



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ DJILLALI LIABES  
SIDI BEL-ABBES  
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE



# THESE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat

Spécialité : **GENIE MECANIQUE**

Option : Mécanique des matériaux

Présenté par

**Mr. GHERMAOUI Ilias Mohammed Amine**

THÈME

-----  
**Comportement plastique hétérogène d'un monocristal de nickel.**  
-----

Soutenu :

Devant la commission d'Examen :

– **composition du Jury** –

**Directeurs :**

*Mr. K. MADANI*

Professeur au UDL – Sidi Bel Abbès

*Mr. X. FEAUGAS*

Professeur au LaSie – La Rochelle

**Président :**

*Mr BELHOUARI Mohamed*

Professeur au UDL– Sidi Bel Abbès

**Examineurs :**

*Mr ZIADI Abdelkader*

Professeur au UBB – Ain Temouchent

*Mr BOUTABOUT Benali*

Professeur au UDL – Sidi Bel Abbès

Année universitaire 2020/2021

# NOMENCLATURE

FPH : Fragilisation Par l'Hydrogène.

BGP: Bandes de Glissement Persistantes.

CFC : Cubique à Face Centrée.

M-H : Métal-Hydrogène.

$\sigma$ : Contrainte Appliquée.

FS : Facteur de Schmid.

$\tau_c$  : Cission critique résolue.

$\theta$  : Taux d'érouissage.

$\theta_{II}$  : Taux d'érouissage en stade II.

$\gamma_p$  : Déformation Plastique.

H : Hydrogène.

HEDE : Hydrogen Enhanced DEcohesion,

SAV : Suprabundant Vacancy.

DFT : Density Functional Theory.

AIDE : Adsorption Induced Dislocation Emission.

HELP : Hydrogen Enhanced Localized Plasticity.

CH : Concentration d'Hydrogène.

CC : Concentration de Carbone.

PLC : Portevin Le Chatelier.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

EBSD : Electron Back Scattering Diffraction.

MET : Microscope Electronique en Transmission.

PE : Perméation Electrochimique.

TDS : Spectroscopie de Thermo-Désorption.

$E_a$  : Energie d'un site interstitiel.

$\Delta E_{TL}$  : Energie d'activation nécessaire à un hydrogène pour quitter le site de piégeage.

$N_0$ : Quantité d'hydrogène piégé à  $t=0$ .

$N$  : Quantité d'hydrogène piégé à  $t \neq 0$ .

$\varphi$  : Vitesse de balayage (K/s).

WPPM : Weight Particule Par Million.

$C_{\text{Tir}}$  : Concentration moyenne d'hydrogène piégé de manière irréversible.

$\tau_X$  : Contrainte interne.

$\tau_{\text{eff}}$  : Contrainte effective.

$\tau_r$  : Limite d'élasticité en retour en terme de contrainte.

$\tau_{\text{max}}$  : Contrainte maximale.

$\tau^*$  : Composante thermiquement activée ou contrainte visqueuse.

$\tau_\mu$  : Composante athermique.

$b$  : Vecteurs de Burgers.

$V_{\text{app}}$  : Volume d'activation apparent.

$V$  : Volume d'activation.

$k_B$  : Constante de Boltzmann.

$\alpha$  : Constante caractérisant le processus thermiquement activé.

$\dot{\gamma}_p$  : Vitesse de déformation plastique.

$\Delta H_0$  : Enthalpie du système à  $T=0\text{K}$ .

$\nu_0$  : Fréquence de saut d'une dislocation.

$\rho$  : Densité de dislocation.

$l_{\text{tp}}$  : Longueur totale de dislocation projetée.

CSC : Corrosion Sous Contrainte.

FAH : Fragilisation Assistée par l'Hydrogène.

Ni-H : Nickel chargé en Hydrogène.

$S(a_i)$  : Indice de sélection.

$E$  : Module de Young.

VAC : Surabondance des lacunes.

$C_{\text{vac}}$  : Concentration Vacancy ou concentration de lacune.

$M$  : facteur de Taylor.

$\dot{\gamma}_e$  : Vitesse de déformation élastique.

$\dot{\gamma}_p$  : Vitesse de déformation plastique.

$\alpha$  : Coefficient d'interaction élastique.

$\mu$  : Module de cisaillement.

$\xi$  : Pente afin d'accéder au paramètre  $k$ .

$k$  : Constante relative à la distribution des dislocations pour des obstacles forts.

IDB : Incidental Dislocation Boundary.

( $e$ ) : Epaisseur des murs.

( $\lambda$ ) : Distance inter-murs.

( $\Gamma$ ) : Variance d'une loi statistique de type Gamma.

$\rho_w$  : Densité de dislocation dans la phase de paroi (w pour walls).

$\rho_c$  : Densité de dislocation dans la phase cellulaire (c pour cells).

$\rho_t$  : Densité totale de dislocation.

$\sigma^2$  : Variance.

DG : Distribution Gamma.

$\langle \lambda \rangle$  : Dimensions moyennes des cellules.

$\langle e \rangle$  : Epaisseur moyenne des murs.

$f_w$  : Fraction moyenne dans les murs.

$f_c$  : Fraction moyenne dans la zone molles.

$\tau_w$  : Contrainte locale de la phase dure.

$\tau_c$  : Contrainte locale de la phase molle.

$\alpha_i$  : Coefficient traduisant l'interaction élastique entre dislocations.

$M$  : Facteur d'orientation.

$\tau_{xc}$  : Contrainte interne à longue distance dans les espaces inter-murs.

$\tau_{xw}$  : Contrainte interne à longue distance dans les murs.

# Remerciements

*En premier lieu, je remercie le bon dieu tous puissant qui nous éclaire le bon chemin.*

*Je remercie le professeur Xavier FEAUGAS « Directeur du laboratoire LaSIE » et le professeur Boualem SERIER « Directeur du laboratoire LMPM » pour leurs accueils au sein de leurs équipes.*

*Je remercie le ministère d'enseignement supérieur et de la recherche scientifique pour les efforts et l'aide apporté aux doctorants à travers les bourses accordé pour finaliser les recherches.*

*Mes plus chaleureux remerciements s'adressent aux membres du jury de cette thèse, le professeur M. BELHOUARI qui m'a fait l'honneur d'accepter sa présidence, le professeur B. BOUTABOUT « Chef du département de génie mécanique à l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbes » et le Professeur A. ZIADI « Recteur de l'université BELHADJ Bouchaib d'Ain Temouchent » d'avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.*

*Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance et ma gratitude à mes Directeurs de thèse, les professeurs Kouider MADANI et Xavier FEAUGAS d'avoir été là, merci pour votre disponibilité durant toutes ces années, pour votre expérience scientifique qui m'a permis d'évoluer et de progresser dans mon humble parcours et surtout pour votre bienveillance avec moi, je n'oublierai jamais tous ce que vous avais fait pour moi.*

*Je présente également mes chaleureux remerciements à l'unique Abdelali OUDRISS, pour son suivi durant ces années mais surtout pour son aide généreuse et ses connaissances sur la partie expérimentale, pour les précieuses méthodes et informations partagées avec moi durant mon expérience au sein du LaSIE ainsi que pour son soutien moral aux moments durs qu'on peut connaitre sur ce genre de parcours.*

*Je remercie également l'ensemble du personnel technique du LaSIE pour leur disponibilité et leur aide apportés lors de mon séjour chez eux, merci à vous Christelle, Cyril, Stéphanie et Bruno, un grand merci également au personnel administratif, merci à Nadine, Martine, Isabelle et Camille.*

*Merci à Rémy MILET pour son aide apporté sur le calcul et les essais expérimentaux qui ont été tellement important durant mon séjour.*

*Je ne saurai terminer mes remerciements du LaSIE sans remercier profondément madame Jamaa BOUHATATE pour tous ce qu'elle a fait pour moi, merci pour votre générosité, votre accueil chez vous et vos délicieux repas durant le mois sacré de Ramadhan, Enfin, Merci*

*à mon amis, mon frère, qui a fait de cette période passée à la Rochelle à ses côtés un souvenir inoubliable, Merci à toi Fouad.*

*Je remercie tous les doctorants, post-doc, stagiaires, ingénieurs d'études, enseignants-chercheurs que j'ai eu l'occasion de côtoyer durant toutes ces années de thèse au sein des laboratoires et du département génie mécanique de Sidi Bel Abbes, je pense à Chamsou, Affaf, Rym, Jiaqi, Pedro, Djibi, Germain et Guillaume ainsi que Geoffrey et Mathieu avec qui j'ai partagé de très bons moments, Je souhaite bonne chance à tous ceux qui se sont lancés dans cette aventure et à tous ceux que j'ai pu oublier.*

*Une pensée va également aux personnes qui ont contribué en dehors de la thèse telles que mes chers amis Arslène, Hichem et Abdellah, enfin je ne peux oublier M. MOKHTARI.*

*Je remercie mes très chers parents qui ont toujours cru en moi malgré leur inquiétude pour l'avenir de cette thèse, merci pour tous mais vraiment tous.*

*Merci à mes frères et sœurs avec qui je partage tans de chose de m'avoir soutenu.*

*Merci à toute ma famille et ma belle-famille, sans oublier mes oncles Abdelhamid et Abdelhafid ainsi que ses enfants Nassim, Sofiane & Michmou et un très grand merci à tata Zohra, merci pour votre accueil et votre gentillesse.*

*Et enfin, je remercie celle que j'ai eu la chance d'épouser, qui depuis plus de quatre ans partage ma vie au quotidien, qui m'a soutenu, aidé, épaulé conseillé, supporté durant toute cette aventure et qui m'a guidé vers ma réussite, depuis notre complicité n'a fait que grandir, la vie aurait été bien différente sans sa présence. Merci à toi, d'être à mes côtés, Merci de m'avoir offert le plus beau cadeau de ma vie, mon ange Abdellah Adem.*

*\*Merci d'avoir fait de mon rêve une réalité\**

## **Résumé :**

Les interactions hydrogène-déformation et leurs implications sur les mécanismes de plasticité sont bien acceptées comme caractéristiques clés pour comprendre la fragilisation par l'hydrogène. Afin de comprendre l'origine du processus d'adoucissement induit par l'hydrogène dans métaux c.f.c, un effort substantiel a été mis en œuvre afin d'établir les conséquences de l'hydrogène sur le comportement contrainte-déformation du nickel monocristallin orienté favorablement pour l'activation des glissements multiples. Un processus d'adoucissement de l'hydrogène a été clairement établi à différentes échelles en ce qui concerne les interactions de nature élastiques. Ce mécanisme d'écrantage des interactions de nature élastique induit par l'hydrogène a été formalisé par un facteur de  $S$  égal à  $0,8 \pm 0,05$  pour 7 ppm en poids d'hydrogène impactant l'ensemble des mécanismes de plasticité. L'amplitude d'adoucissement suggère que le processus d'écrantage est principalement associé à la formation d'amas de lacunes résultant de la présence d'hydrogène.

## **Abstract :**

Hydrogen-deformation interactions and their role in plasticity are well accepted as key features in understanding hydrogen embrittlement. In order to understand the nature of the hydrogen-induced softening process in f.c.c. metals, a substantial effort was made in this study to determine the effect of hydrogen on the tensile stress-strain behavior of nickel single crystal oriented for multiple-slips. It was clearly established that the hydrogen softening process was the result of a shielding of the elastic interactions at different scales. Hydrogen-induced softening was then formalized by a screening factor  $S$  of  $0.8 \pm 0.05$  for 7 wppm of hydrogen, which can be incorporated into standard dislocation theory processes. The amplitude of softening suggests that the shielding process is mainly responsible for the stress softening through the formation of vacancy

clusters, rather than a direct impact of hydrogen. This effect is expected to be of major importance when revisiting the impact of hydrogen on the processes causing damage to the structural alloys used in engineering.

### ملخص :

يتم قبول تفاعلات تشويه الهيدروجين ودورها في اللدونة بشكل جيد كسمات رئيسية في فهم تقصف ، تم بذل جهد f.c.c الهيدروجين من أجل فهم طبيعة عملية التليين الناجم عن الهيدروجين في المعادن كبير في هذه الدراسة لتحديد تأثير الهيدروجين على سلوك إجهاد الشد الإجهاد للبلورة أحادية النيكل .الموجهة للانزلاقات المتعددة

ثبت بوضوح أن عملية تليين الهيدروجين كانت نتيجة لدروع التفاعلات المرنة على نطاقات مختلفة. تم يبلغ  $S = 0.05 \pm 0.8$  بعد ذلك إضفاء الطابع الرسمي على التليين الناجم عن الهيدروجين بعامل غربلة من الهيدروجين والتي يمكن دمجها في عمليات نظرية الخلع القياسية. يشير اتساع wppm لمدة 7 التليين إلى أن عملية التدرج هي المسؤولة بشكل رئيسي عن تليين الإجهاد من خلال تشكيل مجموعات .شاغرة بدلاً من التأثير المباشر للهيدروجين

من المتوقع أن يكون لهذا التأثير أهمية كبيرة عند إعادة النظر في تأثير الهيدروجين على العمليات التي تتسبب في تلف السبائك الهيكلية المستخدمة في الهندسة

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> :.....	18
 <b>Chapitre I : Une revue bibliographique sur le comportement mécanique des métaux c.f.c. et les interactions hydrogène-métal</b>	
I.1 Introduction :.....	24
I.2 Comportement mécanique en traction simple des matériaux cubiques faces centrées :.....	26
I. 2.1 Plasticité du monocristal :.....	26
I.3 Effets de surface : .....	32
I.3.1 Les monocristaux :.....	32
I.4. Hydrogène-Métal:.....	38
I.4. 2. Hydrogène et mécanismes de FPH.....	40
I.4. 2. 1. Modèle de diminution de l'énergie de cohésion des interfaces :41	
I.4. 2. 2. Modèle associé à la formation de lacunes :.....	42
I.4. 2. 3. Modèle de plasticité :.....	44
I.5 Conclusion : .....	51
I.6 Références:.....	53

# **Chapitre II: Présentation du matériau et des techniques expérimentales**

II.1 Introduction :	60
II.2 Matériaux :	60
II.2.1 L'orientation cristallographique du Nickel:	61
II.2.2 Caractérisation mécaniques :	63
II.2.2.1 Découpage d'éprouvette :	63
II.2.3 Préparation des échantillons :	64
II.2.3.1 Enrobage :	64
II.2.3.2 Polissage mécanique :	65
II.3. Méthodes de chargement d'hydrogène :	65
II.3.1 Spectroscopie de Thermo-Désorption (TDS) :	66
II.4 Méthode expérimentale :	71
II.4.1 Machine :	71
II.4.2 Essais mécaniques :	71
II.4.2.1 Essai de traction :	72
II.4.2.2 Essai de charge décharge :	74
II.4.2.3 Essai de relaxation :	78
II.5 Microscope Électronique en Transmission :	82
II.5.1 Dispositif :	82
II.5.2 Préparation des lames minces :	83
II.5.2.1- Découpes et polissage :	83
II.5.2.2 Attaque électrolytique :	84

II.5.3 Analyse des clichés MET : .....	86
II. 6 Références : .....	88

**Chapitre III: Etude macroscopique du comportement mécanique  
du nickel sous effet d'hydrogène (en traction simple, charge-  
décharge et relaxation)**

III.1 Introduction : .....	93
III-2 Comportement en traction : .....	94
III-3 Comportement en charge-décharge : .....	96
III.3.1 Contrainte interne : .....	99
III.3.1.1 Méthode de Handfield et Dickson : .....	99
III.4 Essai de Relaxation : .....	105
III.4.1 Théorie du volume d'activation : .....	107
III.4.1.1 Volume d'activation : .....	107
III.4.1.1 Mobilité des dislocations coins : .....	109
III.4.2 Résultats expérimentaux : .....	111
III.5. Conclusion : .....	114
III.6.Références : .....	116

**Chapitre IV: Étude microscopique du comportement de nickel  
monocristallin charge en hydrogène**

IV.1 Introduction : .....	122
IV.2 Caractéristique microstructurale : .....	122
IV.2.1 Evolution des hétérogénéités structurales : .....	123
IV.3.2. Approche statistique : .....	125
IV.3.2.1 Taille des cellules et des murs : .....	126
IV.3.2.2 Evolution des dimensions moyennes selon le niveau de sollicitation .....	129
IV.3.2.2.1 Densités de dislocations dans les murs et les cellules : .....	131
IV.3.2.3 Contraintes internes à longue distance : .....	134
a) Relations entre les dimensions des hétérogénéités et les densités de dislocations : .....	135
b) Evaluation des contraintes internes : .....	138
IV.4 Conclusion : .....	143
IV.5 Références : .....	146
<b>Conclusion et perspectives</b> : .....	149

# LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Différents sites de piégeage présents dans un acier martensitique trempé-revenu.....	25
Figure I.2 : Illustration de la loi de Schmid et Boas.....	26
Figure I.3 : Courbe de traction typique pour un monocristal orienté en glissement simple sollicité en traction uniaxiale [Gil Sevillano 1993].....	28
Figure I.4 : Évolution de $\theta = f(\tau)$ et de $\tau.\theta = f(\tau)$ pour des monocristaux d'argent sollicités en traction pour différentes températures [Gil Sevillano 1993].....	30
Figure I.5 : Courbes de consolidation cyclique de monocristaux orientés pour glissement simple de nickel chargés ou non en hydrogène en fonction du nombre de cycles pour une déformation plastique imposée de $2 \times 10^{-4}$ . [Magnin 2001, Delafosse 2012].....	31
Figure I.6 : Courbes d'écroûissage de monocristaux orientés pour glissement simple de nickel purs et chargés en hydrogène (1300 ppm atomique). Les essais sont effectués à la température ambiante et à une vitesse de déformation de $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . [Magnin 2001, Delafosse 2012].....	31
Figure I.7 : Méthodologie de découpe des monocristaux pour l'étude des effets de surface pour un monocristal et résultats associés, les repères A, D, E, F, G correspondent aux niveaux de pré-déformation : 0 ; 0,058 ; 0,21 ; 0,32 et 0,53 [Fourie 1967].....	33
Figure I.8 : Structures de dislocations pour un monocristal de cuivre déformé en traction à 15% [Mughrabi 1970].....	34
Figure I.9 : Comportement en traction de monocristaux de cuivre selon le diamètre des échantillons [Suzuki 1956] .....	35
Figure I.10 : Modèle du comportement des dislocations en surface pour les monocristaux [Fourie 1967].....	36
Figure I.11 : Le schéma des différents paramètres qui influence à la fragilisation par hydrogène.....	39
Figure I.12 : Effet de l'hydrogène sur la « mobilité » des dislocations dans un acier austénitique AISI 316 [Rozenak 1990]. a) Sous vide les positions des dislocations sont indiquées par les numéros 1 à 4. b) Sous une pression partielle de 6 kPa d'hydrogène, les flèches indiquent les nouvelles dislocations générées .....	45
Figure I.13 : Influence de la teneur en hydrogène sur les courbes contrainte-déformation du nickel « pur » à la température ambiante pour $\dot{\epsilon} = 8,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . [Boniszewski 1963].....	47
Figure I.14 : Représentation schématique des effets induits par l'addition de carbone seul (C), d'hydrogène seul (H) ainsi que leurs effets conjugués (C + H) sur la contrainte d'écoulement de nickel « pur ». [Eastman 1982].....	49

Figure I.15 : Courbes d'écrouissage cyclique en trois stades de monocristaux orientés pour glissement simple de nickel « pur » et de nickel hydrogéné par chargement gazeux (1300 ppm atomique). [Magnin 2001].....	50
Figure II.1 : Montage et conditions d'observation de l'échantillon [ELkbir 2012].....	62
Figure II.2 : À gauche, images prise par un microscope électronique à balayage : (a) échantillon déformé à $\gamma_p = 0,50$ et (b) échantillon non déformé. À droite, cliché de diffraction avec des pseudos lignes de Kikuchi correspondant obtenu par EBSD [ELkbir 2012].....	62
Figure II.3 : Images prise par MEB-EBSD d'un monocristal de Nickel (100) non déformé à une échelle de 70 $\mu\text{m}$ . ....	63
Figure II.4 : Présentation de la texture du Nickel non déformé : (a) figure de pôle 001 dans le repère géométrique (X, Y, Z) = (TD, -RD, ND), (b) figure de pôle inverse dans le repère cristallographique ([001], [101], [111]) [ELkbir 2012].....	63
Figure II.5 : (a) Dimensions des éprouvettes, (b) photo d'une éprouvette Nickel monocristallin orienté (100).....	64
Figure II.6 : Photos d'une éprouvette enrobée.....	64
Figure II.7 : Montage expérimental à trois électrodes .....	66
Figure II.8 : Dispositif de spectroscopie de desorption thermique (TDS).....	67
Figure II.9 : Représentation des niveaux d'énergie associés à un site interstitiel et à un site de piégeage avec $\Delta E_D$ l'énergie d'activation de la diffusion, $\Delta E_T$ l'énergie de piégeage et $\Delta E_{TL}$ l'énergie totale du piège.....	68
Figure II.10 : Evolution de la concentration d'hydrogène en fonction du temps de chargement.....	69
Figure II.11 : Profil de concentration d'hydrogène en fonction du temps mesurée par TDS :.....	70
Figure II.12 : Micro-machine de traction et de fatigue KAMMRATH & WEISS 5KN :.....	71
Figure II.13 : (a) Courbe de traction contrainte déformation monocristal de Nickel (100) (b) Courbe d'écrouissage du Nickel monocristallin (100) [Oudriss 2012].....	73
Figure II.14 : Représentation graphique d'un essai de charge décharge.....	74
Figure II.15 : Définitions des contraintes internes et effectives selon Cottrell.....	75
Figure II.16 : Notions de contraintes interne $\tau_x$ et effective $\tau_{eff}$ (a), et définition des composantes thermique $\tau^*$ et athermique $\tau_\mu$ (b) à l'échelle de la dislocation [Feaugas 1999b].....	77
Figure II.17 : Représentation d'un essai de relaxation du Nickel monocristallin dans l'espace (temps-contrainte de cisaillement $\tau$ ).....	78
Figure II.18 : Notions de contrainte effective $\tau_{eff}$ , des composantes thermique $\tau^*$ et athermique $\tau_{ath}$ pour une dislocation de longueur L en fonction de la distance parcourue par cette dislocation (b le vecteur de Burgers).[Feaugas 1999].....	79
Figure II.19 : Essai de relaxation.....	81

