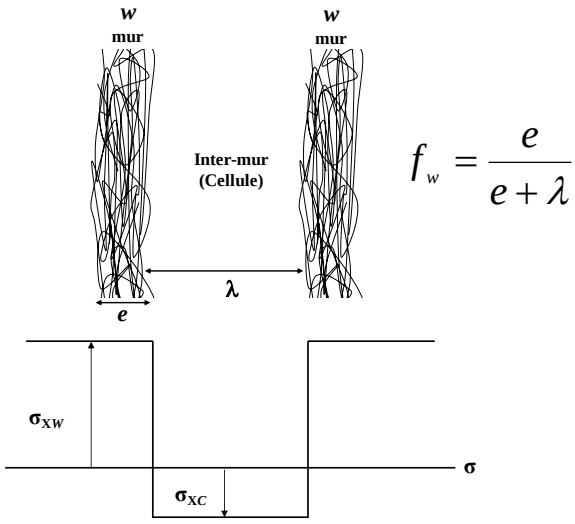


*Figure IV-13 : Evolution des caractéristiques géométriques des cellules (λ) et des murs (e) respectivement en fonction de la densité de dislocations dans les cellules (ρ_c) et dans les murs (ρ_w) : a) dans le nickel monocristallin à différents taux de déformation, b) dans le nickel polycristallin de taille de grains de 18 et 168 µm [**Haddou 2003**].*

b) Evaluation des contraintes internes

La détermination des contraintes internes associées aux hétérogénéités de déformation plastique a fait l'objet de nombreux travaux **[Mughrabi 1983; Mughrabi 1986; Mughrabi 1987a; Mughrabi 1988; Feaugas 1999a]**. D'une façon générale, l'état de contrainte d'une structure composée de cellules équiaxes pauvres en dislocations (phase molle) et de murs riches en dislocations (phase dure) a été abordé théoriquement dans le cadre du modèle composite précédemment décrit. Cette démarche théorique a été confrontée à des mesures locales dans le cuivre monocristallin **[Essman 1965; Salama 1970]**, ce qui a permis de la valider **[Feaugas 1999a]**. Dans le cadre de cette étude, l'approche « modèle composite » a été adoptée, et la figure IV-14 schématise ce modèle. Deux types de contraintes peuvent être distingués. Les contraintes σ_{XC} qui sont associées à l'espace inter-murs, et les contraintes σ_{XW} qui sont associées aux murs de dislocations.



$$f_w = \frac{e}{e+\lambda}$$

*Figure IV-14 : a) Modèle composite composé de murs et de cellules de dislocations, b) nature des contraintes internes à longue distance qui sont associées aux hétérogénéités de déformation plastique **[Mughrabi 1987b]**.*

Afin de déterminer les expressions de ces deux grandeurs, nous suivons le même raisonnement qui a été introduit par X. Feaugas **[Feaugas 1999a]**. A partir du modèle composite, la contrainte de cisaillement moyenne peut être exprimée selon :

$$\sigma = f_w \cdot \sigma_w + (1 - f_w) \cdot \sigma_C \quad \text{(Eq. IV-4)}$$

où f_w représente la fraction de la phase dure.

Selon l'équation (Eq. IV-4), la contrainte de cisaillement dans les espaces inter-murs peut être exprimée :

$$\sigma_C = \sigma - f_w \cdot [\sigma_w - \sigma_C] \quad \text{(Eq. IV-5)}$$

$$\sigma_C = \sigma - \sigma_{XC} \text{ avec } \sigma_{XC} = f_w \cdot [\sigma_w - \sigma_C] \quad \text{(Eq. IV-6)}$$

De plus, les contraintes locales des deux phases (σ_w et σ_c) sont fonction de leurs densités de dislocations respectives (ρ_w et ρ_c) selon la relation : $\sigma_i = \alpha_i \cdot \mu \cdot b \cdot M \cdot \sqrt{\rho_i}$ avec i ε {c, w}, où α_i est un coefficient traduisant l'interaction élastique entre dislocations, *M* est un facteur d'orientation (M=2.04 pour l'orientation (100)), μ est le module de cisaillement (μ = 80 GPa), et b le vecteur de Burgers. Dans l'hypothèse que les interactions entre dislocations sont du même type dans les deux phases, c'est-à-dire $\alpha = \alpha_c = \alpha_w$, alors l'expression de la contrainte interne à longue distance dans les espaces inter-murs devient :

$$\sigma_{XC} = \alpha \cdot \mu \cdot b \cdot M \cdot f_w \cdot (\sqrt{\rho_w} - \sqrt{\rho_c}) \quad \text{(Eq. IV-7)}$$

En suivant le même raisonnement, l'expression de la contrainte interne à longue distance dans les murs devient :

$$\sigma_{XW} = \alpha \cdot \mu \cdot b \cdot M \cdot (1 - f_w) \cdot (\sqrt{\rho_w} - \sqrt{\rho_c}) \quad \text{(Eq. IV-8)}$$

A partir des équations Eq. IV-7 et 8, les contraintes internes au niveau des murs et dans les cellules et les inter-murs en traction simple ont été évaluées en intégrant les fractions des zones dures (f_w) ainsi que les densités de dislocations mesurées auparavant. Les évolutions de ces contraintes en fonction du taux de déformation et de la densité totale de dislocations sont

représentées respectivement sur les figures IV-15. Notons que selon le modèle composite, les contraintes internes à longue distance au niveau des murs ont un caractère en « traction » alors que celles dans les cellules sont de type « compression » comme le montre le schéma sur la figure IV-14b. Cet état de contrainte a été confirmé par des mesures expérimentales effectuées sur du cuivre monocristallin **[Mughrabi 1987b]**.

Selon la figure IV-15a, le niveau des contraintes internes semble être directement associé au taux de déformation. Lorsque ce dernier augmente, une amplification de σ_{xc} et de σ_{xw} est constatée. Ce comportement est plus particulièrement marqué dans le stade II, ce qui n'est pas surprenant. En effet, durant ce stade de déformation, une intensification du glissement multiple et du glissement simple se produit, ce qui entraine une augmentation des densités de dislocations au niveau des murs (ρ_w) et des cellules (ρ_c) comme le montre la figure IV-12a. Par conséquent, les contraintes internes associées aux interactions entre dislocations au niveau de ces hétérogénéités augmentent. D'autre part, au niveau des murs les contraintes sont bien supérieures à celles relatées dans les cellules, cette différence résulte de la forte densité de dislocations situées au niveau des murs (figure IV-12a).
Dans le stade III, lorsque le taux de déformation augmente, une diminution de σ_{xc} et de σ_{xw} est observée. Cette évolution correspond à une relaxation des contraintes due à une diminution des densités de dislocations (figure IV-12a) selon le mécanisme de restauration dynamique que nous avons évoqué auparavant. De façon générale, le niveau des contraintes internes est directement dépendant de la densité des dislocations et des interactions qui y sont associées. La figure IV-15b illustre clairement cette dépendance. Nous pouvons observer une augmentation linéaire de σ_{xc} en fonction de la densité de dislocation totale sur l'ensemble du domaine exploré. En revanche, nous noterons une augmentation exponentielle lors du stade II de σ_{xw} puis une évolution similaire à celle notée pour σ_{xc}.

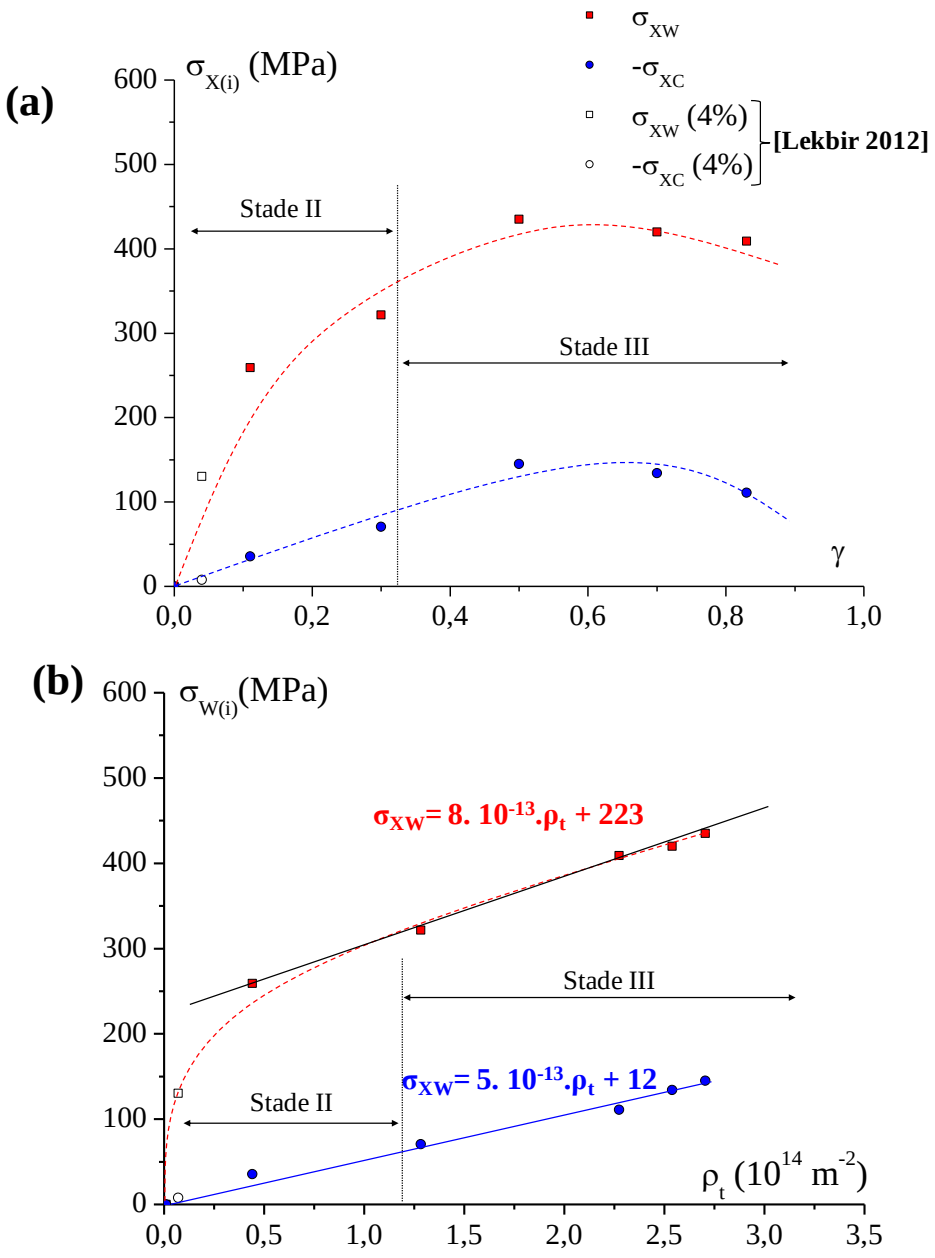


Figure IV-15 : Evolution des contraintes internes au niveau des murs σ_{XW} et des cellules ou inter-murs $-\sigma_{XC}$ (valeur absolue) en fonction a) du taux de déformation en traction simple γ, b) de la densité de dislocations totale ρ_t.

En fatigue, la même démarche a été effectuée pour évaluer les contraintes internes. Le tableau IV-3 regroupe les valeurs de ces contraintes pour le seul niveau de sollicitation dynamique que nous avons réalisé.

Tableau IV-3 : Valeurs de contraintes internes dans la structure de fatigue.

γ	$\langle\lambda\rangle$ (nm)	$\langle e\rangle$ (nm)	f_w (%)	σ_{xw} (MPa)	$-\sigma_{xc}$ (MPa)
70%	980	227	24	419	134
83%	770	159	21	408	111
Fatigue	537	163	23	389	116

Les différentes caractéristiques associées aux hétérogénéités de déformation cyclique sont comparables à celles en traction simple à 70% et 83%. Donc il n'est pas surprenant que les contraintes internes dans la structure de fatigue soient également du même ordre de grandeurs en traction simple à 70 et 83% (tableau IV-3). Par ailleurs, il faut rester nuancé par rapport au profil de ces contraintes. Si les valeurs des contraintes en fatigue sont du même ordre de grandeurs qu'en traction cela ne veut pas dire que leur profil soit identique.

A. 2. 4. Synthèse

L'approche statistique adoptée afin d'analyser les différentes hétérogénéités de déformation plastique en traction et en fatigue a permis d'évaluer plusieurs caractéristiques :

- Les caractéristiques géométriques des différentes hétérogénéités sont dépendantes du degré de sollicitation mécanique. Ainsi des évolutions des dimensions des murs et des cellules de dislocations en fonction du niveau de déformation ont été établies.

- En traction, lorsque le niveau de déformation augmente, les dislocations émises adoptent des arrangements spécifiques pour former des murs polarisés, ces derniers délimitent des cellules équiaxes de type II.

- Les cellules de dislocations ainsi que les zones inter-murs sont relativement pauvres en dislocations contrairement aux murs qui présentent des densités de dislocations supérieures.
- Une structure hétérogène composée de murs et de cellules de dislocations est assimilée à

une structure composite. cette dernière est composée d'une phase « molle » qui représente les cellules, et d'une phase « dure » qui constitue les murs de dislocations

- Les interactions entre dislocations, et les hétérogénéités de déformations génèrent des contraintes internes à longue distance. Ces contraintes sont dépendantes du taux de déformation et de la densité de dislocations totale. Au niveau des murs, ces contraintes sont de type « traction » et elles sont plus importantes que celle au niveau des cellules qui sont par ailleurs de type « compression ». Seuls deux paramètres sont nécessaires afin de décrire cet état de contrainte (e,λ) ou (ρ_c, ρ_w).

B. L'influence des hétérogénéités de déformation sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de H

L'ensemble des microstructures développées par déformation plastique en traction simple et en fatigue ont été confrontées aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène par le biais d'essais de perméation électrochimique. La principale perspective d'une telle démarche est l'identification de la nature des interactions des hétérogénéités de déformation plastique avec l'hydrogène. Notons que des essais de spectroscopie de désorption thermique (TDS) ont été également réalisés sur les mêmes microstructures dans le but de valider les résultats de la perméation électrochimique, ces derniers ne seront pas présentés dans le présent manuscrit.

Cette section est dédiée à la présentation des principaux résultats obtenus en perméation électrochimique. Elle est composée en deux parties :

Une première partie qui est consacrée dans un premier temps à caractériser d'un point macroscopique, l'influence de l'évolution de la microstructure du nickel monocristallin durant une déformation en traction ou en fatigue sur les principales caractéristiques de l'hydrogène telles que les coefficients de diffusion et les concentrations. Ensuite, dans un second temps, une approche énergétique a été adoptée afin de déterminer les différents états de l'hydrogène dans une microstructure prédéfinie.

La deuxième partie de cette section est destinée à évaluer la nature et le type des interactions entre l'hydrogène et les hétérogénéités de déformation plastique. Cette approche est directement associée aux évolutions des mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène qui ont été caractérisées par les essais de perméation.

B. 1. La diffusivité et le piégeage d'hydrogène

B. 1. 1. Evolution du flux d'hydrogène selon l'état métallurgique

Des essais de perméation électrochimique ont été conduits sur les microstructures de nickel monocristallin (100) déformés en traction simple selon plusieurs taux de déformation (11, 30, 50, 70 et 83%) et en fatigue oligocyclique (500 cycles avec $\Delta\varepsilon/2 = \pm 0{,}37\%$), ainsi que sur du nickel monocristallin (100) non déformé (0%) qui est considéré comme un état de référence. La procédure de ces essais est décrite dans le chapitre II. La figure IV-16 et 17 représentent respectivement les courbes de perméation lors des étapes de chargements et de désorption en hydrogène pour les différentes microstructures à température ambiante (298 K). Notons que dans cette étude pour des raisons opératoires, les épaisseurs des différentes membranes ne sont pas toujours les mêmes (entre 180 et 300 µm). Ainsi afin de les comparer, il est nécessaire de normaliser le temps des essais par rapport à l'épaisseur. Nous procédons à une première analyse des courbes de perméation en chargement puis en désorption afin de mettre en avant des éventuelles répercussions des structures de déformation sur les processus de transport et de ségrégation de l'hydrogène.

Etape de chargement en hydrogène

D'après la figure IV-16a, une évolution du flux d'hydrogène durant le chargement en fonction du niveau de déformation en traction simple peut être clairement distinguée par rapport au nickel non déformé. Cette évolution se traduit dans un premier temps par une diminution relativement modéré du temps de sortie de H (t_b) en face de sortie lorsque le taux de déformation augmente, cela suggère un ralentissement de la diffusivité de H. D'autre part, le flux d'hydrogène en régime stationnaire (j_∞) semble affecté par le niveau de déformation, cependant, aucune tendance n'est identifiable sur la figure IV-16a. Il est difficile alors d'établir une tendance concernant l'évolution de la concentration d'hydrogène sub-surfacique C_{0eff}.

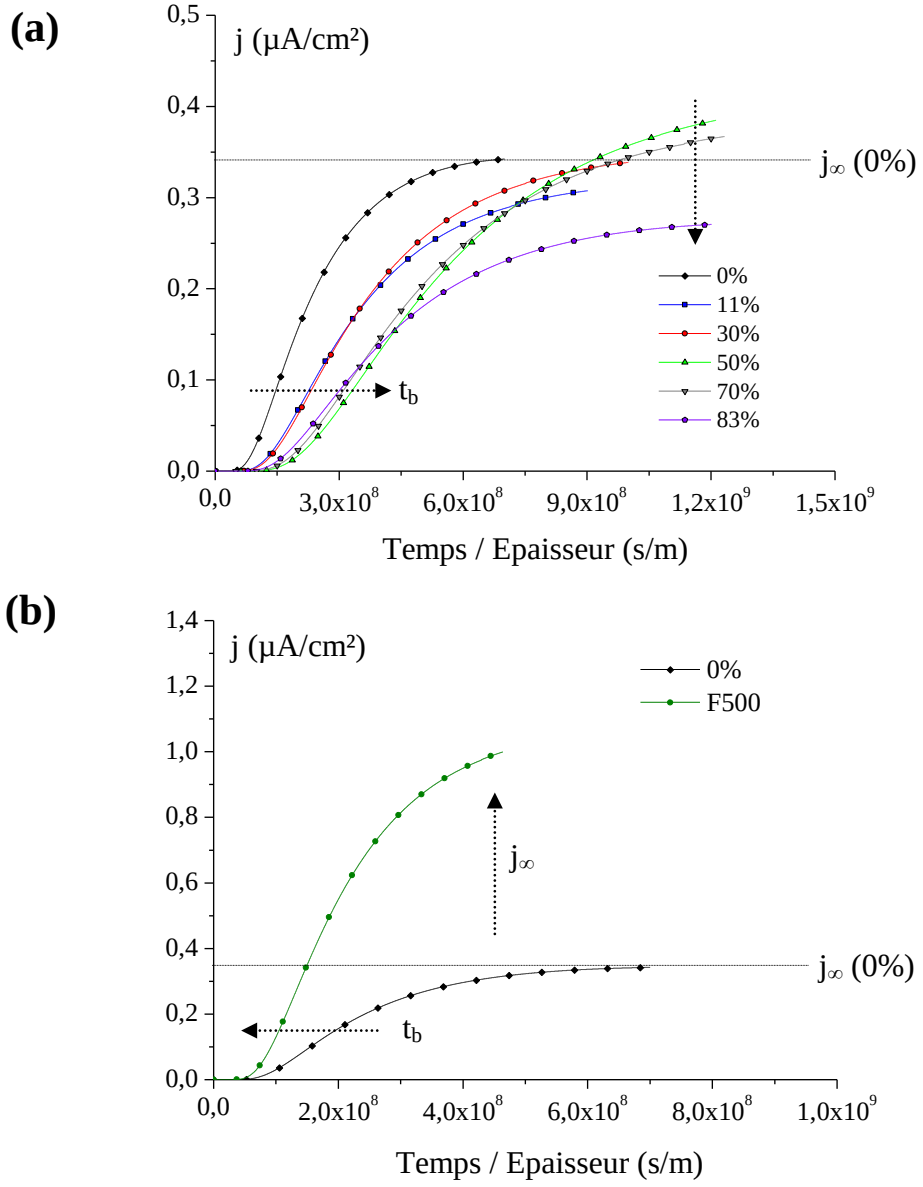


Figure IV-16 : Evolution du flux d'hydrogène durant l'étape de chargement pour le nickel monocristallin déformé a) en traction à 11, 30, 50, 70 et 83%, b) en fatigue à 500 cycles avec $\Delta\varepsilon/2 = \pm 0{,}37\%$

Concernant la microstructure obtenue en fatigue, la figure IV-16b présente une comparaison entre le flux d'hydrogène durant le chargement dans cette microstructure (F500) comparée à l'état de référence (0%). Deux évolutions par rapport à l'état non déformé sont discernables sur la figure IV-16b. Une diminution du temps de détection de l'hydrogène (t_b) et une augmentation du flux en régime stationnaire (j_∞). Ceci signifie respectivement que la diffusion de H est accélérée et que la concentration C_{0eff} augmente dans la microstructure de fatigue. Ce

cas de figure peut être comparé à l'accélération de la diffusivité de l'hydrogène que nous avons enregistré dans le nickel polycristallin. Effectivement, pour ces derniers nous avons établi que les joints de grains sont à l'origine de cette accélération, et la percolation de ces défauts crée des chemins préférentiels au transport de l'hydrogène. Dans le cas de la microstructure en fatigue, en supposant que les murs dipolaires sont à l'origine de cette accélération, nous pouvons suggérer que la structure en échelle et plus particulièrement les murs dipolaires peuvent être assimilés à un réseau de joints de grains percolés qui favoriserait le transport de l'hydrogène. Cette analyse s'oppose cependant avec la présence de nombreux défauts (dipôles) au sein de ces murs. Une analyse plus approfondie de ces évolutions sera menée par la détermination des caractéristiques de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène telles que le coefficient de diffusion effective durant l'étape de chargement $D_{eff,c}$ et la concentration moyenne hydrogène $<C>=C_{0eff}/2$.

Etape de désorption

Une fois le régime stationnaire atteint, le chargement en hydrogène est interrompu et l'étape de désorption est lancée. La figure IV-17a présente les courbes de désorption d'hydrogène de plusieurs taux de déformation en traction simple comparées à l'état de référence (0%). Deux effets marquants sont enregistrés. Tout d'abord, le temps en début de désorption (t_d) ne semble pas être affecté par la déformation. Cela suggère que la diffusion effective d'hydrogène ($D_{eff,d}$) en début de cette étape est très peu influencée par la nature de la microstructure et du niveau de déformation. En revanche, les aires des courbes de désorption présentent des différences, et semblent être influencées par l'intensité du chargement mécanique. Cette dépendance est à rapprocher de l'évolution du régime stationnaire (j_∞) relatée durant le chargement en hydrogène (figure IV-16a) et suggère une dépendance des différentes concentrations en hydrogène (interstitiel et piégé) avec le niveau de déformation.

En essai de fatigue (figure IV-17b), la comparaison de la courbe de désorption de l'hydrogène avec l'état non déformé (0%) montre que le début de la désorption de l'hydrogène est plus rapide dans la structure de fatigue que dans l'état non déformé. Cela indique que la diffusion effective de l'hydrogène en désorption est accélérée dans cette structure. D'autre part, l'aire associée à la courbe de désorption semble être plus importante pour la structure de fatigue, ce qui signifie qu'une concentration plus conséquente en hydrogène interstitiel et/ou piégé

réversiblement est désorbée. Nous pouvons associer cette amplification du flux d'hydrogène à l'accélération de sa diffusivité.

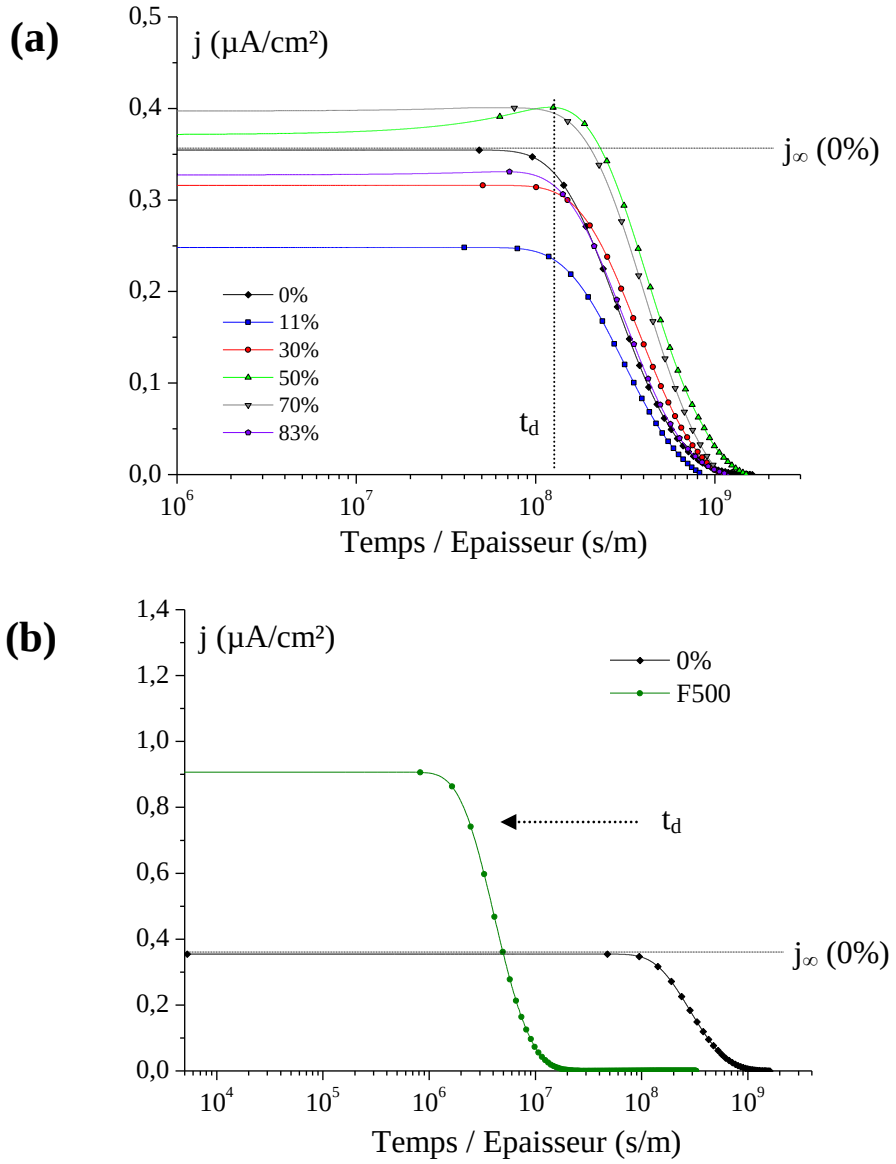


Figure IV-17: Evolutions du flux d'hydrogène durant l'étape de désorption de l'essai de perméation dans le nickel monocristallin déformé a) en traction à 11, 30, 50, 70 et 83%, b) en fatigue à 500 cycles avec Δε/2 = ±0,37%

Selon les différentes évolutions des courbes de perméation en chargement et en désorption, il est clair que les structures associées aux déformations plastiques en traction et en fatigue affectent les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène. Cependant, il est difficile d'établir à partir des courbes de perméation la nature de cette dépendance.

B. 1. 2. Influence de la microstructure sur le transport de l'hydrogène

Afin de mettre en évidence l'influence des microstructures de déformation sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène, une analyse des courbes de perméation a été effectuée pour déterminer plusieurs paramètres. Cette démarche est la même que celle utilisée dans le cas des paramètres métallurgiques intrinsèques. Elle consiste à évaluer, à partir des courbes de chargement (figure. IV-16), le coefficient de diffusion effective de l'hydrogène ($D_{eff,c}$) (Eq. II-2) ainsi que la concentration moyenne en hydrogène dans les échantillons <C>. Cette dernière est déduite de la concentration effective d'hydrogène sub-surfacique C_{0eff} (<C> = C_{0eff}/2) (Eq.II-3). L'analyse des courbes de désorption (figure. IV-17) permet d'évaluer le coefficient de diffusion effective ($D_{eff,d}$) durant la désorption de l'hydrogène, la concentration d'hydrogène interstitiel C_L, et les concentrations d'hydrogène piégé réversiblement C_{Tr} et irréversiblement C_{Tir}. Cette procédure est présentée de façon plus détaillée dans le chapitre II.

Evolution des différents paramètres de diffusion et du piégeage en traction simple

En traction simple, les évolutions des coefficients de diffusion effective $D_{eff,c}$ et $D_{eff,d}$ ainsi que les différentes concentrations en hydrogène selon le taux de déformation sont présentées respectivement sur les figures IV-18a et b. Les limites des principaux stades d'écrouissage sont également précisées.

D'après la figure IV-18a, lorsque le taux de déformation augmente, une diminution du coefficient de diffusion effective en chargement $D_{eff,c}$ est alors enregistrée. De plus, cette diminution semble varier selon le taux de déformation et le stade d'écrouissage. Effectivement, en stade II, le ralentissement de la diffusivité de H reste relativement modéré. Dans le stade III, cette diminution devient plus marquée lorsque le taux de déformation augmente et nous constatons une stabilisation de $D_{eff,c}$ pour des déformations approchant 83%. Ces comportements semblent être associés à l'évolution de la densité de dislocations totale ρ_t en fonction du taux de déformation présentée sur la figure IV-12a. Par ailleurs, il a été établi auparavant que les dislocations constituent des pièges pour l'hydrogène **[Chateau 2002b; Frappart 2011b; Oudriss 2012a; Oudriss 2012b]**. Nous pouvons alors corréler le ralentissement de la diffusivité de H à l'augmentation de la densité totale de dislocations et donc à l'intensification de l'effet du piégeage. Ce résultat est conforté par l'évolution des

concentrations en hydrogène piégé réversiblement (C_{Tr}) et irréversiblement (C_{Tir}) lorsque le taux de déformation augmente (figure IV-18b). Effectivement, le piégeage irréversible est associé au cœur des dislocations alors que le piégeage réversible est généralement relié au champ de contrainte élastique autour d'une dislocation. Par conséquent, l'amplification des deux concentrations C_{Tr} et C_{Tir} est reliée à l'augmentation de la densité de dislocations totale (figure IV-12a).

D'autre part, il est important de souligner que la diminution maximale de $D_{eff,c}$ qui est enregistrée dans le nickel déformé est d'environ 11% par rapport au coefficient de diffusion dans le nickel non déformé. C'est-à-dire que malgré de fortes densités de dislocations, l'effet du piégeage reste relativement faible comparé à celui relaté dans le nickel polycristallin (~ 150 %). Notons que la comparaison est complexe car contrairement à la structure polycristalline où le piégeage rentre en compétition avec les courts-circuits de diffusion, ce dernier mécanisme n'est pas clairement avéré pour les structures de dislocations issues de la déformation d'un monocristal.

En désorption, l'évolution du coefficient de diffusion $D_{eff,d}$ ne semble pas être affectée par le chargement mécanique en traction. Malgré une augmentation du taux de déformation, $D_{eff,d}$ reste relativement inchangé par rapport à l'état non déformé. Ceci semble indiqué que seul le mécanisme de diffusion interstitiel (chapitre I, §A) assure le transport de l'hydrogène, et qu'il ne semble pas être affecté par le piégeage. Ce constat n'est pas surprenant car nous avons établi dans le chapitre III qu'en raison de l'établissement d'un état quasi-stationnaire lorsque le flux d'hydrogène devient constant, le coefficient de diffusion $D_{eff,d}$ enregistré durant la désorption n'est pas ou peu affecté par le piégeage. Par ailleurs, le présent résultat semble démontrer l'absence de courts-circuits de diffusion. Il apparait alors que la distribution hétérogène des dislocations et l'apparition d'une structure composite lorsque la distorsion plastique augmente ne favorise pas l'apparition de court circuit de diffusion.