Figure II.20 : Parcours des électrons permettant d’obtenir soit une image soit un cliché de diffraction [Karlik 2008].....	82
Figure II.21 : Image obtenue en mode image en champ clair (à droite) et en mode diffraction (à gauche) sur du Nickel monocristallin déformé.....	83
Figure II.22 : Découpage des éprouvettes au moyen d’une tronçonneuse Secotom de chez Struers.....	83
Figure II.23 : Support utilisé pour amincir les lames minces.....	84
Figure II.24 : Erosion du centre de la lame mince au moyen d’un Dimple-Grinder.....	84
Figure II.25 : (a) Porte-échantillon et (b) cellule de Tenu-Pol (Struers).....	85
Figure II.26 : Projection d’un volume V sur le plan d’une micrographie en mode image.....	86
Figure II.27 : Illustration du réseau de droites superposé à la micrographie MET d’un mur et d’une cellule de dislocation.....	87
Figure III.1 : (a) Courbes contrainte de cisaillement en fonction de la déformation plastique à la température ambiante de monocristaux de nickel orientés 100 chargés et non en hydrogène. (b)- la comparaison des courbes de la figure (a) avec celles de la littérature.....	95
Figure III.2 : (a) présent travail taux d’écrouissage en fonction contrainte de cisaillement d’un monocristal de nickel orienté (100) chargé 1200 ppm atomique et non en hydrogène (b). Courbes taux d’écrouissage-cisaillement de monocristaux de Nickel chargé contenant 1600 ppm atomique et non chargé [Girardin 2004].....	97
Figure III.3 : Présentation des contraintes effective $\tau_{eff}$ et interne $\tau_x$ étudiées par la partition de Dickson.....	101
Figure III.4 : Variation de a) la contrainte effective et b) contrainte interne du nickel chargé et non en hydrogène.....	102
Figure III.5 : observations MET des échantillons d’un monocristal de Nickel a) non chargé en hydrogène b) chargé en hydrogène [Hachet 2018].....	104
Figure III.6 : Présentation de la différence entre les contraintes a) effective et b) interne pour le nickel chargé et non en hydrogène en fonction de la déformation plastique.....	105
Figure III.7 : (a)- courbe de traction du nickel monocristallin (100) et les points de relaxation. (b)- Evolution des contraintes relaxées en fonction du temps et de la contrainte initiale pour le Ni (100)...	106
Figure III.8 : Représentation de la vitesse de déformation plastique en fonction de la contrainte pour la détermination du volume d’activation (b étant la norme du vecteur de Burgers) lors d’un essai à déformation totale constante pour le 35Cr sous une contrainte maximale de 908MPa, T=20°C [Frappart 2011].....	108
Figure III.9 : Schéma du mécanisme de la forêt: une dislocation glissant dans le plan i interagit avec les dislocations des différents plans j croisant i.....	109
Figure III.10 : Représentation d’une dislocation ancrée sur un obstacle.....	110
Figure III.11 : a) Représentation du volume d’activation normalisé $V/b^3$ en fonction de la déformation plastique $\gamma$ du nickel monocristallin orienté (100) chargé et non en hydrogène du <b>Régime I</b> b) Volume	

d'activation normalisé $V/b^3$ en fonction de $1/\tau^{*2}$ du nickel monocristallin orienté (100) chargé et non en hydrogène du <b>Régime I</b> .....	113
Figure IV.1 : Panorama des résultats du MET d'un monocristal de nickel pur orienté (100) déformé en traction simple (a)- à 4% [lekbir2012]. (b) à 80% [Oudriss 2012].....	123
Figure IV.2 : Panorama des résultats du MET d'un monocristal de nickel orienté (100) chargé en hydrogène et déformé à 70%.....	124
La figure IV.3 : Hétérogénéité de déformation plastique.....	126
Figure IV.4 : Distributions normalisées des tailles de cellules et épaisseurs des murs du NI-H à 70% de déformation.....	127
Figure IV.5 : Evolutions de la variance en fonction de a) la taille moyenne des cellules en traction, en fonction de la distance inter-murs en fatigue et charge décharge hydrogéné b) l'épaisseur moyenne des murs de dislocation en traction, en fatigue et charge décharge hydrogéné.....	128
Figure IV.6 : Evolutions de la taille moyenne des cellules $\langle \lambda \rangle$ et de l'épaisseur moyenne $\langle e \rangle$ des murs de dislocations en fonction du taux de déformation pour le nickel chargé et non en hydrogène.....	130
Figure IV.7 : a) Evolutions des densités de dislocations à l'intérieur des cellules ( $\rho_c$ ), au niveau des murs ( $\rho_w$ ), et totale ( $\rho_t$ ) en fonction du taux de déformation. b) Evolution de la fraction de la phase dure ( $f_w$ ) en fonction du taux de déformation.....	134
Figure IV.8 : Evolution des caractéristiques géométriques des cellules ( $\lambda$ ) et des murs ( $e$ ) respectivement en fonction de la densité de dislocations dans les cellules ( $\rho_c$ ) et dans les murs ( $\rho_w$ ) : a) dans le nickel monocristallin à 70% de déformation chargé en hydrogène, b) dans le nickel monocristallin à différents taux de déformation, c) le nickel polycristallin de taille de grains de 18 et 168 $\mu\text{m}$ [Haddou 2003].....	136
Figure IV.9 : 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].....	139

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Quelques valeurs de cissions critiques résolues pour différents monocristaux c.f.c. à température ambiante [Francois 1991].....	27
Tableau I.2 : Influence de l'hydrogène sur les concentrations en lacunes [Oudriss 2012].....	43
Tableau II.1 : (a) Composition chimique du Nickel et (b) propriétés du Nickel.....	61
Tableau II.2 : les conditions opératoires du polissage électrolytique des lames minces du Nickel.....	85
Tableau III.1 : Modèles liés à l'ancrage des dislocations sur des obstacles forts ou faibles (avec $\xi$ la pente de la droite, $\gamma$ une constante et $k$ la constante relative à la distribution des dislocations pour des obstacles forts).....	111
Tableau IV.1 : Valeurs moyennes des paramètres microstructuraux du nickel monocristallin (100) en fonction de la déformation plastique.....	132

# Introduction générale

Dans les différents secteurs industriels tels que la pétrochimie, le nucléaire, l'aéronautique etc..., l'exposition simultanée d'une structure à une sollicitation mécanique et un environnement agressif entraîne un grand nombre de ruptures prématurées en service par des phénomènes de Corrosion Sous Contrainte (CSC) et plus particulièrement par la Fragilisation par l'hydrogène (FPH). C'est une problématique qui est en lien étroit avec les préoccupations et les exigences industrielles, et l'amélioration de la durée de vie de ces structures fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs décennies. Ces recherches se sont focalisés sur les mécanismes qui conduisent à la dégradation des métaux et alliages en présence d'hydrogène et ont montrés un effet néfaste provoquant la défaillance des matériaux à des charges bien inférieures à celles observées en l'absence d'hydrogène [Ashby 1986, Robertson 2009, Delafosse 2012, Robertson 2015, Nagumo 2016, Blanc 2019]. D'une manière générale, la fragilisation par l'hydrogène se traduit par à une réduction significative de la ductilité macroscopique et de la résistance à la traction, ainsi qu'une modification du mode de fracture de ductile vers fragile.

Les défaillances liées à l'hydrogène sont attribuables à plusieurs mécanismes associés aux interactions de l'hydrogène avec les hétérogénéités microstructurales, mais l'une des principales contributions semble résulter des interactions hydrogène-plasticité. En effet, un des principaux mécanismes évoqués en FPH est l'implication de l'hydrogène dans la localisation de la plasticité (connu sous le nom HELP : Hydrogen Enhanced Localized Plasticity).

Du point de vue des applications industrielles, l'hydrogène a des effets sur l'endommagement des alliages métalliques par création de systèmes conduisant à la formation d'hydrures essentiellement sur les alliages de zirconium et de titane dans certaines conditions et d'autre part, une fragilisation à température ambiante dans les aciers ferritiques et martensitiques (structure cubique centrée c.c), catégorie qui regroupe en fait une multiplicité de mécanismes, soit par une perte de cohésion (HEDE : Hydrogen Enhanced Decohesion) et une multiplication de dislocations augmentation de leur mobilité sous l'effet de l'hydrogène (AIDE : Absorbtion induced Dislocation Emission). Et dernièrement dans les métaux et alliages de structures cubique à faces centrées (c.f.c) tels que les aciers austénétiques, et les alliages bas nickel, la phénoménologie des endommagements observés est très variée. Elle va d'une simple perte de ductilité à des ruptures transgranulaires purement fragiles, en passant par une variété de ruptures inter-faciales dites intergranulaires de caractère fragile. Dans cette catégorie de matériaux,

plusieurs des mécanismes de FPH précédemment décrit peuvent intervenir, et il est très difficile d'identifier le paramètre de premier ordre susceptible de conduire à une fragilisation ou rupture prématurée par l'hydrogène. Ce constat est associé aux forts degrés des interactions de l'hydrogène avec l'ensemble des éléments microstructuraux présents dans ces matériaux. En ce sens, si de nombreuses études ont permis de comprendre les interactions hydrogène-hétérogénéités microstructurales dans les matériaux métalliques, elles restent néanmoins l'objet de nombreux débats et controverses dans les matériaux présentant une structure c.f.c. En effet, contrairement aux matériaux cubiques centrés (c.c), 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'impacter les processus de transport et de ségrégation de l'hydrogène, et donc, d'influencer les mécanismes d'endommagement.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des interactions de l'hydrogène avec la plasticité dans le nickel pur monocristallin. Les alliages de ce métal ont connu un développement rapide en raison des propriétés physico-chimiques intéressantes qu'ils présentent. Leur résistance mécanique, rapportée à la densité, et leur excellente résistance à la corrosion dans de nombreux milieux agressifs restent élevées et en fait des matériaux très performants et justifie leur large emploi pour l'industrie aérospatiale, pétrochimie, le nucléaire, l'aéronautique etc.... Par ailleurs, Le choix du nickel pur monocristallin réside dans la structure c.f.c. de ce matériau et dans ses caractéristiques chimiques et métallurgiques. Il est considéré comme un matériau modèle, et durant des années, plusieurs études au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE CNRS UMR 7356, La Rochelle Université, France) ont permis de maîtriser les paramètres chimiques et métallurgiques de ce matériau.

Pour mieux comprendre la nature des interactions de l'hydrogène avec les mécanismes de plasticité dans le nickel, nous nous sommes donc intéressés à démontrer l'impact de l'hydrogène sur l'évolution des mécanismes de durcissement et le volume d'activation thermique avec une attention particulière portée sur la détermination des contraintes interne à longue distance, effective et les volumes d'activation, des essais de charge décharge, multi-relaxation et perméation électrochimique (PE) ont permis d'évaluer l'impact de l'hydrogène sur ces différents processus. L'ensemble de ces grandeurs caractérisent les mécanismes de

plasticité à différentes échelles, et peuvent permettre d'évaluer le rôle de l'hydrogène sur les mécanismes élémentaires de plasticité.

Notre démarche est donc de caractériser l'effet de l'hydrogène sur la structure de déformation du matériau et sur les processus de plasticité à l'aide d'une démarche conduite à deux échelles ; macroscopique et microscopique, afin de lister les différentes contributions des interactions hydrogène-dislocations à la contrainte d'écoulement. Pour ce faire, nous nous intéressons tout particulièrement aux interactions hydrogène-dislocations et l'étude expérimentale des effets de l'hydrogène sur la plasticité macroscopique du nickel c.f.c.

Dans cette étude, un effort substantiel a été réalisé afin d'étudier, avec une approche multi-échelle, les conséquences de l'hydrogène en solution sur le comportement contrainte-déformation du nickel orienté pour des glissements multiples (001). Les mécanismes sous-jacents de l'adoucissement induit par l'hydrogène sont discutés sur la base des expériences et les analyses systématiques du taux d'écrouissage, des contraintes internes, du volume d'activation apparent et de l'organisation des dislocations.

Dans ce manuscrit, nous présentons une étude expérimentale multi-échelle qui s'intéresse à l'influence de l'hydrogène sur le comportement mécanique des monocristaux de nickel sollicités à des différents essais (traction, relaxation et charge décharge). Nous avons étudié les aspects des interactions hydrogène-dislocation, à partir de l'échelle macroscopique en passant par l'étude des défauts induits par la sollicitation de traction afin d'obtenir une vue d'ensemble de l'influence de l'hydrogène sur les échelles de longueur impliquées dans les différents mécanismes de plasticité.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres. Une revue de la littérature relative à l'impact de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et les défauts induits du nickel monocristal est proposée au **chapitre I**. L'interaction métal/hydrogène et les mécanismes de fragilisation par hydrogène sont d'abord détaillées avec leurs modèles. Le **chapitre II** est consacré aux définitions du matériau et le protocole expérimental suivi dans cette thèse. En commençant par le choix du matériau et l'orientation cristallographique. Puis la méthode de chargement en hydrogène est décrite et quelques résultats sont présentés comme l'évolution de la concentration d'hydrogène en fonction du temps et le profil de distribution de l'hydrogène mesuré par la TDS. Des essais de traction charge-décharge et multi-relaxation réalisés sur le métal à l'échelle macroscopique ont été détaillés et représentés sous la forme du taux de cisaillement en fonction de la déformation plastique de cisaillement dans ce chapitre.

Les conséquences des essais réalisés sur les échantillons à l'échelle macroscopique chargé et non chargé en hydrogène sont présentées dans le **chapitre III**. La comparaison des différents

essais est représentée dans ce chapitre. En commençant par le dépouillement des essais de charge-décharge et multi-relaxation afin de connaître l'effet de l'hydrogène sur les différents paramètres (contrainte interne, contrainte effective, volume d'activation etc...). Une analyse multi-échelles est conduite afin de mieux comprendre la réponse mécanique des monocristaux de nickel déformés en présence d'hydrogène. Les microstructures déformées ont été étudiées par microscopie électronique à transmission MET et la réponse mécanique des hétérogénéités induites par l'essai charge décharge a été quantifiée à l'aide des calculs basés sur les densités de dislocations afin de clarifier les interactions de l'hydrogène avec les défauts comme la densité de dislocations dans les phases murs et cellulaire, respectivement  $\rho_w$  et  $\rho_c$ . Ce travail a fait l'objet du **chapitre IV**. De plus, les résultats obtenus à différentes échelles de longueur microstructurale sont discutées pour comprendre l'effet d'hydrogène sur les différents défauts au niveau de la structure des monocristaux de nickel.

Le manuscrit se termine par une conclusion du travail consacrée aux interactions entre l'hydrogène et les différents essais mécaniques dans les monocristaux de nickel à toutes les échelles de longueur offrant ainsi quelques perspectives.

### **Références :**

- [Ashby 1986] Ashby M. F., Hirth J. P., Perspectives in Hydrogen in Metals: Collected Papers on the Effect of Hydrogen on the Properties of Metals and Alloys, Elsevier, (1986).
- [Robertson 2009] Robertson I.M., Birnbaum H.K., Sofronis P., Hydrogen effects on plasticity, in: J.P. Hirth, L. Kubin (Eds.), Dislocations in Solid, Elsevier, Amsterdam, chapitre 91, 249-293 (2009).
- [Delafosse 2012] Delafosse D., Hydrogen effects on the plasticity of face centered cubic (fcc) crystals, in: R.D. Gangloff, B.P. Somerday (Eds.), Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: Mechanisms, Modelling and Future Developments, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 247-285 (2012).
- [Robertson 2015] Robertson I.M., Hydrogen Embrittlement Understood, Metall. Mat. Trans. A, 46, 2323-2341 (2015).
- [Nagumo 2016] Nagumo M., Fundamentals of hydrogen embrittlement, Springer, Singapore, (2016).
- [Blanc 2019] Blanc C., Aubert I., Mechanics-Microstructure-Corrosion, Elsevier-ISTE 2019.



# Chapitre I

Une revue bibliographique sur le  
comportement mécanique des  
métaux c.f.c. et les interactions  
hydrogène-métal

# Sommaire - Chapitre I

I.1 Introduction :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I. 2. Comportement mécanique en traction simple des matériaux cubiques faces centrées :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I. 2.1 Plasticité du monocristal :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.2.2 Effets de surface :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.2.3 Les monocristaux :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3. Hydrogène-Métal:	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3. 2. Hydrogène et mécanismes de FPH.....	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3. 2. 1. Modèle de diminution de l'énergie de cohésion des interfaces :..	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3. 2. 2. Modèle associé à la formation de lacunes :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3. 2. 3. Modèle de plasticité :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4 Conclusion :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.5 Références:	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

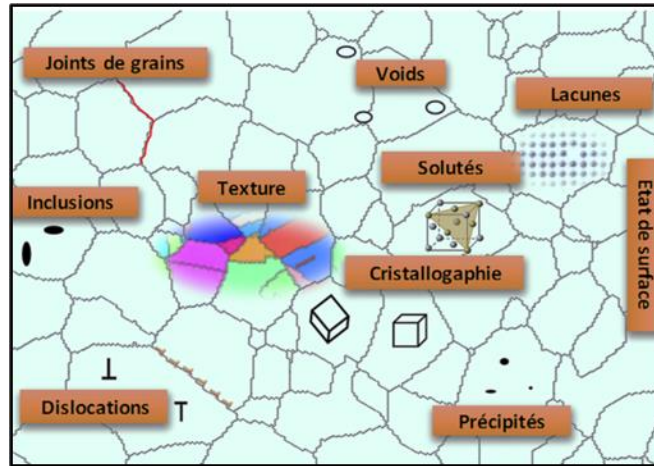
## I.1 Introduction :

Les recherches actuelles dans l'analyse des mécanismes de fissuration des structures métalliques en service dans plusieurs industries de pétrole, du nucléaire, de l'aéronautique ou encore de l'automobile montrent que l'hydrogène est impliqué dans de nombreux cas de ruptures prématurées de nature fragile ou pas. Cette problématique résulte des interactions de l'hydrogène avec l'état métallurgique de la structure. Ces interactions sont diverses conduisant toujours à une rupture prématurée et inattendue de la structure. Il est donc important pour assurer la sécurité et la durabilité des structures susceptibles d'être en contact avec l'hydrogène au cours de leur élaboration ou/et utilisation, d'analyser et de comprendre les mécanismes conduisant à la fragilisation par l'hydrogène (FPH). Par ailleurs, l'entrée ou l'absorption de l'hydrogène dans le matériau peut être directe (chargement par voie cathodique ou gazeuse) ou consécutive à des phénomènes de corrosion (réaction cathodique lors de la corrosion généralisée, de la corrosion en milieu H<sub>2</sub>S ou de la corrosion localisée en fond de défaut/fissure), et même de procédés de traitements de surface.

Malgré les nombreux travaux qui ont été consacrés à la FPH, ce phénomène reste l'une des problématiques d'endommagement les plus complexes à appréhender car il fait intervenir des processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène encore mal compris. De plus, ce phénomène est associé à des processus multi-physiques. En effet, il résulte de l'interaction de différents paramètres métallurgiques, environnementaux et mécaniques. 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.

Une fois l'hydrogène est absorbé, il peut diffuser dans le matériau à température ambiante (le plus petit atome) *via* les sites interstitiels (octaédriques-tétraédriques), et il peut également interagir avec les défauts de la microstructure présents dans tous les matériaux métalliques. Ces défauts sont des sites, appelés pièges, dans lesquels l'hydrogène peut diminuer son potentiel chimique, et sont donc caractérisés par une énergie de piégeage. Deux types de pièges se distinguent : les pièges dits « irréversibles », à forte énergie de piégeage, pour lesquels la probabilité de sortie de l'hydrogène est faible, et les pièges dits « réversibles », à faible énergie de piégeage, où il s'établit un équilibre entre la concentration d'hydrogène piégé et d'hydrogène réticulaire [Oriani 1990].

Dans le cas général, les différents pièges sont schématisés sur la figure I.1. La quantité et la proportion de chacun des pièges vont dépendre de la composition chimique et du traitement thermomécanique du matériau métallique.