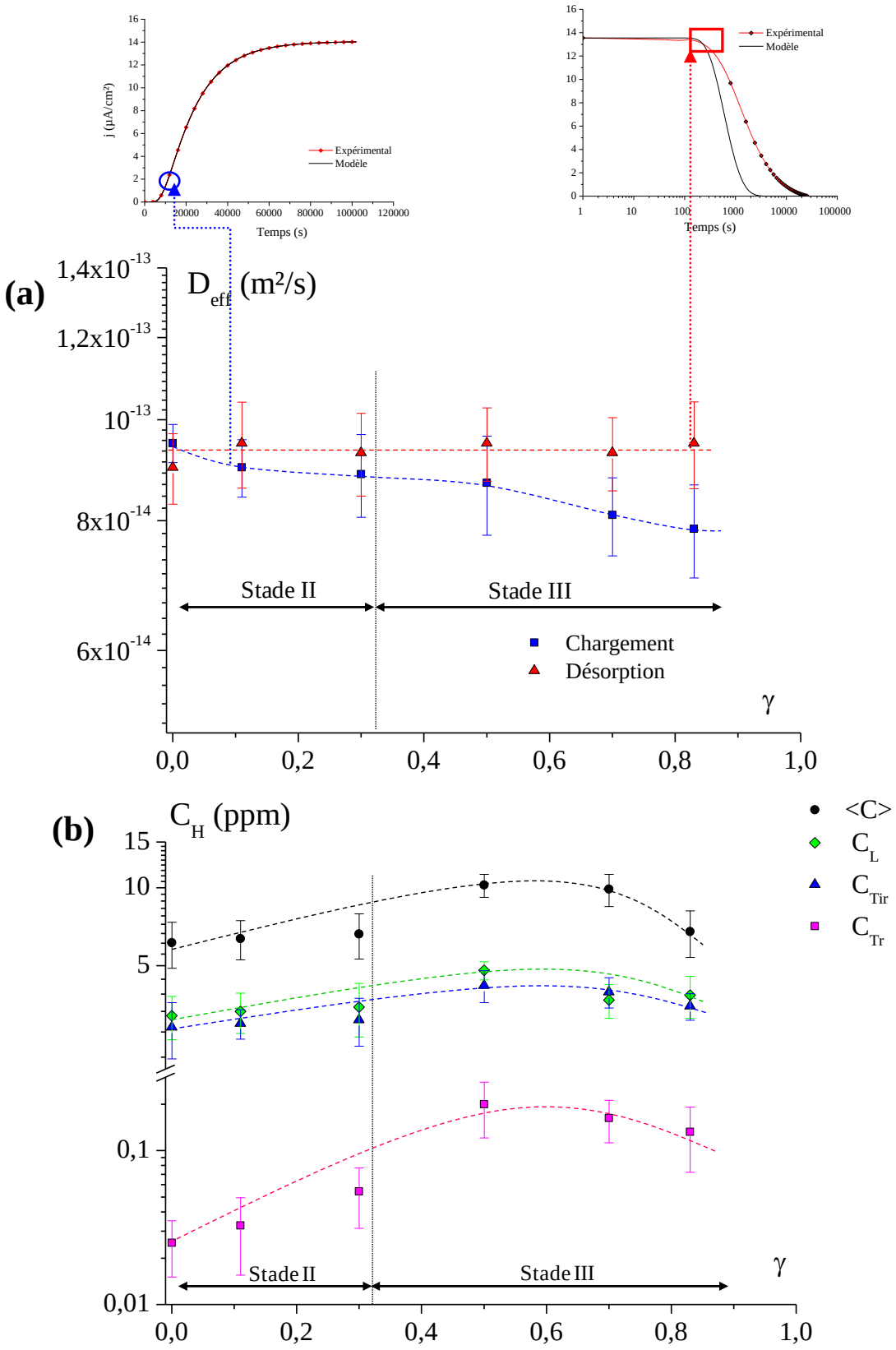


Figure IV-18 : a) Evolutions des coefficients de diffusion durant le chargement ($D_{eff,c}$) et la désorption ($D_{eff,d}$) en fonction du taux de déformation en traction γ. b) Evolution des différentes concentrations d'hydrogène en fonction du taux de déformation en traction γ.

Evolution des différents paramètres de diffusion et du piégeage en fatigue

En fatigue, les principaux paramètres associés aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène sont présentés dans le tableau IV-4. A titre comparatif, les paramètres relatés dans le nickel non déformé et déformé en traction à 70% et 83% sont également présentés dans ce tableau. D'après les valeurs des coefficients $D_{eff,c}$ et $D_{eff,d}$, une accélération de la diffusivité effective de l'hydrogène est enregistrée durant le chargement et la désorption. Ceci est observé malgré le fait que les densités de dislocations soient du même ordre de grandeur que celles dans le nickel déformé en traction pour des taux de déformation variant de 70 à 83% (tableau IV-2).

L'accélération de la diffusion dans le cas de l'échantillon déformé en sollicitation cyclique semble plus marquée lors de la désorption. En effet, lors du chargement, le mécanisme de piégeage est actif et entre en compétition avec l'accélération de la diffusion de l'hydrogène. Cette microstructure conduit à un comportement vis à vis de la diffusion de l'hydrogène fort distinct de celui des autres microstructures obtenues à partir de sollicitation en traction. Lors de l'étape de désorption pour laquelle le piégeage est négligeable, une accélération notable de la diffusion est observée contrairement au cas des échantillons déformés en traction. L'origine de ce phénomène sera approfondie dans une autre partie.

Les concentrations moyennes en hydrogène sont plus élevées pour les échantillons déformés, notamment lors d'une sollicitation cyclique. (Tableau IV-4). Pour cette dernière configuration, la répartition des états de l'hydrogène est différente comme l'indique le tableau IV-4, et une forte proportion est alors affectée sur les sites de piégeages (réversibles et irréversibles). Cette distribution des états de l'hydrogène sera mise en regard de la microstructure particulière de cet échantillon déformé.

Tableau IV-4 : Valeurs associées aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel non déformé (0%), déformé en traction (70 et 83 %) et en fatigue.

	$D_{eff,c}$ (10^{-14} m²/s)	$D_{eff,d}$ (10^{-14} m²/s)	<C> (ppm)	C_L (ppm)	C_{Tr} (ppm)	C_{Tir} (ppm)
Ni (0%)	9,50	9,0	6,13	1,25	0,01	2,90
Ni (70%)	8,10	9,3	7,83	3,69	0,163	3,97
Ni (83%)	7,85	9,5	7,39	3,76	0,13	3,50
Fatigue	14,0	500,0	11,95	0,34	2,1	9,50

Il est difficile d'identifier l'origine de l'accélération de la diffusivité de l'hydrogène dans la structure issue de l'essai de fatigue, cependant, certaines hypothèses associées aux contraintes internes à longue distance peuvent être suggérées. Cette approche sera discutée dans la partie B.2.4 de ce chapitre.

B. 1. 3. Diffusion et piégeage : Aspect énergétique

Rappelons qu'il est possible d'évaluer les différents états dans lesquels se trouve l'hydrogène (interstitiel, piégé réversiblement et irréversiblement). En effet, chacun d'eux est associé à une barrière d'énergie. En déterminant cette barrière, il est alors possible de confirmer ou non la présence d'un type de pièges. Dans la présente étude, en raison de conditions opératoires longues à mettre en œuvre, un seul niveau de déformation en traction simple a été choisi pour effectuer cette approche énergétique. Cette dernière consiste à réaliser des essais de perméation électrochimique à différentes températures selon la procédure décrite dans le chapitre II et exploitée dans le chapitre III. Des essais de perméation à 25, 35, 45 et 55°C ont ainsi été conduits sur du nickel monocristallin déformé à 70% en traction simple dans la direction [001]. L'analyse des courbes de chargement et de désorption selon la méthode introduite dans le chapitre II a permis de déterminer pour chaque température, les coefficients de diffusion effective de l'hydrogène en chargement et en désorption $D_{eff,c}$ et $D_{eff,d}$, et les concentrations d'hydrogène interstitiel (C_L), piégé réversiblement (C_{Tr}) et irréversiblement (C_{Tir}). L'étude de ces paramètres en fonction de la température permettra d'appréhender les principaux mécanismes de diffusion ainsi que les différents états de l'hydrogène dans cette structure déformée.

a) Influence de la température sur la diffusivité de l'hydrogène

La figure IV-20 montre l'évolution des coefficients de diffusion effective de l'hydrogène lors du chargement $D_{eff,c}$ et désorption $D_{eff,d}$ en fonction de l'inverse de la température (1/T). Comme nous pouvons le constater, quelle que soit la température, les deux coefficients sont relativement proches, ce qui suggère que le même mécanisme de diffusion intervient durant les deux étapes (absence de court-circuit de diffusion). D'autre part, il semble que les deux coefficients suivent une loi de type Arrhenius (Eq.III-9) dont nous rappelons l'expression :

$$D_{eff} = D_{0eff} \exp\left[-\frac{\Delta E_D}{k_B T}\right] \qquad \text{(Eq. IV-9)}$$

avec D_{0eff} un facteur pré-exponentiel relatif à la probabilité des sauts d'atomes d'hydrogène ΔE_D est la barrière d'énergie associée au mécanisme de diffusion dominant et k_B est la constante de Boltzmann.

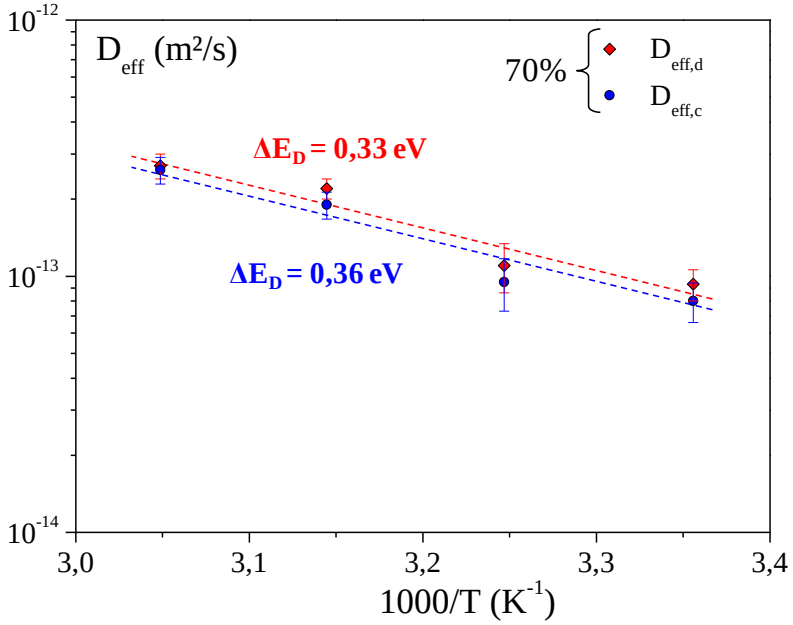


Figure IV-20 : Evolution des coefficients de diffusion déterminés à partir des étapes de chargement et de désorption en fonction de 1/T.

L'analyse de la barrière d'énergie ΔE_D permet de prédire la nature du processus de diffusion de l'hydrogène dans la microstructure étudiée. Le tableau IV-5 résume les valeurs de ΔE_D de

$D_{eff,c}$ et $D_{eff,d}$ dans le nickel monocristallin déformé à 70%. Ces valeurs ont été comparées à celles du nickel (100) non déformé (0%) présentés dans le chapitre III.

Tableau IV-5 : Valeurs des énergies d'activation de diffusion

	ΔE_D (eV)	
	Ni-70%	***Ni-0%***
Chargement	0,36	0,35
Désorption	0,33	0,32

Dans le cas du nickel (100) déformé à 70%, respectivement en chargement et en désorption l'énergie d'activation de la diffusion est de ~ 0,36 eV et ~ 0,33 eV. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les énergies enregistrées dans le nickel (100) non déformé. D'autre part, ces résultats sont comparables à l'énergie d'activation de la diffusion interstitielle (ΔE_D~ 0,4eV) mesurée et/ou calculée dans plusieurs travaux pour le nickel et pour certains matériaux c.f.c **[Wimmer 2008]**. Cela suggère que le processus de diffusion interstitielle est le principal mécanisme de transport de l'hydrogène dans le nickel déformé.

b) Différents états de l'hydrogène

L'étude de l'évolution des différentes concentrations en fonction de la température permet d'identifier les principaux états d'hydrogène selon leur niveau d'énergie dans une microstructure donnée. A partir de l'analyse des courbes de désorption de l'hydrogène à différentes températures du nickel déformé à 70%, nous pouvons déterminer les concentrations d'hydrogène interstitiel, piégé réversiblement et irréversiblement.

L'hydrogène interstitiel

Comme cela a été évoqué dans le chapitre III (§B.3.2), la concentration en hydrogène interstitiel ou la solubilité est généralement exprimée en fonction de la température T et de l'énergie de solubilité ΔE_L selon l'équation **[Fukai 2005; Frappart 2010]** dérivée de la loi de Sieverts (Eq. III-10) dont nous rappelons l'expression :

$$C_L = K\sqrt{P_{H_2}}\exp\left[-\frac{\Delta E_L}{k_B T}\right] \qquad \text{(Eq. IV-10)}$$

avec K une constante de solubilité, P_{H2} la pression d'hydrogène et k_B la constante de Boltzmann.

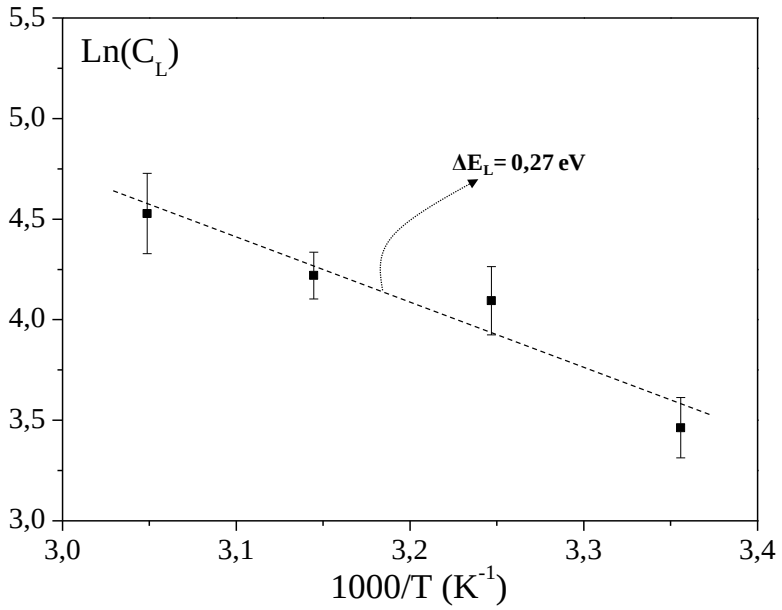


Figure IV-21 : Evolution de la solubilité de l'hydrogène en fonction de 1/T dans le cas du nickel déformé à 70%.

Nous avons présenté sur la figure IV-21, $Ln(C_L)$ en fonction de l'inverse de la température. L'énergie associée à la solubilité de l'hydrogène dans le nickel ΔE_L peut être déterminée en associant l'évolution linéaire de $Ln(C_L)$ avec l'équation (Eq. IV-10). Pour le nickel monocristallin déformé à 70%, ΔE_L est de l'ordre de ~0,27eV. Cette valeur est de 0,20 eV pour le nickel monocristallin non déformé (tableau. III-3 chapitre III). Ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature (ΔE_L ~ 0,2 eV) par **[McLellan 1973; Stafford 1974; Lee 1986b; Kuhn 1991; Fukai 2005]** pour des échantillons de nickel polycristallin ou monocristallin non déformés. Rappelons que l'énergie de solubilité ΔE_L correspond à l'enthalpie de dissolution et d'insertion de l'hydrogène en solution solide, c'est-à-dire dans les sites interstitiels. Pour résumer, l'augmentation de la solubilité avec la température, ainsi que l'énergie qui y est associée indiquent la présence du mécanisme de dissolution et d'insertion de l'hydrogène en solution solide.

L'hydrogène piégé : réversible et irréversible

La présence des mécanismes de piégeage de l'hydrogène dans une structure de nickel déformé à 70% peut être étudiée en analysant la dépendance des concentrations d'hydrogène piégé réversiblement et irréversiblement avec la température. Cette approche a été auparavant adoptée dans le cas des paramètres intrinsèques (chapitre III, §B.), et elle a permis d'introduire une relation entre les concentrations d'hydrogène piégé et la température (Eq. III-11) dont nous rappelons l'expression :

$$Ln\left(\frac{C_{Ti}}{C_L}\right) = -Ln\left(\frac{N_L}{N_T - C_{Ti}}\right) + \frac{\Delta E_{Ti}}{k_B T} \qquad \text{(Eq. IV-11)}$$

A partir de cette relation, il est possible de déterminer l'énergie d'interaction de l'hydrogène avec un piège ΔE_T. Notons que N_L et N_T sont respectivement les densités de sites interstitiels et de sites de piégeage par unité de volume, C_L la concentration en hydrogène interstitiel et i désignant la nature des sites de piégeage (réversible = r, ou irréversible = ir).
Rappelons d'autre part, qu'un site de piégeage est caractérisé par son énergie de piégeage ΔE_{TL}. Cette dernière est directement associée à l'énergie d'interaction de l'hydrogène avec le site ΔE_T et avec l'énergie de solubilité ΔE_L (ou interstitielle) selon l'équation :

$$\Delta E_{TL} = \Delta E_L + \Delta E_T \qquad \text{(Eq. IV-12)}$$

La figure IV-22 montre l'évolution de $Ln(C_{Tr}/C_L)$ et de $Ln(C_{Tir}/C_L)$ en fonction de l'inverse de la température (1/T) dans le nickel déformé à 70%.

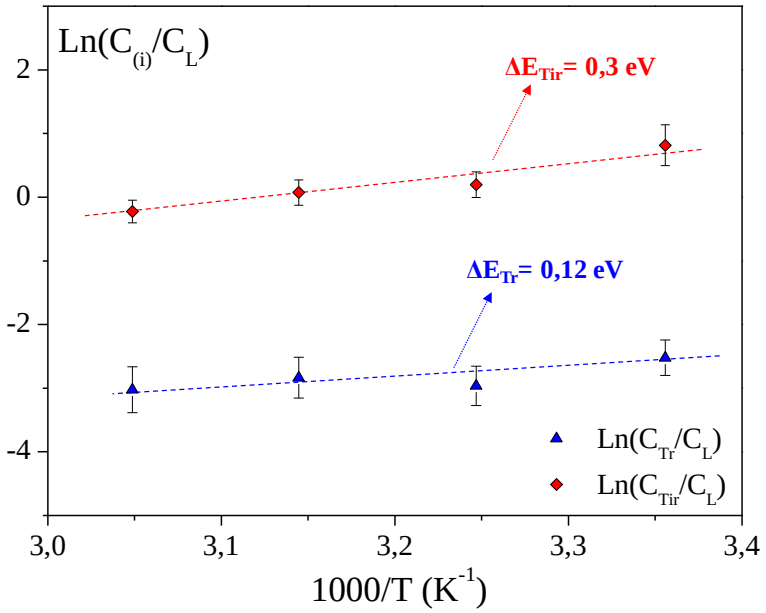


Figure IV-22 : Evolution des concentrations en hydrogène piégé réversiblement et irréversiblement en fonction de 1/T pour le nickel déformé à 70%.

Les énergies d'interaction de l'hydrogène avec les pièges ΔE_T sont identifiées en utilisant la relation (Eq. IV-11) pour analyser l'évolution linéaire de $Ln(C_{Tr}/C_L)$ et de $Ln(C_{Tir}/C_L)$ en fonction de l'inverse de la température. Pour les pièges réversibles, ΔE_{Tr} est de l'ordre de 0,12 eV, alors que pour les pièges irréversible ΔE_{Tir} est de 0,2 eV. De plus, les énergies de piégeage des sites réversibles ΔE_{TLr} et irréversibles ΔE_{TLir} peuvent être déduites à partir de l'équation (Eq. IV-12). Elles sont respectivement de l'ordre de 0,39 eV et 0,58 eV. Le tableau IV-6 résume les différentes énergies associées aux phénomènes de piégeage dans le nickel monocristallin déformé à 70%. Ces données sont comparées à celles du nickel non déformé.

Tableau IV-6 : Valeurs des énergies de piégeage de l'hydrogène

Etats de l'hydrogène (Nature du piégeage)		**ΔE_{TL} (eV)**	
		Ni-70%	***Ni-0%***
Réversible	- *Champs élastiques des dislocations* - *Distorsion élastique*	0,39	0,44
Irréversible	- *Cœur de dislocations* - *Lacunes*	0,57	0,54

Les valeurs des énergies de piégeage sont en accord avec plusieurs travaux antérieurs **[Hwang 1994; Parvathavarthini 2001; Thomas 2002; Jiang 2004; Wang 2007a; Taketomi 2008; Counts 2010; Douin 2010; Frappart 2010]**. Ces résultats indiquent clairement la présence de différents sites de piégeage. Des pièges de nature réversible qui peuvent correspondre aux champs élastiques autour des dislocations « coin », mais aussi aux contraintes internes générées par les hétérogénéités de déformation plastique.

D'autre part, la présence de pièges de caractère irréversible est également avérée si nous nous référons aux valeurs de ΔE_{Tir} (tableau IV-6). Ce type de pièges peut être associé aux cœurs des dislocations voire même aux lacunes qui sont susceptibles de se former durant la sollicitation mécanique.

B. 1. 4. Synthèse

Des essais de perméation ont été réalisés sur l'ensemble des microstructures du nickel monocristallin obtenues par déformation plastique en traction simple et en fatigue. Les analyses des courbes de chargement et de désorption ont permis de mettre en évidence une influence de l'évolution de la microstructure sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène :

- Concernant les microstructures associées aux déformations plastiques en traction simple, lorsque le taux de déformation augmente, une diminution de la diffusivité de l'hydrogène en chargement est alors constatée. Ce comportement peut être attribué à l'effet du piégeage de l'hydrogène. Effectivement, lorsque le taux de déformation augmente, une multiplication des dislocations et/ou des lacunes se produit, de plus ces défauts constituent des pièges potentiels pour l'hydrogène. Cette hypothèse est confortée par l'augmentation de la concentration en hydrogène piégé, et également par les énergies de piégeage déduites en perméation électrochimique.

- Par ailleurs, malgré de fortes densités de dislocations, le ralentissement de la diffusion de H reste relativement modéré comparé à celui observé dans le nickel polycristallin. Dans ce dernier cas, le mécanisme de court-circuit de diffusion accélère la diffusivité de l'hydrogène et ce phénomène peut être affecté de manière significative lorsque le piégeage devient important. Dans le cas des monocristaux, seul le mécanisme interstitiel semble

assurer le transport de l'hydrogène ; de plus, ce processus est relativement lent et à température ambiante, malgré un piégeage important, il ne peut être affecté de façon très marquée.

- D'autre part, en absence de piégeage, lorsque le taux de déformation augmente, la diffusion de l'hydrogène en désorption reste relativement constante par rapport à l'état non déformé (diffusion interstitielle) et aucune accélération n'est constatée. Ce résultat suggère que le transport de l'hydrogène est essentiellement assuré par la diffusion interstitielle, ce qui a été confirmé par les essais de perméation à différentes températures.

- Une augmentation de la concentration en hydrogène interstitiel est également enregistrée lorsque le taux de déformation augmente. Cela suggère que le mécanisme de diffusion interstitielle est favorisé par des facteurs associés à la déformation tels que les contraintes internes.

- En essai de fatigue, une accélération de la diffusivité de l'hydrogène par rapport à l'état non déformé est constatée durant le chargement et la désorption. Ce constat semble indiqué qu'un processus comparable au court-circuit de diffusion assure le transport de l'hydrogène. Ce processus est probablement associé aux contraintes internes à longue distance.

L'ensemble de ces constatations expérimentales soulève plusieurs interrogations sur l'influence des hétérogénéités de déformation plastique (murs, cellules) ainsi que leurs caractéristiques (dimensions, densités de dislocations) sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. D'autre part, les contraintes internes à longue distance semblent jouer un rôle dans les mécanismes de transport de l'hydrogène.

B. 2. Interactions de H avec les hétérogénéités de déformation

Dans la section A de ce chapitre, il a été établi qu'une déformation plastique en traction simple ou en fatigue oligocyclique induit des hétérogénéités structurales. En traction monotone, ces hétérogénéités sont principalement des cellules de dislocations équiaxes qui sont délimitées par des murs plus ou moins polarisés (IDB), alors qu'en essai de fatigue elles sont constituées de structures en échelles (labyrinthe) dont les murs sont constitués d'une densité importante de dipôles. Par ailleurs, la distribution hétérogène des défauts est généralement assimilée à une structure composite. Celle-ci se compose d'une phase « molle » représentant les cellules de dislocations et/ou les espaces inter-murs (sollicitation cyclique) qui sont pauvres en dislocations, et d'une phase « dure » représentant les murs qui sont riches en dislocations. Grâce à cette distinction, plusieurs paramètres ont été identifiés et sont susceptibles d'impacter les mécanismes de diffusion de l'hydrogène. La figure IV- 18 a montré une dépendance des coefficients de diffusion de l'hydrogène lors du chargement avec le niveau de sollicitation. Cette dépendance semble directement associée aux hétérogénéités de déformation plastique ainsi qu'à leurs caractéristiques : tailles, densités de dislocations et les contraintes internes à longue distance qu'elles peuvent engendrées. A présent, nous allons analyser l'influence de chaque caractéristique de ces hétérogénéités sur le transport de H. Notons que dans les monocristaux de nickel, que ce soit en chargement ou en désorption, seul le mécanisme de diffusion interstitielle intervient dans le transport de l'hydrogène. Cette constatation est directement déduite des valeurs d'énergie d'activation de la diffusion ($\Delta E_D \sim$ 0,4 eV) qui a été mesurée dans le nickel déformé à 70% (figure IV-20). D'autre part, nous avons constaté que le coefficient de diffusion en désorption est peu affecté par la déformation plastique. Cela nous amène à réduire notre champ d'investigation et à se limiter à l'étude de la diffusion effective durant le chargement. Cette dernière est la composante la plus susceptible d'être influencée par les densités et distributions des dislocations.

B. 2. 1. Influence des caractéristiques géométriques

Nous avons établi dans la section A de ce chapitre que les cellules et les murs de dislocations associés à une déformation plastique présentent des caractéristiques géométriques qui se traduisent par une taille moyenne $<\lambda>$ pour les cellules et une épaisseur moyenne <e> pour les murs. De plus, ces dimensions dépendent du taux de déformation (figure IV-11) et des

densités de dislocations (figure IV-13). Il est intéressant d'évaluer l'influence des ces paramètres sur le mécanisme de transport de l'hydrogène en chargement. La figure IV-23 présente respectivement l'évolution du coefficient de diffusion effective de l'hydrogène durant le chargement $D_{eff,c}$ en fonction de l'inverse de la taille des cellules (fig. IV-23a) et de l'épaisseur des murs (fig. IV-23b).

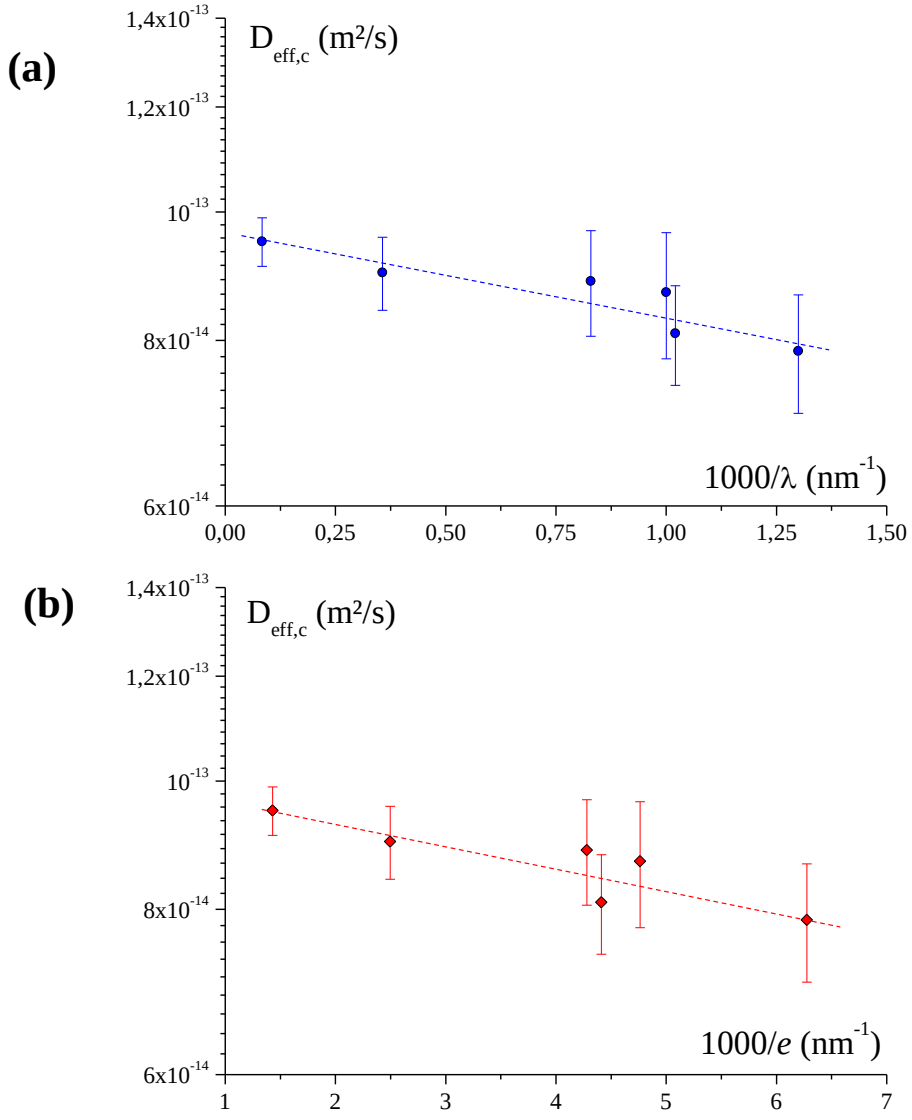


Figure IV-23 : Evolution du coefficient de diffusion effective en chargement en fonction a) de l'inverse de la taille des cellules équiaxes, b) de l'inverse de l'épaisseur des murs polarisés.

Selon ces deux figures, lorsque les dimensions géométriques diminuent, un ralentissement de la diffusivité de l'hydrogène est alors constaté. Ce comportement n'est pas aussi étonnant car nous avons établi une relation directe entre la diminution des dimensions des murs et cellules

avec l'augmentation du taux de déformation (figure IV-11) et la densité de dislocations (Eq. IV-3, figure IV-12a et 13). Donc, la réduction des tailles des cellules et des murs est accompagnée par une augmentation des densités de dislocations, ce qui entraine une intensification du piégeage et un ralentissement de la diffusivité de l'hydrogène. D'autre part, il faut souligner que des contraintes internes induites par des interactions entre dislocations au niveau des murs et des cellules sont susceptibles d'interagir avec les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène **[Sofronis 1995; Chateau 2002b]**.

B. 2. 2. Influence des contraintes internes

L'état de contrainte interne à longue distance peut affecter le comportement global du matériau vis-à-vis de l'hydrogène (solubilité, diffusion et piégeage). En particulier, la concentration locale en hydrogène dépend de la contrainte hydrostatique locale en une position donnée *x*:

$$\frac{C_{(i)x}}{C_0} = \exp\left[\frac{\tilde{\sigma}_{X(i)x}\overline{V}_H}{R \cdot T}\right] \qquad \text{(Eq. IV-13)}$$

avec C_0 une concentration initiale en hydrogène, $\tilde{\sigma}_{X(i)} = \frac{\sigma_{X(i)}}{3}$ la contrainte hydrostatique associée à la contrainte interne, V_H le volume molaire partiel de l'hydrogène (~ 2 cm^3/mol), R la constante des gaz parfaits (8,31 J. mol^{-1}. K^{-1}) et T la température (298 K pour notre étude). Il est alors possible d'évaluer la conséquence de l'état de contrainte locale en tout point *x* sur la solubilité comme sur la diffusion en introduisant un facteur A_i avec $i \in$ [*c,cw,w*]. Ce facteur est directement relié au rapport $C_{(i)}/C_0$ présenté dans (Eq. IV-13). La figure IV-24a représente de manière schématique la dépendance de $\tilde{\sigma}_{X(i)x}$ avec la localisation de l'hydrogène (*x*) au sein de la structure hétérogène de dislocations développée, c'est-à-dire, les murs de dislocation (*w*) pour lesquels le champ de contrainte est positif (état en tension), l'interface murs/cellule (*wc*) pour lequel le champ de contrainte est encore positif et les cellules (*c*) où l'état de contrainte est négatif (état de compression). Nous pouvons remarquer que la distance (x_c) par rapport aux murs de dislocations à laquelle le signe de l'état de contrainte s'inverse dépend probablement du niveau de déformation comme schématisé sur la figure IV-24b. En traction

simple, l'évolution du profil des contraintes internes, schématisé sur la figure IV-24b a été expérimentalement confirmée par certains auteurs **[Gibeling 1980; Feaugas 1999a]**. Dans notre cas, l'évolution de l'amplitude de contrainte interne en fonction de la déformation plastique est rapportée sur la figure IV-15. L'évolution du profil de ces derniers restes spéculatifs. Néanmoins, des structures cellulaires étudiées sur un acier inoxydable austénitique AISI316L donnent en début de stade III, une valeur x_c de l'ordre de λ/4 [**Feaugas99**]. Par ailleurs, lors de la restauration des murs de dislocations en stade III, qui conduit à la formation de sous-joint, cette valeur décroît comme le montre les travaux de Moriss *et al.* [**Morris84**] sur l'aluminium pour lequel x_c tend vers λ/20.