*Figure I.1 : Différentes hétérogénéités métallurgiques et sites de piégeage présents dans un matériau  
[Book 2018 - Oudriss]*

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés plus précisément aux hétérogénéités associées à la déformation plastique, et plus particulièrement aux dislocations et lacunes issues d'un processus de déformation. 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. Pour 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 fatigue. Ces défauts sont principalement des dislocations. Or, selon le mode et l'intensité de déformation, ces défauts adoptent des configurations hétérogènes qui peuvent être définies par des arrangements, et des distributions de dislocations complexes (amas, murs, cellules, bandes de glissement persistantes...). Notons que les lacunes peuvent aussi être produites de façon importante lors d'une déformation plastique.

Ce rappel bibliographique a pour objet d'éclaircir la problématique de FPH ainsi que les différentes hétérogénéités induites par une déformation plastique dans un matériau qui concerne notre sujet de thèse.

Dans un premier temps nous introduisons le comportement mécanique d'un matériau cubique à face centrée (c.f.c) et particulièrement les mécanismes de déformation des monocristaux, puis nous nous intéresserons aux mécanismes d'interactions métal-hydrogène (M-H) et les conséquences qu'elles peuvent engendrer. Ces interactions, sous certaines conditions de sollicitations mécanique et/ou environnementale, se traduisent 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 l'hydrogène. Le principal objectif de ce rappel bibliographique est alors de présenter avec une approche critique de 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). Nous nous limitons au cas où l'hydrogène est introduit dans le matériau par voie cathodique qui permet à température ambiante de s'affranchir des contraintes opératoires liées au chargement par voie gazeuse. Ceci conduit à étudier les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène sous conditions quasi-stationnaires et maîtrisées.

## **I. 2. Comportement mécanique en traction simple des matériaux cubiques faces centrées :**

### **I. 2.1 Plasticité du monocristal :**

Le mouvement de dislocations présentes au sein des matériaux a un impact sur leur déformation plastique, il est dû à l'activation du glissement de certains plans cristallographiques. Pour les matériaux cubiques à faces centrées (c.f.c) il existe 12 systèmes de glissements différents. Le glissement est favorisé dans les plans les plus denses (en termes de densité d'atomes), de la famille  $\{111\}$ , le long des directions les plus denses, c'est à dire  $\langle 110 \rangle$ . Il existe donc plusieurs combinaisons de plans et directions possibles. Au cours d'une sollicitation, le système le plus dense dans ces 12 derniers va s'activer selon la loi de Schmid et Boas. Cette loi détermine sous une sollicitation la condition critique pour produire un glissement sur un plan cristallographique donné. Le glissement s'effectuera si la contrainte appliquée,  $\sigma$ , est égale à une valeur critique, fonction de la contrainte critique de cisaillement résolue,  $\tau_c$  et des angles formés par la normale

au plan considéré et la direction de traction (angle  $\phi$ ) ainsi qu'entre la direction de traction et la direction de glissement (angle  $\lambda$ ), comme illustré la figure I.2

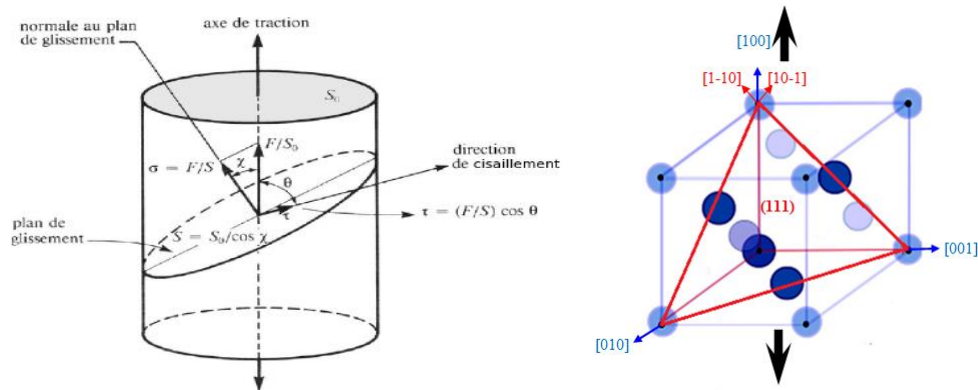


Figure I.2 : Illustration de la loi de Schmid et Boas [Keller 2009].

Cette condition est représentée par l'équation suivante :

$$\tau_c = \frac{F}{S_0} \cos \phi \cos \lambda \quad \text{Eq I.1}$$

Le terme  $\cos \phi \cos \lambda$  définit le facteur de Schmid (FS), dont la valeur est comprise entre 0 et 0,5. Ce coefficient mesure la propension au glissement d'un plan cristallographique sous l'application d'une contrainte. Plus ce facteur est proche de 0,5, plus la contrainte nécessaire pour activer le glissement sera faible.

La contrainte critique de cisaillement résolue  $\tau_c$  dépend du matériau (tableau I.1) ainsi que de plusieurs facteurs, notamment la température et l'écroutissage. Cette loi (Eq I.1) permet de simplifier l'illustration des mécanismes de déformation des monocristaux. Pour un monocristal orienté initialement pour un seul système de glissement possédant un facteur de Schmid favorable (0,5), la figure I.3 représente l'allure typique de la courbe de traction.

Tableau I.1 : Quelques valeurs de contrainte critique de cisaillement résolues pour différents monocristaux c.f.c. à température ambiante [Francois 1991].

Matériau	Cu	Ag	Au	Ni
$\tau_c$ (MPa)	1	0.6	0.92	5.8

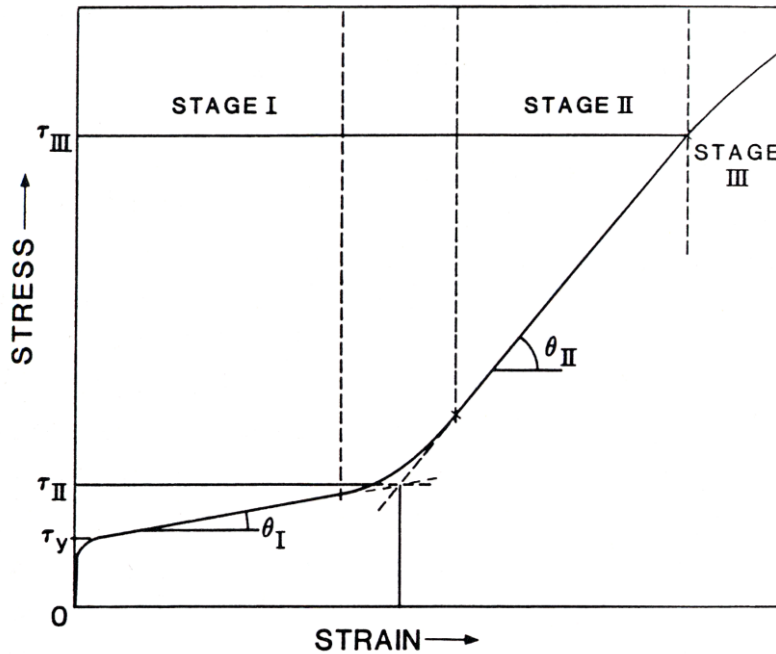


Figure I.3 : Schéma d'une courbe de traction typique pour un monocristal de cuivre orienté en glissement simple [Gil Sevillano 1993].

Dans la figure I.3, nous remarquons la présence de trois stades d'écrouissage différents après avoir sollicité le matériau au-delà de ces capacités élastiques ( $\tau > \tau_y$ ). Le Premier stade est lié à l'activation d'un seul système de glissement et est caractérisé par un coefficient d'écrouissage  $\theta$ , défini par  $\theta = \frac{d\tau}{d\gamma}$ , faible. Une fois l'augmentation de la contrainte appliquée, d'autres systèmes de glissement s'activent poussant un deuxième stade d'écrouissage à apparaître, dont le taux  $\theta$  est beaucoup plus important. Ce fort taux d'écrouissage est lié à la formation de structures denses de dislocations induites par les interactions entre le système primaire et les systèmes secondaires, ces derniers étant ou n'étant pas coplanaires avec le système primaire.

Ce stade d'écrouissage est quasi linéaire et son module ne dépend pas de la température [Gil Sevillano 1993]. Un troisième stade d'écrouissage apparaît lorsqu'une contrainte critique  $\tau_{III}$ , dépendant de l'énergie de faute d'empilement, de la température et de la vitesse de déformation, est atteinte. Ce troisième stade est caractérisé par l'activation du glissement dévié au sein du matériau. Cette activation du glissement dévié va favoriser le phénomène de restauration dynamique responsable de la baisse du taux d'écrouissage. Pour un monocristal orienté pour l'activation de plusieurs systèmes de glissements, le stade de glissement simple disparaît, l'évolution de l'écrouissage est linéaire dans un premier temps (stade II) puis parabolique (stade III).

La détermination des stades d'écrouissage se fait de manière simple en étudiant l'évolution de la contrainte de cisaillement  $\tau$  en fonction de la déformation (Figures I.4). La différence de comportement entre les différents stades est clairement visible. soumis à une vitesse de déformation variable.

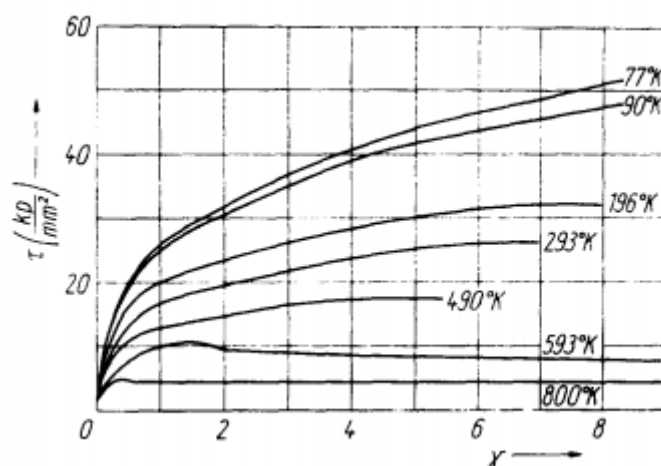


Figure I.4 : Évolution de  $\tau = f(\gamma)$  pour des monocristaux de cuivre sollicités en traction pour différentes températures [Gil Sevillano 1993].

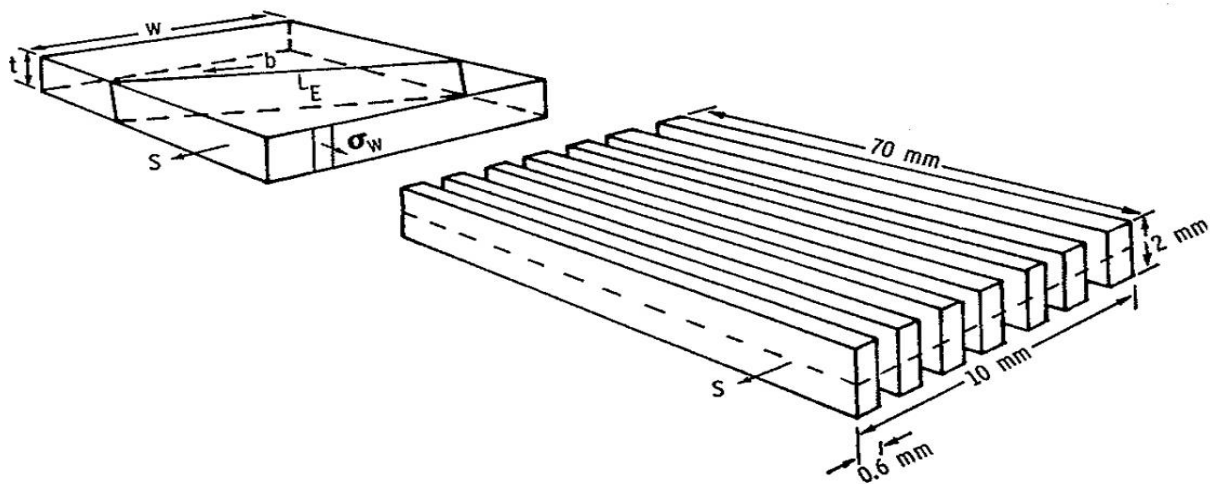
Le stade I correspond à une forte augmentation du taux d'écrouissage ( $\theta$ ), clairement visible dans la figure I.4. Au cours du stade II, l'évolution de  $\tau$  est linéaire. Lors du stade III,  $\theta$  diminue par rapport au stade II et une déviation apparaît au niveau des courbes  $\tau \cdot \theta = f(\tau)$ . La longueur du stade II diminue fortement avec une augmentation de la température, la déviation par rapport à l'évolution linéaire intervenant bien plus tôt pour une forte température. La généralisation du glissement dévié est donc thermiquement activée. A 190 K, le stade III est activé pour une contrainte de 30 MPa alors que pour une température de 565 K ce stade est activé pour une contrainte inférieure à 10MPa.

## I.2.2 Structures de déformation :

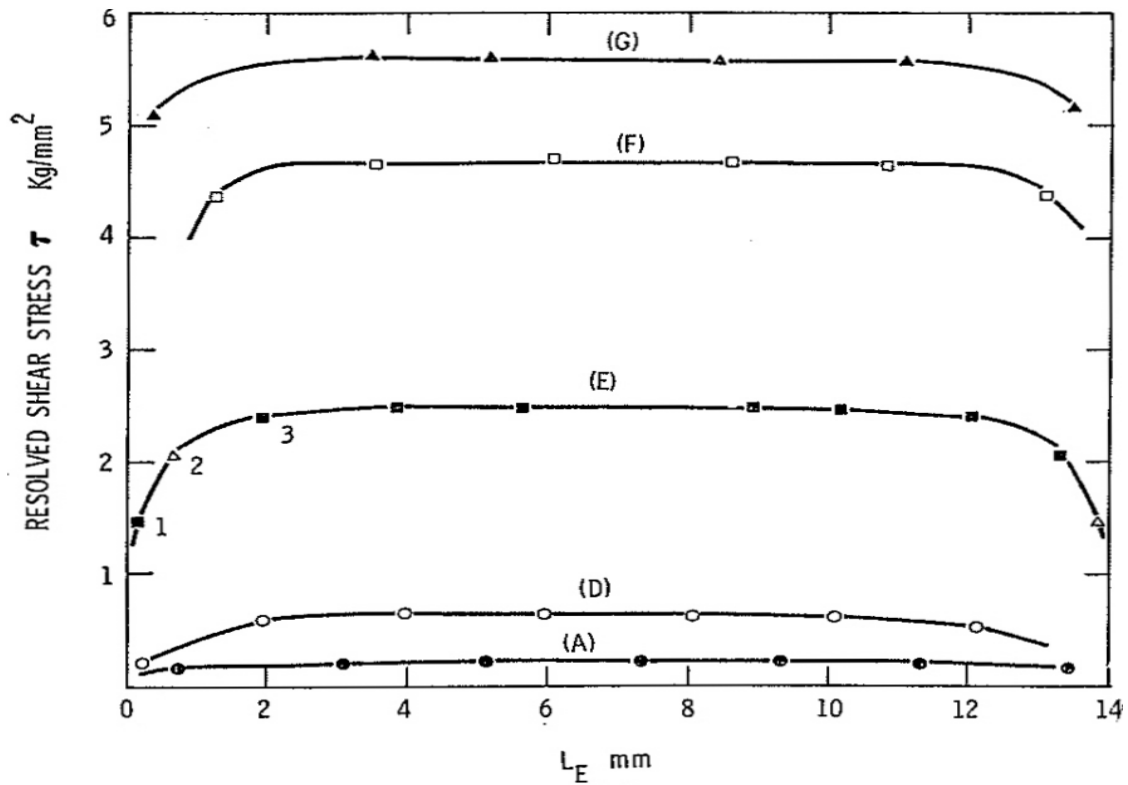
Plusieurs recherches ont été faites afin de comprendre les mécanismes de plasticité à partir de l'examen de surface des échantillons et cela vue de l'impact scientifique des effets de surface induit par une déformation plastique. Dans les années 1960 et 1970 Plusieurs travaux ont été

consacrés à l'étude des monocristaux de matériaux c.f.c. déformés en traction uniaxiale a pour but de comprendre les différents phénomènes. Cette surface libre peut être la cause d'une modification des propriétés mécaniques. Cet effet n'est pas à proprement parler un effet de taille, cependant leur rôle peut être prépondérant dans le cas de matériaux de faibles dimensions, dans ce cas, les régions surfaciques étant majoritaires.

Plusieurs auteurs ont montrés que les matériaux peuvent avoir un comportement mécanique controversé et cela dans les régions surfacique d'un monocristal : il peut être à la fois dans un état de durcissement (dur) comme adoucissement (doux) par rapport à celui du cœur du matériau. D'après ces auteurs essentiellement les travaux de Fourie [Fourie 1967, Fourie 1970, Fourie 1972, Fourie 1980] et Mughrabi [Mughrabi 1970, Mughrabi 1971]. L'hypothèse la plus favorablement acceptée est celle d'un adoucissement surfacique des monocristaux. Une technique a montré l'existence d'un gradient de contrainte macroscopique au sein du monocristal orienté en glissement simple, le long de la direction du vecteur de Burgers du système primaire, pour une profondeur LE inférieure à 2 mm, cette technique a été montrée dans Les travaux de Fourie qui consiste à la découpe d'un monocristal précontraint pour différents niveaux de déformation en bandes rectangulaires (Figure I.7(a)). Le gradient est illustré (figure I.7(b)) pour plusieurs niveaux de déformation 0 ; 0,058 ; 0,21 ; 0,32 et 0,53.



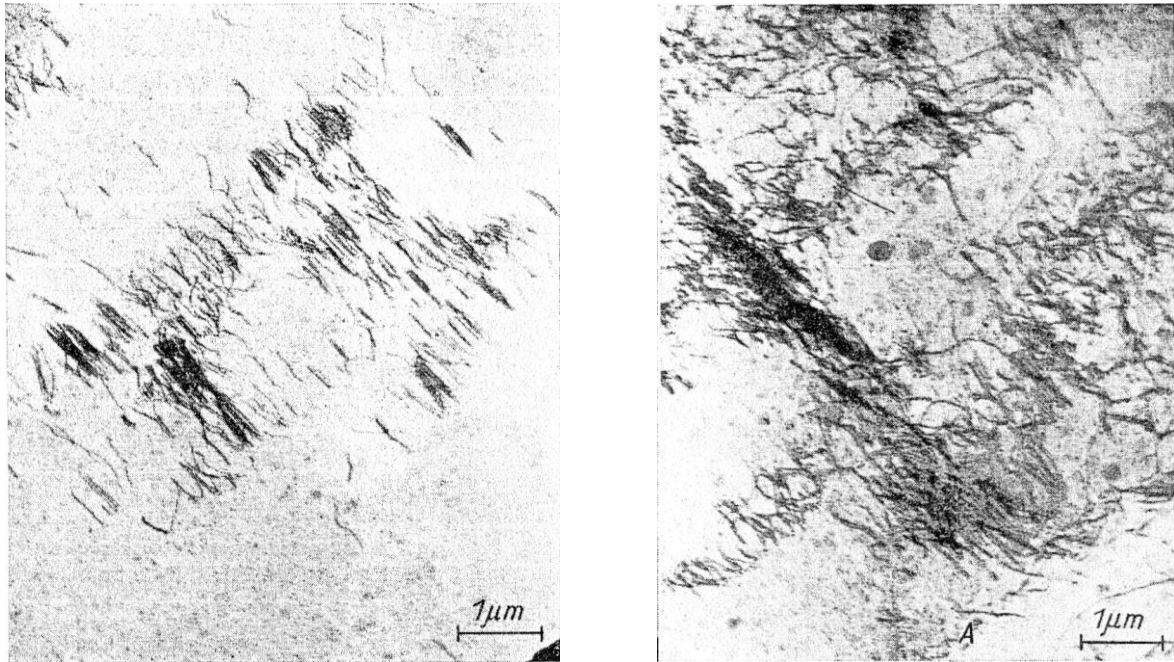
(a) méthodologie de découpe des monocristaux



(b) gradient de contrainte le long du vecteur de Burgers pour une profondeur  $L_E$ .

Figure I.7 : Méthodologie de découpe des monocristaux pour l'étude des effets de surface pour un monocristal et résultats associés, les repères A, D, E, F, G correspondent aux niveaux de pré-déformation : 0 ; 0,058 ; 0,21 ; 0,32 et 0,53 [Fourie 1967].

Des résultats similaires ont été obtenus par Murphy [Murphy 1969] lors des mesures d'indentation effectuées au sein d'une section d'éprouvette. Lorsque le vecteur de Burgers émerge de la surface latérale ainsi qu'à partir d'un niveau de contrainte critique correspondant au passage du stade I d'écroutissage à celui du stade II [Fourie 1967] le gradient apparaît de manière significative. Les chercheurs ont reporté pour des monocristaux de cuivre [Fourie 1967, Fourie 1970, Murphy 1969], d'aluminium [Fourie 1980] ainsi que d'alliages Cu-5,8 at.% Al [Fourie 1972] que ce gradient de contrainte peut conduire à une évolution microstructurale entre la surface et le cœur du monocristal. Ces derniers ont relevés une différence importante après l'activation du stade II d'écroutissage entre les structures de dislocations en surface et à cœur [Fourie 1967, Fourie 1970, Fourie 1972, Fourie 1980, Mughrabi 1970, Mughrabi 1971, Tabata 1972], comme illustré dans la figure I.8.



(a) observations à 0,5 mm sous la surface libre. (b) observations au centre de l'échantillon

Figure I.8 : Structures de dislocations pour un monocristal de cuivre déformé en traction à 15% [Mughrabi 1970].

Il est à signaler que l'écrouissage des structures de dislocations situées en surface présente un retard par rapport à celles du cœur. La surface présente des structures de dislocations typiques d'un stade de glissement simple alors que le cœur du matériau présente des structures typiques du stade II une fois le second stade d'écrouissage au niveau macroscopique est atteint. Les structures de dislocations y sont moins denses et les cellules tardent à apparaître, alors qu'à cœur, les cellules sont déjà entièrement définies et de diamètre plus faible [Fourie 1967, Mughrabi 1970]. Mughrabi [Mughrabi 1970] a reporté par ailleurs l'existence d'un gradient de densité de dislocations primaires sur environ 200  $\mu\text{m}$  entre la surface et le cœur du matériau sur du cuivre pour une contrainte de 17 MPa (équivalente au stade II), la densité en surface étant environ deux fois et demi plus faible que celle à cœur et cela même après l'établissement du stade II en surface. Les travaux de Tabata et *al.* [Tabata 1972] confirme cet écart signalé entre les densités de dislocations en surface et à cœur.

En étudiant l'effet du rapport surface sur volume sur le comportement en traction nous conduit à relever différences de stade d'écrouissage entre la surface et le cœur ces dernières ont été retrouvé macroscopiquement. Les travaux de Fourie et Suzuki [Fourie 1967, Suzuki 1956] ont montré une augmentation de la longueur du stade de glissement simple (stade I) pour les échantillons les plus minces sans que le taux d'écrouissage durant ce stade ne soit modifié

(Figure I.9). Fourie a par ailleurs montré que le rapport surface/volume en étant maximum pour une valeur intermédiaire entre un échantillon massif et un échantillon surfacique a un effet sur la longueur du stade II (stade de glissement multiple). Aussi les dimensions ont un léger impacte sur le taux d'écrouissage durant le stade II,  $\theta_{II}$  étant plus faible pour les échantillons les plus minces. La transition entre le stade II et III est par ailleurs retardée pour les échantillons minces, le glissement dévié intervenant plus tardivement.

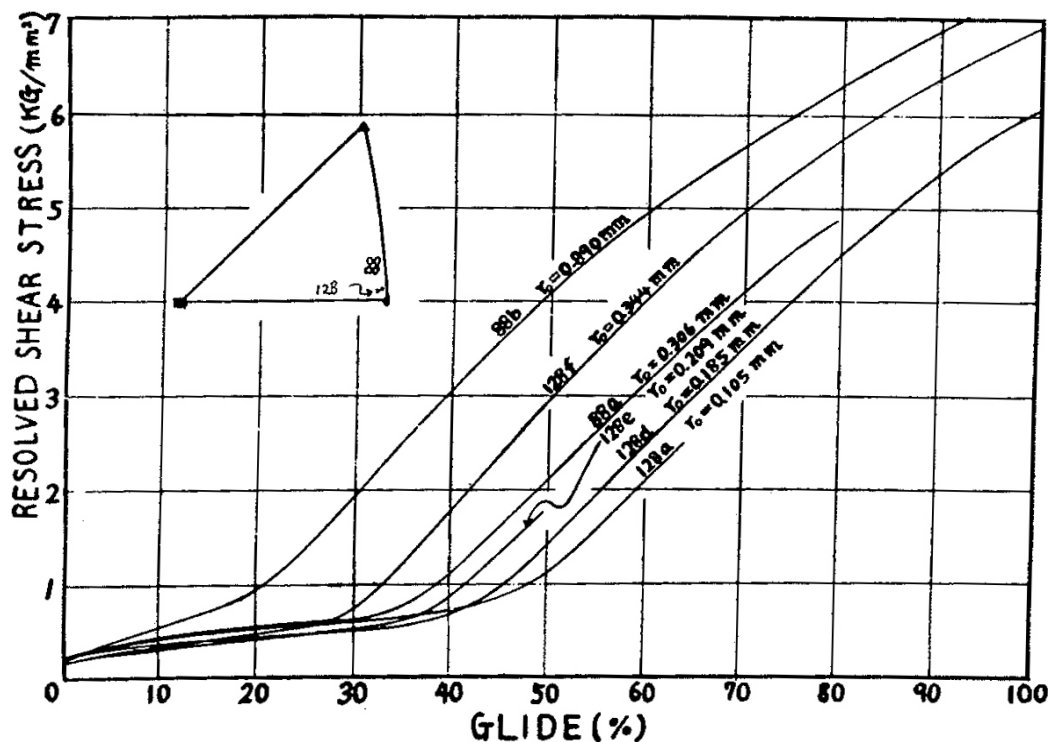


Figure I.9 : Comportement en traction de monocristaux de cuivre selon le diamètre des échantillons [Suzuki 1956].

Des tentatives de modélisation et d'explication de ces phénomènes ont été présentés par Fourie et Mughrabi [Fourie 1967, Mughrabi 1971]. Une zone d'environ 2 mm en profondeur parallèlement au vecteur de Burgers des dislocations primaires est responsable à la production du gradient de contrainte et de structures de dislocations. Dans le cas du cuivre selon [Fourie 1967]. Cette longueur de modification des propriétés mécaniques est proche du libre parcours moyen des dislocations primaires en stade I. De ce fait, Fourie a avancé que sous l'effet d'une contrainte extérieure, les dislocations situées à une distance de la surface inférieure au libre parcours moyen vont pouvoir émerger en surface. Suivant leur signe, ces dislocations émergeront du côté droit ou du côté gauche de l'éprouvette (Figure I.10) engendrant ainsi un

déficit de dislocations d'un signe donné (dépendant de la localisation dans l'éprouvette) au niveau de la zone affectée par la présence de la surface libre. Cette différence de densité de dislocations entre signe retarde l'apparition des dipôles de dislocations responsables de l'activation du stade II d'écroutissage ainsi que des structures denses telles que les cellules ou les amas.

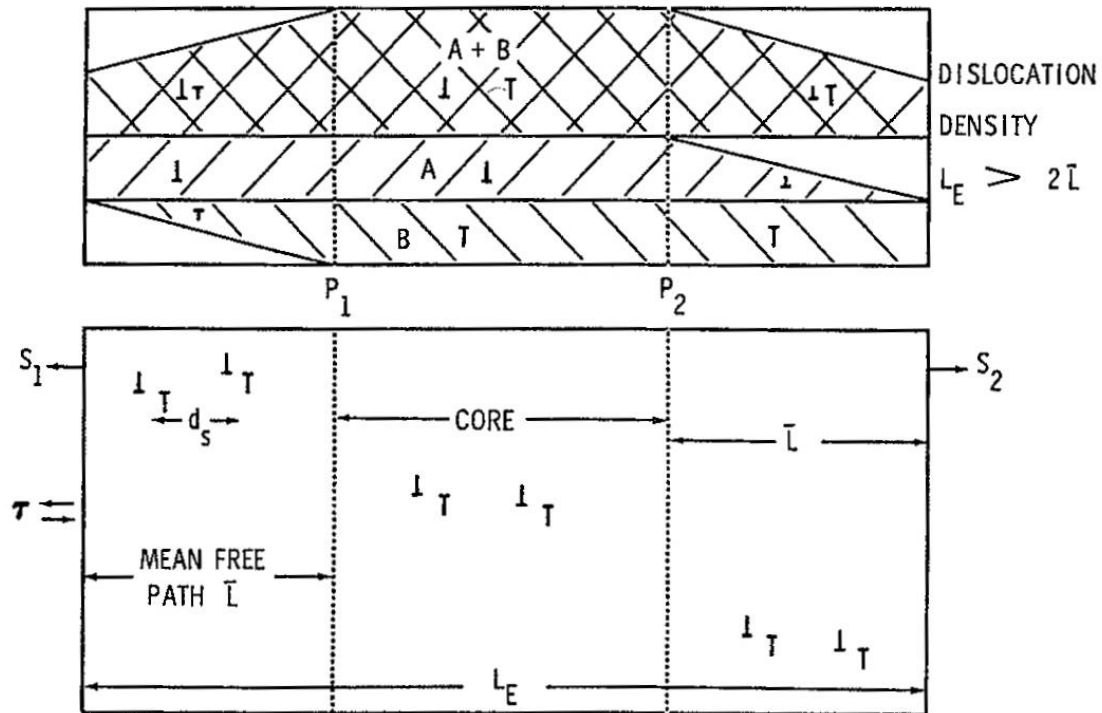


Figure I.10 : Modèle du comportement des dislocations en surface pour les monocristaux [Fourie 1967].

Ce modèle relève qu'après un cycle de décharge et charge la présence d'un pic de contrainte sur les monocristaux purs non soumis au phénomène de vieillissement statique (piégeage des dislocations par des atomes interstitiels ou des lacunes). Cette remarque est confirmée par plusieurs auteurs [Fourie 1970, Kramer 1963] qui ont par ailleurs reporté une disparition du pic après un électro-polissage de surface juste après la décharge. L'entrée en plasticité de la zone surfacique par compression est due à la présence d'un gradient de contrainte entre la surface et le cœur est cela lors de la décharge.

Ainsi une augmentation de la limite d'élasticité pour la recharge est signalé est cela due à l'écroutissage de cette zone de surface au cours de la plasticité durant la décharge. D'un point de vue macroscopique, on remarque un pic de contrainte signalé par [Fourie 1970, Nabarro 1977, Basinski 1977] due à cette augmentation de la limite d'élasticité surfacique. Ce

phénomène apparaît au début du stade II et teint son maximum pour une épaisseur maximisant le gradient de contrainte. Les travaux de Kolb et *al.* [Kolb, E. Macherauch 1961, Kolb, E. Macherauch 1962] valident cette hypothèse, en utilisant diffraction des rayons X ces auteurs ont remarqué sur des polycristaux de nickel et lors d'une décharge d'un essai de traction simple l'existence d'un état de compression. Il semble néanmoins que cet effet adoucissant disparaisse pour les monocristaux orientés en glissement multiple [Fourie 1986].

En utilisant des monocristaux d'aluminium Kramer et *al.* [Kramer 1963] a mis l'hypothèse d'une couche surfacique plus dure que le cœur. Ces auteurs ont signalé une augmentation de la densité de dislocations, estimée par différentes techniques telle que la diffraction des rayons X ou l'attaque chimique de surface, et cela sur une couche allant de la surface jusqu'à une profondeur de 60  $\mu\text{m}$ . Ils ont par ailleurs remarqué une forte baisse de la contrainte d'écoulement due à un électro-polissage de la surface après une décharge lors d'un essai de traction. Ils ont donc conclu à l'existence d'une couche superficielle dure qu'ils ont nommé « débris layer ». Par contre dans les travaux de Fourie [Fourie 1980] sur de l'aluminium et sont ambiguës les résultats sont contraires à ceux obtenus par Kramer et *al.* [Kramer 1963] du fait de la présence d'une couche d'oxyde sur l'aluminium pouvant provoquer des empilements de dislocations au niveau de l'interface, durcissant ainsi le matériau [Nabarro 1977]. Cette hypothèse d'une zone surfacique plus dure que le cœur est donc à relativiser.

### **I.3. Hydrogène-Métal:**

#### **I.3.1. Hydrogène et société :**

Dans nos jours le plus grand enjeu est de garder notre environnement sain en diminuant l'utilisation des matériaux polluants, plusieurs pays consacrent leurs recherches sur des énergies classées comme étant propres afin de remplacer le pétrole et gaz. L'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  représente un des principales énergies propres. 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  $\text{H}_2$ , 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  $\text{H}_2\text{O}$  en molécules de dihydrogène et de dioxygène. Ce procédé est relativement coûteux car il nécessite une énergie électrique très

importante. La deuxième difficulté d'utilisation de H<sub>2</sub> comme énergie réside dans sa légèreté très peu favorable au stockage sous une forme gazeuse.

L'hydrogène est le premier élément dans la table périodique constitué par les molécules diatomiques, H<sub>2</sub>. Dans les conditions normales c'est un gaz sans couleur, inodore et insipide, L'atome d'hydrogène, le symbole H, est constitué par un noyau avec une unité de charge positive et d'un électron. Son nombre atomique est 1 et son poids atomique 1,00797. C'est un des composés principaux de l'eau et de toute la matière organique, et il est largement étendu non seulement dans la terre mais également dans l'univers entier. Aux températures et pressions ambiantes, l'hydrogène est un gaz constitué de molécules à deux atomes, mais il devient liquide aux températures inférieures à 20 kelvins (-253 °C) et solide au-dessous de 14 kelvins. Dans ces divers états, l'hydrogène est un isolant électrique. Cependant, à la fin du XIXe siècle, des physiciens calculèrent que l'hydrogène fortement comprimé se dissocierait et deviendrait métallique. Il se trouve d'ailleurs dans la première colonne de la Classification périodique des éléments : celle des métaux alcalins.

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, 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.

Ces secteurs industriels ont consacré et depuis plusieurs années, leurs activités de recherche et développement sur la protection des structures métalliques contre la corrosion ainsi qu'au renforcement de leurs propriétés mécaniques. Cependant, le phénomène de FPH se pose comme problème majeure dans les ruptures de caractère brutal des pièces métalliques en service. 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, ...). En résumé, la FPH peut être avérée partout où le métal entre en contact avec l'hydrogène atomique ou moléculaire. De nos jours, nombreux travaux ont été et sont encore consacrés à la compréhension de ce phénomène et aux mécanismes associés. Comme l'illustre le schéma de principe présenté sur la figure I.11, trois paramètres fondamentaux pilotent la fragilisation par l'hydrogène : l'hydrogène, la sollicitation mécanique et la métallurgie [Oudriss 2012].

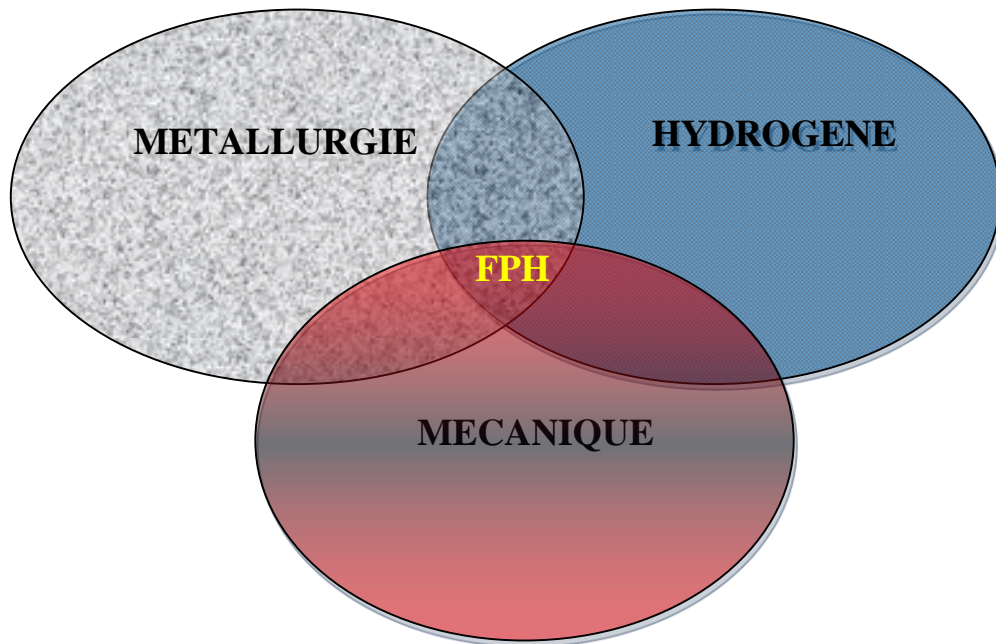


Figure I.11 : Le schéma des différents paramètres qui influencent la fragilisation par hydrogène.

### **I.3. 2. Hydrogène et mécanismes de FPH**

Il y a plusieurs mécanismes de fragilisation par l'hydrogène. Mais, le nombre des matériaux existants, leurs propriétés ainsi que les conditions d'utilisation et la nature du milieu environnant sont autant de barrières afin de finaliser une théorie ou une approche fondamentale unique décrivant la FPH. Seuls certains alliages à base de fer comme les aciers inoxydables austénitiques [Hirth 1980; Narita 1982; Rozenak 1984; Myers 1992] donnent lieu à la formation d'une phase hydrure riche en hydrogène dans des conditions très sévères d'hydrogénation. La formation d'un hydrure instable peut conduire à une fissuration lors de sa décomposition. Hormis ce mécanisme, les travaux de [Hirth 1980, Myers 1992] ont conduit à la détermination des trois grandes familles de modèles. Ces dernières couvrent l'ensemble des mécanismes connus.

- I) le 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) Le deuxième 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) Le dernier 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].

Ces trois familles de modèles de FPH ainsi que les différents mécanismes associés seront détaillées pour éclaircir les différents aspects de l'interaction hydrogène-métal. Par la suite nous allons discuter le 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 ».

### **I.3. 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 absorber 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.

### **I.3. 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.

Dans les travaux de thèse [Oudriss 2012] figure le tableau I-2 qui présente les différentes valeurs de concentrations de lacunes dans le cuivre et le fer- $\alpha$ . Ces données montrent clairement l'influence de l'hydrogène sur la formation de lacunes [Carr 2004; Sakaki 2006; Ungar 2007].

Tableau I.2 : Influence de l'hydrogène sur les concentrations en lacunes [Oudriss 2012].

[Ungar 2007]	Concentration en lacunes [V/M]	
[Carr 2004]	Cuivre	Fer- $\alpha$
Cristal (M) (Sans H)	$10^{-16}$	$10^{-34}$
Joint de grains (GB) (Sans H)	$6 \cdot 10^{-14}$	-
Cristal + Joint 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 d'Hydrogène dans le cas du nickel (occupation multiple). Les énergies d'interaction lacune-hydrogène diminuent alors l'énergie de formation des lacunes suit 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 oligocyclique [Ungar 2007; Polák 2009]. Cependant, ces lacunes ne sont pas stables thermodynamiquement. Donc, les interactions résultant du piégeage de l'hydrogène par les lacunes mènent 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 ; Metsue 2014 ; Metsue 2016].

### **I.3. 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 adsorbé HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) [Beachem 1972; Birnbaum 1988a; Sirois 1992; Birnbaum 1994; Delafosse 2001; Meyers 2006].

#### **I.3. 2. 3.1. Absorption Induced Dislocation Emission (AIDE) :**

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].

#### **I.3. 2. 3.2. Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (HELP) :**

Un certain nombre d'auteurs estiment que l'enrichissement en hydrogène en pointe de fissure favorise la déformation plastique. [Beachem 1972] suggère qu'en présence d'hydrogène, l'émission et la propagation des dislocations aient lieu pour des contraintes relativement faibles.

Cette augmentation de la plasticité en avant de la fissure se traduit alors par une rupture ductile extrêmement localisée. Plus récemment, Birnbaum et *al* [Birnbaum 1994] ont développé cette idée dans le cadre du modèle HELP, « Hydrogen Enhanced Localized Plasticity ». Ce mécanisme est principalement étayé par l'observation en microscopie électronique en transmission de la modification du comportement des dislocations sous l'action de l'hydrogène [Robertson 1986, Rozenak 1990]. Les auteurs de ce modèle estiment, à partir de ces observations, que l'hydrogène tend à accroître la « mobilité » des dislocations. La figure I.12 illustre l'influence d'une pression partielle de 6 kPa d'hydrogène sur le déplacement des dislocations dans un acier austénitique AISI 316. En outre, ces observations sont étayées par les travaux de Sirois et *al* [Sirois 1992] sur les effets de l'hydrogène et du carbone sur les paramètres d'activation thermique du mouvement des dislocations dans le nickel. Pour ce faire, ces auteurs s'appuient sur des essais de relaxation isotherme de la contrainte et des mesures différentielles de température sur des éprouvettes « pures », des éprouvettes hydrogénés (CH = 600 ppm atomique), des échantillons dopés au carbone (CC = 850 ppm atomique) et enfin, des éprouvettes chargées en hydrogène et en carbone (CH = 600 ppm atomique et CC = 700 ppm atomique). Il ressort de leur étude que l'hydrogène, en réduisant l'aire d'activation du mouvement des dislocations dans le nickel et le nickel dopé au carbone, facilite le déplacement des dislocations. En revanche, il apparaît que le carbone tend à augmenter l'aire d'activation dans le nickel. Selon Birnbaum et Sofronis, cet effet résulte de la formation d'atmosphères d'hydrogène autour des dislocations. La modélisation par Sofronis [Sofronis 1995] des interactions hydrogène-dislocations montre que la contribution du nuage d'hydrogène à la cission résolue présente, au premier ordre, la même singularité en  $1/r$  que la contribution due aux dislocations seules mais de signe opposé et de plus faible amplitude. En conséquence, l'hydrogène écran les interactions élastiques entre dislocations, ce qui se traduit par une diminution de la contrainte appliquée nécessaire au déplacement des dislocations. Une conséquence de cet effet d'écrantage réside dans la diminution des interactions répulsives entre dislocations ou entre dislocations et d'autres obstacles, ce qui conduit à une augmentation de la densité de dislocations dans les empilements.