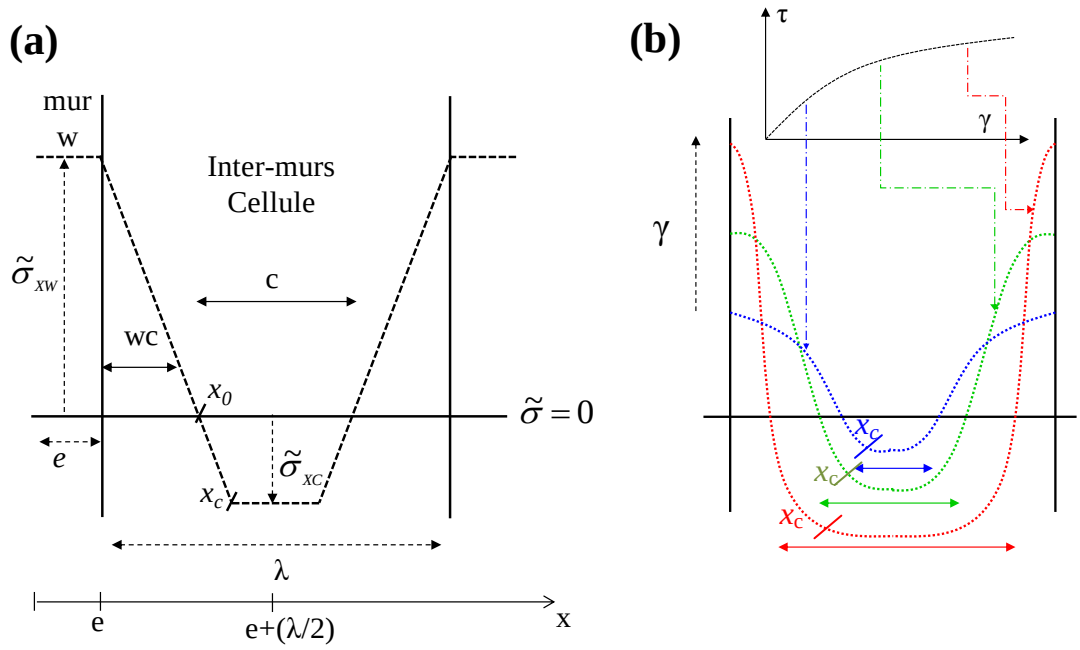


Figure IV-24 : (a) Profil de contraintes internes au sein d'une cellule de dislocation. (b) évolution de ce profil en fonction de la déformation.

Les valeurs de A_i dans notre travail ont été évaluées en supposant x_c égale à λ/4 (figure IV-24a). L'annexe 7 décrit la démarche afin de les évaluer, nous ne rappelons donc ici que leurs équations :

$$A_W = \frac{f_W}{1+\frac{C_T}{C_L}} \exp\left[\frac{\tilde{\sigma}_{XW}\bar{V}_H}{k_B T}\right] \quad \text{(Eq. IV-14)}$$

$$A_C = \frac{\lambda - 2x_C}{e+\lambda} \exp\left[\frac{\tilde{\sigma}_{XC}\bar{V}_H}{k_B T}\right] \quad \text{(Eq. IV-15)}$$

$$A_{WC} = \frac{2k_B T}{(e+\lambda)\cdot a\cdot \bar{V}_H} \exp\left[\frac{b\cdot\bar{V}_H}{k_B T}\right]\cdot\left[\exp\left(\frac{a\cdot x_C\cdot\bar{V}_H}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{e\cdot a\cdot\bar{V}_H}{2k_B T}\right)\right] \quad \text{(Eq. IV-16)}$$

avec *a* et *b* deux constantes relatives à l'évolution linéaire des contraintes internes entre les murs et les cellules de dislocations. L'annexe 7 présente le developpement théorique qui a permis de déterminer les expressions de ces deux constantes :

$$a = \frac{\tilde{\sigma}_{XC} - \tilde{\sigma}_{XW}}{x_C - e} \text{ et } b = \tilde{\sigma}_{XW} - \left(\frac{\tilde{\sigma}_{XC} - \tilde{\sigma}_{XW}}{x_C - e}\right)\cdot e \quad \text{(Eq. IV-16b)}$$

$$A = A_W + A_C + A_{WC} \quad \text{(Eq. IV-17)}$$

La figure IV-25a présente l'évolution de la somme des facteurs « d'amplification » *A* en fonction du niveau de déformation en traction pour deux configurations au niveau des murs (Eq. IV-14) : Une première configuration sans piégeage ($C_T/C_L << 1$) et la suivante avec piégeage ($C_T/C_L > 1$).

Selon la figure IV-25a, une diminution relativement modérée du facteur *A* est constatée lorsque le taux de déformation augmente et quand le piégeage est pris en compte. Ce comportement s'explique par le piégeage associé aux dislocations, dont la densité augmente avec le taux de déformation.

En absence de piégeage au niveau des murs (w) et leur voisinage (wc), une légère augmentation du facteur *A* est observée lorsque le taux de déformation augmente. Cela suggère que les contraintes internes au niveau des murs peuvent participer aux mécanismes de

transport de l'hydrogène. Ce constat est conforté par la faible augmentation de la solubilité C_L qui semble être essentiellement associée à la phase « murs » (w) et interphase (wc) en absence de piégeage comme le démontre la figure IV-25b. Nous pouvons supposer que l'absence d'effet de la déformation plastique sur le coefficient de diffusion effectif en désorption, pour lequel l'effet de piégeage est négligeable, est probablement le résultat d'une incertitude sur les mesures expérimentales dont l'amplitude est du même ordre de grandeur que celle de l'effet étudié.

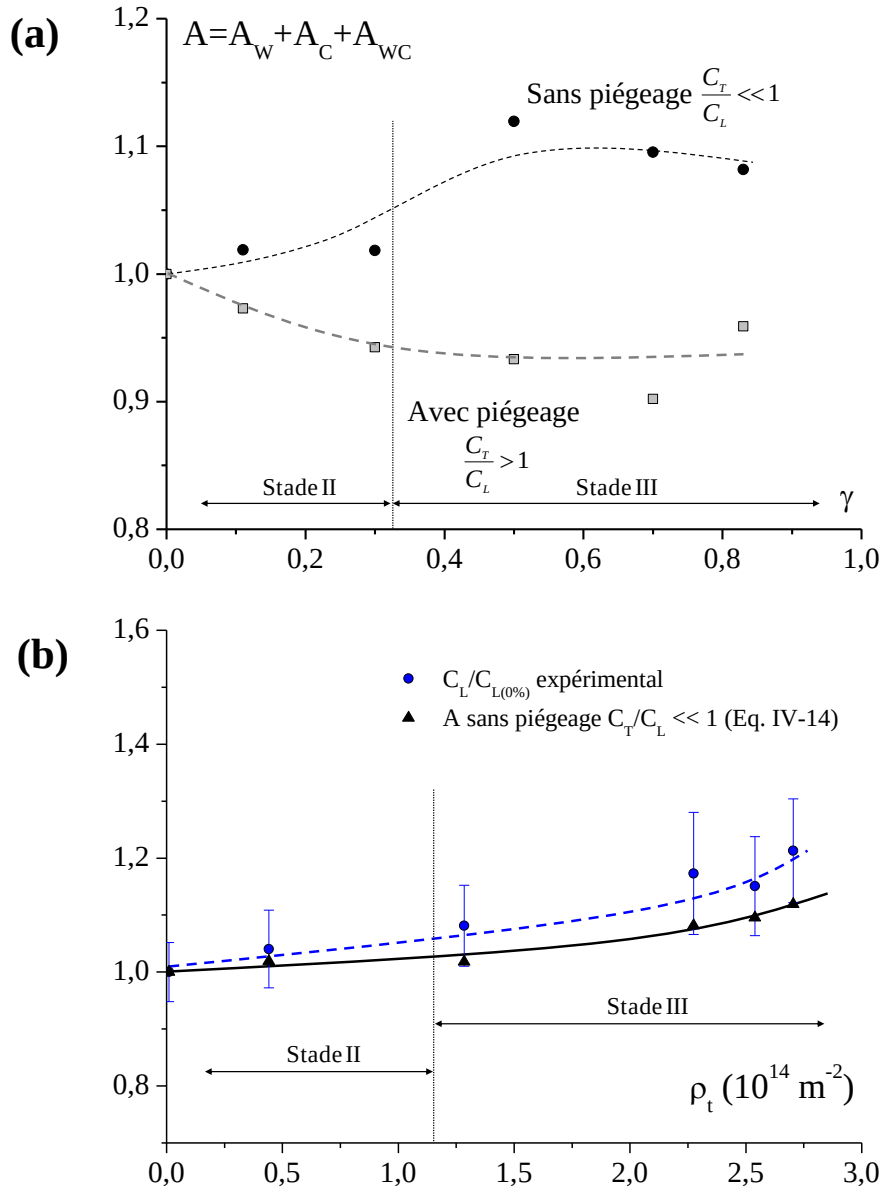


Figure IV-25 : (a) Evolution de la somme des coefficients A_i en fonction de la déformation. (b) Influence du champ de contrainte interne sur la solubilité.

B. 2. 3. Influence des densités de dislocations

Les cellules équiaxes sont relativement pauvres en dislocations, contrairement aux murs. Ce contraste de densité entre les deux phases ne permet pas cependant de distinguer d'un point de vue macroscopique des changements de comportement dans le transport de l'hydrogène et de l'associer à une hétérogénéité spécifique. Néanmoins, en assimilant une structure hétérogène de déformation à une structure composite, il est possible d'établir une densité de dislocations totale et la confronter aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Cette démarche a été entreprise dans la partie §*A. 2. 2* de ce chapitre, et la densité totale de dislocations a été exprimée en fonction de la densité de dislocations dans les cellules (ρ_c) et dans les murs (ρ_w) selon l'équation $\rho_t = f_w \cdot \rho_w + (1 - f_w) \cdot \rho_c$, avec f_w la fraction moyenne de la phase « dure » constituée de murs. Rappelons que ρ_w, ρ_c et f_w ont été obtenus expérimentalement pour chaque niveau de déformation en traction par l'analyse des clichés MET (tableau IV-2).

En représentant l'évolution du coefficient de diffusion effective durant le chargement en fonction de la densité totale de dislocations (figure IV-26), nous pouvons différencier un changement dans le mode de transport de l'hydrogène lorsque la densité de dislocations augmente.

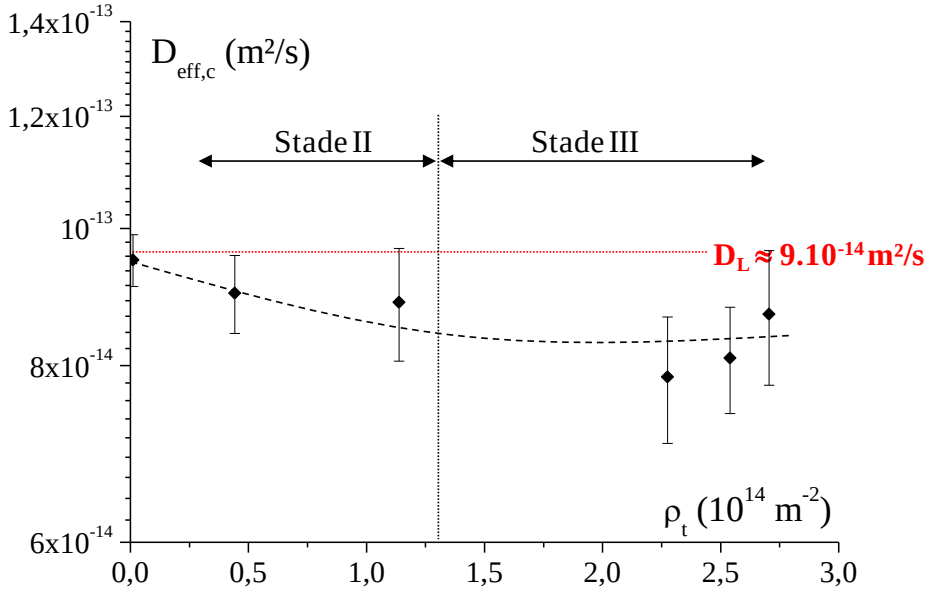


Figure IV-26 : Influence de la densité totale de dislocations sur la diffusion de l'hydrogène durant le chargement.

Dans le stade II, lorsque ρ_t augmente, une diminution de $D_{eff,c}$ se produit. Ce ralentissement de la diffusivité de H est directement associé aux phénomènes de piégeage. Effectivement, une dislocation constitue un piège potentiel (réversible et irréversible) pour l'hydrogène, et une multiplication de ces défauts altère son transport. D'autre part, il faut souligner qu'en raison de leur caractère en compression, les contraintes internes à longue distance dans les cellules sont également susceptibles de contribuer au ralentissement de la diffusion de H.
Dans le stade III, une stagnation de $D_{eff,c}$ est enregistrée malgré une augmentation de ρ_t. L'hypothèse d'une saturation en densité de sites de piégeage peut être avancée, et ce malgré une augmentation de la densité de dislocations. La diffusion de l'hydrogène n'est plus affectée par le piégeage. Pour mieux appréhender ces évolutions, une analyse plus approfondie de la nature du piégeage et de son origine est nécessaire.

Le piégeage réversible

Le piégeage réversible de l'hydrogène est souvent associé au champ de contrainte élastique autour d'une dislocation « coin » et il est identifié par son énergie de piégeage qui varie de 0,2 à 0,4 eV. D'autre part, dans une structure complexe composée de plusieurs hétérogénéités, d'autres éléments sont susceptibles de piéger l'hydrogène de façon réversible. Dans le cas du nickel monocristallin déformé, les essais de perméation à différentes températures ont montré la présence du phénomène du piégeage réversible, cependant, ils ne permettent pas de déterminer son origine. Néanmoins, un excès de concentration d'hydrogène réversible par rapport à la concentration interstitielle (C_{Tr}/C_L) peut être calculé à partir d'un essai de perméation. De plus, des calculs théoriques en élasticité isotrope ont été réalisés afin d'exprimer cet excès de concentration associé au champ de distorsion élastique autour des dislocations coins **[Frappart 2011a; Oudriss 2011]**. Ces calculs sont basés sur la distorsion du réseau induite par une dislocation coin qui crée un champ élastique caractérisé par une contrainte hydrostatique σ_m. Généralement, cette dernière est exprimée en fonction de *1/r* avec *r* la distance à partir du cœur de dislocation **[Hirth 1982; Frappart 2011a]**. L'excès d'hydrogène résultant de la distorsion de réseau peut être exprimé selon l'équation **[Al-Nahlawi 1995]** :

$$\frac{C_{Tr}}{C_L} = \frac{\pi\beta^2}{2k_B^2 T^2} \cdot \rho_t \cdot Ln\left(\frac{1}{b\sqrt{\rho_t}}\right) \text{ avec } \beta = \frac{\mu b}{3\pi} \cdot \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right) \cdot \bar{V}_H \qquad \text{(Eq. IV-14)}$$

ν le coefficient Poisson (ν=0.4), $\bar{V}_H$ le volume molaire partiel de l'hydrogène, ρ_t la densité totale de dislocations, b le vecteur de Burgers (b=0.3nm), k_B la constante de Boltzmann et T la température.

La figure IV-27 montre une comparaison entre l'excès de concentration d'hydrogène obtenu expérimentalement et celui calculé à partir de l'équation Eq. IV-14 en intégrant la densité totale de dislocations évaluée pour chaque taux de déformation.

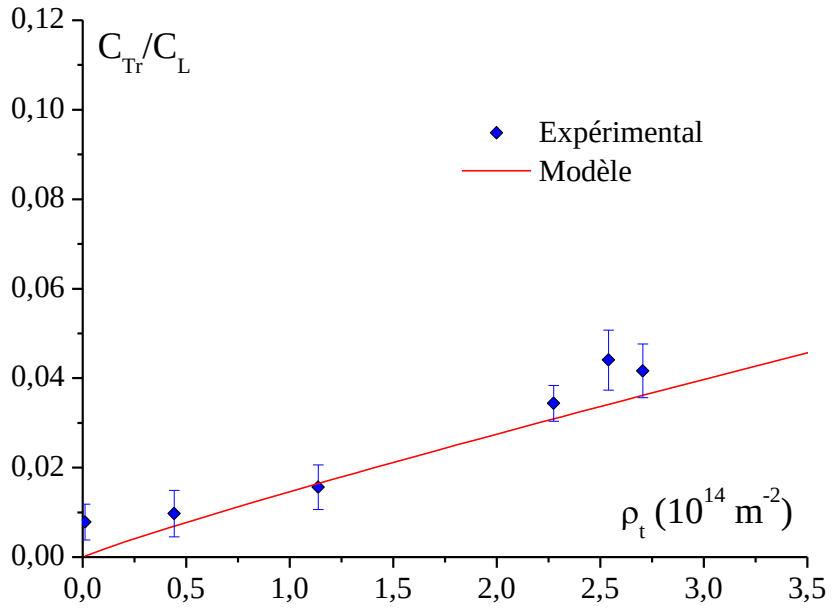


Figure IV-27 : Comparaison entre l'excès de concentration d'hydrogène piégé réversiblement obtenu par les essais de perméation avec celui calculé à partir du modèle théorique en fonction de la densité totale de dislocations (Eq. IV-14)

D'après la figure IV-27, une corrélation est établie entre l'excès de concentration C_{Tr}/C_L dans le nickel monocristallin déformé et le modèle (Eq. IV-14). Ce constat confirme que les dislocations et plus précisément les champs élastiques qui y sont associés sont à l'origine du piégeage réversible.

Le piégeage irréversible

Pour évaluer la contribution du piégeage irréversible, nous avons déterminé la densité des sites de piégeage N_T à partir du modèle de McNabb qui a été largement discuté dans le cas du nickel polycristallin (chapitre III, §C. 2. 1) **[Mc Nabb 1963; Oriani 1970; Leblond 1983b; Krom 2000]**. Selon ce modèle, la densité des sites de piégeage peut être exprimée selon l'équation III-15 (chapitre III) dont nous rappelons l'expression :

$$N_T = \frac{C_T}{1+\frac{C_L}{C_T}\left(1-\frac{D_L}{D_{eff}}\right)} \qquad \text{(Eq. IV-15)}$$

avec N_T la densité des sites de piégeage (pièges/m^3), C_L la concentration en hydrogène interstitiel et C_T la concentration totale en hydrogène piégé ($C_T \approx C_{Tir}$). Enfin D_L (m²/s) représente le coefficient de diffusion interstitielle, ce dernier correspond au coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel monocristallin non déformé (0%). Ces grandeurs sont déterminées par les essais de perméation électrochimique. Notons que ce modèle prend en compte le piégeage réversible et irréversible. Cependant, en raison des très faibles valeurs de la concentration en hydrogène piégé réversiblement (figure IV-18b), nous pouvons supposer que sa contribution dans les phénomènes de piégeage est négligeable. Donc, N_T évalué par l'équation Eq. IV-15 correspond majoritairement aux sites de piégeage irréversible.

D'après la littérature, l'origine du piégeage irréversible est généralement associée aux cœurs de dislocations. A partir de ce constat, de nombreux travaux **[Al-Nahlawi 1995; Mine 2010; Frappart 2011a; Oudriss 2012a]** ont introduit un modèle théorique qui permet d'évaluer le piégeage qui est associé aux cœurs des dislocations. Ce modèle dont l'expression est représentée par l'équation Eq. IV-16, permet de déterminer une densité de sites de piégeage à partir de la densité totale de dislocations :

$$N_T = \pi \cdot (\alpha b)^2 \cdot \rho_t \cdot N_L \qquad \text{(Eq. IV-16)}$$

avec α une constante, αb le rayon du cœur d'une dislocation, b le vecteur de Burgers (b≈0.3nm), ρ_t la densité de dislocations et N_L la densité des sites interstitiels (dans le nickel $N_L=9{,}17.10^{28}$ m^{-3}).

Pour chaque niveau de déformation, la densité des sites de piégeage est alors évaluée à partir de l'équation Eq. IV-15 en intégrant les données des essais de perméation électrochimique. A partir de la relation IV-16, la densité des sites de piégeage associée aux cœurs des dislocations est estimée pour chaque taux de déformation, c'est-à-dire pour chaque densité de dislocations.

La figure IV-26 présente les évolutions de N_T, déduites des données expérimentales des essais de perméation et du modèle géométrique décrit par l'équation IV-16 en fonction de la déformation plastique (fig. IV-26a) et de la densité totale de dislocations ρ_t (fig. IV-26b).

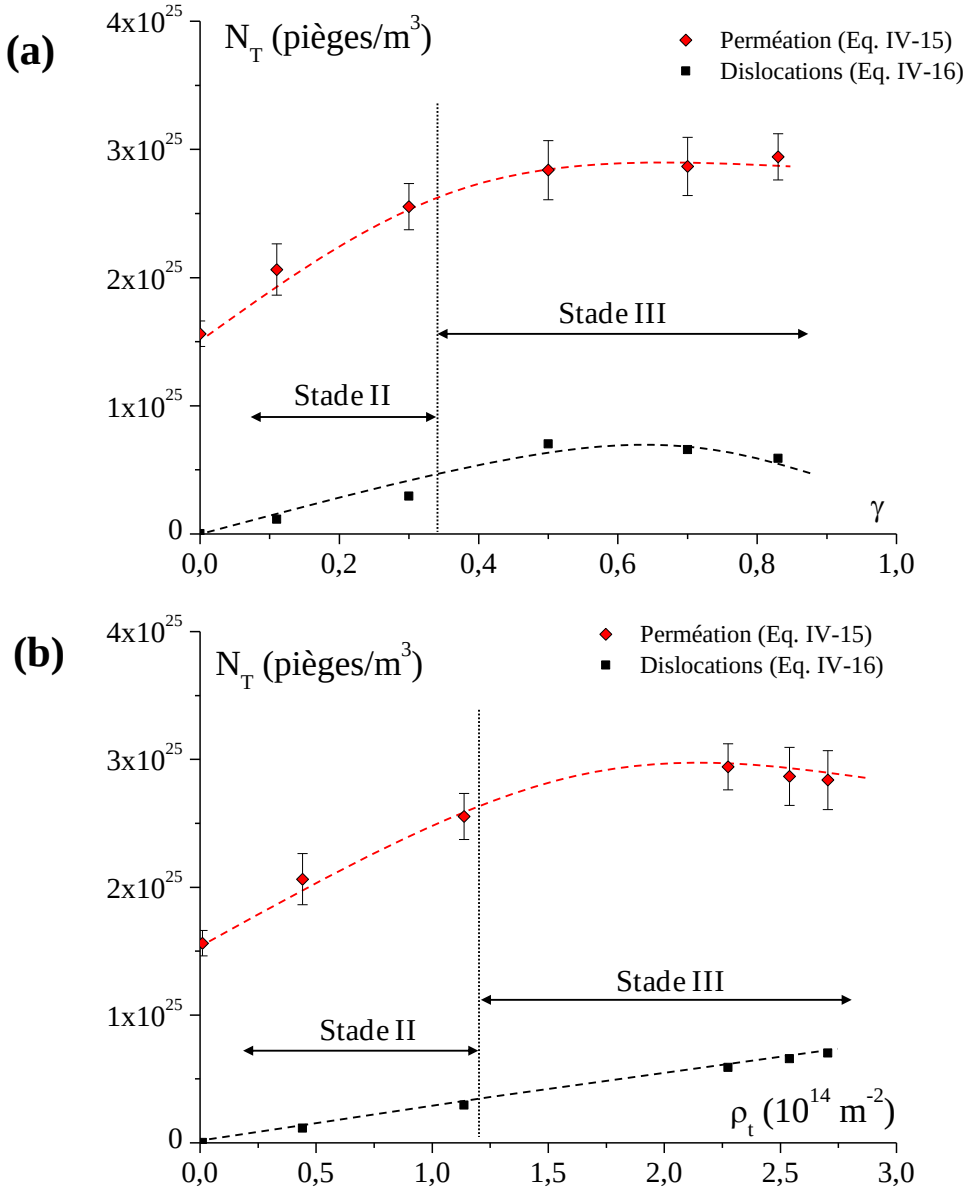


Figure IV-28 : Evolutions de la densité des sites de piégeage relative à l'essai de perméation et aux dislocations en fonction a) du niveau de déformation en traction b) de la densité totale de dislocations.

D'après la figure IV-28, dans le stade II, une amplification de la densité des sites de piégeage est constatée lorsque le taux de déformation et la densité de dislocations augmentent. En revanche, dans le stade III une saturation de N_T est observée. D'autre part, les valeurs des densités des sites de piégeage associés aux cœurs des dislocations semblent bien inférieures à celles évaluées par les essais de perméation. Ce constat a été auparavant relaté dans les polycristaux de nickel. Nous avions alors suggéré que cette différence noté ΔN_T correspond à

la contribution des lacunes dans le piégeage de l'hydrogène. Dans le cas du nickel déformé, la même approche peut être considérée. En partant du principe qu'une lacune peut piéger jusqu'à six atomes d'hydrogène dans le nickel [**Fukai 2005**], il est possible d'évaluer la concentration de lacunes C_V selon : $\Delta N_T/6$. L'évolution de cette concentration en fonction du taux de déformation et de la densité de dislocations totale est représentée respectivement sur la figure IV-29a et b.

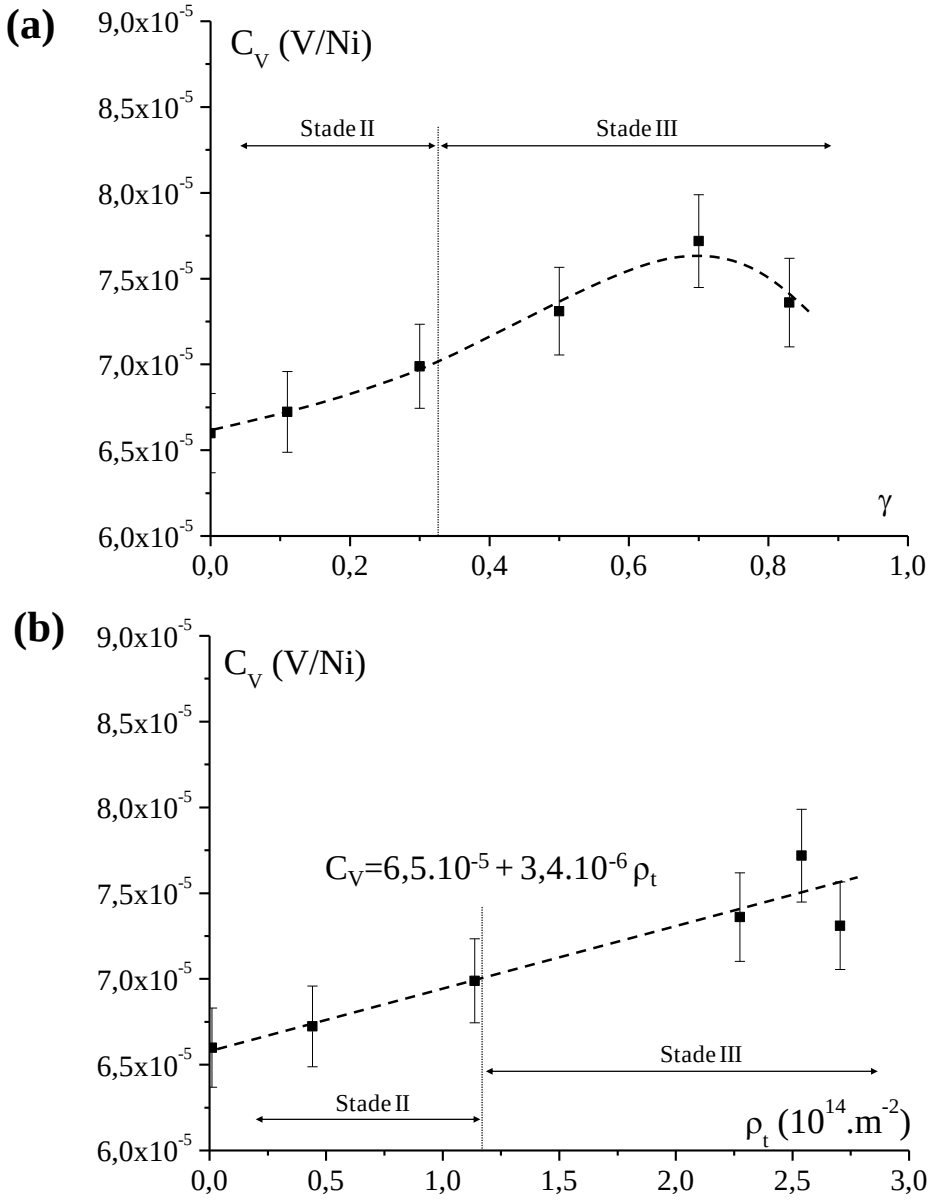


Figure IV-29 : Evolutions de la concentration de lacunes en fonction a) du taux de déformation en traction, b) de la densité totale de dislocations.

D'après la figure IV-29a, dans le stade II et le début du stade III, une augmentation de la concentration de lacunes est enregistrée lorsque le taux de déformation augmente. Cependant, à la fin du stade III, une saturation de cette concentration est constatée. Ces évolutions peuvent être associées aux dislocations émises pas la déformation. Effectivement, la formation de lacunes est essentiellement associée au trainage de crans sur les dislocations suites à divers mécanismes (glissement dévié, interaction entre dislocations, montée, …), comme le montre la relation quasi-linéaire entre la concentration de lacunes et la densité totale de dislocations sur la figure IV-29b. Ce résultat est en bon accord avec les mesures de Ungar sur le cuivre monocristallin [**Ungar 2007**]. D'autre part, en fin de stade III (figure IV-29a), la densité totale de dislocations sature voire diminue suite à des mécanismes d'annihilation et de restauration ce qui conduit à une saturation de la production de lacunes. Il est donc possible d'expliquer la saturation en site de piégeage relaté par la figure IV-28 par les phénomènes de restauration, d'annihilation de dislocations et de saturation en lacunes.

Par ailleurs, les concentrations de lacunes évaluées en traction simple sont de l'ordre de 10^{-5} lacunes/maille (V/Ni). Ces valeurs semblent bien supérieures à celles relatées par Ungar *et al.* [**Ungar 2007**] dans les monocristaux de cuivre déformés (10^{-7} à 20% de déformation) (tableau I-5, chapitre I, §C). Ce résultat est similaire à celui enregistré dans le nickel polycrisytallin, et suggère que l'hydrogène favorise la formation de lacunes. Effectivement, les énergies d'interaction de l'hydrogène avec les lacunes déjà présentes dans le matériau (déformation) abaissent l'énergie de formation de lacunes selon le mécanisme introduit dans le chapitre III (§C.). Cela facilite alors la formation de lacunes à température ambiante. Ces dernières appelées « lacunes suprabondantes » ou « lacunes clusters » sont alors stabilisées thermodynamiquement en piégeant de l'hydrogène. Ce mécanisme est corroboré par la relation linéaire entre la concentration de lacunes et la concentration moyenne en hydrogène dans le nickel polycristallin et monocristallin déformé (figure IV-30).

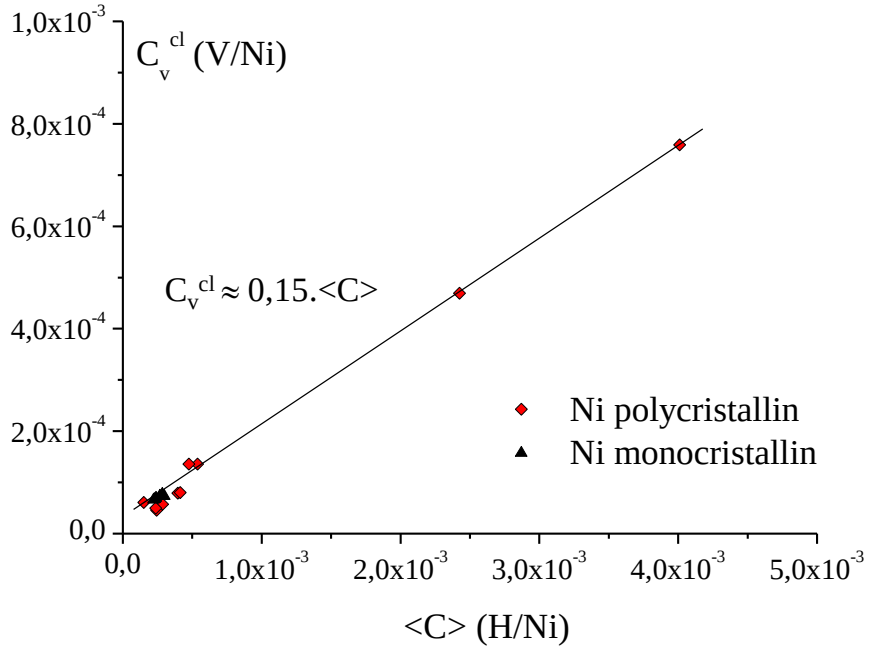


Figure IV-30 : Influence de la concentration en hydrogène sur la concentration de lacunes dans le nickel polycristallin et monocristallin déformé.

En essai de fatigue, la situation semble différente de celle constatée dans le nickel déformé en traction. Le tableau IV-7 présente les valeurs des densités de sites de piégeage dans la structure de fatigue. Ces valeurs ont été comparées à celles évaluées dans le nickel déformé à 50 et 70%.

Tableau IV-7 : Valeurs des densités des sites de piégeage et de concentration de lacunes dans le nickel déformé en fatigue, et en traction selon les niveaux 50, 70 et 83%.

	ρ_t (10^{14} m^{-2})	N_T (10^{24} m^{-3}) (Eq. IV-15)	N_T (10^{24}m^{-3}) (Eq. IV-16)	$C_V = \Delta N_T/6$ (V/Ni)	<C> (H/Ni)
Ni-50%	2,71	23,3	7,01	$7{,}31.10^{-5}$	$2{,}98.10^{-4}$
Ni-70%	2,54	23,7	6,58	$7{,}72.10^{-5}$	$2{,}83.10^{-4}$
Ni-83%	2,27	22,3	5,90	$7{,}36.\ 10^{-5}$	$2{,}67.10^{-4}$
F500	1,86	50,3	4,83	$2{,}05.10^{-4}$	$4{,}32.10^{-4}$

Malgré une densité totale de dislocations proche de celle obtenue pour le nickel déformé en traction, la structure de fatigue présente une densité de sites de piégeage plus élevée. Cette

différence de densité semble indiquer qu'une forte concentration en lacunes intervient dans le piégeage de l'hydrogène (tableau IV-7). Effectivement, selon les mesures de concentration de lacunes relatées par Ungar *et al.* [**Ungar 2007**] et Polak et Sauzay **[Polák 2009]** sur du monocristal de cuivre (figures I-36 et 37, chapitre I), en sollicitations cycliques les concentrations de lacunes sont plus importantes que celles obtenues en traction simple. Cette différence résulte d'une production plus conséquente et continue de lacunes par des interactions entre dislocations mobiles et par trainage de crans favorisé par le changement fréquent de sens du déplacement des dislocations **[Polák 2009]**. D'autre part, la valeur de la concentration de lacunes estimée dans la structure de fatigue dans notre cas est deux fois plus importante que celle relatée dans le cuivre **[Polák 2009]** pour des conditions d'essai similaires ($1{,}25.10^{-4}$ V/Cu) (Tableau I-5, chapitre I). Comme dans le nickel déformé en traction, cette différence semble indiquer que des lacunes « suprabondantes » ou « clusters » sont formées en présence de l'hydrogène. Le piégeage de ce dernier stabilise thermodynamiquement les lacunes.

Il faut souligner que lorsque les lacunes sont formées durant une déformation en traction ou en fatigue, un mécanisme de diffusion lacunaire peut se produire. C'est-à-dire, que ces défauts n'étant pas stables, ils diffusent vers la surface selon le processus d'autodiffusion qui est thermiquement activé et qui s'exprime comme suit :

$$D_v^{Ni} = D_0 \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \qquad \text{(Eq. IV-17)}$$

avec D_v^{Ni} le coefficient de diffusion des lacunes ou d'autodiffusion dans le nickel (m²/s), D_0 un pré-facteur (m²/s), Q l'énergie d'activation de l'autodiffusion (kJ/mol), R la constante des gaz parfaits, et T la température.

Dans le cas le plus défavorable englobant toutes les phases précédent l'étape de désorption (essai mécanique, préparation de l'échantillon, l'essai de perméation), nous pouvons évaluer le temps à environ 48 heures. Ce qui nous donne une distance de parcours pour les lacunes de l'ordre de : $d \approx \sqrt{D_v^{Ni} \times t} \approx 2.10^{-24} m$ avec $D_v^{Ni} \approx 2{,}37.10^{-53}$ à T = 298 K [**Gubicza 2007**].

Ce résultat suggère que la forte concentration de lacunes évaluée dans la structure de fatigue après l'essai de perméation correspond aux lacunes formées en sollicitation cyclique. Par ailleurs, cette démonstration ne prend pas en compte le gradient de l'hydrogène qui peut conduire à une force thermodynamique d'origine chimique. Cette dernière est susceptible d'influencer le mécanisme de diffusion lacunaire.

B. 2. 4. Questions posées par l'essai de fatigue

Les résultats obtenus par l'essai de perméation conduit sur la structure de fatigue soulèvent plusieurs questionnements sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans cette structure. Effectivement, une accélération de la diffusivité de l'hydrogène a été enregistrée durant l'étape de chargement, ce phénomène s'est accentué durant la désorption. Ce comportement suggère qu'un processus de court-circuit de diffusion intervient dans le transport de l'hydrogène. De plus, en absence de piégeage (étape de désorption) ce mécanisme est plus notable. Notons que ce phénomène n'a pas été observé dans les structures déformées en traction, au contraire, un ralentissement la diffusivité de l'hydrogène qui est essentiellement assurée par le mécanisme interstitiel est observé.
Par ailleurs, la répartition des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé réversiblement et irréversiblement est différente de celle rapportée dans le nickel déformé en traction, bien que ces derniers présentent des densités de dislocations proches.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'origine de cette accélération de la diffusion de l'hydrogène dans la structure de fatigue.

Tout d'abord, nous pouvons supposer que les contraintes internes à longue distance peuvent contribuer à l'accélération de la diffusivité de l'hydrogène. Cependant, les valeurs de ces contraintes rapportées dans la microstructure de fatigue sont comparables à celles dans le nickel déformé en traction, or aucune accélération de la diffusion d'hydrogène n'a été enregistrée dans ce dernier. D'autre part, nous avons mentionné auparavant que le profil des contraintes internes à longue distance dans la structure de fatigue est différent de celui en traction. C'est-à-dire, que les contraintes positives entre la zone dure « murs » et la zone molle (inter-murs) sont plus étendues, ce qui nous laisse supposé que cette configuration

favorise le transport d'un flux d'hydrogène plus important. Cependant, le facteur d'amplification reste modéré (A < 1,5).

Une autre approche peut être avancée si nous nous intéressons à la répartition de l'hydrogène dans la structure de fatigue. Effectivement, l'essai de perméation réalisé sur cette structure à montré que contrairement aux microstructures de traction, les concentrations en hydrogène piégé réversiblement (C_{Tr}) et irréversiblement (C_{Tir}) sont plus importantes au détriment de l'hydrogène interstitiel (C_L), ces deux états sont essentiellement localisés dans les murs dipolaires. En considérant cette répartition, il est possible de comparer cette situation aux travaux de R. Kirchheim **[Kirchheim 1988]** sur les matériaux nanocristallins. Selon ces travaux, la diffusion de l'hydrogène dans une structure nanocristalline est dépendante de la concentration en hydrogène. Lorsque cette dernière est importante, la diffusion de l'hydrogène dans cette structure est accélérée par rapport à la diffusion interstitielle. Ce processus a été interprété par une saturation des pièges qui n'affecte plus le mécanisme de court-circuit de diffusion. C'est-à-dire, que l'hydrogène est attiré par les pièges présents dans la microstructure, et qu'en raison d'une concentration élevée en hydrogène ces pièges sont rapidement saturés. Dans le cas de la microstructure de fatigue, le chargement en hydrogène s'effectue jusqu'au régime stationnaire, nous pouvons supposer que les fortes concentrations en hydrogène piégé sont la conséquence d'une saturation des pièges. Donc le mécanisme de diffusion interstitielle et probablement le processus de court-circuit de diffusion au voisinage des murs dipolaires (effet des contraintes internes) en l'absence de tout effet de piégeage.

Nous pouvons également associer cette accélération de la diffusivité de l'hydrogène à une possible contribution du mécanisme de diffusion lacunaire. Nous avons mentionné auparavant qu'une lacune peut piéger jusqu'à six atomes d'hydrogène dans le nickel. De plus, l'hydrogène diminue l'énergie de formation d'une lacune. D'autre part, l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes Q (Eq. IV-17) correspond à la somme des énergies de migration et de formation des lacunes. Cela suggère que l'hydrogène diminue l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes qui le piège ce qui favorise alors leur diffusion vers la surface.

Synthèse générale

Cette étude avait pour objectif d'établir l'impact des défauts extrinsèques associés à une déformation plastique sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel. En adoptant la même démarche que celle utilisée pour les défauts intrinsèques, plusieurs microstructures obtenues selon plusieurs niveaux de déformation ont été caractérisées afin de déterminer les paramètres susceptibles d'influencer le transport de l'hydrogène. Ensuite, ces éléments ont été confrontés aux modes de diffusion et de ségrégation de l'hydrogène par des essais de perméation électrochimique et de thermo-désorption. Cette synthèse est constituée de deux parties ; une première section qui résume les principaux résultats relatives à la caractérisation microstructurale, et la seconde qui synthétise l'impact des défauts extrinsèques sur l'hydrogène.

En traction monotone, plusieurs niveaux de déformation ont été appliqués sur du nickel monocristallin (100), alors qu'en fatigue un seul niveau de cyclage a été réalisé. La caractérisation microstructurale a révélé qu'en traction, les défauts extrinsèques émis qui sont principalement les dislocations statistiquement stockées adoptent des arrangements spécifiques pour former des hétérogénéités particulières. Ces dernières se traduisent par des cellules équiaxes pauvres en dislocations qui sont délimitées par des murs polarisés riches en dislocations. En fatigue, l'essai réalisé a permis d'obtenir une microstructure dite en échelle (labyrinthe) composée de murs dipolaires et des inter-murs. La caractérisation MET de ces hétérogénéités a permis d'évaluer leurs caractéristiques géométriques ainsi que les densités de dislocations qui y sont associées. De plus, nous avons établi que les dimensions des cellules (inter-murs) et des murs sont dépendantes du niveau de déformation et de la densité de dislocations. Par ailleurs, grâce à une approche composite, nous avons évalué les contraintes internes à longue distance qui sont générées par les murs et les cellules de dislocations. Nous avons alors évalué l'influence de l'ensemble de ces hétérogénéités et de leurs caractéristiques sur le transport et la ségrégation de l'hydrogène.

Les essais de perméation réalisés sur les microstructures de nickel obtenues en traction ont révélé que seul le mécanisme de diffusion interstitielle contribue dans le transport de l'hydrogène. Cependant, nous avons montré que ce mécanisme est affecté par les

hétérogénéités de déformation plastique. C'est-à-dire, lorsque le niveau de déformation augmente, les dimensions des cellules et des murs diminuent et la densité totale de dislocations s'intensifie, ceci conduit à un ralentissement relativement modérée de la diffusion de l'hydrogène. Ce résultat est relatif à l'augmentation de l'effet du piégeage apporté par les dislocations voire également par les lacunes formées durant la déformation. De plus, comme dans les microstructures polycristallines, de fortes concentrations de lacunes ont été évaluées, et si l'origine d'une partie est attribuée à la déformation, une seconde partie suggère que l'hydrogène contribue dans la formation de lacunes. D'autre part, les contraintes internes à longue distance ne contribuent pas ou peu dans les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène.

Concernant la microstructure de fatigue, la situation semble plus complexe a décrire en termes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. En effet, l'essai de perméation effectué sur cette microstructure a révélé une accélération de la diffusivité de l'hydrogène, et ceci malgré de forte densité de dislocations et de lacunes. Ce comportement suggère qu'un mécanisme semblable au court-circuit de diffusion relaté dans le nickel polycristallin favorise le transport de l'hydrogène. Plusieurs hypothèses on été proposées pour expliquer ce phénomène, cependant, il est déterminant de réaliser des essais de perméation électrochimique sur d'autres microstructures de fatigue afin d'identifier l'origine de cette accélération.

Conclusions et perspectives

Dans le cadre de la démarche scientifique adoptée pour réaliser ce projet, deux grandes conclusions sont définies ; la première relative à l'influence des défauts intrinsèques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène et la seconde concernant l'impact des hétérogénéités de déformation plastique développées lors de diverses sollicitations mécaniques.

Dans le cas des microstructures de nickel polycristallin, deux grandes familles de joints de grains ont été distinguées par les analyses en MEB-EBSD. Une première catégorie composée de joints de grains « spéciaux » qui se caractérisent par une structure ordonnée, et par un excès de volume et une énergie relativement faibles. Ces joints de grains sont constitués d'un ou deux réseaux de dislocations géométriquement nécessaires qui permettent d'accommoder la désorientation des grains qui les composent. De plus, la densité de ces dislocations peut être évaluée à partir des désorientations des grains qui les composent.
La seconde catégorie représente principalement les joints de grains dits « généraux » ou « random ». Ces derniers sont caractérisés par un excès de volume important et une énergie élevée.

L'évolution de la répartition des deux familles de joints dépend du procédé et des conditions d'élaboration du nickel polycristallin. Ainsi, en élaborant plusieurs microstructures polycristallines de nickel non texturé de plusieurs tailles de grains variant de 50 nm à 168 µm, nous avons varié la fraction des ces deux catégories de joints de grains. Quelle que soit la microstructure, nous avons établi que les joints de grains random présentent un degré de connectivité ou de percolation plus important que celui des joints de grains spéciaux, ce qui conférerait des propriétés particulières.

Les essais de perméation électrochimique conduit sur l'ensemble des microstructures de nickel ont montré des variations dans les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène par rapport à un état de référence qui est le nickel monocristallin (100) non déformé. Notons que ces essais ont été confirmés par des analyses de spectroscopie de désorption thermique

(TDS) qui ont permis de valider notre approche expérimentale. En associant les résultats de perméation et de TDS aux analyses microstructurales, nous avons établi l'impact de chaque catégorie de joints de grains sur les modes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène :

- Les joints de grains « random ou généraux » représentent des chemins préférentiels à la diffusion de l'hydrogène. Ce constat s'explique par les caractéristiques de ces joints de grains en termes d'énergie et d'excès de volume. De plus, en raison de leur bonne connectivité, la diffusion de l'hydrogène peut être continue. Nous pouvons alors associer le mécanisme de court-circuit de diffusion relaté dans plusieurs travaux pour le nickel polycristallin à la contribution de ce type de joints de grains.

- Par ailleurs, les essais de perméation et de TDS ont clairement montrés que des phénomènes de piégeage se produisent dans le nickel polycristallin. Ces phénomènes sont associés aux dislocations géométriquement nécessaires et aux lacunes situées au niveau des joints de grains. Les caractérisations microstructurales indiquent que les joints de grains « spéciaux » représentent les principales sources de ces défauts. Il est alors naturel d'associer les effets de piégeage à cette famille de joints de grains.

Ces deux constats révèlent une compétition entre des phénomènes de court-circuit de diffusion assurés par les joints de grains « random » et les effets de piégeage associés aux joints de grains « spéciaux ». Nos résultats montrent que la prédominance d'un mécanisme par un rapport à un autre dépend de la fraction de chaque famille de joints de grains et de leur degré de connectivité.

D'autre part, la comparaison des résultats des essais de perméation avec des modèles de piégeage révèlent que des lacunes contribuent également dans le piégeage global de l'hydrogène. Les fortes concentrations de lacunes estimées puis mesurées suggèrent que l'hydrogène favorise la formation de lacunes en diminuant l'énergie de formation, et il contribue aussi à les stabiliser thermodynamiquement.

Cette étude a clairement montré l'impact des défauts intrinsèques et plus précisément les joints de grains et leur caractère dans les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c. En termes d'endommagement, cette influence peut être

déterminante. Effectivement, comme cela a été évoqué dans le chapitre I et III, selon de nombreux travaux les joints de grains et leurs caractéristiques (nature, percolation…) sont impliqués dans certains phénomènes d'endommagement tels que la corrosion ou la fissuration intergranulaire, ou bien le fluage. Selon ces études, les joints de grains « spéciaux » en raison de leurs propriétés mentionnées auparavant, résistent à ces phénomènes d'endommagement contrairement aux joints « généraux » qui sont considérés comme fragilisant.

A partir des résultats obtenus dans cette étude il est possible d'associer la fragilisation par l'hydrogène aux joints de grains et à leur caractéristique. Nous pouvons supposer que les joints de grains « généraux ou random » sont susceptibles d'amorcer un endommagement relatif à l'hydrogène. C'est-à-dire, leur structure désordonné et leur excès de volume libre favorisent la diffusion de l'hydrogène, ce dernier serait conduit aisément vers des zones critiques dans le matériau ou la structure. Un excès en hydrogène au niveau des ces zones favoriserait alors une décohésion du réseau et l'amorçage d'une fissure. De plus, sous l'effet d'une sollicitation mécanique, la propagation de cette dernière pourrait se produire le long des joints de grains généraux qui sont percolés. Dans le cadre de ce projet, les essais mécaniques réalisés par P. Laghoutaris au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (CEA de Saclay) sur du nickel polycristallin et monocristallin (100) chargés en hydrogène, montrent que lorsque la fraction des joints de grains « random » augmente, une diminution de l'allongement à la rupture (A%(H)/A%) est enregistrée (figure 1). Ce résultat conforte notre approche, et confirme que les joints de grains « random » sont une source de fragilisation.

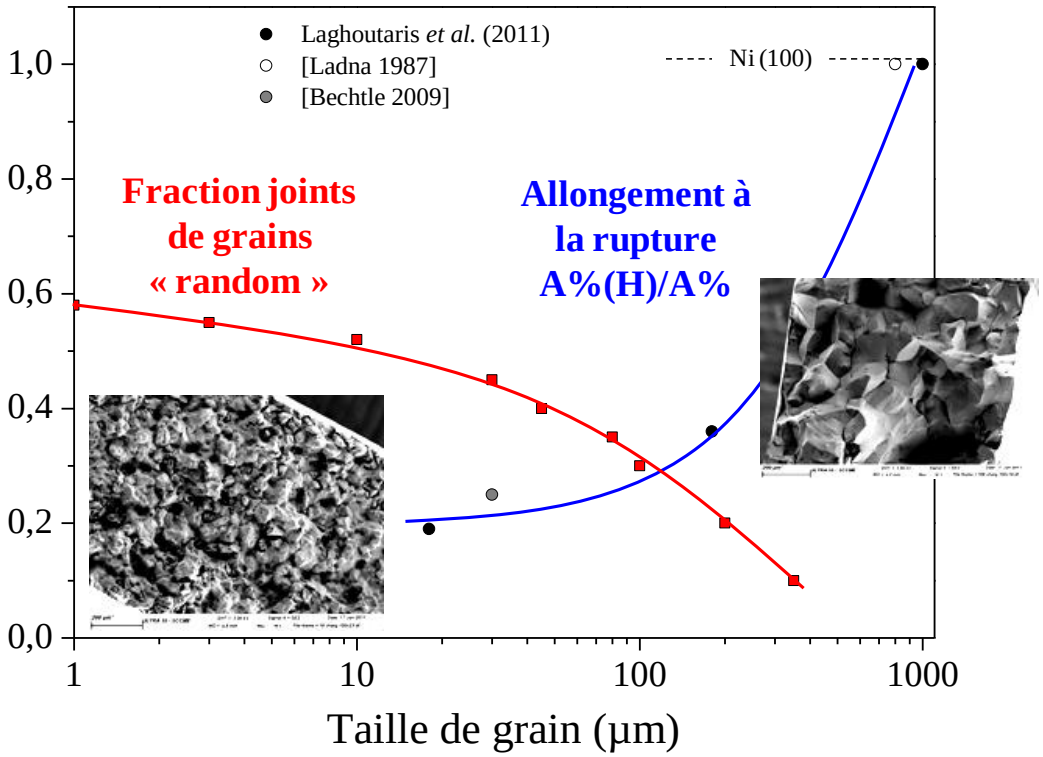


Figure 1 : Impact des joints de grains « random » sur l'allongement à la rupture dans le nickel en présence de l'hydrogène

.

D'autre part, les joints de grains « spéciaux » sont constitués de réseau de dislocations intrinsèques qui représentent des pièges pour l'hydrogène ; de plus, ces défauts sont relativement ordonnés ou « polarisés ». Cette structuration suggère que l'hydrogène est réparti (piégé) de façon quasi-homogène le long de ces joints de grains. Cette configuration favoriserait alors une répartition de l'hydrogène dans le matériau ce qui défavorise son transport vers des zones critiques. Nous pouvons alors parler d'une structure résistante à la fragilisation, et considérer les joints de grains spéciaux comme un facteur limitant la fragilisation par l'hydrogène.

Concernant les défauts métallurgiques extrinsèques, plusieurs microstructures ont été développées pour des déformations plastiques en traction simple et en fatigue sur du nickel monocristallin (100). L'intérêt était de faire varier les hétérogénéités telles que les murs, les cellules et les densités de dislocations associées aux déformations. Grâce aux analyses MET et l'utilisation d'une approche statistique, nous avons évalué les différentes caractéristiques géométriques et les densités de dislocations relatives à ces hétérogénéités pour chaque niveau de déformation. Selon nos résultats, ces caractéristiques sont clairement dépendantes de la

nature et du niveau de déformation. D'autre part, selon un modèle composite, les contraintes internes à longue distance associées aux hétérogénéités de déformation ont été évaluées pour plusieurs niveaux de déformation. Les essais de perméation électrochimique conduit sur les microstructures de nickel monocristallin déformé ont montré une dépendance des mécanismes de piégeage et de diffusion de l'hydrogène avec la nature et le niveau de déformation.

En traction simple, cette dépendance se traduit par un ralentissement relativement modéré de la diffusivité de l'hydrogène. Cette dernière étant essentiellement assurée par le mécanisme de diffusion interstitielle. C'est-à-dire, aucun phénomène de court-circuit de diffusion n'a été observé. L'origine de ce ralentissement est principalement portée par les dislocations au niveau des murs et des cellules, de plus, en développant un modèle théorique, nous avons démontré que les contraintes internes à longue distance affectent également mais de façon négligeable le mécanisme de diffusion de l'hydrogène.
Concernant la microstructure obtenue par une sollicitation cyclique, les résultats de l'essai de perméation ont montré une accélération de la diffusion de l'hydrogène. Ce comportement suggère qu'un phénomène comparable au mécanisme de court-circuit de diffusion relaté dans le nickel polycristallin intervient dans le transport de l'hydrogène. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer l'origine de ce phénomène. Tout d'abord, si dans les microstructures obtenues en traction simple, les contraintes internes ne semblent pas favoriser la diffusion de l'hydrogène, leur distribution dans la microstructure de fatigue suggère qu'elles contribuent à l'accélération de la diffusion de l'hydrogène. Cependant, la distribution des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé n'appui pas cette hypothèse, et suggère que l'hydrogène est préférentiellement attiré par les pièges. Ce constat est similaire aux travaux de Kirchheim [**Kirchheim 1988**] sur la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux nanocristallins qui montrent qu'à forte concentration en hydrogène, une accélération de la diffusivité se produit. Ce comportement est associé à une saturation rapide des pièges, ces derniers n'altèreront plus alors la diffusivité de l'hydrogène. Une approche peut être considérée pour interpréter cette accélération. La déformation en fatigue produit une forte concentration en lacunes. Ces derniers représentent de potentiels pièges pour l'hydrogène qui abaisse leur énergie de formation. De plus, selon le mécanisme d'autodiffusion, ces lacunes diffusent vers la surface. Donc, la diffusion de l'hydrogène dans cette structure peut être assurée également par le mécanisme de diffusion lacunaire.

Ces conclusions affinent le champ d'investigation concernant l'influence des différentes hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les matériaux c.f.c et ouvrent de nouveaux sujets de réflexions.

Concernant les défauts intrinsèques, nous avons montré que la nature des joints de grains joue un rôle déterminant dans le transport et la ségrégation de l'hydrogène. Cependant, nos travaux sont basés sur des approches macroscopiques voire mésoscopiques. Il est donc nécessaire de compléter ces approches par des mesures locales. Pour cela, une bonne maitrise de « l'ingénierie des joints de grains » est nécessaire afin de favoriser la formation d'une famille de joints de grains spécifique. Ensuite, l'utilisation de techniques locales telles que la spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS) ou nano-SIMS afin d'observer si les joints « spéciaux » constituent des zones de ségrégation de traceur isotope à l'hydrogène (deutérium ou tritium). D'autre part, ces techniques peuvent être également utilisées pour suivre la désorption des traceurs sur des joints de grains précédemment identifiés. Ceci permettra de confirmer l'impact des joints de grains « généraux ou random » sur la diffusion de l'hydrogène.

Pour les défauts extrinsèques, l'essai de perméation réalisé sur la microstructure obtenue en fatigue a soulevé plusieurs questionnements. Effectivement, l'origine de l'accélération de la diffusion de l'hydrogène reste l'objet de plusieurs hypothèses, et il donc nécessaires d'effectuer des essais de perméation sur d'autres structures de fatigue obtenues selon différents cyclages. Cette démarche permettra d'établir un profil de la diffusivité de l'hydrogène selon l'évolution de la microstructure, et identifier ainsi le(s) facteur(s) qui interviennent dans l'accélération de la diffusivité de H.

D'autre part, notre étude sur l'influence des hétérogénéités de déformation plastique sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène a consisté à introduire l'hydrogène après avoir déformé le matériau. Cependant, il faut souligner que l'hydrogène peut également affecter les processus de déformation et de formation des hétérogénéités. En particulier, certains travaux ont suggéré dans les matériaux c.f.c. qu'au cours d'une déformation, les dislocations mobiles favorisent le transport de l'hydrogène. Ces différentes approches font l'objet de nombreux débats et controverses. Dans le cadre de notre projet, nous avons conçu un nouveau montage dit de « perméation sous contrainte » qui permet de réaliser des essais de

perméation électrochimique sur des éprouvettes de traction en cours de déformation sur du nickel monocristallin (100). Ce concept a été auparavant réalisé par S. Frappart au sein du LaSIE pour les aciers martensitiques sur une machine de 100 kN et le montage correspondant est présenté sur la figure 2a. Dans le cas du nickel monocristallin (100), en raison des faibles dimensions des éprouvettes comparées à celles en acier martensitique (figure 2b), nous avons développé un nouveau montage composé d'une micro-machine de fatigue (Kammrath&Weiss) de 5 kN usinée sur mesures avec des cellules de perméation (figure 2c).

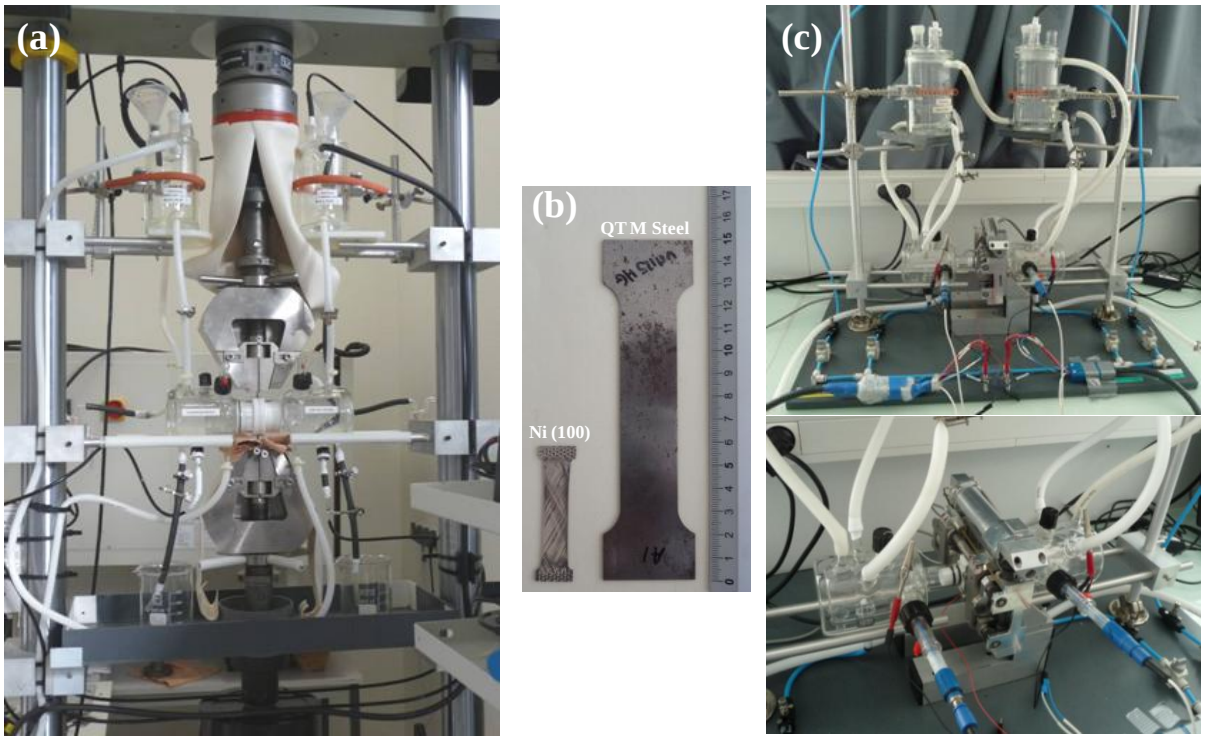


Figure 2 : (a) Montage de perméation sous contrainte pour aciers martensitique, (b) différence de géométrie entre les éprouvettes en aciers et en nickel monocristallin, (c) montage de perméation électrochimique pour les éprouvettes de nickel monocristallin.

Grâce à ce montage des essais de perméation durant une déformation en traction et en fatigue seront réalisés selon plusieurs conditions afin de déterminer l'impact de l'hydrogène sur les microstructures de déformation et l'influence des dislocations mobiles sur le transport de l'hydrogène. De plus, de nouvelles approches expérimentales orientées vers l'endommagement compléteront ces travaux.

Références bibliographiques

A

[Abraham 1978] P. M. Abraham, T. S. Elleman et K. Verghese, J. Nucl. Mater., 73 (1978) 77-88.

[Addach 2005] H. Addach, P. Bercot, M. Rezrazi et M. Wery, Mater. Lett., 59 (2005) 1347-1351.

[Addach 2009] H. Addach, P. Berçot, M. Rezrazi et J. Takadoum, Corros. Sci., 51 (2009) 263-267.

[Al-Nahlawi 1995] T. A. K. Al-Nahlawi et B. J. Heuser, Scr. Metall. Mater., 32 (1995) 1619-1624.

[Altunoglu 1996] A. K. Altunoglu et N. S. J. Braithwaite, Metall. Trans. A, 27 (1996) 2495-2503.

[Arantes 1993] D. R. Arantes, X. Y. Huang, C. Marte et R. Kirchheim, Acta Metall. Mater., 41 (1993) 3215-3222.

[Aucouturier 1982] M. Aucouturier, J. Phys. Colloq, 43 (1982) C6-175-C176-186.

B

[Bakker 1990] H. Bakker *et al*., Diffusion in Solid Metals and Alloy, In : Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Landolt-Börnstein, New Series, (1990) 762p.

[Barnoush 2010] A. Barnoush et H. Vehoff, Acta Mater., 58 (2010) 5274-5285.

[Barnoush 2008] A. Barnoush et H. Vehoff, Corros. Sci., 50 (2008) 259-267.

[Barnoush 2009] A. Barnoush, C. Bies et H. Vehoff, J. Mater. Res., 24 (2009) 1105-1113.

[Bastien 1951] P. Bastien et P. Azou, C. R. Acad. Sci. Paris, 232 (1951) 69.

[Bastos 2006] A. Bastos, S. Zaefferer, D. Raabe et C. Schuh, Acta Mater., 54 (2006) 2451-2462.

[Beachem 1972] C. D. Beachem, Metall. Mater. Trans. B, 3 (1972) 441-455.

[Bechtle 2009] S. Bechtle, M. Kumar, B.P. Somerday, M.E. Launey, R.O. Ritchie, Acta Mater., 57 (2009) 4148-4157.

[Brass 1995] A. M. Brass et A. Chanfreau, Acta Mater., 44 (1995) 3823-3831.

[Brandon 1966] D. G. Brandon, Acta Metall., 14 (1966) 1479-1484.

[Besenbacher 1985] F. Besenbacher, J. K. Nørskov, M. J. Puska et S. Holloway, Phys. Rev. Lett., 55 (1985) 852-855.