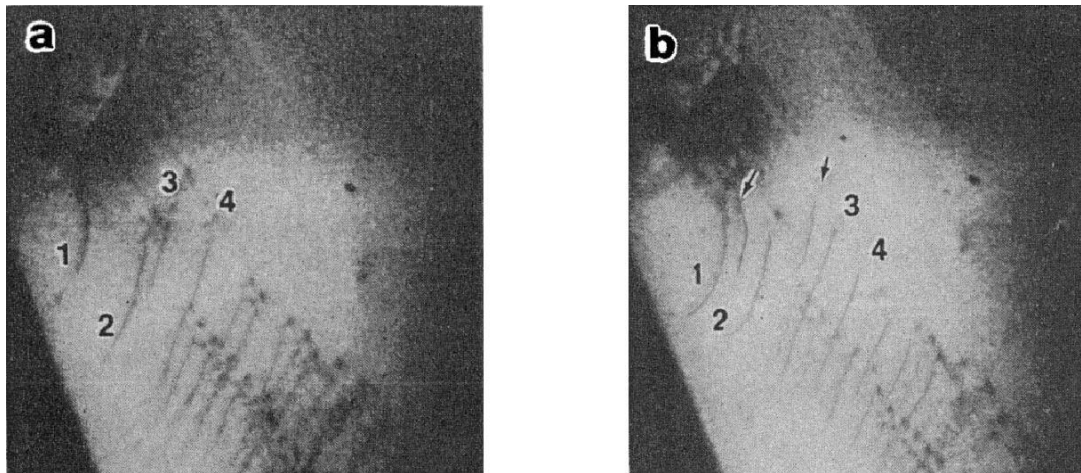


Figure I.12 : Effet de l'hydrogène sur la « mobilité » des dislocations dans un acier austénitique AISI 316 [Rozenak 1990]. a) Sous vide les positions des dislocations sont indiquées par les numéros 1 à 4. b) Sous une pression partielle de 6 kPa d'hydrogène, les flèches indiquent les nouvelles dislocations générées.

La pénétration de l'hydrogène en pointe de fissure tend donc à favoriser la localisation de la déformation. En outre, le transport de l'hydrogène par les dislocations facilite sa diffusion en volume le long des lignes de glissement. Les interactions hydrogène-dislocations se traduisent ainsi par l'extrême localisation du glissement en pointe de fissure. La rupture, à l'échelle microscopique, est ductile et se produit par cisaillement dans ces régions adoucies. La propagation des fissures se fait alors par succession de cisaillements le long des plans de glissement.

Dans ce modèle, Birnbaum et Sofronis accordent une place prépondérante au couple hydrogène-dislocations qui est à l'origine du mécanisme d'endommagement. Ils mettent en évidence l'influence fondamentale de l'hydrogène sur le comportement des dislocations et donc sur les mécanismes de plasticité par l'intermédiaire de l'écrantage des interactions de paires entre dislocations. Ce modèle prédit une rupture par cisaillement résultant d'une localisation extrême de la déformation qui nécessite des concentrations locales très élevées. En conséquence, un tel mécanisme devrait se traduire par l'existence d'un seuil marqué pour l'apparition de ce phénomène de rupture, notamment d'un potentiel cathodique critique.

### **I.3. 2. 3.2. 1. Nickel et alliages à base de nickel :**

Dans les années 60, Boniszewski et Smith [Boniszewski 1963] ont les premiers caractérisé l'influence de l'hydrogène sur le comportement du nickel pur à 99%. Les courbes contrainte-déformation à la température ambiante du nickel non chargé et d'échantillons hydrogénés par

chargement cathodique sont données dans la figure I.13. Les auteurs estiment que les conditions de chargement employées ne conduisent pas à la formation d'hydrures. Ces courbes mettent en évidence l'influence de l'hydrogène sur la limite d'élasticité et le taux d'érouissage. Dans les deux cas, l'hydrogène provoque un durcissement qui, par ailleurs, est proportionnel à la teneur en hydrogène. Les auteurs ont aussi effectué un essai de traction interrompu à une contrainte  $\sigma_p$  sur du nickel chargé en hydrogène. Lors de l'interruption, l'éprouvette est dégazée par un séjour de 72 heures à 100°C. Ils constatent alors que la contrainte mesurée à la remise en charge est nettement abaissée par rapport à la valeur  $\sigma_p$ . De plus, il apparaît que le taux de consolidation est lui aussi significativement diminué par ce dégazage. Il ressort donc de l'étude de Boniszewski et Smith qu'à la température ambiante, l'hydrogène a une influence marquée, tant sur la limite d'élasticité que sur le taux d'érouissage.

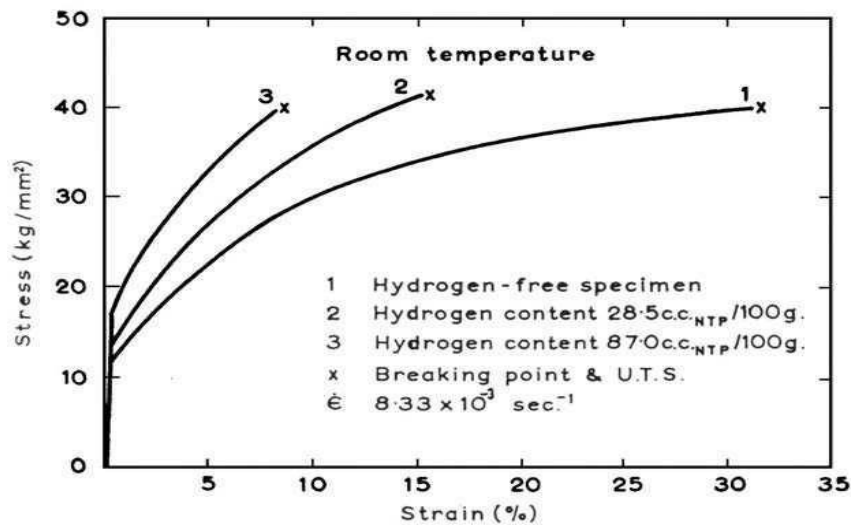


Figure I.13 : Influence de la teneur en hydrogène sur les courbes contrainte-déformation du nickel « pur » à la température ambiante pour  $\dot{\epsilon} = 8,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . [Boniszewski 1963].

Boniszewski et Smith ont aussi évalué l'influence de la température sur le comportement du nickel hydrogéné en traction. Pour ce faire, ils ont réalisé des essais de traction à une vitesse de déformation donnée à différentes températures, depuis l'ambiante jusqu'à 77 K. Ces essais ont alors permis de caractériser le domaine d'existence des instabilités plastiques de type Portevin-Le Chatelier. En deçà du domaine du PLC (Portevin Le Chatelier (PLC)), à 77 K notamment, ils notent la présence d'un crochet de traction très peu prononcé. En revanche, à cette température, l'hydrogène n'affecte absolument pas le taux d'érouissage, les courbes sont alors

rigoureusement parallèles. Outre ces manifestations des effets de l'hydrogène sur les mécanismes de plasticité du nickel, Boniszewski et Smith analysent aussi l'influence de l'hydrogène sur sa ductilité et constatent que les ruptures induites par l'hydrogène sont de nature intergranulaire. Par la suite, Wilcox et Smith [Wilcox 1964] ont confirmé le rôle joué par l'hydrogène, introduit par chargement gazeux, dans l'augmentation du taux d'érouissage et la diminution de l'allongement à rupture. Nous reviendrons sur le rôle joué par le transport de l'hydrogène par les dislocations dans la diminution de la ductilité de l'alliage binaire à base de nickel contenant 16% massique de chrome.

Un adoucissement macroscopique peut être mis en évidence sous certaines conditions très spécifiques. L'étude de Kimura et Birnbaum [Kimura 1987] met ainsi en évidence l'influence du chargement cathodique sur la contrainte d'écoulement du nickel. Il apparaît alors qu'en fonction de la densité du courant de charge, ce mode de chargement induit aussi bien un adoucissement qu'un durcissement. Les auteurs ont effectué des chargements cathodiques en cours d'essais de traction sur des éprouvettes de nickel pur (99,9%) et de très haute pureté (99,999%). Ils observent ainsi un accroissement de la contrainte d'écoulement pour des densités de courant inférieures à 40 A/m<sup>2</sup> et, inversement, un adoucissement pour des intensités supérieures. Il est à noter que l'effet durcissant est réversible, une fois le chargement arrêté le taux de consolidation retrouve un niveau comparable à celui mesuré initialement. En revanche, pour des courants de chargement supérieurs à 40 A/m<sup>2</sup>, l'arrêt du chargement, et donc de l'adoucissement, coïncide avec une augmentation du taux d'érouissage. Les auteurs attribuent ces effets d'adoucissement à la formation d'hydrures en surface ou à l'introduction de dislocations lors des chargements cathodiques effectués pour des intensités élevées, et non à des effets sur les interactions entre dislocations. Eastman et *al.* [Eastman 1982] ont, pour leur part, analysé les effets conjugués de l'hydrogène et du carbone sur la déformation plastique du nickel. Ils ont principalement étudié ces effets aux très faibles déformations et pour de faibles vitesses de déformation. Au cours d'essais de traction sur des lames minces sous atmosphère contrôlée (He ou H<sub>2</sub>), ils constatent que les effets adoucissants de l'hydrogène ne sont observables que pour de très faibles vitesses de déformation (10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup>) et des teneurs relativement élevées de carbone (1200 ppm atomique). Dans ce cas de figure, il apparaît que l'hydrogène diminue la limite d'élasticité mais en revanche accroît le taux de consolidation. Cet effet adoucissant disparaît avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Eastman et *al.* ont aussi réalisé des essais de traction sur des échantillons massiques préchargés en hydrogène. Leurs résultats sont représentés schématiquement par la figure I.14. Il apparaît que l'introduction

d'hydrogène dans un matériau préalablement dopé en carbone peut, suivant leurs teneurs relatives, induire une diminution de la contrainte d'écoulement. Cet effet est, selon les auteurs, imputable à la modification des interactions carbone-dislocations. En revanche, Eastman et *al.* ne proposent pas de mécanisme précis pour expliquer la nature des effets de l'hydrogène sur ces interactions.

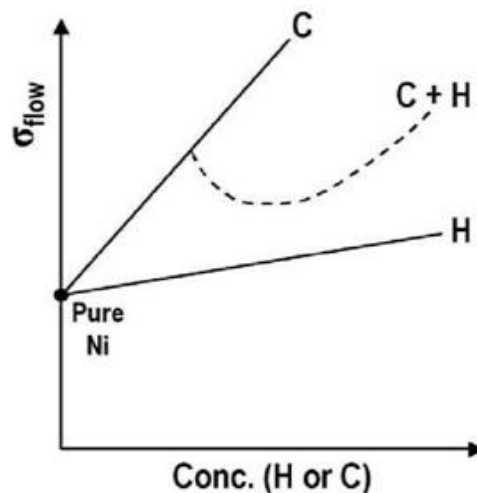


Figure I.14 : Représentation schématique des effets induits par l'addition de carbone seul (C), d'hydrogène seul (H) ainsi que leurs effets conjugués (C + H) sur la contrainte d'écoulement de nickel « pur ». [Eastman 1982].

Dans le nickel, il apparaît donc que la contribution de l'hydrogène à la contrainte d'écoulement est de type « durcissant ». Les quelques exemples d'adoucissement présentés précédemment ne correspondent pas à une modification directe des mécanismes de réactions entre dislocations induite par l'hydrogène. Dans un cas, cet adoucissement est gouverné par la formation d'hydrures et, dans le second, cet effet est conditionné par la présence de carbone. Comme la contrainte d'écoulement en traction résulte du franchissement thermiquement activé des obstacles de la forêt par les dislocations mobiles, il apparaît difficile d'observer macroscopiquement la contribution des effets d'écrantage des interactions de paires observables à l'échelle des dislocations.

Récemment, Girardin et *al* ont constaté que les effets de l'hydrogène sur le comportement en traction de monocristaux de Ni-16Cr orientés pour glissement simple se manifestent par une augmentation de la contrainte de cisaillement dans le stade I ( $\tau_I$ ) et une extension du stade de glissement plan. Et qu'au cours d'un essai de traction à la température ambiante sur du Ni-16Cr polycristallin, l'hydrogène induit une diminution du taux d'écrouissage. Et ils ont montrés qu'à

la température ambiante, les effets de l'hydrogène sur le comportement en traction de polycristaux de nickel 270 se manifestent par une augmentation sensible de la limite d'élasticité et une augmentation notable du taux d'écroutissage. Des effets similaires sont observés sur des monocristaux de nickel orientés pour glissement multiple en traction. Pour la même condition, une concentration de 0,25% atomique d'hydrogène provoque une augmentation de la limite d'élasticité d'un acier austénitique 316L mais n'affecte pas le taux d'écroutissage.

Enfin, la ségrégation d'atomes d'hydrogène sur une interface telles que les joints de grains suivant le mécanisme de Gibbs [Gibbs 1876; Gibbs 1878] réduit les énergies de cohésion entre atomes et par conséquent les forces de liaisons diminuent et, par suite, une diminution de la contrainte nécessaire pour l'amorçage d'une fissure. La formation de lacunes SAV est directement liée aux interactions des atomes d'hydrogène absorbés avec les lacunes déjà présentes dans le matériau. L'approche repose sur la capacité de l'hydrogène absorbé à former de nouvelles lacunes dites « surabondantes » appelées les « Suprabundant Vacancy » (SAV). 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].

## **I.4 Conclusion :**

Les recherches effectués dans le domaine FPH concernant les matériaux c.f.c; essentiellement le Nickel et les aciers; et suite aux analyses de microstructures il y aura création de nombreuses interfaces qui seront également à l'origine de l'existence d'une forte densité de défauts cristallins linéaires (dislocations) et ponctuels (lacune qui représente un piège potentiel pour l'hydrogène à température ambiante). Ces derniers peuvent piéger jusqu'à six atomes de H dans le cas du nickel). Dont leurs dimensions (dislocations, lacunes) sont influées par le choix des paramètres de la procédure de fabrication. Ce qui permet de modifier la structure selon plusieurs échelles, l'échelle des précipités (densité et nature des précipités), l'échelle des dislocations (densité et type des dislocations) et finalement, l'échelle des interstices (sites octaédriques et tétraédriques). Chacune de ces échelles aura son rôle à jouer sur les propriétés mécaniques des matériaux mais également sur les phénomènes de diffusion et de piégeage d'espèces diffusantes comme l'hydrogène.

Du point de vue comportement mécanique, La déformation plastique et la contrainte jouent un rôle important dans les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène, en influençant la mobilité et la répartition de l'hydrogène. Ce dernier à des effets négatifs il peut engendrer des dégradations dans les structures métalliques. Il a une influence marquée tant sur la limite d'élasticité que sur le taux d'écrouissage. D'autre part, l'influence de l'hydrogène sur la ductilité est importante.

## I.5 Références:

- [Metsue 2014] A. Metsue, A. Oudriss, J. Bouhattate, and X. Feaugas. Contribution of the entropy on the thermodynamic equilibrium of vacancies in nickel. *The Journal of Chemical Physics*, 140(10), 2014.
- [Metsue 2016] A. Metsue, A. Oudriss, and X. Feaugas. Hydrogen solubility and vacancy concentration in nickel single crystals at thermal equilibrium: New insights from statistical mechanics and ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 656:555–567, 2016.
- [Beachem 1972] C. D. Beachem, "A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement)", *Metallurgical Transactions* (1972), 3, p. 437-451.
- [Birnbaum 1994] H. K. Birnbaum et P. Sofronis, "Hydrogen-enhanced localised plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture", *Materials Science and Engineering* (1994), A176, p.191-202.
- [Robertson 1986] I. M. Robertson et H. K. Birnbaum, "An HVEM study of hydrogen effects on the deformation and fracture of nickel", *Acta Metallurgica* (1986), 34, p. 353-366.
- [Rozenak 1990] P. Rozenak, I. M. Robertson et H. K. Birnbaum, "HVEM studies of the effects of hydrogen on the deformation and fracture of ASI type 316 austenitic stainless steel", *Acta Metallurgica et Materialia* (1990), 38, p. 2031-2040.
- [Quiao 1996] L. Quiao, M. Chu et X. Mao, "The role of hydrogen in Stress-Corrosion Cracking of austenitic stainless steel in hot MgCl<sub>2</sub> solution", *Metallurgical and Materials transactions A* (1996), 26A, p. 1777-1784.
- [Sirois 1992] E. Sirois et H. K. Birnbaum, "Effects of hydrogen and carbon on thermally activated deformation in nickel", *Acta Metallurgica et Materialia* (1992), 40, p. 1377-1385.
- [Sofronis 1995] P. Sofronis, "The influence of mobility of dissolved hydrogen on the elastic response of a metal", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (1995), 43, p. 1385-1407.
- [Boniszewski 1963] T. Boniszewski et G. C. Smith, "The influence of hydrogen on the plastic deformation ductility and fracture of nickel in tension", *Acta Metallurgica* (1963), 11, p. 165-178.
- [Wilcox 1964] B. A. Wilcox et G. C. Smith, "The Portevin-Le Chatelier effect in hydrogen charged nickel", *Acta Metallurgica* (1964), 12, p. 371-376.
- [Kimura 1987] A. Kimura et H. K. Birnbaum, "The effects of cathodically charged hydrogen on the flow stress of nickel and nickel-carbon alloys", *Acta Metallurgica* (1987), 35, p. 1077-1088.
- [Eastman 1982] J. Eastman, F. Heubaum, T. Matsumoto et H. K. Birnbaum, "The effect of hydrogen on the solid solution strengthening and softening of nickel", *Acta Metallurgica* (1982), 30, p. 1579-1586.
- [Magnin 2001] T. Magnin, C. Bosch, K. Wolski et D. Delafosse, "Cyclic plastic deformation behaviour of Ni single crystals oriented for slip as a function of hydrogen content", *Materials Science and Engineering* (2001), A314, p. 7-11.

- [Renaudot 1999] N. Renaudot, "Apport de la fatigue oligocyclique sur alliages Ni-Cr-Fe d'ultra haute pureté et sur monocristaux de Ni à la compréhension du rôle de l'hydrogène en corrosion sous contrainte des alliages 600 et 690", Thèse ENS des Mines de St Etienne (1999).
- [Hirth 1982] J.J.P. Hirth, J. Lothe, Theory of dislocations, Krieger Publishing (1982) 857p.
- [Narita 1982] N. Narita, C. Altstetter et H. Birnbaum, Metall. Trans. A, 13 (1982) 1355-1365
- [Rozenak 1984] P. Rozenak, L. Zevin et D. Eliezer, J. Mater. Sci., 19 (1984) 567-573.
- [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.
- [Petch 1952] N. J. Petch et P. Stables, Nature, 169 (1952) 842-843.
- [Petch 1956] N. J. Petch, Philos. Mag., 1 (1956) 331-337.
- [Troiano 1966] A. R. Troiano, Trans. ASM, 52 (1966) 54-80.
- [Oriani 1990] R. A. Oriani, Environment-Induced Cracking of Metals, Houston, NACE, (1990) 439-448.
- [Lynch 1979] S. P. Lynch, Metals Forum, 2 (1979) 189-200.
- [Fukai 2003a] Y. Fukai, J. Alloys Compd., 356-357 (2003) 263-269.
- [Carr 2004] N. Z. Carr et R. B. McLellan, Acta Mater., 52 (2004) 3273-3293.
- [Birnbaum 1988] H. K. Birnbaum, B. Ladna et A. Kimura, Hydrogen segregation and diffusion at grain boundaries. Colloque C5. J. d. Physique. 10 (1988).
- [Delafosse 2001] D. Delafosse et T. Magnin, Eng. Fract. Mech., 68 (2001) 693-729.
- [Sofronis 2001] P. Sofronis, Y. liang et N. Aravas, Eur. J. Mech. A/Solids, 20 (2001) 857-872.
- [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.
- [Gibbs 1876] J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad., III (1876) 108-248.
- [Gibbs 1878] J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad., III (1878) 343.
- [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
- [Petch 1952] N. J. Petch et P. Stables, Nature, 169 (1952) 842-843.
- [Petch 1956] N. J. Petch, Philos. Mag., 1 (1956) 331-337.
- [Griffith 1921] A. A. Griffith, Philos.Trans. R. Soc. A, 221 (1921) 163-198.

- [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.
- [Carr 2006] N. Carr et R. McLellan, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (2006) 1797-1802.
- [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
- [Zang 1999] D. Zang, P. Maroevic et R. B. McLellan, *J. Phys. Chem. Solids*, 60 (1999) 1649-1654.
- [Sakaki 2006] K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai et M. Nagumo, *Scr. Mater.*, 55 (2006) 1031-1034.
- [Ungar 2007] T. Ungar, E. Schafler, P. Hanak, S. Bernstorff et M. Zehetbauer, *Mater. Sci. Eng., A*, 462 (2007) 398-401.
- [Tal-Gutelmacher 2010] E. Tal-Gutelmacher, R. Gemma, C. A. Volkert et R. Kirchheim, *Scr. Mater.*, 63 (2010) 1032-1035.
- [Polák 2009] J. Polák et M. Sauzay, *Mater. Sci. Eng., A*, 500 (2009) 122-129.
- [Takai 2008] K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki et M. Nagumo, *Acta Mater.*, 56 (2008) 5158-5167.
- [Birnbbaum 1988] H. K. Birnbbaum, B. Ladna et A. Kimura, Hydrogen segregation and diffusion at grain boundaries. Colloque C5. *J. d. Physique*. 10 (1988) 397-401.
- [Birnbbaum 1989] H. K. Birnbbaum, Mechanisms of Hydrogen related Fracture of Metals, Technical Report of Office of naval Research (1989) 18p.
- [Birnbbaum 1990] H. K. Birnbbaum, in: Environment-induced Cracking of Metals, R. P. Gangloff and M. B. Ives. Eds., NACE, Houston, TX, (1990) 21-29.
- [Vekilova 2009] O. Vekilova, D. Bazhanov, S. Simak et I. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, 80 (2009).
- [Wen 2009] M. Wen, L. Zhang, S. Fukuyama et K. Yokogawa, *Phys. Rev. B*, 80 (2009) 094113.