[Birnbaum 1988] H. K. Birnbaum, B. Ladna et A. Kimura, Hydrogen segregation and diffusion at grain boundaries. Colloque C5. J. d. Physique. 10 (1988) 397-401.

[Birnbaum 1989] H. K. Birnbaum, Mechanisms of Hydrogen related Fracture of Metals, Technical Report of Office of naval Research (1989) 18p.

[Birnbaum 1990] H. K. Birnbaum, in: Environment-induced Cracking of Metals, R. P. Gangloff and M. B. Ives. Eds., NACE, Houston, TX, (1990) 21-29.

[Birnbaum 1994] H. K. Birnbaum et P. Sofronis, Mater. Sci. Eng., A, 176 (1994) 191-202.

[Birnbaum 1997a] H. K. Birnbaum, C. Buckley, F. Zeides, E. Sirois, P. Rozenak, S. Spooner et J. S. Lin, J. Alloys Compd., 253-354 (1997) 260-264.

[Birnbaum 1997b] H. K. Birnbaum, I. M. Robertson, P. Sofronis et D. Teter., Second International Conference on Corrosion-Deformation Interactions, London, UK, (1997) 172-195.

[Bokstein 2001] B. Bokstein, V. Ivanov, O. Oreshina, A. Peteline et S. Peteline, Mater. Sci. Eng., A, 302 (2001) 151-153.

[Buque 2001] C. Buque, Int. J. Fatigue, 23 (2001) 671-678.

[Bouhattate 2011] J. Bouhattate, E. Legrand et X. Feaugas, Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 12644-12652.

[Bouhattate 2012] E. Legrand, J. Bouhattate, X. Feaugas, S. Touzain, H. Garmestani, M. Khaleel et D. S. Li, Comp. Mater. Sci. , Submitted (2012).

[Berryman 2005] J. G. Berryman, J. Appl. Phys., 97 (2005) 1-11.

[Bever 1973] M. B. Bever, D. L. Holt et A. L. Titchener, Prog. Mater Sci., 17 (1973) 5-177.

[Børgesen 1985] P. Børgesen, B. M. U. Scherzer et W. Möller, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 7-8 (1985) 67-70.

[Broadbent 1957] S. R. Broadbent et J. M. Hammersley, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 53 (1957) 629-641.

C

[Cao 2002] Y. Cao, H. Li, J. A. Szpunar et W. T. Shmayda, Mater. Sci. Forum, 408-412 (2002) 1139-1144.

[Carr 2004] N. Z. Carr et R. B. McLellan, Acta Mater., 52 (2004) 3273-3293.

[Carr 2006] N. Carr et R. McLellan, J. Phys. Chem. Solids, 67 (2006) 1797-1802.

[Carter 1994] C. B. Carter, J. Microscopy, 174 (1994) 59-59.

[Chandler 2008] M. Q. Chandler, M. F. Horstemeyer, M. I. Baskes, G. J. Wagner, P. M. Gullett et B. Jelinek, Acta Mater., 56 (2008) 619-631.

[Chanfreau 1992] A. Chanfreau, Chapitre III « Etude de la diffusion de l'hydrogène dans des matériaux chargés et non chargés en hélium, par la méthode de perméation électrochimique », Thèse : Université de Paris-Sud Centre d'Orsay (1992) 308p.

[Chateau 2002a] J. P. Chateau, D. Delafosse et T. Magnin, Acta Mater., 50 (2002) 1523-1538.

[Chateau 2002b] J. P. Chateau, D. Delafosse et T. Magnin, Acta Mater., 50 (2002) 1507-1522.

[Chen 2006] Y. Chen et C. Schuh, Acta Mater., 54 (2006) 4709-4720.

[Chen 2007a] Y. Chen et C. A. Schuh, Phys. Rev. B, 76 (2007) 064111.

[Chen 2007b] Y. Chen et C. A. Schuh, Scr. Mater., 57 (2007) 253-256.

[Chen 2007c] Y. Chen et C. A. Schuh, J. Appl. Phys., 101 (2007) 063524.

[Chêne 1999] J. Chêne et A. M. Brass, Scr. Mater., 40 (1999) 537-542.

[Chêne 2009] J. Chêne, PlastOx, 2007 (2009) 131-145.

[Cheng 2009] Y. Cheng, D. Weygand et P. Gumbsch, Comp. Mater. Sci. , 45 (2009) 783-787.

[Choo 1982] W. Y. Choo et J. Y. Lee, Metall. Trans. A, 13 A (1982) 135-140.

[Counts 2010] W. A. Counts, C. Wolverton et R. Gibala, Acta Mater., 58 (2010) 4730-4741.

D

[Déchamps 1987] M. Déchamps, F. Baribier et A. Marrouche, Acta Metall., 35 (1987) 101-107.

[Delafosse 2001] D. Delafosse et T. Magnin, Eng. Fract. Mech., 68 (2001) 693-729.

[Delafosse 2009] D. Delafosse, PlastOx, 2007 (2009) 147-159.

[Desai 2010] S. K. Desai, T. Neeraj et P. A. Gordon, Acta Mater., 58 (2010) 5363-5369.

[Detemple 1995] K. Detemple, O. Kanert, J. T. M. De Hosson et K. L. Murty, Phys. Rev. B, 52 (1995) 125-133.

[Devanathan 1962] M. A. V. Devanathan et Z. Stachurski, Proceedings of the Royal Society A, 270 (1962) 90-102.

[Diehl 1956] J. Diehl, Z. Metallkd, 47 (1956) 331.

[Don 1986] J. Don et S. Majumdar, Acta Metallurgica, 34 (1986) 961-967.

[Dong 2010] Z. S. Dong et C. W. Zhao, Physica B, 405 (2010) 171-174.

[Douin 2010] J. Douin, P. Donnadieu et F. Houdellier, Acta Mater., 58 (2010) 5782-5788.

[Doyle 1995] D. M. Doyle, G. Palumbo, K. T. Aust, A. M. El-Sherik et U. Erb, Acta Metall. Mater., 43 (1995) 3027-3033.

[Du 2011] Y. A. Du, L. Ismer, J. Rogal, T. Hickel, J. Neugebauer et R. Drautz, Phys. Rev. B, 84 (2011).

E

[Ebisuzaki 1967] Y. Ebisuzaki, W. J. Kass et M. O'Keeffe, J. Chem. Phys., 46 (1967) 1378-1381.

[El Alami 2007] H. El Alami, « Influence de la déformation plastique sur la réactivité du nickel dans la réaction d'évolution de l'hydrogène en milieu acide : approche cinétique et thermodynamique », Thèse : Université de la Rochelle (2007) 192p.

[Essman 1963] U. Essman, Phys. Stat. Sol., 3 (1963) 932.

[Essman 1965] U. Essman, Phys. Stat. Sol., 12 (1965) 707-747.

[Essmann 1981] U. Essmann, U. Goesele et H. Mughrabi, Philos. Mag. A, 44 (1981) 405-426.

[Esteban 2007] G. A. Esteban, A. Peña, F. Legarda et R. Lindau, Fusion Eng. Des., 82 (2007) 2634-2640.

F

[Feaugas 1999a] X. Feaugas, « Contribution à la compréhension des mécanismes de déformation plastique et d'endommagement des matériaux : un point de vue expérimental », mémoire d'HDR : Université de Technologie de Compiègne (1999) 128p.

[Feaugas 1999b] X. Feaugas, Acta Mater., 47 (1999) 3617-3632.

[Feaugas 2001] X. Feaugas et C. Gaudin, Mater. Sci. Eng., A, 309–310 (2001) 382-385.

[Feaugas 2003] X. Feaugas et H. Haddou, Metall. Trans. A, 34 A (2003) 2329-2340.

[Feaugas 2007] X. Feaugas et H. Haddou, Philos. Mag., 87 (2007) 989-1018.

[Feaugas 2009] X. Feaugas et P. Pilvin, Adv. Eng. Mater., 11 (2009) 703-709.

[Ferreira 1998] P. J. Ferreira, I. M. Robertson et H. K. Birnbaum, Acta Mater., 46 (1998) 1749-1757.

[Fortier 1997] P. Fortier, W. A. Miller et K. T. Aust, Acta Mater., 45 (1997) 3459-3467.

[Frappart 2010] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre et H. Marchebois, J. Phys. Chem. Solids, 71 (2010) 1467-1479.

[Frappart 2011a] S. Frappart, « Des éléments de compréhension sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les aciers martensitiques trempés et revenus à haute limite d'élasticité », Thèse : Université de la Rochelle (2011) 285p.

[Frappart 2011b] S. Frappart, A. Oudriss, X. Feaugas, J. Creus, J. Bouhattate, F. Thébault, L. Delattre et H. Marchebois, Scr. Mater., 65 (2011) 859-862.

[Frappart 2012] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre et H. Marchebois, Mater. Sci. Eng., A, 534 (2012) 384-393.

[Frary 2004] M. Frary et C. Schuh, Phys. Rev. B, 69 (2004).

[Frary 2005] M. Frary, « Crystallographically Consistent Percolation Theory for Grain Boundary Networks », Thèse : Massachusetts Institute of Technology. (2005) 161p.

[Fukai 1995] Y. Fukai, J. Alloys Compd., 231 (1995) 35-40.

[Fukai 2000] Y. Fukai, Y. Ishii, Y. Goto et K. Watanabe, J. Alloys Compd., 313 (2000) 121-132.

[Fukai 2001] Y. Fukai, Y. Shizuku et Y. Kurokawa, J. Alloys Compd., 329 (2001) 195-201.

[Fukai 2003a] Y. Fukai, J. Alloys Compd., 356-357 (2003) 263-269.

[Fukai 2003b] Y. Fukai, M. Mizutani, S. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura et T. Watanabe, J. Alloys Compd., 356-357 (2003) 270-273.

[Fukai 2005] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties, Springer, Heidelberg (2005) 497p

[Furley 1991] J. Furley et V. Randle, Mater. Sci. Technol., 7 (1991) 12-19.

G

[Garbacz 1995] A. Garbacz, B. Ralph et K. J. Kurzydlowski, Acta Metall. Mater., 43 (1995) 1541-1547.

[Gaudin 2002] C. Gaudin, « Etude des mécanismes associés au rochet cyclique d'acier austénitique AISI 316L », Thèse : Université de Technologie de Compiègne (2002) 160p.

[Gaudin 2004] C. Gaudin et X. Feaugas, Acta Mater., 52 (2004) 3097-3110.

[Gertsman 2001] V. Y. Gertsman et S. M. Bruemmer, Acta Mater., 49 (2001) 1589-1598.

[Gibbs 1876] J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad., III (1876) 108-248.

[Gibbs 1878] J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad., III (1878) 343.

[Gibeling 1980] J. G. Gibeling et W. D. Nix, Acta Metallurgica, 28 (1980) 1743-1752.

[Girardin 2004] G. Girardin et D. Delafosse, Mater. Sci. Eng., A, 387-389 (2004) 51-54.

[Godfrey 2000] A. Godfrey et D. A. Hughes, Acta Mater., 48 (2000) 1897-1905.

[Godon 2010a] A. Godon, « Relations structure/composition/propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique », Thèse : Université de la Rochelle (2010) 243p

[Godon 2010b] A. Godon, J. Creus, S. Cohendoz, E. Conforto, X. Feaugas, P. Girault et C. Savall, Scr. Mater., 62 (2010) 403-406.

[Godon 2011] A. Godon, J. Creus, X. Feaugas, E. Conforto, L. Pichon, C. Armand et C. Savall, Mater. Charact., 62 (2011) 164-173.

[Gorlier 1984] C. Gorlier, C. Amzallag, P. Rieux et J. H. Driver. Title, Conf. Proc. Fatigue, (1984) 41-48.

[Gourgues 2002] A. F. Gourgues, Mater. Sci. Technol., 18 (2002) 119-133.

[Griffith 1921] A. A. Griffith, Philos.Trans. R. Soc. A, 221 (1921) 163-198.

[Groeber 2009] M. Groeber, D. Rowenhorst et M. Uchic. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science. A. J. Schwartzel *et al*., Springer US (2009) 123-137.

[Grosskreutz 1975] J. C. Grosskreutz et H. Mughrabi. Constitutive equations plasticity. A. S. Argon. Cambrige, MIT Press (1975) 199p.

[Gubicza 2007] J. Gubicza, N.Q. Chinh, T. Csanádi, T.G. Langdon, T. Ungár, Mater. Sci. Eng., A, 462 (2007) 86-90.

H

[Haddou 2003] H. Haddou, « Influence de la taille de grain et de l'énergie de défaut d'empilement sur l'état de contraintes internes développé au cours de la déformation plastique en traction simple et en fatigue oligocyclique (alliages c.f.c) », Thèse : Université de Technologie de Compiègne (2003) 160p.

[Haddou 2004] H. Haddou, M. Risbet, G. Marichal et X. Feaugas, Mater. Sci. Eng., A, 379 (2004) 102-111.

[Hansen 1998] N. Hansen et X. Huang, Acta Mater., 46 (1998) 1827-1836.

[Harada 2003] K. Harada, S. Tsurekawa, T. Watanabe et G. Palumbo, Scr. Mater., 49 (2003) 367-372.

[Harada 2005] S. Harada, S. Yokota, Y. Ishii, Y. Shizuku, M. Kanazawa et Y. Fukai, J. Alloys Compd., 404-406 (2005) 247-251.

[Harris 1991] T. M. Harris et R. M. Latanision, Metall. Trans. A, 22A (1991) 351-355.

[Harris 1991] T. M. Harris et R. M. Latanision, Metall. Trans. A, 22A (1991) 351-355.

[Hashin 1962] Z. Hashin et S. Shtrikman, J. Appl. Phys., 33 (1962) 3125-3131.

[Hashin 1963] Z. Hashin et S. Shtrikman, Phys. Rev., 130 (1963) 129-133.

[Hautojarvi 1983] P. Hautojarvi, H. Huomo, P. Saariaho, A. Vehanen et J. Yli-Kauppila, J. Phys. F: Metal Physics, 13 (1983) 1415-1427.

[Hautojarvi 1985] P. Hautojarvi, H. Huomo, M. Puska et A. Vehanen, Phys. Rev. B, 32 (1985) 4326-4331.

[Higashi 1967] A. Higashi, « Mechanisms of plastic deformation in ice single crystals », Proceedings of the international Conference on low Temperature, Science. H. Univ. Sapporo, Japan. 1 (1967) 277-289.

[Hirth 1980] J. P. Hirth, Metall. Trans. A, 11 (1980) 861-890.

[Hirth 1982] J J.P. Hirth, J. Lothe, Theory of dislocations, Krieger Publishing (1982) 857p

[Holste 2004] C. Holste, Philos. Mag., 84 (2004) 299-315.

[Hondros 1996] E.D. Hondros, M.P. Seah, S. Hofmann, P. Lejček, Chapter 13 - Interfacial and Surface Microchemistry, in: W.C. Robert, H. Peter (Eds.) Physical Metallurgy (Fourth Edition), North-Holland, Oxford, 1996, 1201-1289

[Huang 1997] X. Huang et N. Hansen, Scr. Mater., 37 (1997) 1-7.

[Huang 1998] X. Huang, Scr. Mater., 38 (1998) 1697-1703.

[Huang 2001] X. Huang, A. Borrego et W. Pantleon, Mater. Sci. Eng., A, 319–321 (2001) 237-241.

[Huang 2003] Y. Huang, A. Nakajima, A. Nishikata et T. Tsuru, ISIJ Inetr., 43 (2003) 548-554.

[Hughes 1997] D. A. Hughes, Q. Liu, D. C. Chrzan et N. Hansen, Acta Mater., 45 (1997) 105-112.

[Hughes 1998] D. A. Hughes, D. C. Chrzan, Q. Liu et N. Hansen, Phys. Rev. Lett., 81 (1998) 4664-4667.

[Hughes 2000] D. A. Hughes et N. Hansen, Acta Mater., 48 (2000) 2985-3004.

[Hughes 2002] D. A. Hughes, Scr. Mater., 47 (2002) 697-703.

[Hwang 1994] L. C. Hwang et T. P. Perng, Mater. Chem. Phys., 36 (1994) 231-235.

I

[Ichimura 1991] M. Ichimura, Y. Sasajima et M. Imabayashi, Mater. Trans., JIM, 32 (1991) 1109-1114.

[Ishida 1973] Y. Ishida et M. McLean, Philos. Mag., 27 (1973) 1125-1134.

J

[Jankowski 2006] A. F. Jankowski, C. K. Saw et J. P. Hayes, Thin Solid Films, 515 (2006) 1152-1156.

[Jiang 2004] D. E. Jiang et E. A. Carter, Phys. Rev. B, 70 (2004) 064102-064101-064102-064109.

[Johnson 1989] H. H. Johnson, Scr. Metall., 23 (1989) 1203-1206.

K

[Keller 2011] C. Keller, E. Hug et X. Feaugas, Int. J. Plast., 27 (2011) 635-654.

[Khan 2004] S. M. A. Khan, H. M. Zbib et D. A. Hughes, Int. J. Plast., 20 (2004) 1059-1092.

[Kim 1985] K.-T. Kim et S.-I. Pyun, J. Mater. Sci. Lett., 4 (1985) 624-626.

[Kirchheim 1982a] R. Kirchheim, Acta Metall., 30 (1982) 1069-1078.

[Kirchheim 1982b] R. Kirchheim, F. Sommer et G. Schluckebier, Acta Metall., 30 (1982) 1059-1068.

[Kirchheim 1988] R. Kirchheim, Prog. Mater. Sci., 32 (1988) 261-325.

[Kirchheim 2007a] R. Kirchheim, Acta Mater., 55 (2007) 5129-5138.

[Kirchheim 2007b] R. Kirchheim, Acta Mater., 55 (2007) 5139-5148.

[Kirchheim 2010] R. Kirchheim, Scr. Mater., 62 (2010) 67-70.

[Kiuchi 1983] K. Kiuchi et R. B. McLellan, Acta Metall., 31 (1983) 961-984.

[Klement 1995] U. Klement, U. Erb, A. M. El-Sherik et K. T. Aust, Mater. Sci. Eng., A, 203 (1995) 177-186.

[Kobayashi 2010] S. Kobayashi, S. Tsurekawa, T. Watanabe et G. Palumbo, Scr. Mater., 62 (2010) 294-297.

[Kobayashi 2012] S. Kobayashi, T. Maruyama, S. Tsurekawa et T. Watanabe, Acta Mater., 60 (2012) 6200-6212.

[Krakow 1987] W. Krakow et D. A. Smith, Ultramicroscopy, 22 (1987) 47-56.

[Krom 2000] A. H. M. Krom et A. D. Bakker, Metall. Trans. B, 31 (2000) 1475-1482.

[Kronberg 1959] M. L. Kronberg et F. H. Wilson, Trans. Am. Inst. Mi,. Engrs., 215 (1959) 820.

[Krystian 2010] M. Krystian, D. Setman, B. Mingler, G. Krexner et M. J. Zehetbauer, Scr. Mater., 62 (2010) 49-52.

[Kuhn 1991] D. K. Kuhn et H. H. Johnson, Acta Metall. Mater., 39 (1991) 2901-2908.

[Kumar 2000] M. Kumar, W. E. King et A. J. Schwartz, Acta Mater., 48 (2000) 2081-2091.

[Kumar 2002] M. Kumar, A. J. Schwartz et W. E. King, Acta Mater., 50 (2002) 2599-2612.

[Kumar 2003] M. Kumar, C. Schuh et W. E. King, The Metallurgical Society Annual Meeting (2003).

[Kumnick 1974] A. J. Kumnick et H. H. Johnson, Metall Trans, 5 (1974) 1199-1206.

[Kumnick 1980] A. J. Kumnick et H. H. Johnson, Acta Metall., 28 (1980) 33-39.

[Kwan 1987] E. P. Kwan et R. W. Balluffi, Philos. Mag., A56 (1987) 137.

L

[Ladna 1987] B. Ladna et H. K. Birnbaum, Acta Metall., 35 (1987) 2537-2542.

[Lan 1992] Y. Lan, H.J. Klaar, W. Dahl, Metall. Trans. A 23A (1992) 537-544

[Leblond 1983a] J. B. Leblond et D. Dubois, Acta Metall., 31 (1983) 1459-1469.

[Leblond 1983b] J. B. Leblond et D. Dubois, Acta Metall., 31 (1983) 1471-1478.

[Lee 1984] K. A. Lee et R. B. McLellan, Scr. Metall., 18 (1984) 859-861.

[Lee 1986a] J.-Y. Lee et S. M. Lee, Surf. Coat. Technol., 28 (1986) 301-314.

[Lee 1986b] S.-M. Lee et J.-Y. Lee, Metall. Trans. A, 17 (1986) 181-187.

[Lee 2005] S. Lee et N. Richards, Mater. Sci. Eng., A, 405 (2005) 74-85.

[Legrand 2012] E. Legrand, J. Bouhattate, X. Feaugas et H. Garmestani, Int. J. Hydrogen Energy, 37 (2012) 13574-13582.

[Legrand 2013] E. Legrand. Thèse en cours : Université de La Rochelle (2013).

[Lehockey 1997] E. M. Lehockey et G. Palumbo, Mater. Sci. Eng., A, 237 (1997) 168-172.

[Lejcek 2010] P. Lejcek, « Grain Boundary Segregation in Metals », Springer, (2010). 239p.

[Lekbir 2012] C. Lekbir, « Effet de la déformation plastique du nickel monocristallin sur l'état d'équilibre de l'hydrogène en surface et subsurface. Science et Génie des Matériaux », Thèse : Université de La Rochelle (2012) 242p.

[Li 1966] J. C. M. Li, R. A. Oriani et L. S. Darken, Z. Physik. Chem., 49 (1966) 271-290.

[Li 1994] Y. Li et C. Laird, Materials Science and Engineering: A, 186 (1994) 65-86.

[Lin 1995] P. Lin, G. Palumbo, U. Erb et K. T. Aust, Scr. Metall. Mater., 33 (1995) 1387-1392.

[Linderoth 1987] S. Linderoth, H. Rajainmäki et R. M. Nieminen, Phys. Rev. B, 35 (1987) 5524-5528.

[Liu 2009] Y.-L. Liu, Y. Zhang, H.-B. Zhou, G.-H. Lu, F. Liu et G. N. Luo, Phys. Rev. B, 79 (2009).

[Louthan 1975] M. R. Louthan, J. A. Donovan et G. R. Caskey, Acta Metall., 23 (1975) 745-749.

[Lu 2000] L. Lu, M. L. Sui et K. Lu, Science, 287 (2000) 1463-1466.

[Lynch 1979] S. P. Lynch, Metals Forum, 2 (1979) 189-200.

[Lynch 1988] S. P. Lynch, Acta Metall., 36 (1988) 2639-2661.

[Lynch 2007] S. P. Lynch, Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking (2007) 074931-0749355.

M

[Mao 2003] J. Mao et R. B. McLellan, J. Phys. Chem. Solids, 64 (2003) 527-530.

[Martin 2012] M. L. Martin, B. P. Somerday, R. O. Ritchie, P. Sofronis et I. M. Robertson, Acta Mater., 60 (2012) 2739-2745.

[McCabe 2004] R. J. McCabe, A. Misra et T. E. Mitchell, Acta Mater., 52 (2004) 705-714.

[McLellan 1973] R. B. McLellan et W. A. Oates, Acta Metall., 21 (1973) 181-185.

[Mehrer 2007] H. Mehrer, H. Mehrer, Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Springer (2007) 651p.

[Meyers 2006] M. A. Meyers, A. Mishra et D. J. Benson, Prog. Mater Sci., 51 (2006) 427-556.

[Michiuchi 2006] M. Michiuchi, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato et K. Sakai, Acta Mater., 54 (2006) 5179-5184.

[Mine 2010] Y. Mine, Z. Horita et Y. Murakami, Acta Mater., 58 (2010) 649-657.

[Miyazawa 1996] K. Miyazawa, Y. Iwasaki, K. Ito et Y. Ishida, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr., 52 (1996) 787-796.

[Mughrabi 1968] H. Mughrabi, Philos. Mag., 18 (1968) 1211-1217.

[Mughrabi 1971a] H. Mughrabi, Philos. Mag. , 23 (1971) 897-929.

[Mughrabi 1971b] H. Mughrabi, Philos. Mag. , 23 (1971) 931-947.

[Mughrabi 1979] H. Mughrabi. Dislocations et déformation plastique. Yravals (Ed), Physique (1979) 363-373.

[Mughrabi 1983] H. Mughrabi, Acta Metallurgica, 31 (1983) 1367-1379.

[Mughrabi 1986] H. Mughrabi, T. Ungár, W. Kienle et M. Wilkens, Philos. Mag. A, 53 (1986) 793-813.

[Mughrabi 1987a] H. Mughrabi, Phys. Status Solidi A, 104 (1987) 107-120.

[Mughrabi 1987b] H. Mughrabi, Mater. Sci. Eng., A, 85 (1987) 15-31.

[Mughrabi 1988] H. Mughrabi, Revue de Physique Appliquée, 23 (1988) 367-379.

[Mütschele 1987] T. Mütschele, R. Kirchheim, Scr. Metall., 21 (1987) 135-140.

[Myers 1986] S. M. Myers, P. Nordlander, F. Besenbacher et J. K. Norskov, Phys. Rev. B, 33 (1986) 854-863.

[Myers 1992] S. M. Myers, M. I. Baskes, H. K. Birnbaum, J. W. Corbett, G. G. Deleo, S. K. Estreicher, E. E. Haller, P. Jena, N. M. Johnson, R. Kirchheim, S. J. Pearton et M. J. Stavola, Rev. Mod. Phys., 64 (1992) 559-617.

N

[Nagamanasaa 2011] K. H. Nagamanasaa, S. Gokhaleb, R. Ganapathyc et A. K. Sood, PNAS, 108 (2011) 11323-11326.

[Nagumo 1999a] M. Nagumo, K. Ohta et H. Saitoh, Scr. Mater., 40 (1999) 313-319.

[Nagumo 1999b] M. Nagumo, K. Takai et N. Okuda, J. Alloys Compd., 293-295 (1999) 310-316.

[Nagumo 2001] M. Nagumo, M. Nakamura et K. Takai, Metall. Trans. A, 32 (2001) 339-347.

[Narita 1982] N. Narita, C. Altstetter et H. Birnbaum, Metall. Trans. A, 13 (1982) 1355-1365.

[Neuhaus 1989] R. Neuhaus, P. Buchhagen et C. Schwink, Scr. Metall., 23 (1989) 779-784.

[Nohara 2010] Y. Nohara, E. Tochigi, N. Shibata, T. Yamamoto et Y. Ikuhara, J. Electron Microsc., 59 (2010) S117-S121.

[Nordlander 1989] P. Nordlander, J. K. Norskov, F. Besenbacher et S. M. Myers, Phys. Rev. B, 40 (1989) 1990-1992.

[Nørskov 1982] J. K. Nørskov, F. Besenbacher, J. Bøttiger, B. B. Nielsen et A. A. Pisarev, Phys. Rev. Lett., 49 (1982) 1420-1423.

O

[Ohkubo 2003] H. Ohkubo, Z. Tang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Tawara et M. Kiritani, Mater. Sci. Eng., A, 350 (2003) 95-101.

[Olmsted 2009] D. L. Olmsted, S. M. Foiles et E. A. Holm, Acta Mater., 57 (2009) 3694-3703.

[Oriani 1970] R. A. Oriani, Acta Metall., 18 (1970) 147-157.

[Oriani 1972] R. A. Oriani et P. H. Josephic, Scr. Metall., 6 (1972) 681-688.

[Oriani 1974] R. A. Oriani et P. H. Josephic, Acta Metall., 22 (1974) 1065-1074.

[Oriani 1979] R. A. Oriani et P. H. Josephic, Acta Metall., 27 (1979) 997-1005.

[Oriani 1990] R. A. Oriani, Environment-Induced Cracking of Metals, Houston, NACE, (1990) 439-448.

[Oriani 1993] R. A. Oriani, The physical and metallurgical aspects of hydrogen in metals. Fourth International Conference on Cold Fusio. Palo Alto (1993) 42.

[Oudriss 2011] A. Oudriss, S. Frappart, E. Legrand, J. Bouhattate, J. Creus, C. Savall et X. Feaugas, Some advances on hydrogen diffusion and trapping in relation with stress field and microstructural defects Steely Hydrogen Conference Proceedings. MSC. Ghent, Belgium (2011) 306.

[Oudriss 2012a] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall et X. Feaugas, Acta Mater., 60 (2012) 6814-6828.

[Oudriss 2012b] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, C. Savall, B. Peraudeau et X. Feaugas, Scr. Mater., 66 (2012) 37-40.

P

[Palumbo 1990a] G. Palumbo et K. T. Aust, Acta Metall. Mater., 38 (1990) 2343-2352.

[Palumbo 1990b] G. Palumbo, S. J. Thorper et K. T. Aust, Scr. Metall., 24 (1990) 1347-1350.

[Palumbo 1991] G. Palumbo, D. M. Doyle, A. M. El-Sherik, U. Erb et K. T. Aust, Scr. Metall. Mater., 25 (1991) 679-684.

[Palumbo 1992] G. Palumbo, K. T. Aust, U. Erb, P. J. King, A. M. Brennenstuhl et P. C. Lichtenberger, Phys. Status Solidi A, 131 (1992) 425-428.

[Palumbo 1998] G. Palumbo, K. T. Aust, E. M. Lehockey, U. Erb et P. Lin, Scr. Mater., 38 (1998) 1685-1690.

[Pantleon 2001] W. Pantleon et N. Hansen, Acta Mater., 49 (2001) 1479-1493.

[Parvathavarthini 2001] N. Parvathavarthini, S. Saroja, R. K. Dayal et H. S. Khatak, J. Nucl. Mater., 288 (2001) 187-196.

[Pedersen 1990] O. B. Pedersen, Acta Metall. Mater., 38 (1990) 1221-1239.

[Pedersen 2009] A. Pedersen et H. Jónsson, Acta Mater., 57 (2009) 4036-4045.

[Pesicka 2004] J. Pesicka, A. Dronhofer et G. Eggeler, Mater. Sci. Eng., A, 387-389 (2004) 176-180.

[Petch 1952] N. J. Petch et P. Stables, Nature, 169 (1952) 842-843.

[Petch 1956] N. J. Petch, Philos. Mag., 1 (1956) 331-337.

[Polák 2009] J. Polák et M. Sauzay, Mater. Sci. Eng., A, 500 (2009) 122-129.

[Prasad 2010] M. J. N. V. Prasad et A. H. Chokshi, Scr. Mater., 63 (2010) 136-139.

[Pressouyre 1979] G. Pressouyre, Metall. Trans. A, 10 (1979) 1571-1573.

[Pressouyre 1980] G. M. Pressouyre, Acta Metall., 28 (1980) 895-911.

[Priester 1994] L. Priester et D. P. Yu, Mater. Sci. Eng., A, 188 (1994) 113-119.

[Priester 2001] L. Priester, Mater. Sci. Eng., A, 309-310 (2001) 430-439.

[Priester 2006] L. Priester, « Les joint de grains : de la théorie à l'ingénierie », EDP Sciences ed., 2006., (2006). 484p.

R

[Randle 1995] V. Randle, J. Mater. Sci., 30 (1995) 3983-3988.

[Randle 1997] V. Randle, Acta Mater., 46 (1997) 1459-1480.

[Randle 2001] V. Randle, Mater. Charact., 47 (2001) 411-416.

[Randle 2002] V. Randle, Interface Sci., 10 (2002) 271-277.

[Randle 2004] V. Randle, Acta Mater., 52 (2004) 4067-4081.

[Randle 2005] V. Randle et Y. Hu, J. Mater. Sci., 40 (2005) 3243-3246.

[Randle 2006] V. Randle, Scr. Mater., 54 (2006) 1011-1015.

[Randle 2008] V. Randle, G. S. Rohrer, H. M. Miller, M. Coleman et G. T. Owen, Acta Mater., 56 (2008) 2363-2373.

[Randle 2011] V. Randle, M. Coleman et M. Waterton, Metall. Trans. A, 42 (2011) 582-586.

[Read 1950] W. T. Read et W. Shockley, Phys. Rev., 78 (1950) 275-289.

[Robertson 1973] W. M. Robertson, Z. Metall., 64 (1973) 436-443.

[Robertson 1986] I. M. Robertson et H. K. Birnbaum, Acta Metall., 34 (1986) 353-366.

[Robertson 1999] I. M. Robertson, Eng. Fract. Mech., 64 (1999) 649-673.

[Robertson 2001] I. M. Robertson, Eng. Fract. Mech., 68 (2001) 671-692.

[Rozenak 1984] P. Rozenak, L. Zevin et D. Eliezer, J. Mater. Sci., 19 (1984) 567-573.

[Rozenak 1990] P. Rozenak, I. M. Robertson et H. K. Birnbaum, Acta Metall. Mater., 38 (1990) 2031-2040.

[Rupert 2011] T. J. Rupert, J. C. Trenkle et C. A. Schuh, Acta Mater, 59 (2011) 1619-1631.

S

[Sahal 2004] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot et X. Feaugas, Scr. Mater., 51 (2004) 869-873.

[Sahal 2006] M. Sahal, « Influence d'une pré-déformation plastique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin dans le milieu acide sulfirique », Thèse : Université de La Rochelle (2006) 196p.

[Sakaki 2006] K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai et M. Nagumo, Scr. Mater., 55 (2006) 1031-1034.

[Salama 1970] K. Salama et J. M. Roberts, Scr. Metall., 4 (1970) 749-754.

[Savall 2012] C. Savall, A. Godon, J. Creus et X. Feaugas, Surf. Coat. Technol., 206 (2012) 4394-4402.

[Schafler 2005] E. Schafler, G. Steiner, E. Korznikova, M. Kerber et M. Zehetbauer, Mater. Sci. Eng., A, 410-411 (2005) 169-173.

[Schiotz 2001] J. Schiotz, T. Leffers et B. N. Singh, Philos. Mag. Lett., 81 (2001) 301-309.

[Schuh 2003a] C. A. Schuh, M. Kumar et W. E. King, Acta Mater., 51 (2003) 687-700.

[Schuh 2003b] C. A. Schuh, R. W. Minich et M. Kumar, Philos. Mag., 83 (2003) 711-726.

[Schuh 2005] C. A. Schuh, M. Kumar et W. E. King, J. Mater. Sci., 40 (2005) 847-852.

[Schuh 2006] C. A. Schuh et M. Frary, Scr. Mater., 54 (2006) 1023-1028.

[Setman 2008] D. Setman, E. Schafler, E. Korznikova et M. Zehetbauer, Mater. Sci. Eng., A, 493 (2008) 116-122.

[Sevillano 1993] J. G. Sevillano. Mater. Sci. Technol. H. Mughrabi, VCH. 6(1993) 59.

[Shvindlerman 1985 L. S. Shvindlerman et B. B. Straumal, Acta Metall., 33 (1985) 1735-1749.

[Sirois 1992] E. Sirois et H. K. Birnbaum, Acta Metall. Mater., 40 (1992) 1377-1385.

[Smith 1967] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, et M. J. Whelan, Electon microscopy of thin crystals, London, Butterworths, 2ème edition (1967) 549p.

[Sofronis 1995] P. Sofronis et H. K. Birnbaum, J. Mech. Phys. Solids, 43 (1995) 49-90.

[Sofronis 2001] P. Sofronis, Y. liang et N. Aravas, Eur. J. Mech. A/Solids, 20 (2001) 857-872.

[Solanki 2011] K. N. Solanki, D. K. Ward et D. J. Bammann, Metall. Mater. Trans. A, 42 (2011) 340-347.

[Stafford 1974] S. W. Stafford et R. B. McLellan, Acta Metall., 22 (1974) 1463-1468.

[Starenchenko 1999] V. A. Starenchenko, D. V. Lychagin, R. V. Shaekhov et É. V. Kozlov, Russ. Phys. J., 42 (1999) 653-659.

[Sutton 1996] A. P. Sutton, R. W. Balluffi, H. Luth et J. M. Gibson, Physics Today, 49 (1996) 88.

[Szeles 1987] C. Szeles et A. Vertes, J. Phys. F: Metal Physics, 17 (1987) 2031-2039.

T

[Takai 2008] K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki et M. Nagumo, Acta Mater., 56 (2008) 5158-5167.

[Taketomi 2008] S. Taketomi, R. Matsumoto et N. Miyazaki, Acta Mater., 56 (2008) 3761-3769.

[Tal-Gutelmacher 2010] E. Tal-Gutelmacher, R. Gemma, C. A. Volkert et R. Kirchheim, Scr. Mater., 63 (2010) 1032-1035.

[Tanabe 1986] T. Tanabe, K. Sawada et S. Imoto, Trans. Jpn. Inst. Met., 27 (1986) 321-327.

[Tanguy 2009] D. Tanguy et E. Vamvakopoulos, PlastOx, 2007 (2009) 71-80.

[Thaveeprungsripor 1997] V. Thaveeprungsriporn et G. S. Was, Metall. Mater. Trans. A, 28 (1997) 2101-2112.

[Thomas 2002] R. L. S. Thomas, D. Li, R. P. Gangloff et J. R. Scully, Metall. Trans. A, 33 (2002) 1991-2004.

[Thomson 1997] C. B. Thomson et V. Randle, Acta Mater., 45 (1997) 4909-4916.

[Tison 1983] P. Tison, « Influence de l'hydrogène sur le comportement des métaux», Thèse : Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Tome II (1983) 172p

[Troiano 1966] A. R. Troiano, Trans. ASM, 52 (1966) 54-80.

[Tseng 1988] D. Tseng, Q. Y. Long et K. Tangri, Scr. Metall., 22 (1988).

[Tsurekawa 2006] S. Tsurekawa, S. Nakamichi et T. Watanabe, Acta Mater., 54 (2006) 3617-3626.

[Tsuru 1982] T. Tsuru et R. M. latanision, Scr. Metall., 16 (1982) 575-578.

U

[Uhlemann 1998] M. Uhlemann et B. G. Pound, Corros. Sci., 40 (1998) 645-662.

[Ungar 2007] T. Ungar, E. Schafler, P. Hanak, S. Bernstorff et M. Zehetbauer, Mater. Sci. Eng., A, 462 (2007) 398-401.

V

[Vekilova 2009] O. Vekilova, D. Bazhanov, S. Simak et I. Abrikosov, Phys. Rev. B, 80 (2009).

[Völkl 1975] J. Völkl et G. Alefeld. Diffusion in Solids. A. S. Nowickel al. New York, Academic Press(1975) 231-302.

[von Zeppelin 2003 F. von Zeppelin, M. Haluška et M. Hirscher, Thermochim. Acta, 404 (2003) 251-258.

W

[Wang 2005] H. Wang, W. Yang et A. H. W. Ngan, Scr. Mater., 52 (2005) 69-73.

[Wang 2007a] M. Wang, E. Akiyama et K. Tsuzaki, Corros. Sci., 49 (2007) 4081-4097.

[Wang 2007b] Y. M. Wang, A. F. Jankowski et A. V. Hamza, Scr. Mater., 57 (2007) 301-304.

[Watanabe 1984] T. Watanabe, Res Mechanica: Int. J. Struct. Mech. Mater. Sci., 11 (1984) 47-84.

[Watanabe 1993] T. Watanabe, Textures and Microstructures, 20 (1993) 195-216.

[Watanabe 1999] T. Watanabe et S. Tsurekawa, Acta Mater., 47 (1999) 4171-4185.

[Watanabe 2004] T. Watanabe, Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure, Elsevier, (2004). 697p.

[Watanabe 2004] T. Watanabe et S. Tsurekawa, Mater. Sci. Eng., A, 387-389 (2004) 447-455.

[Watanabe 2011] T. Watanabe, J. Mater. Sci., 46 (2011) 4095-4115.

[Wayne 1978] M. R. Wayne, Metall. Trans. A, 10A (1978) 1979-1489.

[Wei 2005] F.-G. Wei et K. Tsuzaki, Scr. Mater., 52 (2005) 467-472.

[Wei 2006] F. Wei et K. Tsuzaki, Metall. Trans. A, 37 (2006) 331-353.

[Wells 1989] D. B. Wells, J. Stewart, A. W. Herbert, P. M. Scott et D. E. Williams, Corrosion, 45 (1989) 649-660.

[Wen 2009] M. Wen, L. Zhang, S. Fukuyama et K. Yokogawa, Phys. Rev. B, 80 (2009) 094113.

[Wimmer 2008] E. Wimmer, W. Wolf, J. Sticht, P. Saxe, C. Geller, R. Najafabadi et F. Young, Phys. Rev. B, 77 (2008) 134305.

[Winning 2005] M. Winning et A. D. Rollett, Acta Mater., 53 (2005) 2901-2907.

[Wolf 1989] D. Wolf, Acta Metall. Mater., 37 (1989) 1983-1993.

[Wolf 1989] D. Wolf et J. F. Lutsko, Z. Kristallogr, 189 (1989) 239.

[Wolf 1990] D. Wolf, Acta Metall. Mater., 38 (1990) 781-790.

Y

[Yao 1991a] J. Yao et J. R. Cahoon, Acta Metall. Mater., 39 (1991a) 119-126.

[Yao 1991b] J. Yao et J. R. Cahoon, Acta Metall. Mater., 39 (1991b) 111-118.

[Yazdipour 2012] N. Yazdipour, A. J. Haq, K. Muzaka et E. V. Pereloma, Comput. Mater. Sci., 56 (2012) 49-57.

[Young Jr 1998] G. A. Young Jr et J. R. Scully, Acta Mater., 46 (1998) 6337-6349.

Z

[Zaiser 1998] M. Zaiser et P. Hähner, Philos. Mag. A, 77 (1998) 1515-1529.

[Zaiser 1999] M. Zaiser, K. Bay et P. Hähner, Acta Mater., 47 (1999) 2463-2472.

[Zakroczymski 2006] T. Zakroczymski, Electrochim. Acta, 51 (2006) 2261-2266.

[Zang 1999] D. Zang, P. Maroevic et R. B. McLellan, J. Phys. Chem. Solids, 60 (1999) 1649-1654.

ANNEXES

Sommaire - Annexes

Annexes 1 : 321

A. Dispositif expérimental d'électrodéposition 321

A. 1. Montage 321

A. 2. Préparation du bain de sulfamate de nickel (500mL) 322

B. Préparation des surfaces d'échantillon et réduction d'épaisseur 323

B. 1. Enrobage 323

B. 2. Polissages mécanique et électrolytique 324

Annexe 2 : Diffraction des Electrons rétrodiffusés (EBSD) 326

A. Définition : 326

B. Principe 326

Annexe 3 : Eprouvettes de traction 329

Annexe 4 : Microscopie électronique en transmission 331

A. Dispositif 331

B. Préparation d'échantillon 332

C. Analyse des clichés MET 333

D. Approche critique 335

Annexe 5 : Spectroscopie de désorption thermique 337

A. Dispositif expérimental 337

B. Approche théorique 338

Annexe 6 : La perméation électrochimique 340

A. Dispositif expérimental 340

B. Approche théorique de la diffusion 341

C - Le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux 343

C. 1. Approche cinétique 343

C. 2. Le modèle de piégeage utilisé pour la perméation 347

Annexe 7 : Modèle contraintes internes 349

Annexes 1 :

A. Dispositif expérimental d'électrodéposition

A. 1. Montage

Le dispositif expérimental d'électrodéposition est présenté sur la figure 1. Le montage developpé par A. Godon **[Godon 2010a]** est composé d'un réacteur et de trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et contre électrode).

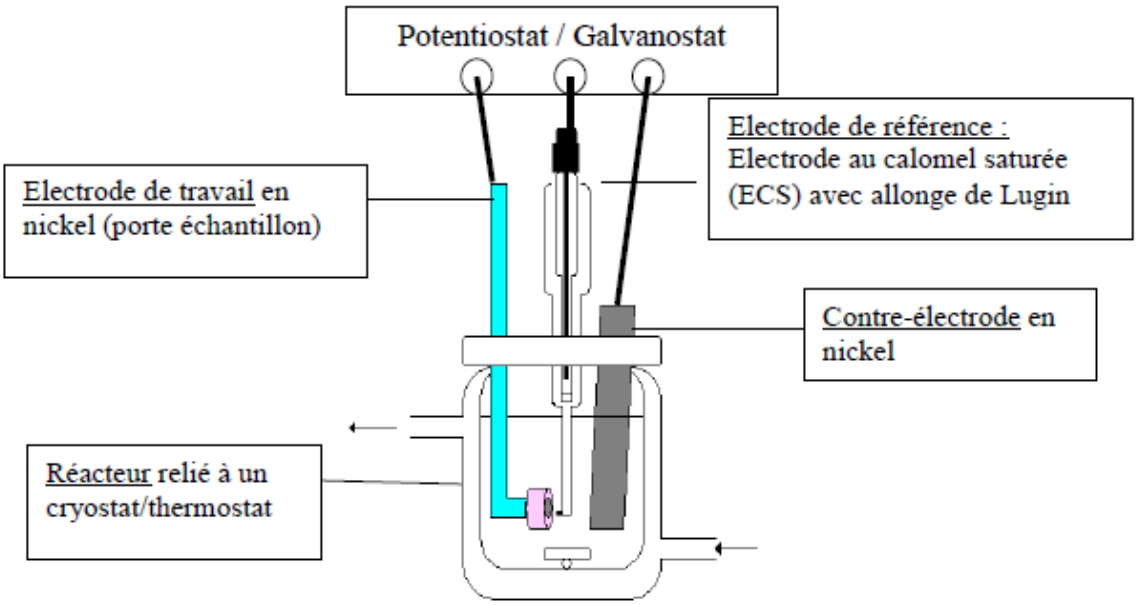


Figure 1 : Dispositif expérimental utilisé pour l'électrodéposition

Le réacteur est constitué d'une cellule en verre pyrex thermostaté à double paroi et d'un couvercle permettant de fixer les trois électrodes utilisées. Ce système permet d'obtenir une température homogène au sein de la solution. Dans le cadre de cette étude, une électrode au calomel saturée (ECS) dont le potentiel est de 250 mV/ESH a été utilisée comme électrode de référence. L'électrode de travail représente le substrat sur lequel le dépôt sera effectué : elle est en nickel monocristallin (100) de haute pureté (99,999%) et d'une surface de 2 cm². La contre électrode est une plaque de nickel de grande dimension. Un système de fixation a été mis en place pour pouvoir contrôler précisément la distance entre les différentes électrodes (distance entre électrode de travail et contre-électrode de 3 cm ainsi qu'une distance de 3,2

mm entre l'allonge et l'électrode de travail). Le volume de la cellule peut contenir jusqu'à 400 mL de solution de sulfamate de nickel. Cette dernière est maintenue à la température choisie (50°C) à l'aide d'un cryostat/thermostat. Le réacteur peut être placé sur un agitateur magnétique. Les électrodes sont reliées à un potentiostat de type VSP Biologic.

A. 2. Préparation du bain de sulfamate de nickel (500mL)

La composition de la solution de sulfamate a été choisie suite aux travaux de thèse d'A. Godon. Les critères pris en compte pour l'élaboration de ce bain sont l'utilisation de composés de haute pureté, une température de 50°C et un pH faible. Le premier permet de minimiser l'incorporation d'éléments étrangers au sein du revêtement qui auraient pour effet de modifier les propriétés et ainsi de produire un revêtement le plus pur possible. Le second critère permet de faciliter l'apport d'ions Ni^{2+} et de limiter les effets de l'hydrogène et enfin le pH utilisé est susceptible d'affiner la taille de grains.
Le principe de préparation de cette solution est le suivant :

- peser le chlorure de nickel de masse m=7,5 g (poudre verte compacte) dans un bécher de 1L sous sorbonne,
- ajouter un minimum d'eau, mettre sous agitation pour dissoudre, penser à rincer les parois du bécher,
- peser à part 150 g de sulfamate de nickel (poudre bleue compacte) sous sorbonne et ensuite l'ajouter à la solution précédente en l'entraînant avec de l'eau, ajouter un peu d'eau pour éliminer les traces de sulfamate sur les parois du bécher,
- peser 15 g d'acide borique sous sorbonne et ajouter un peu d'eau avant de l'incorporer à la solution précédente qui comprend le chlorure de nickel et le sulfamate de nickel sous agitation, ensuite chauffer lentement le mélange sous agitation pour finir de dissoudre l'acide borique,
- ramener la solution à température ambiante, verser la solution dans une fiole jaugée de 500 mL et ajuster au trait de jauge,
- reverser le tout dans un bécher propre et mesurer le pH (avant ajustement pH=3,7 - 3,8), le pH est ajusté avec une solution concentrée de carbonate de nickel. Lors de l'ajout du carbonate de nickel la solution se trouble, le pH augmente lentement. L'ajout de carbonate de nickel s'effectue jusqu'à un pH de 4,2,

- laisser reposer la solution avant de l'utiliser afin que toute la suspension se trouve au fond du bécher.

B. Préparation des surfaces d'échantillon et réduction d'épaisseur

La procédure de préparation de surface a été introduite par M. Sahal dans le cadre de ces travaux de thèse afin de supprimer les rugosités importantes induites par le polissage mécanique et également celles associées à l'émergence des bandes de glissement à la surface des échantillons déformés. Dans le cadre de nos travaux, cette procédure a été utilisée afin de préparer les surfaces de nos échantillons pour les essais de perméation électrochimique. Cette préparation est nécessaire pour éliminer les éventuels effets des rugosités sur la réactivité de surface des échantillons dans les solutions de chargement et de détection de l'hydrogène. D'autre part, les surfaces des éprouvettes de traction avant et après les essais mécaniques sont également préparées selon la même procédure pour supprimer les bandes de glissement qui émergent en surface. Notons que cette procédure présente un autre intérêt pour nos travaux. La diffusion de l'hydrogène dans le nickel est relativement faible, il est alors déterminant de réduire l'épaisseur des échantillons de perméation électrochimique afin que la durée des essais soit raisonnable. Suite à de nombreux travaux **[Brass 1995, Arantes 1994, Doyle 1995, Oudriss 2012a, 2012b]**, l'épaisseur des échantillons a été fixée à 180±20 µm. La préparation des surfaces est nécessaire pour obtenir une telle épaisseur.

Le protocole de préparation des surfaces est composé de deux étapes ; un premier polissage mécanique suivi d'un polissage électrolytique. Avant d'aborder plus de manière plus précise chacun des traitements, nous décrivons un élément commun aux deux étapes de préparation de surface : l'enrobage des échantillons.

B. 1. Enrobage

Tout les échantillons de nickel polycristallin et les éprouvettes de nickel monocristallin sont enrobées dans une résine de type MECAPREX MA2, de façon à réaliser le polissage mécanique et électrolytique. Cet enrobage est résistant dans le bain d'électropolissage (mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 et de méthanol MeOH). La cohésion entre l'échantillon

métallique et la résine est améliorée par l'application d'un vernis (LACOMIT) sur les faces latérales de l'échantillon métallique.

B. 2. Polissages mécanique et électrolytique

Dans un premier temps, un polissage mécanique est effectué sur les échantillons enrobés avec des disques de SiC, jusqu'au grade 4000. Cette première étape permet de réduire l'épaisseur des échantillons. Ensuite, afin d'éliminer la rugosité de la surface des échantillons et éliminer la couche d'écrouissage introduite par le polissage mécanique, un polissage électrolytique est nécessaire. Il consiste à dissoudre une certaine épaisseur du métal en imposant un courant anodique, dans un milieu convenablement choisi. Les conditions de cette opération ont été optimisées et établies par M. Sahal, et le dispositif utilisé est présenté sur la figure 2.

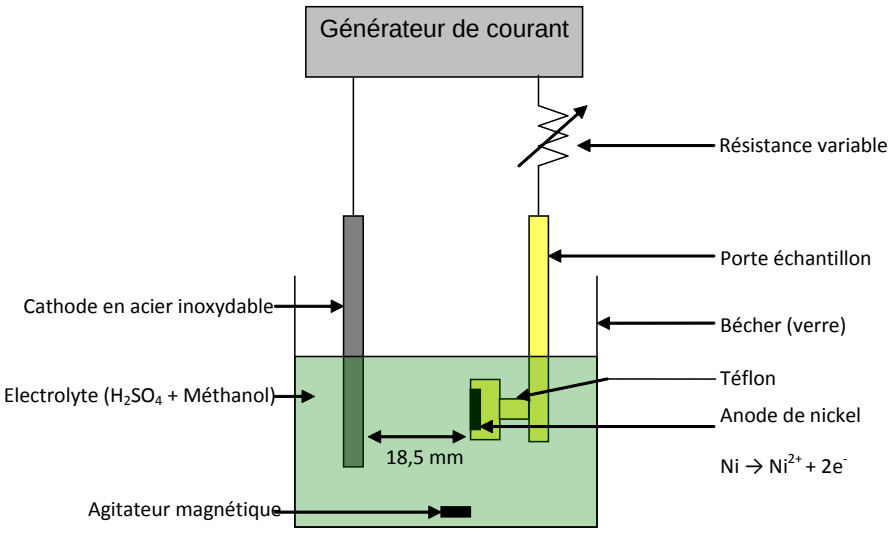
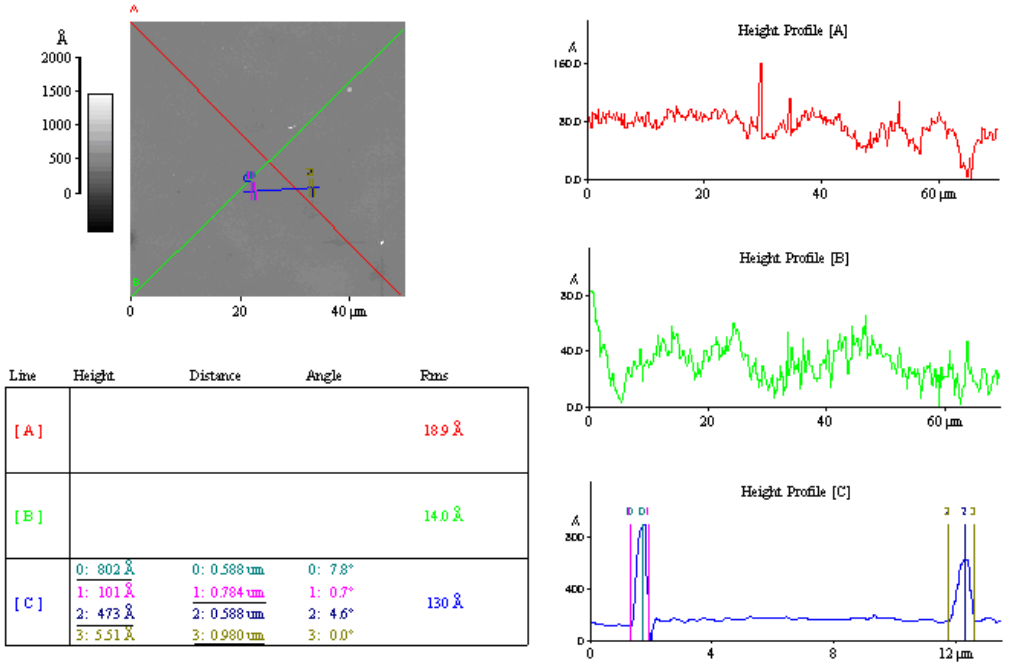


Figure 2 : Montage pour le polissage électrolytique.

L'électropolissage est alors réalisé dans un mélange H_2SO_4 (40mL) et MeOH (280mL), suivant des conditions opératoires optimisées dans des travaux antérieurs et garantissant un bon état de surface reproductible **[Sahal 2006]**. L'échantillon est placé à une distance de 18 mm d'une électrode d'acier inoxydable, dans un bécher contenant la solution d'électropolissage. Le polissage s'effectue à une température contrôlée de 18 °C et sous une agitation constante. La densité de courant égale à 0,26 A/cm² est appliquée à l'échantillon pendant 10 min. Elle permet de dissoudre une épaisseur de nickel qui a été évaluée

approximativement à 50 µm. Une fois l'électropolissage terminé, la surface est rincée à l'eau Milli-Q^{TM} et séchée par air sous pression sec et purifié.

Ce protocole permet d'obtenir un état de surface « miroir », de rugosité inférieure à 2 nm. Selon les travaux de El-Alami [**El-Alami 2007**], le profil de rugosité déterminer par analyse AFM sur des échantillons de nickel monocristallin (figure 3) montre que la rugosité (Rms) de la partie analysée est inférieure à une vingtaine d'Angstrom, er de rares nodules, probablement des poussières ou des nodules d'oxyde, de taille inférieure au micro et de hauteur à 100 nm peuvent apparaitre



Line	Height	Distance	Angle	Rms
[A]				18.9 Å
[B]				14.0 Å
[C]	0: 802 Å 1: 101 Å 2: 473 Å 3: 5.51 Å	0: 0.588 µm 1: 0.784 µm 2: 0.588 µm 3: 0.980 µm	0: 7.8° 1: 0.7° 2: 4.6° 3: 0.0°	130 Å

Figure 3 : Image et profils AFM de la rugosité d'un échantillon de nickel après polissage mécanique et électrochimique ***[Al Alami 2007]****.*

La préparation des surfaces des échantillons et des éprouvettes représente donc une des principales étapes avant de réaliser les essais de perméation électrochimique et mécaniques. Elle permet de réduire l'épaisseur des échantillons, et d'obtenir des surfaces avec des rugosités négligeables vis-à-vis des processus étudiés.

Annexe 2 : Diffraction des Electrons rétrodiffusés (EBSD)

A. Définition :

Lorsque la technique de caractérisation par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD : Electron Back-Scatter Diffraction) est couplée à un microscope électronique à balayage (MEB), elle permet d'obtenir plusieurs paramètres métallurgiques tels que les orientations des grains, la texture, identification et distributions des phases…etc. Cette technique a été largement utilisée pour plusieurs raisons ; une préparation de surface relativement simple, une acquisition des données plus rapide, et donne accès à plusieurs informations sur la microstructure à l'échelle submicronique.

Dans le cadre de ce projet, cette technique a été principalement utilisée afin de déterminer les caractéristiques associées aux joints de grains dans les polycristaux de nickel. En effet, l'EBSD permet d'évaluer la densité et la nature des joints de grains selon plusieurs critères ; l'orientation des grains, réseaux de coïncidences (CSL)…etc. Nous allons décrire par la suite le principe de cette technique ainsi que les conditions utilisées pour nos échantillons.

B. Principe

Le dispositif EBSD est couplé à un microscope électronique MEB FEI Phillips, quanta 200, FEG/ESEM. Le microscope électronique fonctionne sous une tension d'accélération de 20kV en mode haut vide (vide total de 1×10^{-6} mBar) et présente une résolution de 3 nm. L'échantillon est placé dans la chambre du microscope avec une inclinaison à 70° en direction du détecteur par rapport à la lentille du microscope [Pouchou02] comme indiqué figure 1a. La distance de travail utilisée est de 15 mm. Un faisceau d'électrons incidents est alors focalisé sur la surface. Afin d'obtenir une parfaite focalisation, la fonction « focalisation dynamique » du microscope est activée. D'autres paramètres sont également fixés tels que l'astigmatisme du faisceau, taille de spot, tension d'accélération, …

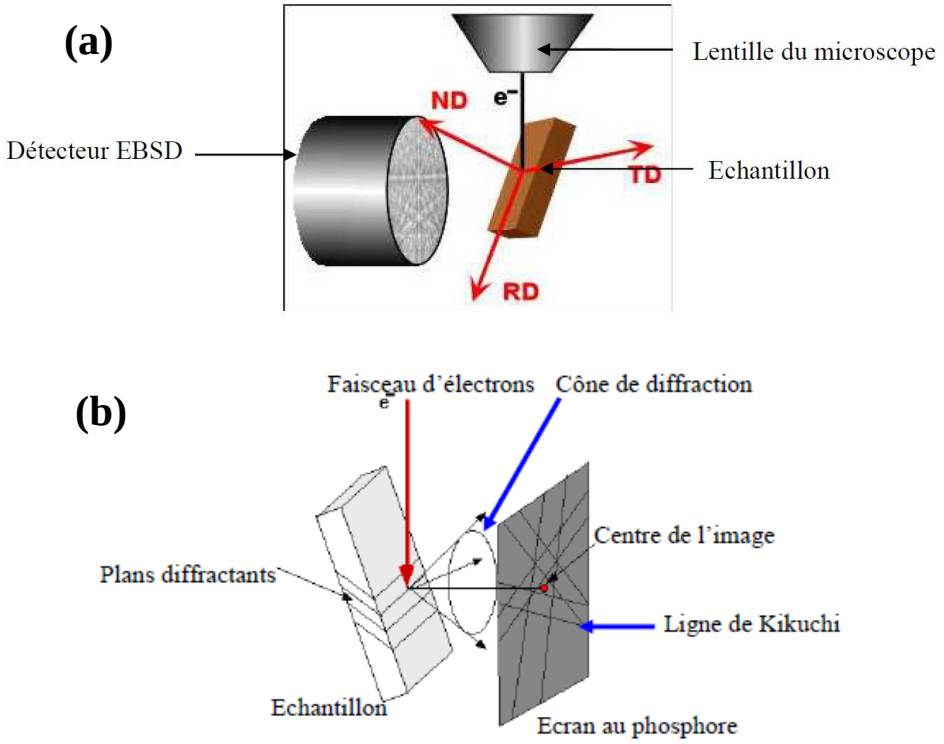


Figure 1 : (a) Position de l'échantillon par rapport au détecteur EBSD, (b) Cône de diffraction et formation des lignes de Kikuchi.

Lorsque les électrons incidents (tension d'accélération de 20 kV) viennent frapper la surface de l'échantillon, ils pénètrent la surface sur une certaine profondeur et une partie de ces électrons incidents est ensuite rétrodiffusée hors de l'échantillon. Une fraction des électrons rétrodiffusés peut avoir subi la diffraction de Bragg sur certaines familles de plans cristallographiques. La diffraction se fait sur 360° et chaque plan qui diffracte crée un « cône de diffraction » dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires. Couplé à un capteur, le détecteur EBSD est composé d'un écran phosphorescent qui se trouve directement dans la chambre d'analyse du microscope (figure 1b). Il existe donc autant de cônes de diffraction que de plans diffractants. L'espacement entre ces différents cônes permet d'obtenir la distance entre les plans cristallins. L'indexation des plans cristallographiques s'effectue par l'acquisition des lignes de Kikuchi avec le logiciel OIM-TSL (Orientation Imaging Microscopy) couplé au MEB. Le diagramme capté sur un écran de phosphore dans la chambre du MEB est repris par une caméra et visualisé sur un écran extérieur. A partir du diagramme des lignes de Kikuchi, le logiciel OIM calcule l'orientation de la zone d'analyse. Les orientations sont représentées sur une figure de pôle inverse et elle est appelée

« cartographie EBSD ». La résolution des cartographies dépend essentiellement du pas, lors de nos analyses le pas varie entre 30 nm et 50 nm suivant le type d'échantillon (30 nm pour les échantillons à faibles tailles de grains et 50 nm pour des échantillons à plus grosses tailles de grains). Le pas permet aussi de déterminer le temps d'acquisition. La figure 2 présente de façon schématique la démarche qui est mise en place pour obtenir une cartographie EBSD.

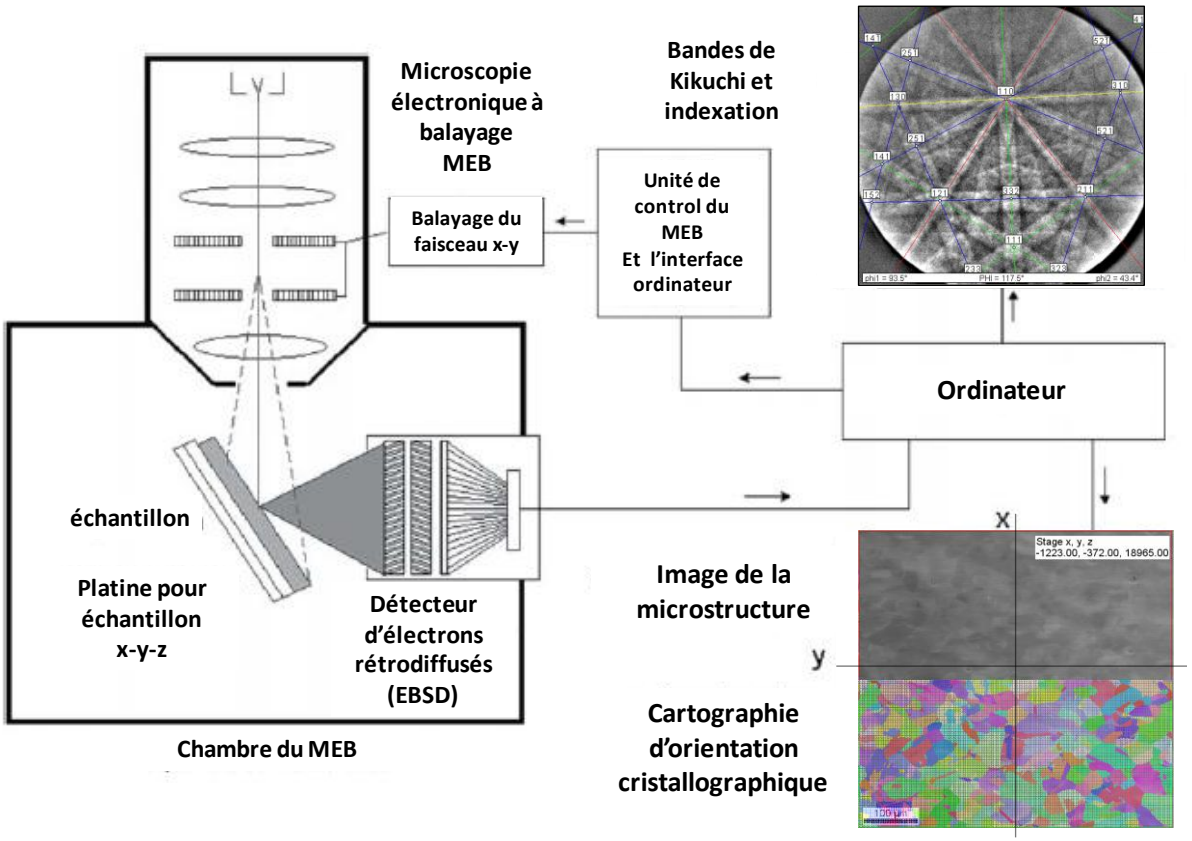


Figure 2 : Etapes pour réaliser une analyse en MEB-EBSD.