- [Desai 2010] S. K. Desai, T. Neeraj et P. A. Gordon, *Acta Mater.*, 58 (2010) 5363-5369.
- [Counts 2010] W. A. Counts, C. Wolverton et R. Gibala, *Acta Mater.*, 58 (2010) 4730-4741.
- [Meyers 2006] M. A. Meyers, A. Mishra et D. J. Benson, *Prog. Mater Sci.*, 51 (2006) 427-556.
- [Francois 1991] D. Francois, A. Pineau, A. Zaoui. Elasticite et plasticite. In *Comportement mecanique des materiaux*. Hermes, 1991.
- [Gil Sevillano 1993] J. Gil Sevillano. Flow stress and work hardening. In *Material Science and Technology*, vol. 6. VCH Publishers Inc, 1993, pp. 18 – 88.
- [Fourie 1967] J.T. Fourie. The flow stress gradient between the surface and centre of deformed copper single crystals. *Philosophical Magazine* 17 (1967), 735 – 756.
- [Fourie 1970] J.T. Fourie. Sub-surface dislocation structure of deformed copper. *Philosophical Magazine* 21 (1970), 977 – 985.
- [Fourie 1972] J.T. Fourie. The soft-surface effect in deformed  $\alpha$ -phase Cu-5.8at.%Al. *Acta Metallurgica* 20 (1972), 1291 – 1296.
- [Fourie 1980] J.T. Fourie. The soft-surface effect in plastically deformed aluminium. *South African Journal of Physics* 3 (1980), 67 – 72.
- [Mughrabi 1970] H. Mughrabi. Investigation of plastically deformed copper single crystal in the stress applied state. *Physica Status Solidi* 39 (1970), 317 – 327.
- [Mughrabi 1971] H. Mughrabi. Some consequences of surface and size effects in plastically deformed copper single crystals. *Physica Status Solidi* 44 (1971), 391 – 402.
- [Murphy 1969] R.J. Murphy. The anisotropic hardness of plastically deformed copper crystals. *Scripta Metallurgica* 3 (1969), 905 – 910.
- [Tabata 1972] T. Tabata, H. Fujita. An electron study of dislocation arrangement in the surface layer of aluminium single crystals. *Journal of the Physical Society of Japan* 32 (1972), 1536 – 1544.
- [Suzuki 1956] H. Suzuki, S. Ikeda, S. Takeushi. Deformation in thin copper crystals. *Journal of the Physical Society of Japan* 11 (1956), 382 – 393.
- [Fourie 1970] J.T. Fourie. Surface and size effects in unloading yield point. *Philosophical Magazine* 22 (1970), 923 – 929.
- [Kramer 1963] I.R. Kramer. The effect of surface removal on the plastic flow characteristics of metals. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 227 (1963), 1003 – 1010.
- [Nabarro 1977] F.R.N. Nabarro. Surface effects in crystal plasticity - overview from the crystal plasticity standpoint. In *Surface effects in crystal plasticity (1977)*, R.M. Latanision, J.T. Fourie, Ed., *Nato Advanced Study Institutes Series*, pp. 66 – 88.
- [Basinski 1977] Z.S. Basinski. Surface effects in uniaxial plastic deformation. In *Surface effects in crystal plasticity (1977)*, R.M. Latanision, J.T. Fourie, Ed., *Nato Advanced Study Institutes Series*, pp. 66 – 88.

- [Kolb, E. Macherauch 1961] K. Kolb, E. Macherauch. The flow stress of surface layers of polycrystalline nickel and its influence on the residual stresses in deformed specimens. *Philosophical Magazine* 7 (1961), 415 – 426.
- [Kolb, E. Macherauch 1962] K. Kolb, E. Macherauch. Röntgenographische bestimmung der eigenspannungsverteilung über dem querschnitt zugverformter nickelvielkristalle mit hilfe einer rotationssymmetrischen abtatzmethode. *Z. Metallkunde* 53 (1962), 580 – 586.
- [Fourie 1986] J.T. Fourie. Soft surface effect in copper single crystals oriented for multiple glide and in polycrystalline copper. In *Strength of Metals and Alloys proceedings of the 7th international conference* (1986), Pergamon Press, pp. 99 – 104.
- [Nanninga 2012] N.E. Nanninga, Fatigue crack initiation and fatigue life of metals exposed to hydrogen, in: R.P.Gangloff, B.P. Somerday (Eds.), *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, Cambridge, 2012: pp. 347–378.
- [Murakami 2010] Y. Murakami, S. Matsuoka, Effect of hydrogen on fatigue crack growth of metals, *Engineering Fracture Mechanics*. 77 (2010) 1926–1940.
- [Delafosse 2012] D. Delafosse. Hydrogen effects on the plasticity of face centred cubic (FCC) crystals. In R. D. Gangloff and B. P. Somerday, editors, *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: Mechanisms, Modelling and Future Developments*, volume 2, pages 247–285. Woodhead Publishing, 2012
- [Keller 2009] Etude expérimentale des transitions volume/surface des propriétés mécaniques du nickel polycristallin de haute pureté. *Mechanics Université de Caen*, 2009. French.

# **Chapitre II**

## **Présentation du matériau et des techniques expérimentales**

## Sommaire - Chapitre II

II.1 Introduction :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.2 Matériaux :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.2.1 L'orientation cristallographique du Nickel:	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.2.2 Caractérisation mécaniques	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.2.2.1 Découpage d'éprouvette :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.2.3 Préparation des échantillons :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.2.3.1 Enrobage :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.2.3.2 Polissage mécanique :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3. Méthodes de chargement d'hydrogène :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.1 Spectroscopie de Thermo-Désorption (TDS) :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4 Méthode expérimentale :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.1 Machine :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.2 Essais mécaniques :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.2.1 Essai de traction :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.2.2 Essai de charge décharge :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.2.3 Essai de relaxation :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.5 Microscope Électronique en Transmission :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.5.1 Dispositif.....	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.5.2 Préparation des lames minces	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.5.2.1- Découpes et polissage	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.5.2. 2 Attaque électrolytique	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.5.3 Analyse des clichés MET :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II. 6 Références :	.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

## **II.1 Introduction :**

Dans cette étude nous sommes intéressés à l'influence des hétérogénéités plastiques (déformation en traction, charge-décharge et relaxation) sur le piégeage et la diffusion d'hydrogène. Ces hétérogénéités sont représentées par la formation des murs et cellules de dislocations dans le cas d'une traction simple. Dans la perspective d'éclaircir ces hétérogénéités microstructurales, nous avons opté pour l'étude du Nickel monocristallin sous différents essais (traction simple, charge décharge et relaxation). Les microstructures obtenues seront caractérisées et analysées avec le MEB (microscope électronique à balayage), l'EBS (Electron Back Scattering Diffraction) et le MET (microscope électronique en transmission) afin de voir les différentes hétérogénéités (amas, mur et cellule dislocation, lacune ....) dans le matériau suite aux différentes sollicitations mécaniques. Notre principal objectif est de comparer les évolutions de ces différentes microstructures en présence ou non d'hydrogène.

Nous présentons dans cette partie les méthodes générales pour caractériser ces hétérogénéités et microstructures d'un monocristal de Nickel après différents taux de déformation et de relaxation. Cette démarche a été auparavant initiée à l'université de la Rochelle au laboratoire LaSIE dans le cadre des travaux des thèses de H. EL-Alami [EL-Alami 2007], A.Oudriss [Oudriss 2012] et C. Lekbir [Lekbir 2012].

## **II.2 Matériaux :**

L'étude a été réalisée sur des éprouvettes de Nickel monocristal (100) de pureté 99.999% fournies par l'entreprise Goodfellow sous formes des barreaux cylindriques de diamètre 20.1 mm. Le matériau a fait l'objet de plusieurs études au laboratoire LaSIE [EL-Alami 2007, Oudriss 2012, Lekbir 2012, Li 2017, Hachet 2018]. L'analyse au microscope électronique en transmission (MET) de ce matériau à la réception a permis d'estimer les densités de dislocations à environ de  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>. Les méthodes, les observations et les analyses de ce matériau sont présentées dans les travaux de [Neuhaus 1989, Feugas 1999a, Feugas 2007]. Ces éprouvettes sont élaborées par la méthode de Bridgman-Stockbarger [Sato 2001]. La composition chimique pondérale du Nickel et quelques propriétés de ce dernier sont présentées dans les tableaux II.1.a et II.1.b.

Tableau II.1 : (a) Composition chimique du Nickel et (b) propriétés du Nickel.

(a)

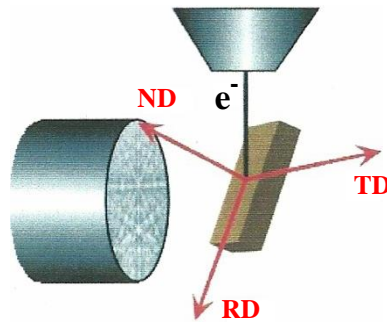
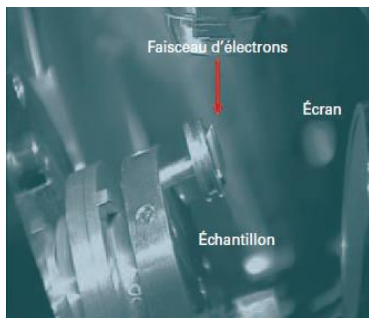
Elément	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	C	S
p.p.m (wt)	8	8	10	10	10	10	8	10	10	10

(b)

Propriété chimiques	Ni
Numéro atomique	28
Nombre d'isotopes naturels	5
Masse atomique (g/mol)	58,69
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Electronégativité	1,8
Rayon atomique (nm)	0,124
Paramètre de maille (nm)	0,352
Densité (20°C) (g/cm <sup>3</sup> )	8,94
Température de fusion (C°)	1455
Energie de défaut d'empilement $\gamma$ EDE (mJ/m <sup>2</sup> )	125
Résistivité électrique (20°C) ( $\mu$ Ohm.cm)	6,84

### II.2.1 L'orientation cristallographique du Nickel:

Notre étude sera complémentaire à celles de [H. EL Alami 2007 et elkbir 2012 ainsi que Oudriss 2012]. L'orientation cristallographique a été vérifiée par la technique EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) par [Lekbir 2012, Oudriss 2012], implantée dans un microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique consiste à placer un échantillon sous une sonde, perpendiculairement au faisceau incident. Celui-ci pivote autour d'un point fixe sélectionné à la surface de l'échantillon (Figure II.1). Les électrons incidents qui percutent l'échantillon sont diffusés dans un large domaine angulaire. Parmi ces électrons, certains sont diffractés par une famille de plans donnée, forment deux cônes de diffractions. L'intersection de ces cônes avec l'écran de phosphore, placé en face de l'échantillon, donne lieu à des paires de lignes de Kikuchi. L'expérience nécessite des conditions d'observation précises (distance de travail, inclinaison, tension d'accélération, taille de spot,...) ainsi que des conditions spécifiques de préparation des échantillons. L'analyse a été effectuée sur des échantillons de Nickel monocristallin d'orientation (100) préparés selon le protocole qui sera décrit dans ce chapitre. Un exemple d'analyse faite sur des échantillons de Ni(100) déformés et non déformés dans les travaux de [Lekbir 2012] est présenté sur la figure II. 2 a et b.



**Conditions d'analyse :**

- Tension d'accélération : 30 keV
- Distance de travail : 10 mm
- Taille de spot : 6
- Axe de rotation : 70°

Figure II.1 : Montage et conditions d'observation de l'échantillon [Lekbir 2012].

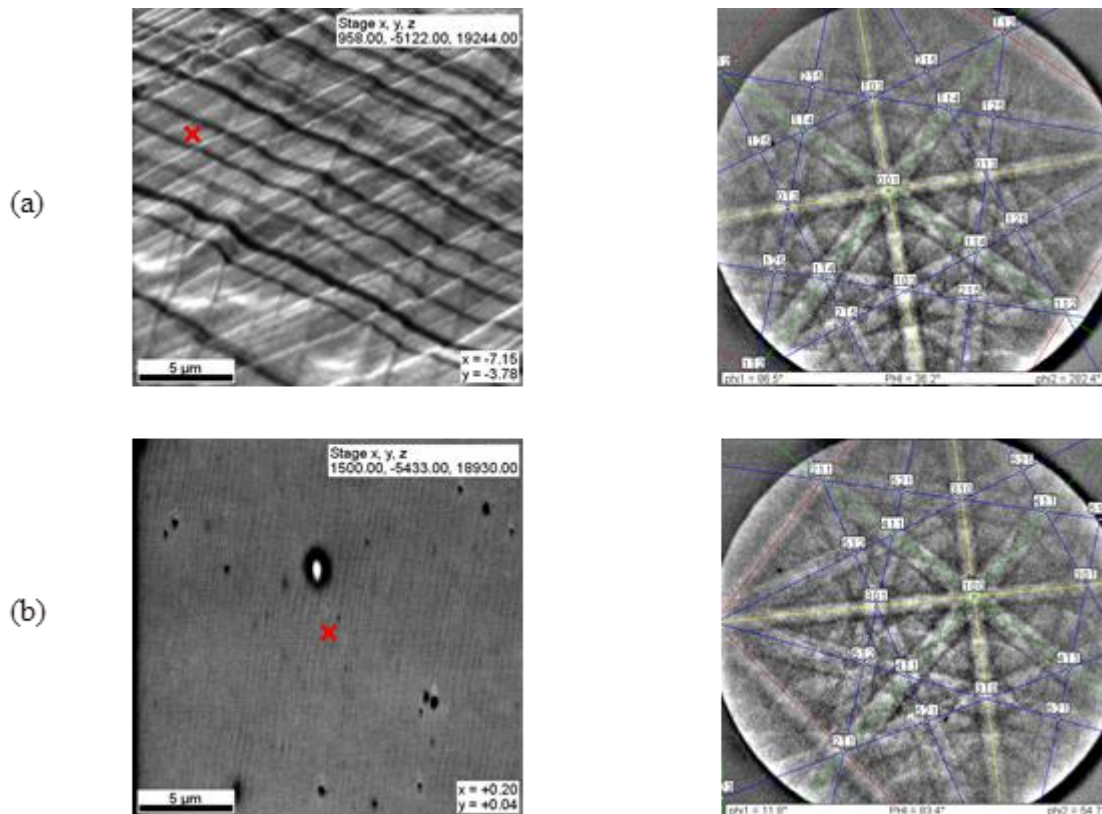


Figure II.2 : À gauche, images prise par un microscope électronique à balayage : (a) échantillon déformé à  $\gamma_p = 0,50$  et (b) échantillon non déformé. À droite, cliché de diffraction avec des pseudos lignes de Kikuchi correspondant obtenu par EBSD [Lekbir 2012].

De notre côté on a repassé nos échantillons au MEB, les résultats sont représentés dans la figure II.3 et valide la reproductibilité de l'orientation  $\{100\}$ . L'acquisition des données a été effectuée au moyen du logiciel OIM-TSL (Data collection 5.31). L'interprétation des diagrammes de Kikuchi faite par [Lekbir 2012] permet de remonter à l'orientation cristallographique de la zone observée (Figure II.4).

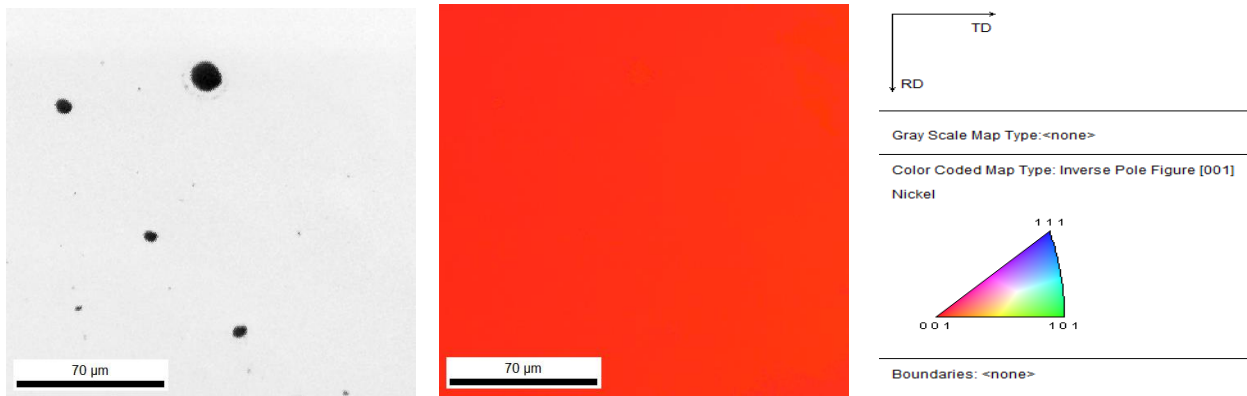


Figure II.3 : Images prise par MEB-EBSD d'un monocristal de Nickel (100) non déformé à une échelle de 70  $\mu\text{m}$ .

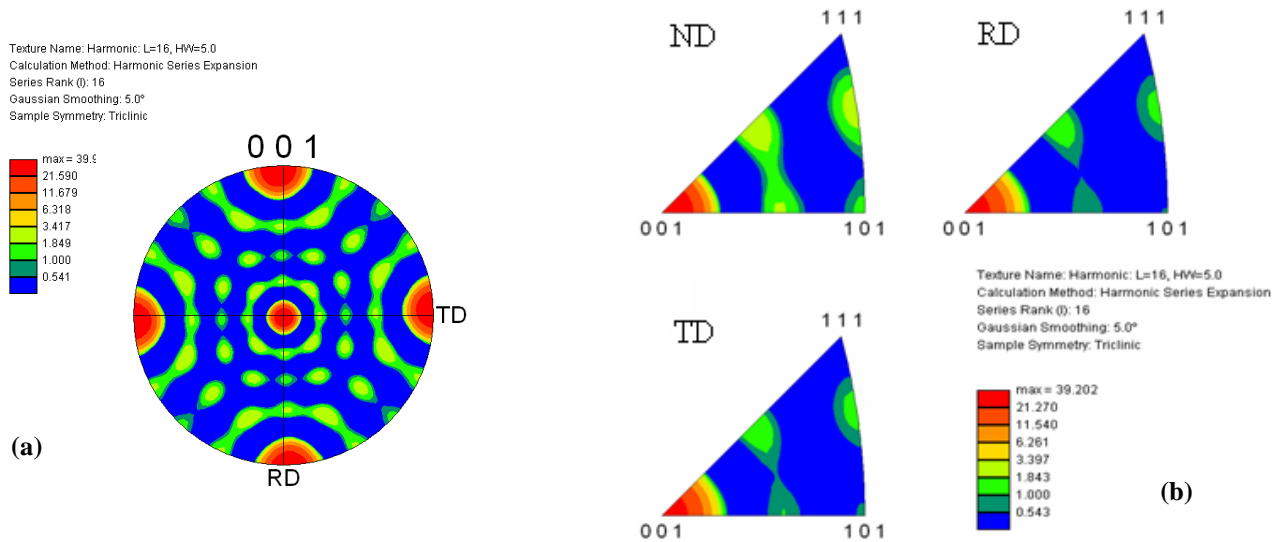


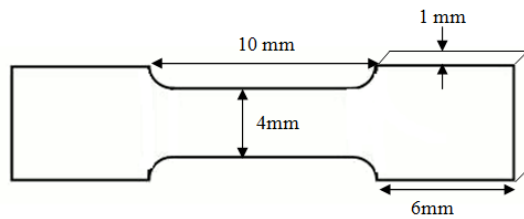
Figure II.4 : Présentation de la texture du Nickel non déformé : (a) figure de pôle 001 dans le repère géométrique  $(X, Y, Z) = (TD, -RD, ND)$ , (b) figure de pôle inverse dans le repère cristallographique  $([001], [101], [111])$  [Lekbir 2012].

## II.2.2 Caractérisation mécaniques :

### II.2.2.1 Découpage d'éprouvette :

Dans notre étude, on a utilisé des éprouvettes de petites dimensions (PE : petite éprouvette) (Figure II.5.b), ces dernières ont montrées une bonne reproductibilité des caractéristiques mécaniques malgré le changement d'échelle selon les travaux de Oudriss [Oudriss 2012].

La géométrie des éprouvettes utilisées de Nickel monocristallin orienté (100) (Figure II.5.a):



(a)



(b)

Figure II.5 : (a) Dimensions des éprouvettes, (b) photo d'une éprouvette Nickel monocristallin orienté (100).