Il faut souligner qu'une préparation de la surface de l'échantillon est nécessaire avant chaque analyse EBSD afin d'éliminer les éventuels défauts de surface qui sont susceptibles d'altérer l'acquisition des données. La procédure de cette préparation est la même que celle décrite dans l'annexe-1B. Elle consiste en un polissage mécanique avec du papier abrasif SiC jusqu'au grade 4000, suivi d'un polissage électrolytique.

Annexe 3 : Eprouvettes de traction

Deux géométries d'éprouvettes de traction en nickel monocristallin orienté (100) ont été utilisées dans l'étude de l'influence des défauts extrinsèques sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Une première série d'éprouvettes présentant des petites dimensions (PE : petites éprouvettes) et une seconde avec des géométries plus importantes (GE : grandes éprouvettes).

La série des PE est principalement destinée à la caractérisation microstructurale, alors que les grandes éprouvettes ont été consacrées aux essais de perméation électrochimique et de thermo-désorption. La figure 1 représente les deux éprouvettes avec leurs différentes dimensions. Nous pouvons noter que seule l'épaisseur ne varie pas.

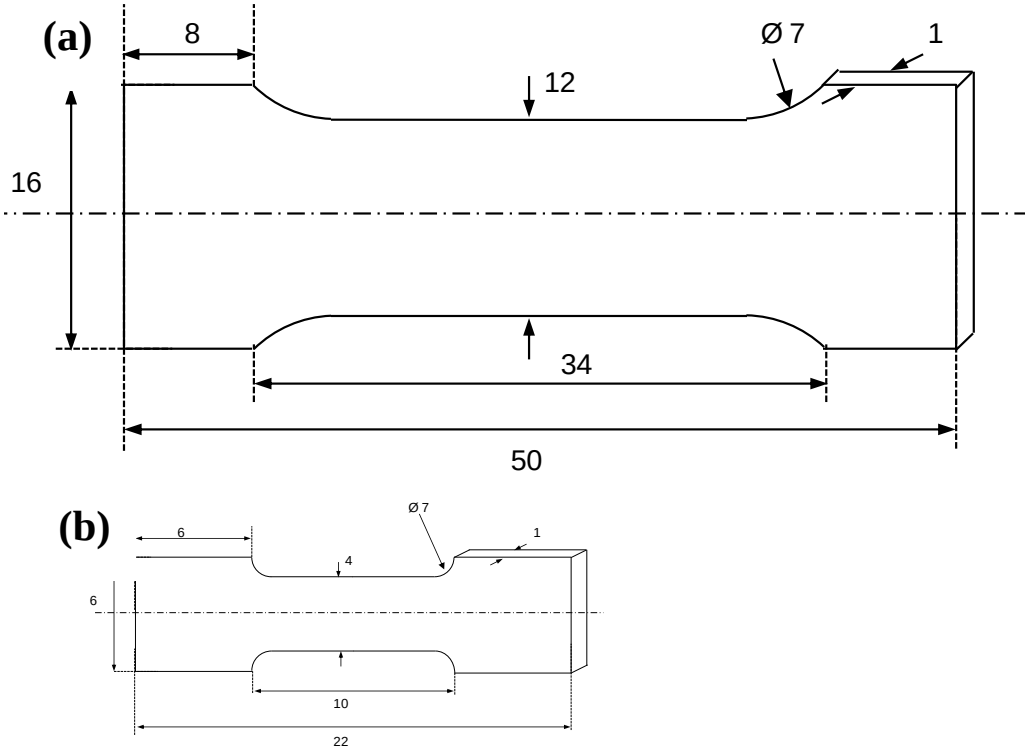


Figure 1:Dimensions des éprouvettes : (a) grande éprouvette (GE), (b) petite éprouvette (PE).

Afin d'éviter les éventuels effets du changement d'échelle, une étude numérique a été conduite pour adapter les géométries des éprouvettes et prédire leur comportement lors d'une sollicitation mécanique. Ainsi, une simulation par éléments finis via Comsol Multiphysics 4 a été réalisée sur la zone utile sollicitée des deux formats d'éprouvette. La figure 2 présente la

zone sollicitée de l'éprouvette, avec le maillage adapté, et le comportement de cette zone lors d'une sollicitation en traction. Ce dernier est présenté selon le critère de Von Mises.

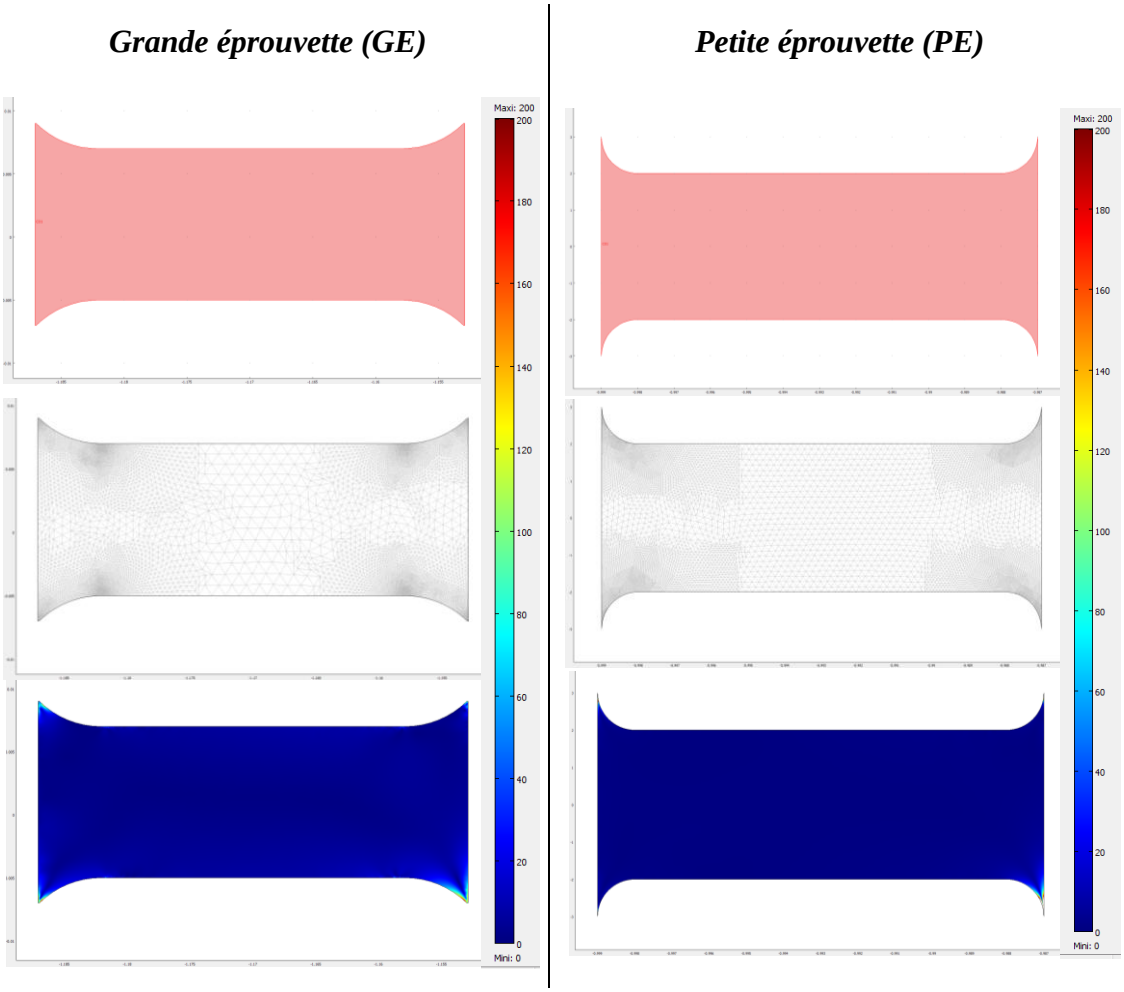


Figure 2 : Résultats de la simulation numérique par éléments finis via Comsol Multiphysics d'un chargement en traction sur les deux géométries d'éprouvettes. La petite éprouvette avec une force de 600 N, et la GE avec une force de 2500 N.

Selon les résultats de la simulation numérique, aucune concentration de contraintes n'est à relater dans les deux géométries d'éprouvette. De plus, malgré un changement d'échelle et une augmentation de la force appliquée sur les GE, la distribution de l'énergie de distorsion élastique (critères de von Mises) reste relativement uniforme.

D'autre part, les essais mécaniques en traction monotone réalisés avec la micro-machine de fatigue/traction Kammrath & Weiss 5kN (chapitre IV) montre une bonne corrélation entre les courbes contraintes-déformation entre les deux types d'éprouvettes.

Annexe 4 : Microscopie électronique en transmission

A. Dispositif

Cette technique a été utilisée afin de caractériser la microstructure à une échelle plus fine. Celle-ci permet d'observer l'échantillon par transparence à l'aide d'un faisceau d'électrons. L'appareil utilisé est de type JEOL JEM 2011. Le faisceau d'électrons est obtenu en chauffant une pointe en LaB_6. Les électrons ainsi libérés sont accélérés grâce à une différence de potentiel (200 kV). Pour que ce faisceau se propage correctement dans la colonne du microscope, un vide est imposé, de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-10} mbar. Avant d'arriver sur l'échantillon, le faisceau passe à travers différents systèmes composés essentiellement de lentilles magnétiques et ce afin de focaliser correctement le faisceau. Les images sont obtenues par la projection des électrons sur un écran fluorescent. Suivant la focalisation du faisceau, plusieurs modes d'imagerie sont obtenus, figure 2 (images en champ clair, image en champ sombre, image de diffraction). Les différents modes d'imagerie donneront des informations différentes sur le matériau avec une résolution de l'ordre de 10^{-10} m.

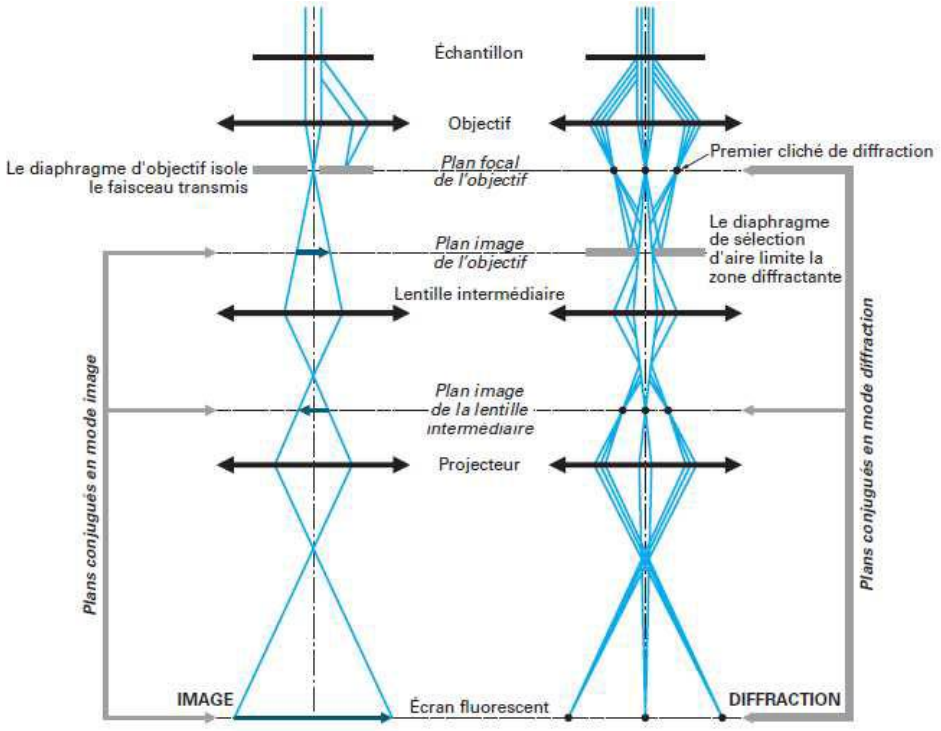


Figure 1: Parcours des électrons permettant d'obtenir soit une image soit un cliché de diffraction ***[Karlik 2008]****.*

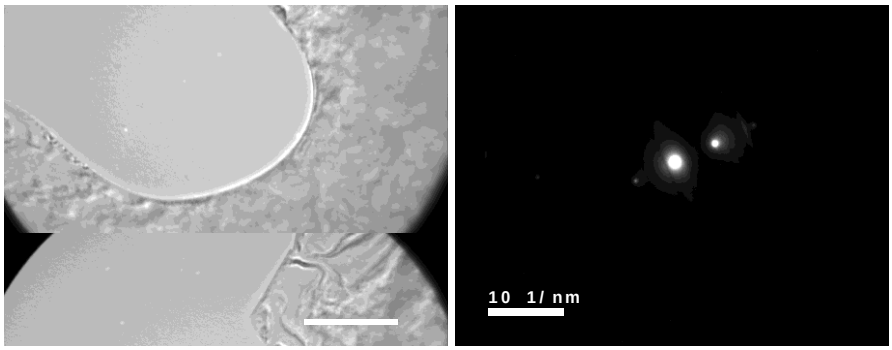


Figure 2 : Image obtenue en mode image en champ clair (à droite) et en mode diffraction (à gauche) sur du nickel monocristallin déformé.

B. Préparation d'échantillon

Pour la préparation d'échantillon dédié à la microscopie électronique en transmission, des carrés ayant pour dimension 4 mm × 4 mm sont découpés puis arrondis pour obtenir des lames de diamètre 3 mm. La lame obtenue étant trop épaisse (autour de 1 mm), elle doit être amincie jusqu'à 100 - 120 µm au moyen d'une polisseuse en utilisant les papiers abrasifs de granulométrie 1000 et 1200.

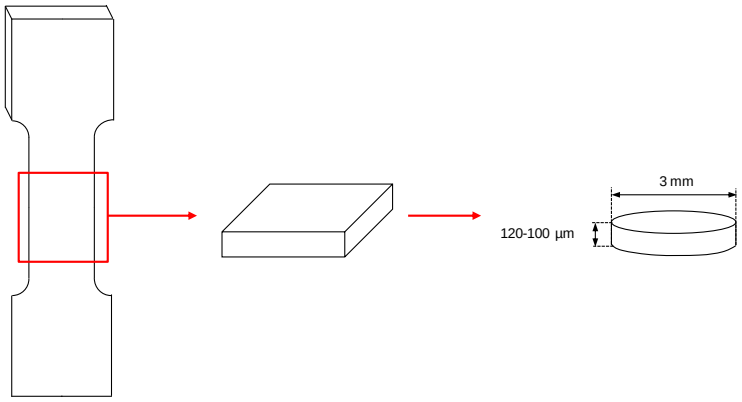


Figure 3 : Etapes de préparation d'une lame mince.

L'échantillon est aminci petit à petit grâce à un plot muni d'une vis micrométrique. Sachant que nous souhaitons observer la microstructure du revêtement, l'amincissement de la lame se fait du côté substrat. Avant d'effectuer l'amincissement chimique de la lame, une cuvette est amorcée par l'utilisation d'un Dimpler Grinder sur l'échantillon afin de servir de guide. L'échantillon se trouve sur un support en rotation et une meule en rotation vient se positionner perpendiculairement sur l'échantillon. L'abrasion est obtenue grâce à l'ajout d'une pâte diamantée (1/4 µm) entre l'échantillon et la meule humidifiée. Par la suite, l'amincissement

chimique double jet (Tenupol-5) est utilisé pour le polissage électrochimique, cf. figure 4. Cette technique consiste à dissoudre la surface de l'échantillon grâce à l'action hydrodynamique d'un jet de dissolvant. Elle permet ainsi d'obtenir des surfaces brillantes sans aspérité et de supprimer l'éventuel écrouissage dû à la préparation mécanique.

L'échantillon se trouvant dans le porte-échantillon fait office d'anode et une cathode est placée de part et d'autre de l'échantillon. L'amincissement se fait des deux cotés de l'échantillon. Pour éviter l'amincissement des deux côtés, du vernis LACROMIT est placé du côté couche. Une différence de potentiel est imposée entre les buses et l'échantillon et l'électrolyte est envoyé sous forme de jet au travers des buses sur l'échantillon. Petit à petit l'échantillon est dissous et s'amincit jusqu'à former un trou. L'électrolyte utilisé est une solution de 25% d'acide nitrique dilué dans du méthanol, refroidi à -20°C. La différence de potentiel est de 13 V et l'intensité mesurée autour du 110 mA. Lors de l'amincissement, la formation du trou est perçue grâce à un faisceau laser et une cellule photosensible.

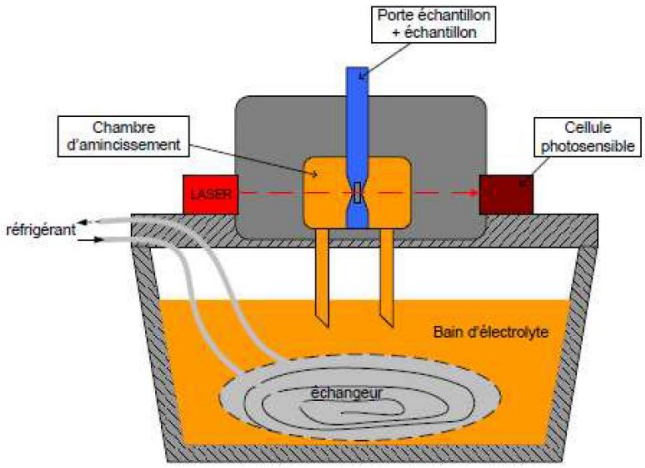


Figure 4 : Amincissement chimique double jet.

C. Analyse des clichés MET

L'analyse des clichés MET permet d'évaluer la densité des dislocations au niveau des cellules et murs de dislocations. Les mesures de ces densités s'effectuent à partir de la méthode des intersections proposée initialement par Smith et Gurthman [**Smith 1967**]. Cette méthode est applicable au sens strict pour une distribution statistiquement isotrope. La densité de dislocations est par définition la longueur cumulée de défauts par unité de volume :

$$\rho = \frac{l_i}{V} \ (\mathrm{m}^{-2}) \qquad (1)$$

Dans la situation qui nous occupe, le volume V est donné comme le produit entre l'épaisseur t de la lame mince et une aire A.

Méthodologie.

Un réseau de droites parallèles d'espacement aléatoire est de longueur totale L_t est superposé au cliché photographique de la microstructure d'une cellule de dislocation délimitée par des murs. Le nombre total de dislocations N intersectant les droites est déterminé. La longueur totale des dislocations projetée sur l'aire A de la surface observée l_{tp} est alors obtenue à l'aide de l'expression suivante (figure 1) :

$$l_{tp} = \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{N}{L_t} \right) \cdot A \qquad (2)$$

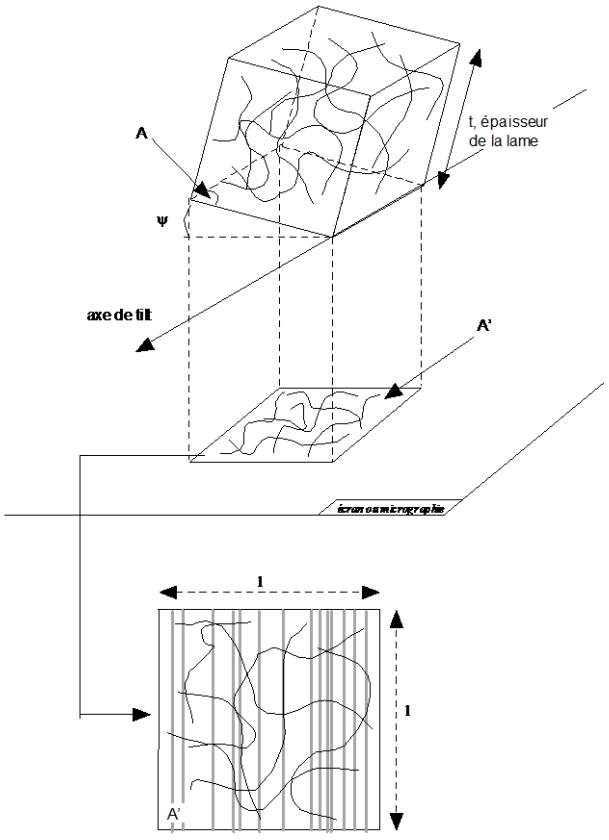


Figure 5 : Projection d'un volume V sur le plan d'une micrographie en mode image.

Dans le cas d'une distribution isotrope, la longueur totale de dislocation par unité de volume s'exprime en fonction de la longueur totale de dislocation projetée l_{tp} :

$$l_t = \frac{4}{\pi} \cdot l_{tp} \tag{3}$$

Pour finir, la densité de dislocations est déduite de la combinaison des équations (1), (2) et (3) :

$$\rho = \frac{l_t}{V} = \frac{4}{\pi \cdot A \cdot t} \cdot l_{tp} = \frac{4}{\pi \cdot A \cdot t}\left(\frac{\pi N}{2L_T}\right) \cdot A = \frac{2N\cos(\Psi)}{tL_T} \tag{4}$$

Dans le cas de notre étude, cette démarche a été utilisée pour mesurer la densité de dislocations au niveau des murs et des cellules comme le présente la figure 6. De plus, les dimensions de ces hétérogénéités sont également mesurées.

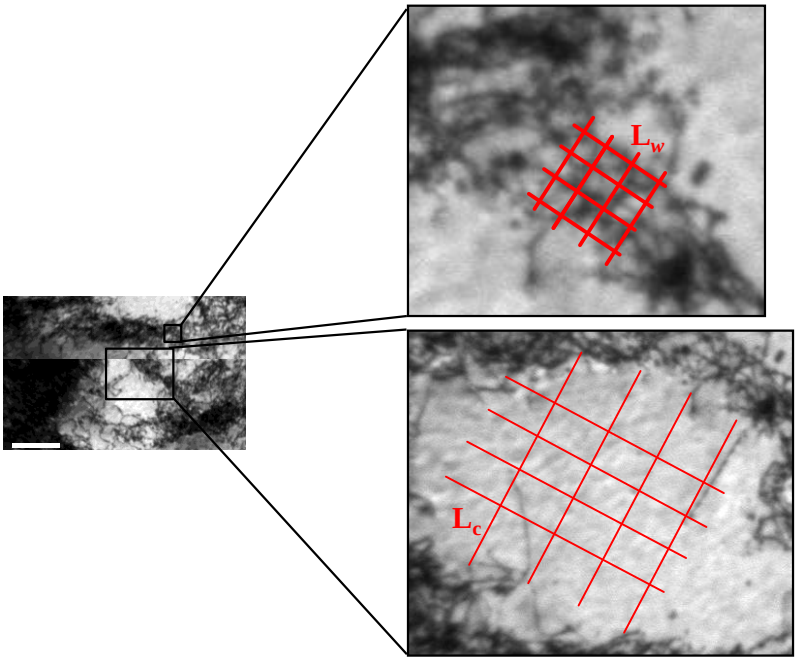


Figure 6: Illustration du réseau de droites superposé à la micrographie MET d'un mur et d'une cellule de dislocation.

D. Approche critique

La méthode de mesures des densités de dislocations et des dimensions des différentes hétérogénéités est une approche statistique, d'une mesure à une autre elle peut présenter une incertitude. Dans le cadre de notre étude, pour un niveau de déformations en traction donné

(70%), deux mesures ont effectuées par deux opérateurs différents. La figure 7 représente une comparaison des résultats obtenus selon les deux opérateurs.

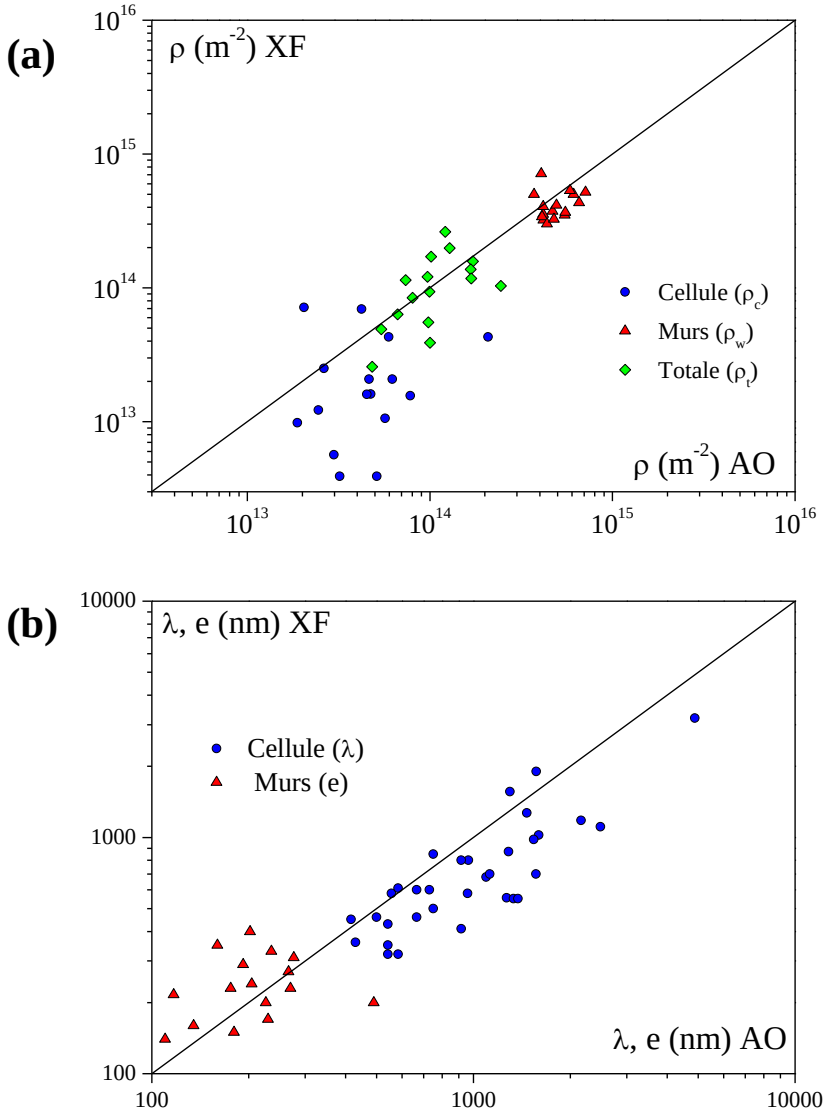


Figure 7 : Comparaison des mesures réalisées par deux opérateurs (a) densités de dislocations au niveau des murs (ρ_w), cellules (ρ_c), et totale (ρ_t), (b) les dimensions des murs (e) et des cellules (λ).

On peut constater qu'en termes de densité de dislocations, une incertitude plus importante est constatée pour les densités de dislocations au niveau des cellules contrairement aux murs. Cette incertitude est la conséquence des faibles densités de dislocations au niveau de ces hétérogénéités. Par ailleurs, les dimensions des cellules et murs mesurées par les deux opérateurs sont relativement comparables.

Annexe 5 : Spectroscopie de désorption thermique

A. Dispositif expérimental

Les essais de spectroscopie de désorption thermique sont réalisés par un analyseur d'hydrogène HORIBA EMGA-621W (figure 1a) et la mesure est effectuée par catharométrie (figure 1b). Le matériau à analyser est chauffé par effet Joule dans la chambre de combustion par l'intermédiaire d'un creuset en graphite. La conductivité thermique d'un mélange gazeux varie en fonction de sa composition. La mesure permet de détecter la présence d'éventuels gaz autre que celui du gaz vecteur (ici, le gaz vecteur est l'argon sous une pression de 4 bars). Nous mesurons ainsi la variation de résistance électrique par un pont de Wheatstone.

Cet appareil nécessite une calibration spécifique consistant à réaliser une désorption sur trois creusets en graphique seuls (support de l'échantillon) puis trois échantillons témoins à 7,1 ppm massique. La calibration est effectuée entre ces points « bas » et points « hauts ». Notons que cette calibration est spécifique au mode d'essai utilisé d'où la nécessité de faire deux calibrations, une pour le mode « dosage complet » et une autre pour le mode « rampe ».

Notons également que la température est directement déduite de la puissance fournie par l'appareillage (table de conversion intrinsèque au logiciel d'acquisition) provoquant une erreur sur la température de ±10°C. La sensibilité de la mesure de la concentration d'hydrogène est de l'ordre de 0,01 ppm massique.

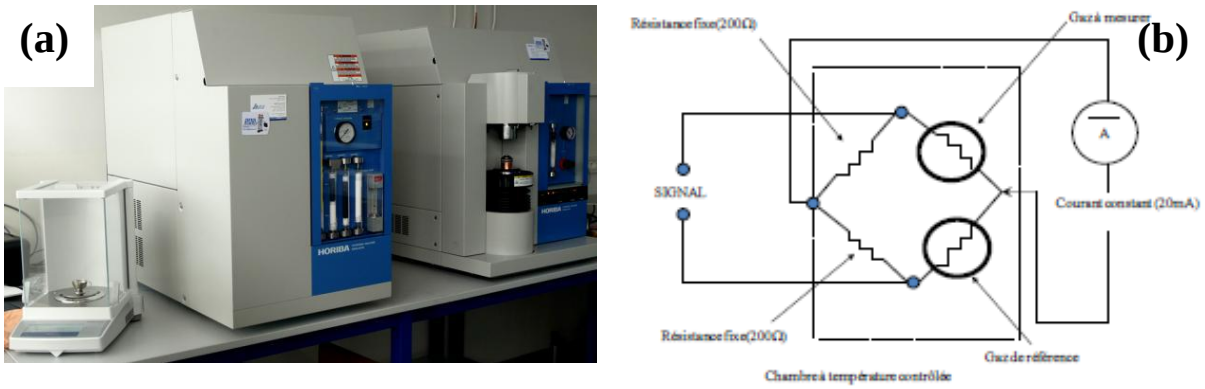


Figure 1 : Dispositif de spectroscopie de désorption thermique

B. Approche théorique

La figure 2 représente les niveaux d'énergie d'un site interstitiel E_a et de piégeage ΔE_{TL}. L'énergie d'activation nécessaire à un hydrogène pour quitter le site de piégeage est plus importante que celle du site interstitiel. Ainsi, le taux de dépiégeage de l'hydrogène est une fonction de cette barrière énergétique et c'est pourquoi, il est important de l'estimer afin de localiser les sites de ségrégation préférentielle pour l'hydrogène.

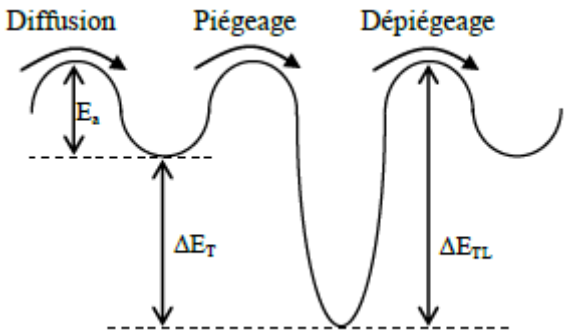


Figure 2 - Représentation des niveaux d'énergie associés à un site interstitiel et à un site de piégeage avec ΔE_D l'énergie d'activation de la diffusion, ΔE_T l'énergie de piégeage et ΔE_{TL} l'énergie totale du piège.