### II.2.3 Préparation des échantillons :

Ces échantillons ont subi à une préparation minutieuse selon le protocole testé et validé au sein du laboratoire LaSIE décrit par El-Alami [El Alami 2007], tout en commençant par :

#### II.2.3.1 Enrobage :

Cette étape est dans la plupart des cas nécessaire avant l'opération de polissage. Il permet en effet de polir des échantillons trop petits pour être ensuite manipulés. Pour éviter l'infiltration à l'interface entre l'échantillon et l'enrobage, nous avons appliqué un vernis (LACOMIT) sur les surfaces latérales des échantillons (Figure II.6). Les échantillons sont enrobés dans une résine de type MECAPREX MA2 à l'aide d'un moule cylindrique d'une façon à ne laisser que la surface à analyser. La résine permet une très bonne adhérence avec l'échantillon et possède une grande résistance chimique dans le bain d'électro-polissage (acide sulfurique, méthanol) et dans la solution d'analyse (acide sulfurique).

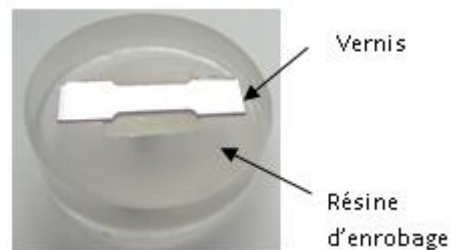


Figure II.6 : Photos d'une éprouvette enrobée.

### **II.2.3.2 Polissage mécanique :**

Le polissage mécanique de la surface à analyser peut s'effectuer manuellement ou automatiquement en utilisant une polisseuse mécanique à plateau tournant (La vitesse de rotation du plateau est fixée à 110 tr/min), à l'aide d'un papier abrasif en SiC, en présence de l'eau et en changeant l'orientation du polissage de 90° d'éprouvette enrobée chaque fois que l'on change le grade de papier (1000, 1200, 2000, 4000). Une fois le polissage terminé, les échantillons devraient avoir une surface lisse et brillante comme une, ce sont alors des poli-miroirs. A la fin de cette opération et après vérification minutieuse de la surface, l'échantillon est prêt à être déformé.

### **II.3. Méthodes de chargement d'hydrogène :**

Plusieurs travaux ont été menés au sein de LaSIE sur la technique de perméation électrochimique (PE) [Frappart 2010, Oudriss 2011, Oudriss 2012, Li 2017], pour sa forte mobilité dans les matériaux, l'hydrogène est le seul élément dont la diffusion peut être mesurable à une température ambiante. La (PE) est la technique la plus utilisée lors du chargement d'un matériau en hydrogène. Dans notre étude on a suivi le protocole de J. Li [Li 2017], en utilisant le montage expérimental à trois électrodes montré sur la figure II.7, ce dispositif expérimental est composé d'une électrode de référence sulfaté saturé ESS, électrode de travail (WE) qui représente l'éprouvette à charger en hydrogène et d'une grille en platine qui représente la contre électrode. Une cellule de double paroi est reliée à un thermostat afin de contrôler la température. Nous avons travaillé à une température ambiante de 298 K. la cellule est remplie d'une solution désaérée de soude NaOH 0.1M [EL-Alami 2007].

En se basant sur les travaux de Li [J.Li 2017], nous avons appliqué une densité de courant cathodique pour les chargements  $-10 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour un temps de chargement (de 0 à 72h). L'objectif de cette opération est de savoir la concentration maximale qu'on peut faire passer dans le matériau par voie électrochimique. Nous rappelons que les plans cristallographiques qui sont en contact avec la solution sont de la famille {001}.

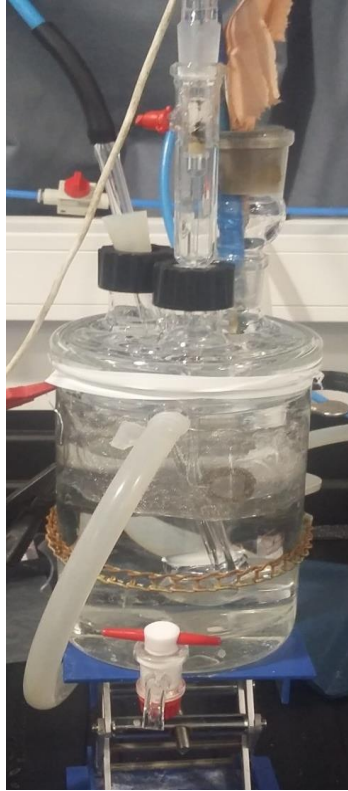


Figure II.7 : Montage expérimental à trois électrodes

### **II.3.1 Spectroscopie de Thermo-Désorption (TDS) :**

Après le chargement en hydrogène on passe à la spectroscopie de thermo-désorption (TDS), cette technique nous permet de mesurer la quantité d'hydrogène présente dans un métal ou alliage. Cette dernière est complémentaire à l'essai de chargement par (PE).

Nous avons réalisé des analyses TDS avec l'analyseur d'hydrogène Horiba EMGA-621W (Figure II.8) pour mesurer la concentration d'hydrogène par catharométrie. 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 graphite 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  $\pm 10$  K. La sensibilité de la mesure de la concentration d'hydrogène est de l'ordre de 0,01 ppm massique.



Figure II.8 : Dispositif de spectroscopie de desorption thermique (TDS)

### **Le modèle :**

La figure II.9 représente les niveaux d'énergie d'un site interstitiel  $E_a$  et de piégeage  $\Delta E_{TL}$ . 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.

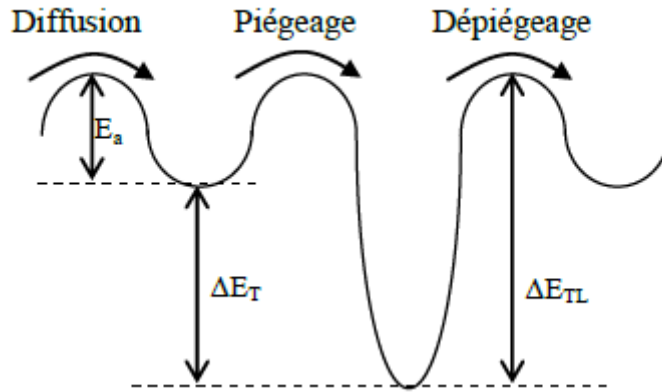


Figure II.9 : Représentation des niveaux d'énergie associés à un site interstitiel et à un site de piégeage avec  $\Delta E_D$  l'énergie d'activation de la diffusion,  $\Delta E_T$  l'énergie de piégeage et  $\Delta E_{TL}$  l'énergie totale du piège.

La réaction de dépiégeage pour être écrite de manière schématique comme :



A partir de l'équation II.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 :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = A(1 - x) \exp\left(\frac{E_{TL}}{RT}\right) \quad \text{Eq II.2}$$

$$\text{avec } x = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

avec  $N_0$  la quantité d'hydrogène piégé à  $t=0$ ,  $N$  la quantité d'hydrogène piégé à  $t \neq 0$ ,  $T$  la température (K) où  $T = T_0 + \varphi t$ ,  $\varphi$  la vitesse de balayage (K/s),  $T_0$  la température à  $t=0$ ,  $R$  la constante des gaz parfait (8,31 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) et  $A$  une constante. En appliquant le théorème mathématique suivant :

$$(U.V)' = U(x).V'(x) + U'(x).V(x) \text{ avec } U(x) = A(1 - x) \text{ et } V(x) = \exp\left(-\frac{E_{TL}}{RT}\right),$$

nous obtenons :

$$U'(x) = -A \frac{\partial x}{\partial t}$$

$$V'(x) = -\frac{E_{TL}}{R} \cdot \exp\left(-\frac{E_{TL}}{R}\right) \cdot \frac{d}{dx} \left[ \left( \frac{1}{T_0 + \varphi t} \right) \right] = \frac{E_{TL}\varphi}{RT^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{TL}}{RT}\right) \quad \left[ \left( \frac{1}{U} \right)' = -\frac{U'}{U^2} \right]$$

Au final, lorsque le maximum du taux de désorption est obtenu soit les maximums des pics du spectre de désorption, nous avons :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left[ \frac{E_{TL}\varphi}{RT^2} - A \exp\left(-\frac{E_{TL}}{RT}\right) \right] = 0 \quad \text{Eq II.3}$$

Conduisant ainsi à

$$\frac{E_{TL}\varphi}{RT_p^2} = A \exp\left(-\frac{E_{TL}}{RT_p}\right) \quad \text{Eq II.4}$$

avec  $T_p$  la température reliée au maximum des pics du spectre de désorption. Finalement, en prenant le logarithme de l'équation (II.4) et en dérivant par rapport à  $(1/T_p)$ , nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{\partial \ln(\varphi/T_p^2)}{\partial(1/T_p)} = -\frac{E_{TL}}{R} \quad \text{Eq II.5}$$

Au sein du laboratoire LaSIE plusieurs travaux ont été conduits [El-Alami 2007, Frappart 2011, Lekbir 2012, Oudriss 2012, Li 2017] afin de déterminer l'évolution de la concentration d'hydrogène en fonction du temps de chargement. Les résultats sont représentés dans la figure II.10. On peut constater dans les précédents travaux que la concentration maximale introduite est de l'ordre de  $4 \times 10^{-4}$  H/Ni ( $\pm 7.5$  wppm) ce qui correspond à une concentration à l'équilibre thermodynamique pour une pression de gaz équivalente à 40MPa.

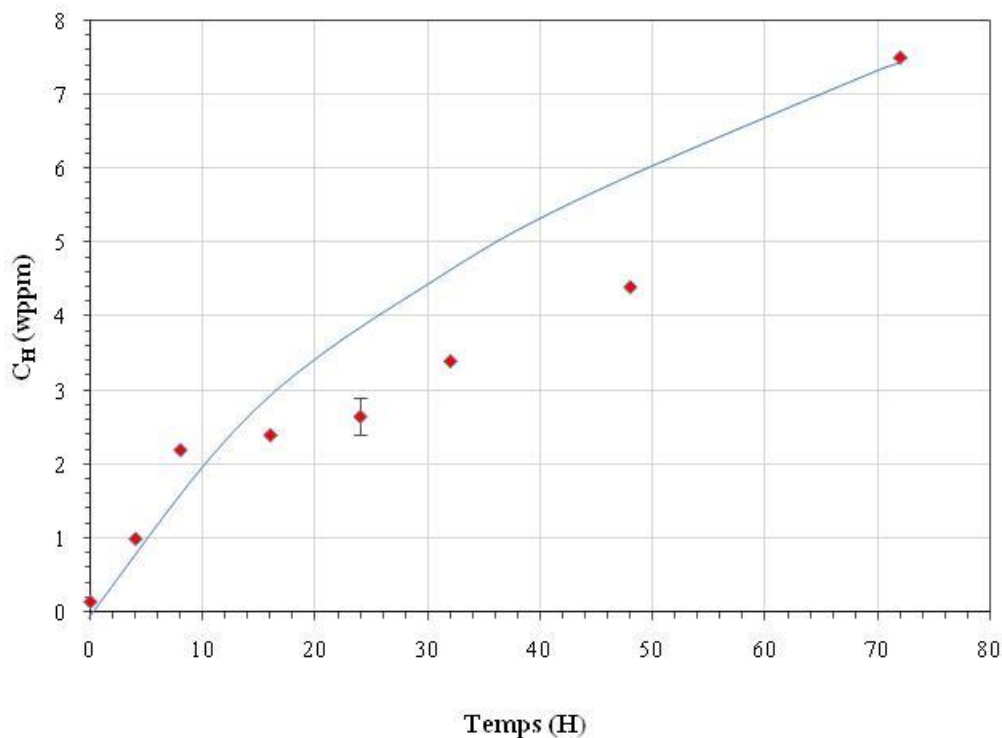


Figure II.10 : Evolution de la concentration d'hydrogène en fonction du temps de chargement.

Nous avons effectué le même type de mesure dans nos travaux en suivant le protocole établi par [Frappart 2011b]. Après chargement, l'échantillon est récupéré et poli mécaniquement juste en grade 4000 pour éliminer la fine couche d'oxyde qui s'est formée lors de l'essai de PE [von Zeppelin 2003; Frappart 2011b]. Ensuite après un nettoyage à l'acétone, l'échantillon est pesé 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.11). La concentration moyenne d'hydrogène peut être alors estimée en mesurant l'aire de la courbe.

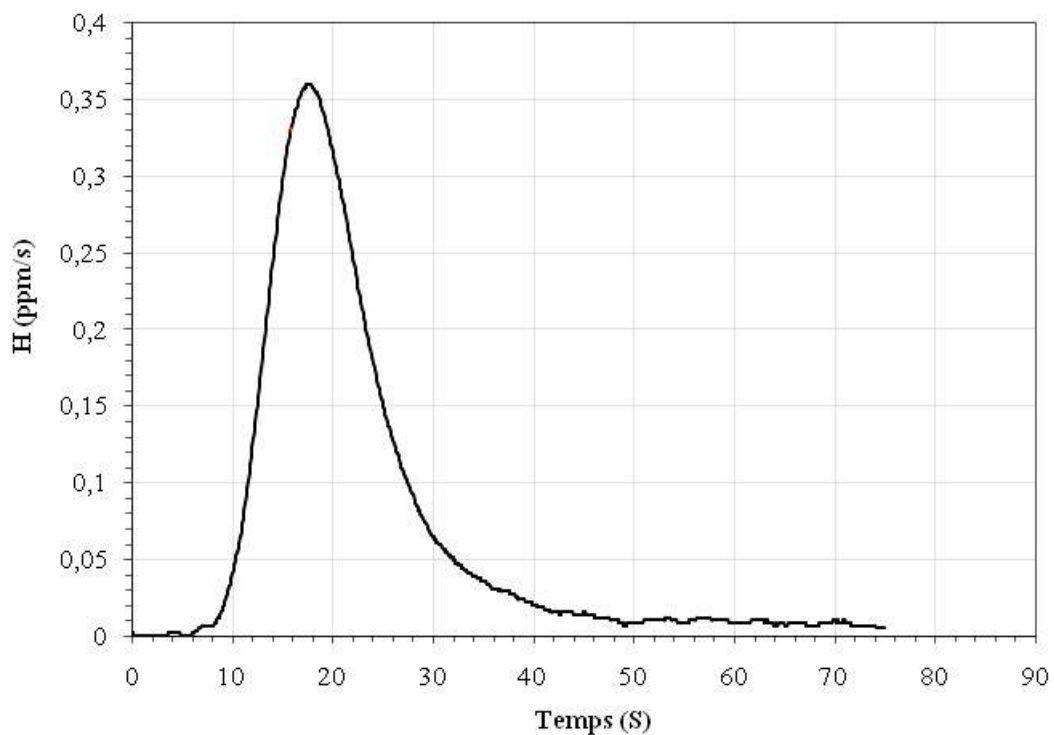


Figure II.11 : Profil de concentration d'hydrogène en fonction du temps mesurée par TDS.

## II.4 Méthode expérimentale :

### II.4.1 Machine :

Après une préparation de surface comme décrit dans le paragraphe précédent II.2.3, des éprouvettes PE ont été pré-déformées plastiquement par traction uniaxiale, charge décharge et relaxation dans la direction  $\langle 100 \rangle$ , 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.12) avec une vitesse de déformation de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Cette dernière possède un capteur de force et un extensomètre permettant de piloter en déplacement et en force avec une vitesse variant de  $10^{-3}$  à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  tout en suivant la force et le déplacement en fonction du temps. Ces résultats sont exposés en termes de contrainte  $\tau$  et déformation de cisaillement. Soulignons que les résultats obtenus par la machine Kammrath&Weiss sur les petites éprouvettes (PE) seront comparés à ceux de [El Alami 2007, Oudriss 2012, Lekbir 2012] afin de vérifier les résultats obtenus sur cette machine à ceux obtenus par El-Alami et Lekbir avec la machine de traction Deben (5kN).

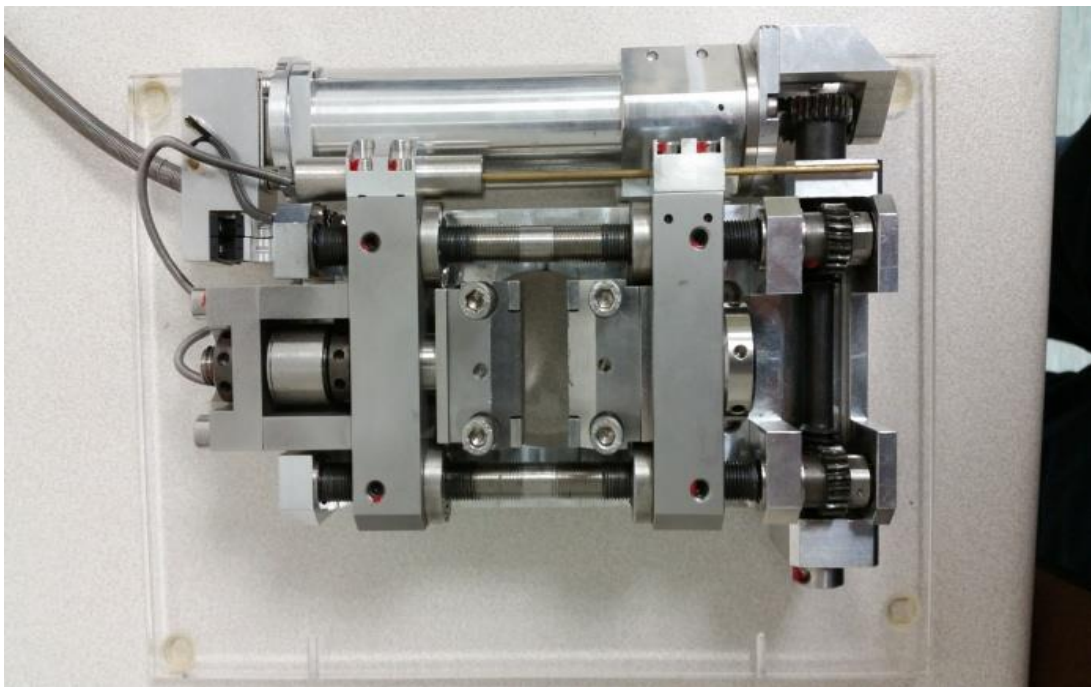


Figure II.12 : Micro-machine de traction et de fatigue KAMMRATH & WEISS 5KN.

### II.4.2 Essais mécaniques :

Avant d'étudier le comportement du Nickel monocristallin sous les différentes sollicitations à température ambiante, il est nécessaire de caractériser la nature de l'érouissage et les structures de dislocations associées à la pré-déformation en traction. Dans cette optique, des essais de

traction simple, de charge-décharge et de relaxation ont été réalisés à différents niveaux de déformation plastique. La géométrie des éprouvettes utilisées pour ces divers essais ainsi qu'une description complète de la procédure de caractérisation sont dans le paragraphe précédent II.2.3. La vitesse de déformation totale imposée demeure constante pour chaque essai est égale à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

#### II.4.2.1 Essai de traction :

Des éprouvettes de Nickel monocristallin ont été déformées plastiquement par traction uniaxiale dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Le plan de glissement d'un monocristal cubique à face centré (c.f.c.) de Nickel dépend du facteur de Schmidt. Ce dernier représente la direction la plus dense. Dans ce cas les systèmes de glissement actifs sont toujours du type :  $\{111\} - \langle 110 \rangle$  dans les métaux c.f.c. Dans le Nickel existe 12 systèmes répartie sur 4 plans de glissement. D'un point de vue purement géométrique 8 systèmes de glissement sont potentiellement activables (Facteur de Schmidt favorable). En revanche seulement deux traces de glissement seront observables sur le plan (100). Ces deux traces résultent de l'intersection, d'une part des plans  $(11\bar{1})$  et  $(\bar{1}\bar{1}1)$ , et d'une autre part des plans  $(111)$  et  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ . Notons que seules les dislocations présentant les vecteurs de Burgers  $[1\bar{1}0]$  et  $[10\bar{1}]$  ont la capacité de donner lieu à des traces de glissement sur la surface (100). En conclusion, la modification de rugosité de la surface (100) ne résultera que de l'activité de 4 systèmes de glissement, à savoir :  $a/2[1\bar{1}0](111)$ ,  $a/2[10\bar{1}](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $a/2[1\bar{1}0](11\bar{1})$  et  $a/2[10\bar{1}](\bar{1}\bar{1}1)$ .

La courbe de traction (contrainte déformation) et l'évolution du taux d'écroutissage du Nickel monocristallin (100) en fonction de la déformation plastique [Lekbir 2012, Oudriss 2012] sont représentées sur la figure II.13, Le comportement mécanique du Nickel en termes d'écroutissage peut être divisé en trois stades (I, II et III). Le stade I correspond à un glissement simple et planaire. Lors du stade II, la multiplicité du glissement et l'activation du glissement dévié favorisent la formation de structures hétérogènes de dislocations (Amas, grille, murs et cellules). Dans le stade III, les cellules de dislocations deviennent la structure prédominante accompagnée par une diminution de la densité de dislocations, liée au réarrangement des dislocations dans les murs des parois de ces cellules. Cette explication est donnée dans les travaux de [Feaugas 1999, Haddou 2001, Gaudin 2002, Haddou 2003, Sahal 2006, El Alami 2007, Large 2007, Oudriss 2012, Lekbir 2012].