La réaction de dépiégeage pour être écrite de manière schématique comme :

$$\boxed{H}_{Trap} \rightleftharpoons \square_{Trap} + H_{lattice} \quad (1)$$

A partir de l'équation (1), il est possible d'exprimer l'évolution de la dérivée du taux de piégeage au cours du temps dans le cas d'un essai de désorption thermique :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = A(1-x)\exp\left[-\frac{E_{TL}}{RT}\right] \quad (2)$$

avec $x = \frac{N_0 - N}{N_0}$

avec N_0 la quantité d'hydrogène piégé à t=0, N la quantité d'hydrogène piégé à t≠0, T la température (K) où , θ la vitesse de balayage (K/s), T_0 la température à t=0, R la constante des

gaz parfait (8,31 J.K-1.mol-1) et A une constante. En appliquant le théorème mathématique (U.V)'=U(x).V'(x) + U'(x).V(x) avec U(x)=A.(1-x) et $V(x) = \exp\left[- E_{TL} \middle/ RT \right]$ nous obtenons :

$$U'(x) = -A\frac{\partial x}{\partial t}$$

$$V'(x) = -\frac{E_{TL}}{R}\exp\left[- E_{TL} \middle/ RT \right] \times \frac{d}{dt}\left[\left(\frac{1}{T_0 + \varphi t} \right) \right] = \frac{E_{TL}\varphi}{RT^2}\exp\left[- E_{TL} \middle/ RT \right] \quad \left[\left(\frac{1}{U} \right)' = -\frac{U'}{U^2} \right]$$

Au final, lorsque le maximum du taux de désorption est obtenu soit les maximums des pics du spectre de désorption, nous avons :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt}\left(\frac{E_{TL}\varphi}{RT^2} - A\exp\left[- E_{TL} \middle/ RT \right] \right) = 0 \tag{3}$$

conduisant ainsi à

$$\left(\frac{E_{TL}\varphi}{RT^2} = A\exp\left[- E_{TL} \middle/ RT \right] \right) \tag{4}$$

avec T_P la température reliée au maximum des pics du spectre de désorption. Finalement, en prenant le logarithme de l'équation (4) et en dérivant par rapport à $(1/T_P)$, nous obtenons l'équation (5) préalablement écrite dans le chapitre II.

$$\frac{\partial \ln\left(\varphi \middle/ T_P^2 \right)}{\partial\left(1/T_P \right)} = -\frac{E_{TL}}{R} \tag{5}$$

Annexe 6 : La perméation électrochimique

A. Dispositif expérimental

Le montage de perméation est composé de deux compartiments thermostatés. L'échantillon est positionné dans un porte-échantillon en téflon dont l'ouverture est de 1 cm de diamètre soit une surface active de 0,785 cm^2.

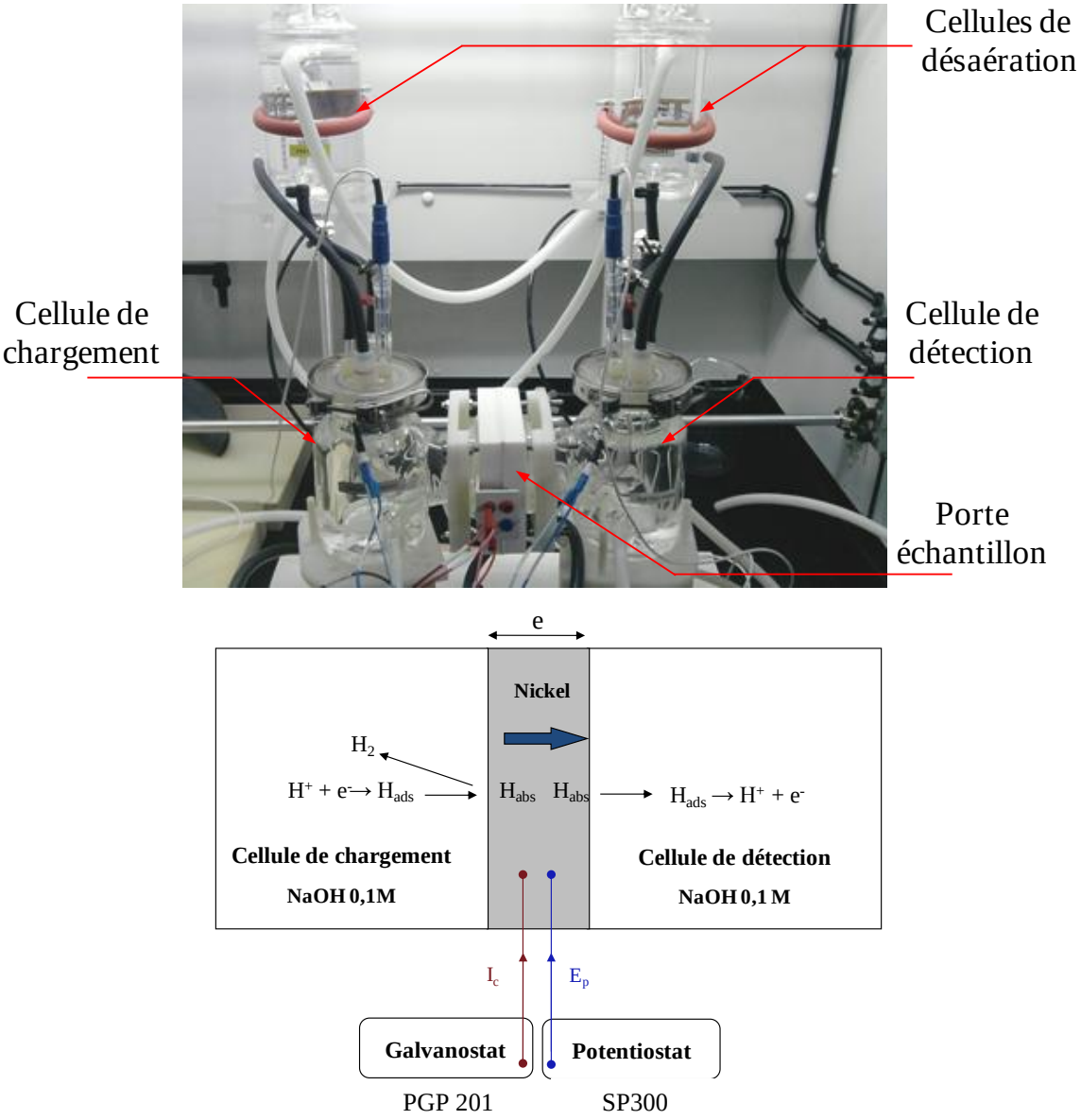


Figure 1 : Montage de perméation électrochimique

La figure 1 présente le dispositif expérimental de la perméation électrochimique ainsi que les processus électrochimique qui interviennent durant un essai.

B. Approche théorique de la diffusion

Les processus de diffusion de l'hydrogène dans une membrane peuvent être décrits selon les équations de Fick :

$$j_H = -D\frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

avec C la concentration en hydrogène, D le coefficient de diffusion, j le flux d'hydrogène, et x la profondeur.

Pour résoudre les équations de Fick, il est nécessaire de connaître deux conditions aux limites et une condition initiale. Ces conditions dépendent des conditions expérimentales.

Comme condition initiale, on prend $C(x, t = 0) = 0$ pour $0 < x < e$, où e désigne l'épaisseur de l'échantillon. Cela exprime tout simplement l'absence d'hydrogène dans le métal avant chargement. Le temps $t = 0$ correspond au début du chargement, c'est-à-dire l'instant où la face d'entrée est polarisée cathodiquement.

On suppose que tout l'hydrogène qui arrive sur la face de sortie est immédiatement consommé par oxydation:

$$H \rightarrow H^+ + e^- \quad (3)$$

Par conséquent, il n'y a pas d'accumulation d'hydrogène en $x = e$, et l'une des conditions aux limites s'écrit :$C\ (e, t) = 0$ *pour* $t > 0$

En ce qui concerne la deuxième condition aux limites, on prend généralement $C(0, t) = C_0$ (constante) pour $t > 0$, ce qui signifie que la concentration sur la face d'entrée s'établit instantanément et qu'elle est constante. Ceci est justifié si on admet que la décharge électrochimique de l'hydrogène est rapide devant sa diffusion.

Dans ces conditions, la résolution de l'équation (2) peut être réalisé en utilisant la méthode de la transformée de Laplace ou de la séparation des variables. Finalement pour le flux P, on

obtient selon la méthode utilisée, deux expressions identiques, mais avec des formulations mathématiques différentes:

$$j = j_\infty \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau} \right] \qquad (4)$$

$$j = j_\infty \left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left[-n^2\pi^2\tau \right] \right] \qquad (5)$$

avec

τ=D.t/e : variable réduite adimensionnée, proportionnelle au temps t,

j_∞ : flux en régime stationnaire

Il existe un domaine continu, dans tous les régimes transitoires, pour lequel le premier terme de l'une ou l'autre des séries suffit pour connaître précisément la valeur du flux par rapport au flux stationnaire.

L'expression (4) converge rapidement pour des temps courts, ce qui permet de se limiter au premier terme de cette expression puisque le deuxième terme de cette série est de l'ordre de 10^{-4} dès que t est inférieur à 0,3. Finalement l'expression devient :

$$\frac{j}{j_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \exp\left[-\frac{1}{4\tau} \right] \qquad \text{pour} \qquad \tau < 0{,}3 \qquad (6)$$

De même, la solution apportée par la méthode de séparation des variables dans l'expression (5) devient lorsque le premier terme suffit :

$$\frac{j}{j_\infty} = 1 - 2\exp\left[-\pi^2\tau \right] \qquad \text{pour} \qquad \tau > 0{,}3 \qquad (7)$$

Donc l'évolution du flux d'hydrogène durant un essai de perméation peut être décrite par les deux expressions (6) et (7). Cependant, il faut souligner que ce modèle ne considère pas l'effet du piégeage de l'hydrogène dans la membrane.

D'autre part, dans le cadre d'une description du solide présentant seulement des sites interstitiels distribués de façon homogène, le coefficient D est constant et correspond alors au coefficient de diffusion interstitielle D_L, et ne dépend que de la température et de la

concentration C qui correspond à la concentration interstitielle ou la solubilité. Cette situation conduit à exprimer l'équation de Fick selon :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_L Div\left[\overrightarrow{grad}(C_L)\right] = 0 \text{ , c'est-à-dire : } \frac{\partial C}{\partial t} - D_L \Delta C_L = 0 \qquad (8)$$

C - Le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux

C. 1. Approche cinétique

L'équilibre entre la concentration d'hydrogène piégé et l'hydrogène interstitiel peut être approché par les modèles cinétiques proposées par McNabb et Krom **[McNabb 1963, Krom 2000]**. L'état d'énergie associé aux deux types de sites (hydrogène interstitiel L et hydrogène piégé T) et les barrières énergétiques en résultant sont présentées sur la figure 2 :

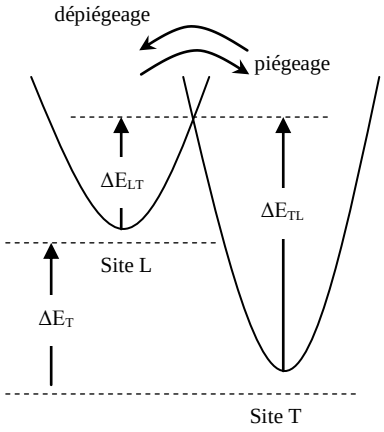


Figure 2 - Description énergétique simple des deux états possibles pour l'hydrogène dans un solide.

En considérant l'équation cinétique $H_L \Leftrightarrow H_T$, l'évolution de la concentration en hydrogène piégé C_T au cours du temps peut être définie comme une fonction de la dérivée temporelle de la concentration d'hydrogène se déplaçant des sites interstitiels aux sites de piégeage $\left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{LT}$ (étape de piégeage) et de la dérivée temporelle de la concentration d'hydrogène se

déplaçant des sites de piégeage aux sites interstitiels $\left.\frac{\partial C_T}{dt}\right|_{LT}$ (étape de dépiégeage). Par conséquent, la cinétique de piégeage globale est définie selon :

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{LT} + \left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{TL} \quad (9)$$

Le nombre d'atomes d'hydrogène se déplaçant des sites interstitiels L aux sites de piégeage T est proportionnel à la concentration d'hydrogène placé sur les sites interstitiels C_L, la probabilité P_{LT} de saut entre un site L et un site T et la probabilité P_T qu'un site voisin de l'atome d'hydrogène soit un site de type T libre. La probabilité P_{LT} s'exprime donc comme une fonction d'une fréquence de saut ν (généralement prise égale à la fréquence de Debye $10^{13}s^{-1}$) et de la barrière énergétique E_{LT} nécessaire pour passer d'un site L à un site T (figure 2) :

$$P_{LT} = v\exp\left(-\frac{E_{LT}}{k_B T}\right) \quad (10)$$

La probabilité P_T est égale au nombre de sites T non occupés sur le nombre de sites total non occupés :

$$P_T = \frac{(1-\theta_T)N_T}{(1-\theta_L)N_L + (1-\theta_T)N_T} \quad (11)$$

Avec N_T le nombre de sites de piégeage, N_L le nombre de sites interstitiels, θ_T le taux d'occupation des sites de piégeage ($\theta_T = C_T/N_T$) et θ_L le taux d'occupation des sites interstitiels ($\theta_L = C_L/N_L$).

En conséquence, la variation temporelle de la concentration d'hydrogène piégé associée au flux d'hydrogène des sites interstitiels vers les sites de piégeage est donnée sous la forme suivante :

$$\left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{LT} = P_{LT} P_T C_L = \nu P_T exp\left(-\frac{E_{LT}}{k_B T}\right) C_L \quad (12)$$

Le nombre d'atomes d'hydrogène se déplaçant des sites de piégeage aux sites interstitiels est proportionnel à la concentration d'hydrogène piégé C_T, la probabilité P_{TL} de saut entre un site T et un site L et la probabilité P_L qu'un site voisin de l'atome d'hydrogène soit un site de type L libre. La probabilité P_{TL} s'exprime de la même façon que la probabilité P_{LT} (Eq. 10) où seule la barrière d'énergie diffère (figure 2) :

$$P_{TL} = \nu exp\left(-\frac{E_{TL}}{k_B T}\right) \quad (13)$$

La probabilité P_L est égale au nombre de sites L non occupés sur le nombre de sites total non occupés :

$$P_L = \frac{(1-\theta_L) N_L}{(1-\theta_L) N_L + (1-\theta_T) N_T} \quad (14)$$

En conséquence, la variation temporelle de la concentration d'hydrogène piégé associée au flux d'hydrogène des sites de piégeage vers les sites interstitiels est donnée sous la forme suivante :

$$\left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{TL} = -P_{TL} P_L C_T = -\nu P_L exp\left(-\frac{E_{TL}}{k_B T}\right) C_T \quad (15)$$

En combinant les équations (9), (12) et (15), nous obtenons une loi d'évolution de la concentration d'hydrogène piégé au cours du temps :

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \nu P_T exp\left(-\frac{E_{LT}}{k_B T}\right) C_L - \nu P_L exp\left(-\frac{E_{TL}}{k_B T}\right) C_T \quad (16)$$

Cette expression peut être simplifiée sous certaines conditions généralement respectées dans les systèmes étudiés. Dans un premier temps, le taux d'occupation des sites L vérifie $\theta_L << 1$ et ainsi :

$$P_L = \frac{1}{1+(1-\theta_T)\frac{N_T}{N_L}} \quad (17)$$

De plus, le nombre de sites de piégeage N_T reste très faible devant le nombre de sites interstitiels dans les matériaux cristallins ($N_T << N_L$). Ainsi la probabilité qu'un site voisin de l'atome d'hydrogène piégé soit un site interstitiel libre, P_L se réduit à une valeur proche de 1. Enfin, sous l'hypothèse $\theta_L << 1$, le produit $C_L P_T$ se réduit comme (cf. Eq.11) :

$$C_L P_T = \frac{(1-\theta_T)N_T C_L}{(1-\theta_L)N_L+(1-\theta_T)N_T} = \frac{(1-\theta_T)N_T C_L}{N_L+(1-\theta_T)N_T} = (1-\theta_T)N_T \frac{C_L}{N_L} \quad (18)$$

De cette manière, il résulte une équation (16) simplifiée :

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = v\left[(1-\theta_T)N_T\theta_L\right]exp\left(-\frac{E_{LT}}{k_B T}\right) - vexp\left(-\frac{E_{TL}}{k_B T}\right)C_T \quad (19)$$

Cette équation peut également se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = P_{LT}(1-\theta_T)\theta_L - P_{TL}\theta_T \quad (20)$$

Dans le cas particulier d'un état stationnaire, $\frac{\partial C_T}{\partial t} = 0$ et par conséquent :

$$\frac{\theta_T}{(1-\theta_T)} = \theta_L exp\left(\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right) \text{ avec } \Delta E_T = E_{TL} - E_{LT} \quad (21)$$

ou encore :

$$C_T = \frac{N_T}{1+\frac{N_L}{K_T C_L}} \text{ avec } K_T = exp\left(\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right) \quad (22)$$

C. 2. Le modèle de piégeage utilisé pour la perméation

Cette analyse est une synthèse des travaux initiés par McNabb et Foster dans les années 60 **[McNabb 1963]** et développé par la suite par Oriani **[Oriani 1970]** et plus récemment par Krom **[Krom 2000]**. Lorsque l'hydrogène peut être piégé, il convient de distinguer la concentration d'hydrogène diffusible C_L et la concentration piégée C_T avec $C=C_L+C_T$. Ainsi l'équation (8) conduit au développement suivant:

$$\frac{\partial C}{\partial t}\text{-}D_L \Delta C_L = \frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial t}\text{-}D_L \Delta C_L = \frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}\frac{\partial C_L}{\partial t}\text{-}D_L \Delta C_L = \frac{\partial C_L}{\partial t}\left[1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}\right]\text{-}D_L \Delta C_L = 0$$

et ainsi, [2]

$$\frac{\partial C_L}{\partial t}\text{-}D_{app} \Delta C_L = 0 \quad \text{et} \quad D_{app} = \frac{D_L}{1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}} \tag{23}$$

Selon les modèles de piégeage, nous avons démontré que $C_T = N_T / [1 + (N_L / K_T C_L)]$ (Eq. 22) avec N_L le nombre de sites interstitiels, N_T le nombre de sites de piégeage et K_T une constante reliée à l'énergie de piégeage ΔE_T par $K_T = exp(\Delta E_T / k_B T)$. Celle-ci permet d'exprimer le ratio $\frac{\partial C_T}{\partial C_L}$ en fonction de C_T et C_L :

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_L} = \frac{C_T (1-\theta_T)}{C_L} \quad \text{avec} \quad \theta_T = \frac{C_T}{N_T} \tag{24}$$

En définitive, la diffusion de l'hydrogène est régie par quatre équations décrivant l'évolution de C_L, C_T et C_H :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t}\text{-}D_{app} \Delta C_L = 0 \tag{25.1}$$

$$D_{app} = \frac{D_L}{1 + \frac{C_T (1-C_T/N_T)}{C_L}} \tag{25.2}$$

$$C_T = \frac{N_T}{1 + \frac{N_L}{K_T C_L}} \text{ avec } K_T = exp\left[\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right] \quad (25.3)$$

$$C = C_L + C_T \quad (25.4)$$

Les paramètres du modèle sont au nombre de quatre D_L, N_T, N_L et ΔE_T. Ils pourront être évalués sur des courbes expérimentales donnant l'évolution de C_L et C_T en fonction de C et/ou l'évolution de D_{app} en fonction de C.

Annexe 7 : Modèle contraintes internes

Les contraintes internes à longue distance associées aux murs et aux cellules de dislocations sont susceptibles d'impacter les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Cette partie à pour vocation d'identifier à partir de modèles théoriques le caractère de cette influence.

Dans une microstructure de déformation plastique en traction ou en fatigue, les hétérogénéités de déformation sont principalement des cellules et des murs de dislocations. Ces deux derniers peuvent être assimilés à une structure composite. De plus, elles génèrent des contraintes internes à longue distance dont le profil est schématisé sur la figure 1.

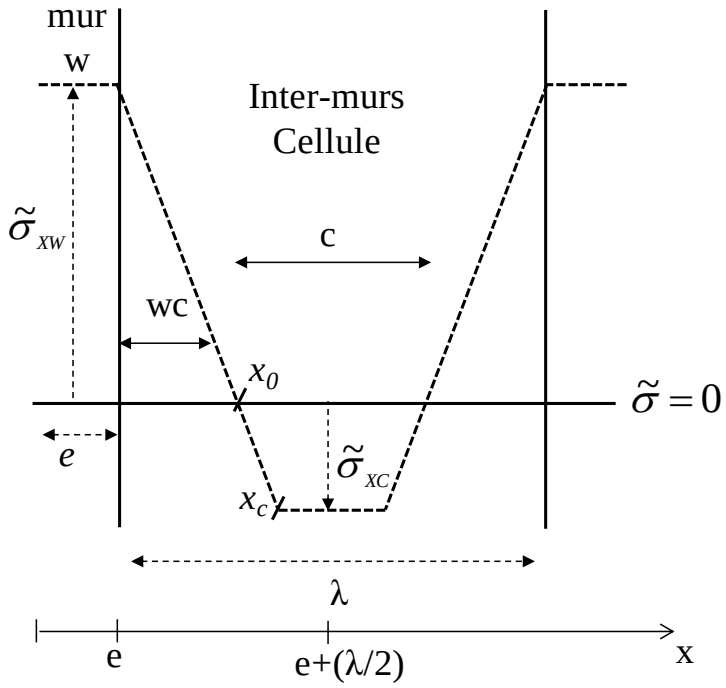


Figure 1 : Profil des contraintes internes à longue distance dans une structure développée sollicitation cyclique.

Trois types de contraintes peuvent être distingués ; les contraintes au niveau des murs de dislocations (w), au niveau des cellules (c) et entre les murs et cellule (wc). Selon le modèle composite, le profil total de ces contraintes est nul. Cela peut être exprimé selon l'expression :

$$\int_{e/2}^{e+\lambda/2} \tilde{\sigma}_{Xi}(x) \cdot dx = 0 \qquad (1)$$

$\tilde{\sigma}_{Xi}$ peut être exprimé selon la position x :

pour $x \in [0,\ e]$ $\tilde{\sigma}_{Xi} = \tilde{\sigma}_{XW}$ correspond à contrainte au niveau des murs,

pour $x \in [e,\ x_C]$ $\tilde{\sigma}_{Xi} = a \cdot x + b$ correspond à la contrainte entre mur et cellule,

et pour $x \in [x_C,\ e+(\lambda/2)]$ $\tilde{\sigma}_{Xi} = \tilde{\sigma}_{XC}$ représente la contrainte au niveau de la cellule de dislocation.

D'autre part, les contraintes peuvent être déduites à partir des conditions aux limites. Lorsque $x = e$ alors $\tilde{\sigma}_{XW} = a \cdot e + b$ (2)

Et quand $x = x_C$ donc la contrainte au niveau de la cellule peut être exprimée selon : $\tilde{\sigma}_{XC} = a \cdot x_C + b$ (3)

A partir des expressions (2) et (3), on peut déduire les constantes *a* et *b* avec :

$$a \cdot (x_C - e) = \tilde{\sigma}_{XC} - \tilde{\sigma}_{XW} \qquad (4.1)$$

$$a \cdot (x_C - e) = \tilde{\sigma}_{XC} - \tilde{\sigma}_{XW} \qquad (4.2)$$

$$a = \frac{\tilde{\sigma}_{XC} - \tilde{\sigma}_{XW}}{x_C - e} \quad \text{et} \quad b = \tilde{\sigma}_{XW} - \left(\frac{\tilde{\sigma}_{XC} - \tilde{\sigma}_{XW}}{x_C - e} \right) \cdot e \qquad (4.3)$$

Selon de nombreux travaux expérimentaux, le profil des contraintes dépend du niveau de déformation et de la nature des hétérogénéités de déformation. Ainsi, la position x_c qui correspond au passage de $\tilde{\sigma}_{XW}$ à $\tilde{\sigma}_{XC}$, et elle est dépendante des dimensions des hétérogénéités et des densités de dislocations qui y sont associées.

Dans le stade II, en raison des densités de dislocations au niveau des cellules et des murs la position: $x_C = \frac{\lambda}{8} + e$ (5.1)

Concernant le stade III, les murs présentent de forte densité de dislocations, et les contraintes qui y sont associée sont plus importantes, donc : $x_C = \frac{\lambda}{20} + e$ (5.2)

En fatigue, la structure en échelle obtenue dans le chapitre IV est composé de murs dipolaires. Nous supposons dans ce cas que : $x_C = \frac{\lambda}{4} + e$ (5.3)

En intégrant les expressions (2) et (3) dans l'équation (1) :

$$\tilde{\sigma}_{XW} \cdot \frac{e}{2} + \tilde{\sigma}_{XC} \cdot \left[\left(e + \frac{\lambda}{2} \right) - x_C \right] + \int_{e/2}^{x_C} (a \cdot x + b) \cdot dx = 0 \quad (6)$$

donc le développement de l'expression (6) permet d'obtenir :

$$\tilde{\sigma}_{XW} \cdot \frac{e}{2} + \tilde{\sigma}_{XC} \cdot \left(e + \frac{\lambda}{2} \right) - \tilde{\sigma}_{XC} \cdot x_C + \frac{a}{2} \cdot x_C^2 + b \cdot x_C - \left(\frac{a}{2} \cdot \frac{e^2}{4} + b \cdot \frac{e}{2} \right) = 0 \quad (7)$$

Par ailleurs, le coefficient de diffusion effective de l'hydrogène dans une structure composée de mur et cellule de dislocations correspondant est exprimé selon l'équation :

$$D = \left(\frac{2}{e + \lambda} \right) \int_{e/2}^{e + \frac{\lambda}{2}} D(x) \cdot dx \quad (8)$$

En intégrant l'équation (8) sur la zone contenant le mur et la cellule de dislocation, nous obtenons :

$$\begin{aligned} D = \left(\frac{2}{e + \lambda} \right) \cdot D_W \cdot \frac{e}{2} \cdot \exp\left(\frac{\tilde{\sigma}_{XW} \bar{V}_H}{k_B T} \right) + \left(\frac{2}{e + \lambda} \right) \cdot \int_{e/2}^{x_0} D_L \exp\left(\frac{\tilde{\sigma}_{Xi} \bar{V}_H}{k_B T} \right) dx \\ + \left(\frac{2}{e + \lambda} \right) \cdot \int_{x_0}^{x_C} D_L \exp\left(\frac{\tilde{\sigma}_{Xi} \bar{V}_H}{k_B T} \right) dx \\ + \left(\frac{2}{e + \lambda} \right) \cdot \left(\frac{\lambda}{2} - x_C \right) \cdot D_L \exp\left(\frac{\tilde{\sigma}_{XC} \bar{V}_H}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (9.1)$$

donc

$$D = \left(\frac{e \cdot D_W}{e+\lambda}\right) \cdot \exp\left(\frac{\tilde{\sigma}_{XW} \bar{V}_H}{k_B T}\right) + \left(\frac{2 \cdot D_L}{e+\lambda}\right) \cdot \exp\left(\frac{b \cdot \bar{V}_H}{k_B T}\right) \cdot \left(\frac{k_B T}{a \cdot \bar{V}_H}\right) \left[\exp\left(\frac{a \cdot \bar{V}_H \cdot x_C}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{a \cdot \bar{V}_H \cdot e}{2 k_B T}\right)\right] + \left(\frac{2 \cdot D_L}{e+\lambda}\right) \cdot \left(\frac{\lambda}{2} - x_C\right) \cdot \exp\left(\frac{\tilde{\sigma}_{XC} \bar{V}_H}{k_B T}\right) \quad (9.2)$$

Il faut souligner que les dislocations sont principalement situées au niveau des murs, par conséquent, nous associant le coefficient D_W au coefficient de diffusion effective en présence du piégeage :

$$D_W = D_{eff} = \frac{D_L}{1 + \frac{C_T}{C_L}\left(1 - \frac{C_T}{N_T}\right)} \quad (10)$$

A partir de l'expression (9.2), on peut alors déduire un paramètre $A_{(i)}$ avec i ϵ (w, wc, c) :

$$D = D_L \cdot \left[A_W + A_{WC} + A_C\right] = D_L \cdot A \quad (11)$$

avec

$$A_W = \frac{f_W}{1 + \frac{C_T}{C_L}\left(1 - \frac{C_T}{N_T}\right)} \exp\left[\frac{\tilde{\sigma}_{XW} \bar{V}_H}{k_B T}\right] \quad (12.1)$$

$$A_C = \frac{\lambda - 2x_C}{e+\lambda} \exp\left[\frac{\tilde{\sigma}_{XC} \bar{V}_H}{k_B T}\right] \quad (12.2)$$

$$A_{WC} = \frac{2 k_B T}{(e+\lambda) \cdot a \cdot \bar{V}_H} \exp\left[\frac{b \cdot \bar{V}_H}{k_B T}\right] \cdot \left[\exp\left(\frac{a \cdot x_C \cdot \bar{V}_H}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{e \cdot a \cdot \bar{V}_H}{2 k_B T}\right)\right] \quad (12.3)$$

Donc le paramètre A nous permet de prédire la nature de l'influence des contraintes internes à longues distance en présence ou non du piégeage.

De même on peut établir l'influence des contraintes internes sur la solubilité de l'hydrogène S selon l'équation :

$$S = S_L \cdot \left[A_W + A_{WC} + A_C\right] = S_L \cdot A \quad (13)$$

Influence des hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel.

Résumé :

Une large investigation sur l'influence de plusieurs défauts métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène a été conduite sur le nickel. Ce travail a été réalisé selon deux orientations scientifiques. Une première approche a consisté à évaluer l'impact des défauts intrinsèques et plus particulièrement les joints de grains et les dislocations géométriquement nécessaires sur les modes de transport et de ségrégation de l'hydrogène. Le couplage de caractérisations microstructurales avec les essais de perméation électrochimiques et de thermo-désorption a permis d'établir que les joints de grains présentant une structure ordonnée appelés « spéciaux » représentent des zones privilégiées à la ségrégation de l'hydrogène. Une seconde catégorie de joints de grains dit « généraux ou random » présentent un excès de volume important constituent des promoteurs à la diffusion de l'hydrogène. Ces derniers sont la principale source des phénomènes de courts-circuits diffusion relatés dans les matériaux cubiques à faces centrées. La seconde approche de cette étude a consistée en l'étude de l'interaction de l'hydrogène avec les hétérogénéités de déformation plastique. Les essais de perméation électrochimique réalisés sur des microstructures obtenues par déformation ont montré qu'en traction monotone, les cellules équiaxes et les murs de dislocations représentent des pièges pour l'hydrogène. Celles-ci ralentissent son transport. Ce dernier est essentiellement assuré par le mécanisme de diffusion interstitielle. Par ailleurs, pour la microstructure de déformation résultant de l'essai en fatigue, une accélération de la diffusivité de l'hydrogène a été enregistrée ce qui suggère qu'un phénomène comparable au court-circuit de diffusion intervient dans le transport de l'hydrogène. Concernant les deux approches, les résultats obtenus suggèrent une contribution de l'hydrogène dans la formation de lacunes.

Mots clés : Nickel polycristallin et monocristallin, défauts intrinsèques et extrinsèques, hydrogène, joints de grains, dislocations, lacunes, diffusion, piégeage.

Influence of metallurgical heterogeneities on the mechanisms of hydrogen diffusion and trapping of in nickel.

Abstract:

A thorough investigation on the influence of several metallurgical defects on the hydrogen diffusion and trapping was conducted on nickel. This work was conducted towards two scientific orientations. A first approach was to assess the impact of intrinsic defects, especially grain boundaries and geometrically necessary dislocations on the hydrogen transport and segregation mechanisms. Combining microstructural characterizations with electrochemical permeation tests and thermal desorption spectroscopy, it has established that the grain boundaries with ordered structure called "special grain boundaries" are preferential areas for hydrogen segregation. On the other hand, a second category of grain boundaries called "general" or "random" with high free volume and disordered structure are promoters for hydrogen diffusion, and they represent the main sources of the phenomena short circuit diffusion reported in the face-centered cubic materials. The second approach of this work consisted in the study of the interaction of hydrogen with the plastic deformation heterogeneities. The electrochemical permeation tests performed on microstructures obtained by deformation showed that for the traction monotonous, the equiaxed cells and walls of dislocations are the potential traps for hydrogen and they slow its transport, this latter is mainly provided by the interstitial diffusion mechanism. In addition, for fatigue microstructure, rapid diffusivity of hydrogen was recorded, and suggesting that a phenomenon similar to short-circuit diffusion is involved in the transport of hydrogen. On two approaches, the results suggest a contribution of hydrogen in the formation of vacancies.

Keywords: Single crystal and polycristalline nickel, intrinsic and extrinsic defects, hydrogen, grains boundaries, dislocations, vacancies, diffusion, trapping.

Université de La Rochelle

Laboratoire des Science de l'Ingénieur pour l'Environnement
FRE CNRS 3474
Bât Marie-Curie, Av. Michel Crépeau,
17042 LA ROCHELLE CEDEX

Agence National de la Recherche