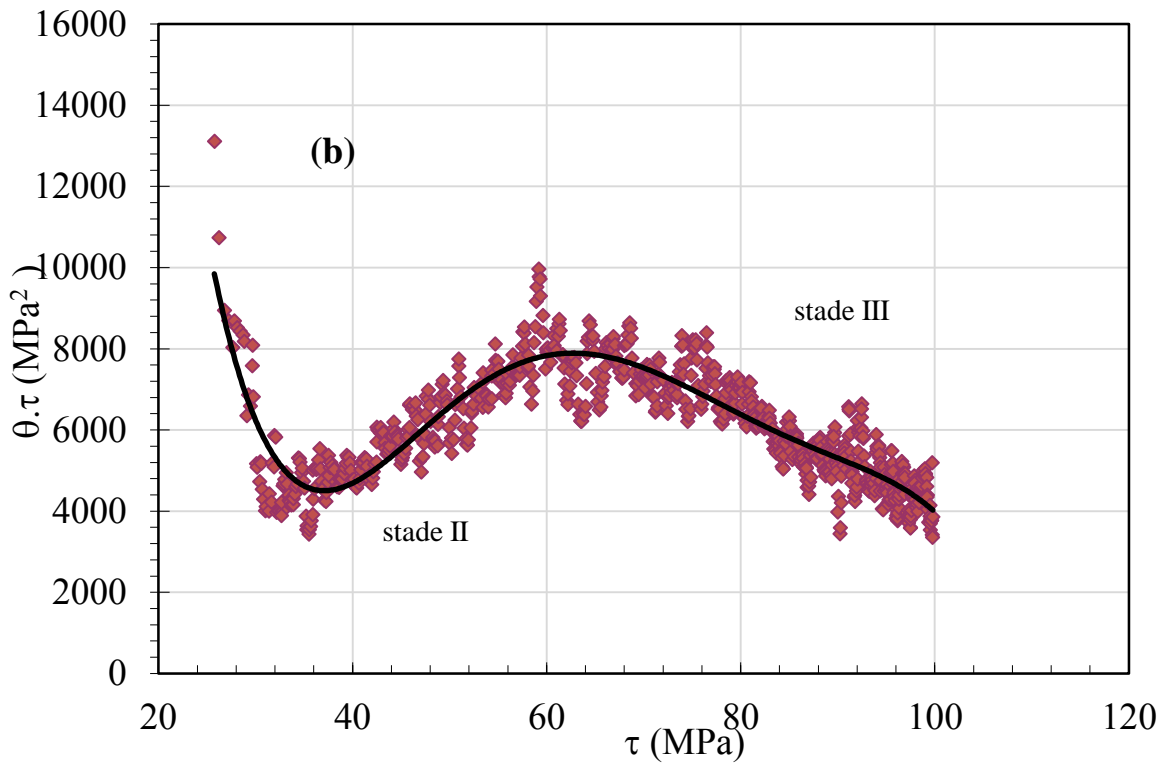
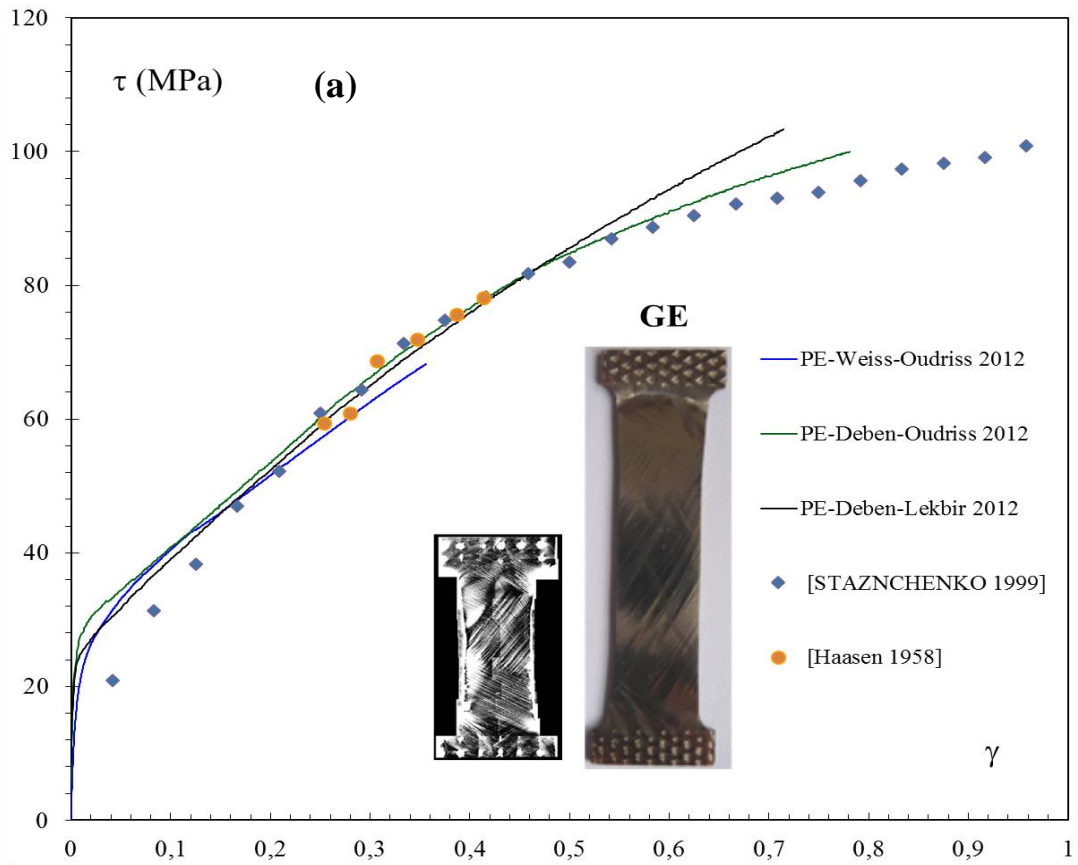


Figure II.13 : (a) Courbe de traction contrainte déformation monocristal de Nickel (100) (b) Courbe d'érouissage du Nickel monocristallin (100) [Oudriss 2012].

### II.4.2.2 Essai de charge décharge :

Ce type d'essai est plus approfondi en terme mécanique qu'un essai de traction et plus riche en termes de résultat, il permet d'une part de reproduire l'essai de traction (Figure II.14) et d'autre part d'accéder à certaines grandeurs telles que la contrainte interne ( $\tau_x$ ) et la contrainte effective ( $\tau_{eff}$ ). Ces deux dernières sont déterminées selon la méthode définie par Cottrell [Cottrell 1953] (Figure II.15).

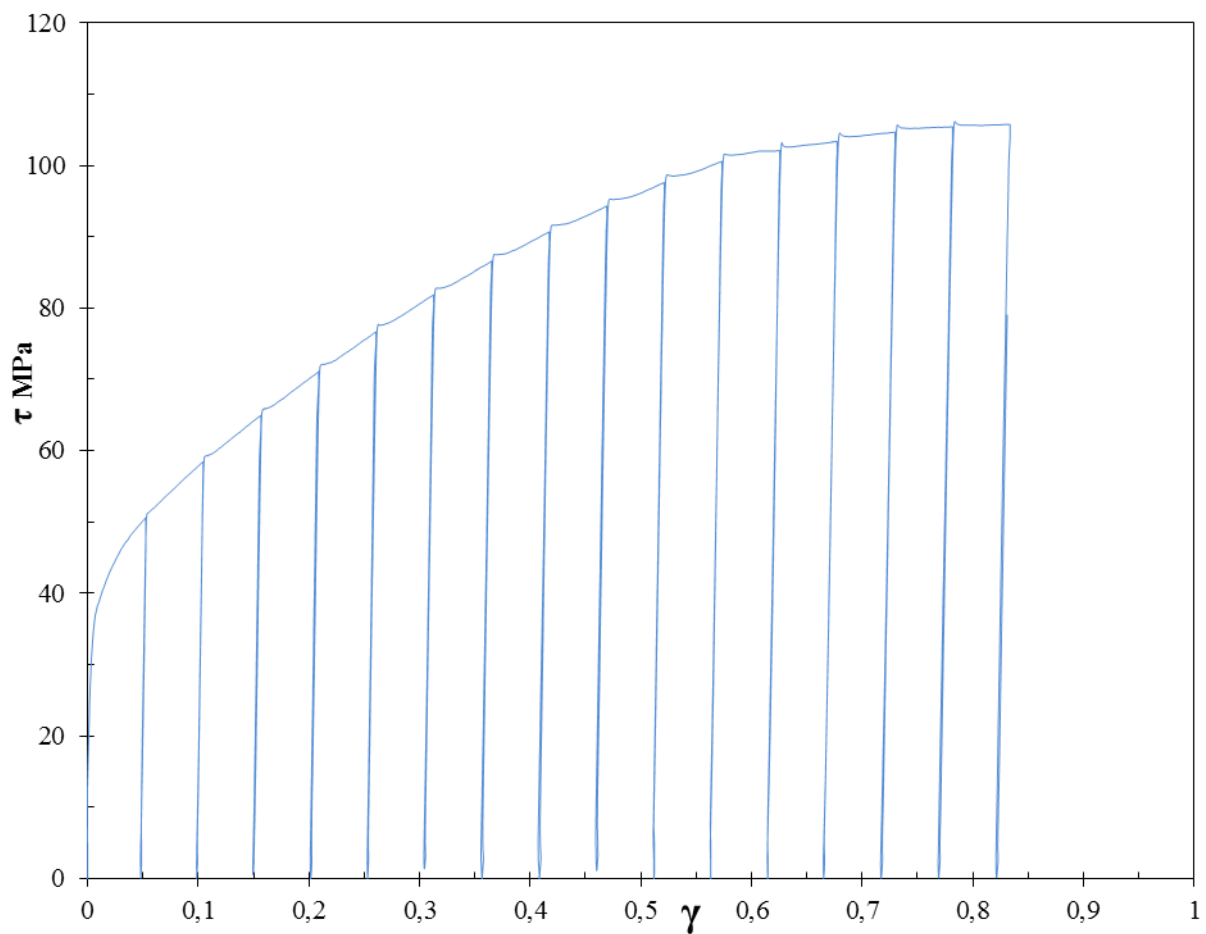


Figure II.14 : Représentation graphique d'un essai de charge décharge.

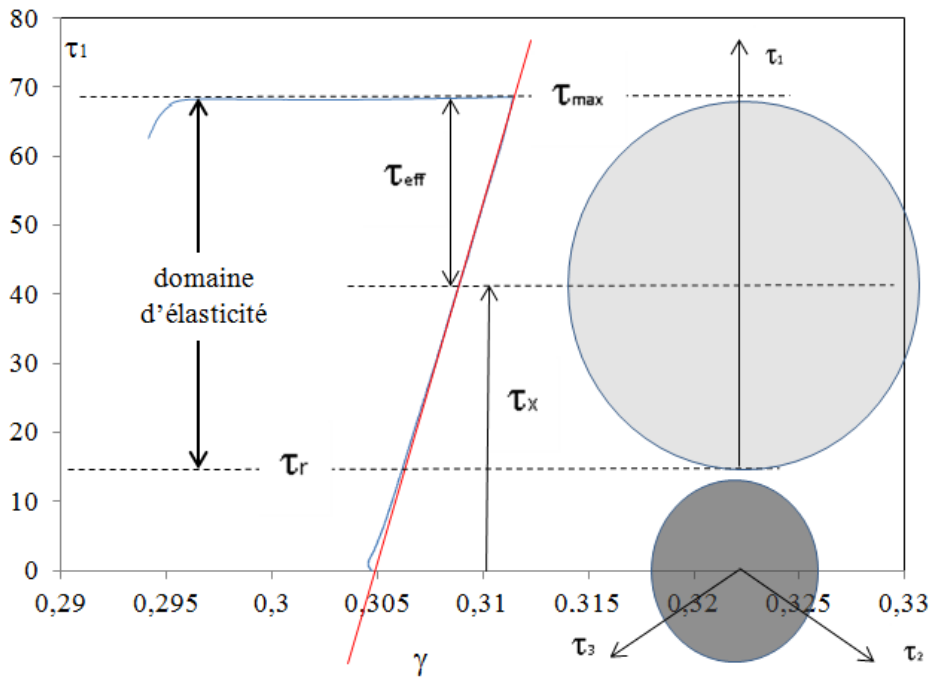


Figure II.15 : Définitions des contraintes internes et effectives selon Cottrell.

Cette méthode a été appliquée dans le cadre de l'étude du comportement cyclique des métaux [Kuhlmann-Wilsdorf 1979, Cheng 1981, Hong 1990, Mureshjain 1990, Feaugas 1994,.....], mais reste peut répondre dans le cas de traction monotone [Feaugas 1994, 1998, Hubert 1998]. Le principe est le suivant lors d'un déchargement, après une mise en charge, la limite d'élasticité en retour  $\tau_r$  est plus faible en valeur absolue que celle obtenue en traction  $\tau_Y$  (Effet de Bauschinger). Ce phénomène peut être interpréter comme suit : au début de la réversibilité de la plasticité, la contrainte interne assiste la contrainte appliqué qui a déjà été inversée. Au maximum de la contrainte  $\tau$ , la contrainte interne s'oppose à la contrainte appliquée ; l'amplitude de contrainte peut donc s'écrire comme la somme d'une contrainte interne  $\tau_x$  et d'une contrainte effective  $\tau_{eff}$ . Les contraintes  $\tau_x$  et  $\tau_{eff}$  s'expriment alors à partir de  $\tau$  et  $\tau_r$  :

$$\tau_{eff} = \frac{1}{2} \cdot (\tau_{max} - \tau_r) \quad et \quad \tau_x = \tau - \tau_{eff} \quad \text{Eq II.6}$$

$$\gamma_p = \gamma - \left( \frac{\tau_{max}}{\mu_{app}} \right) \quad \text{Eq II.7}$$

**La contrainte interne  $\tau_x$  et la contrainte effective  $\tau_{eff}$  :**

La déformation plastique des métaux monocristallins est le résultat du déplacement et la multiplication des dislocations dans chacun des grains sous l'action d'un état de contrainte

locale. La plupart des phénomènes physiques s'opposant à la déformation plastique (obstacles à la mobilité des dislocations) peuvent être rangés en deux catégories suivant la « portée »  $\lambda$  du champ élastique qui leur est associé [Feugas 1994, 1999a, 1999b]. On définit alors un domaine d'interaction à courte distance (de l'ordre de quelques vecteurs de Burgers  $b$ ) et un domaine d'interaction à longue distance pour  $\lambda \gg b$  (Figure II.16.a).

**Interaction à courte distance ( $\tau_{\text{eff}}$ ):** la dislocation n'est sensible au champ élastique de l'objet à franchir que lorsqu'elle est proche de celui-ci. La contrainte associée est alors indépendante du sens de la contrainte de cisaillement, autrement dit du sens de parcours de la dislocation (absence de « polarisation » de l'interaction).

**Interaction à longue distance ( $\tau_x$ ):** le déplacement de la dislocation est entravé par le champ élastique de l'objet à franchir bien avant d'être à proximité de celui-ci.

Dans le cadre défini précédemment, la contrainte macroscopique ( $\tau$ ) peut alors s'exprimer comme la somme d'une contrainte interne à longue distance ( $\tau_x$ ) et d'une contrainte effective ( $\tau_{\text{eff}}$ ) Eq II.6.

### **1 - La contrainte effective.**

La contrainte effective est la contrainte d'origine mécanique nécessaire localement (sous-entendu à courte distance) pour que la dislocation puisse franchir une barrière d'énergie associée à un obstacle et se déplacer (Figure II.16.a). Sa nature locale et non polarisée lui confère un caractère isotrope. Ce type de contrainte présente généralement une composante thermiquement activée (contrainte visqueuse  $\tau^*$ ) et une composante athermique  $\tau_\mu$  (Figure II.16.b). Autrement dit, elle est sensible à la température et/ou à la vitesse de sollicitation.

### **2 - La contrainte interne à longue distance.**

Celle-ci résulte des phénomènes physiques dégageant 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 de la dislocation considérée (Figure II.16.a). Ce champ de contrainte peut avoir de nombreuses origines (empilements, amas, murs cellules de dislocations, bandes de glissement persistantes, joints de grains ...).

Sur la Figure II.16.a, nous avons représenté une dislocation mobile se déplaçant dans une direction cristallographique donnée. Celle-ci est soumise à deux types de champs élastiques ; l'un à courte distance et l'autre à longue distance.

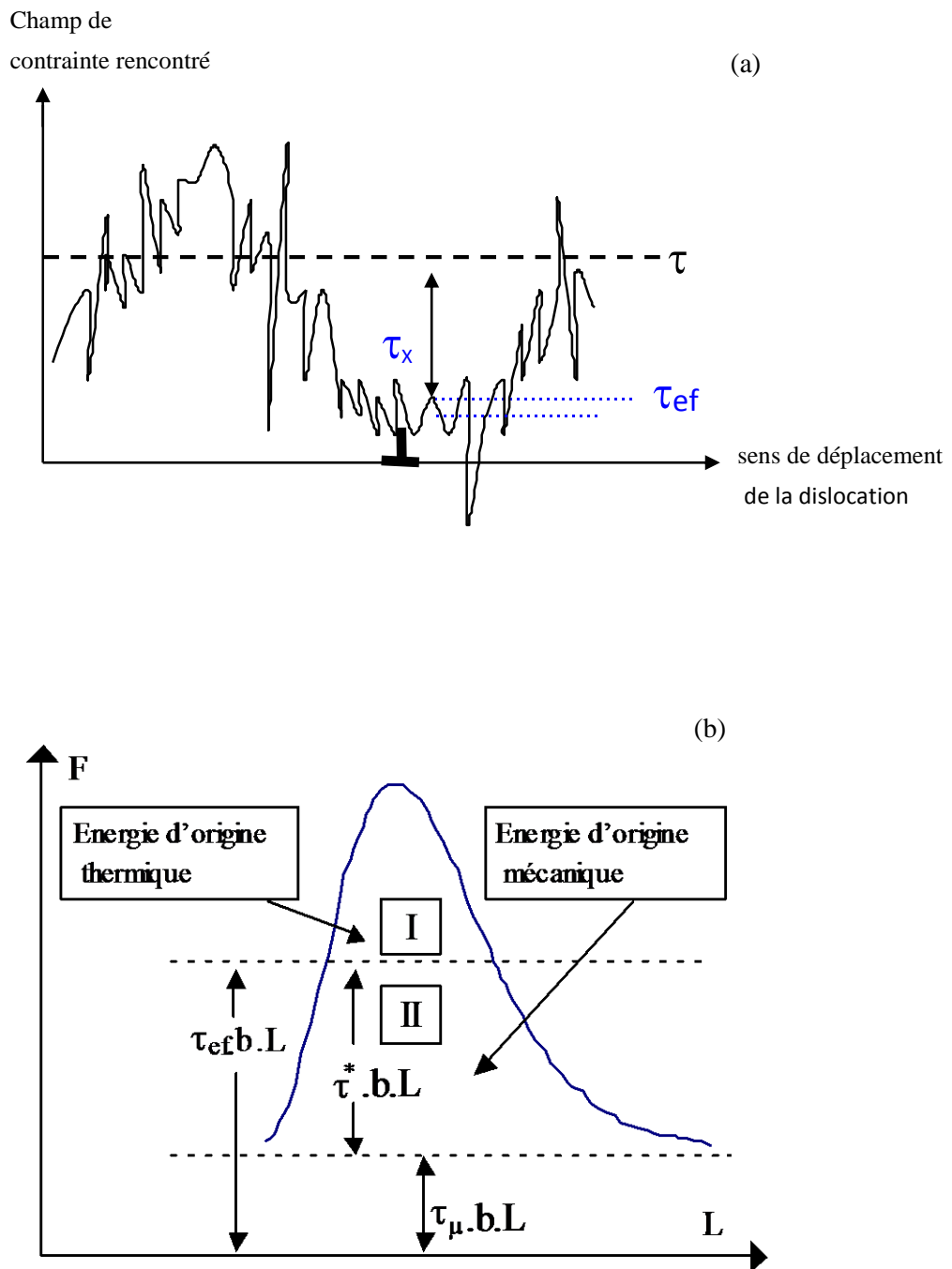


Figure II.16 : Notions de contraintes interne  $\tau_x$  et effective  $\tau_{eff}$  (a), et définition des composantes thermique  $\tau^*$  et athermique  $\tau_{\mu}$  (b) à l'échelle de la dislocation [Feaugas 1999b].

### II.4.2.3 Essai de relaxation :

Des essais de relaxation ont été réalisés pour différents niveaux de déformation plastique, de  $5 \cdot 10^{-5}$  à 0,5. Pour chacun de ces essais de relaxation successifs, la contrainte thermiquement activée,  $\tau^*$  (Figure II.17), et le volume d'activation apparent,  $V_{app}$  (Figure II.19), ont été déterminés. Dans le cadre de la théorie des processus thermiquement activés [Poirier 1985],  $V_{app}$  s'exprime comme suit :

$$V_{app} = k_B \cdot T \cdot \left[ \frac{d \ln \dot{\gamma}_p}{d \Sigma} \right] = \alpha \cdot b^3 \quad \text{Eq II.8}$$

Où  $b$  représente la norme du vecteur de Burgers,  $k_B$ , la constante de Boltzmann et  $\alpha$  une constante caractérisant le processus thermiquement activé mis en jeu.

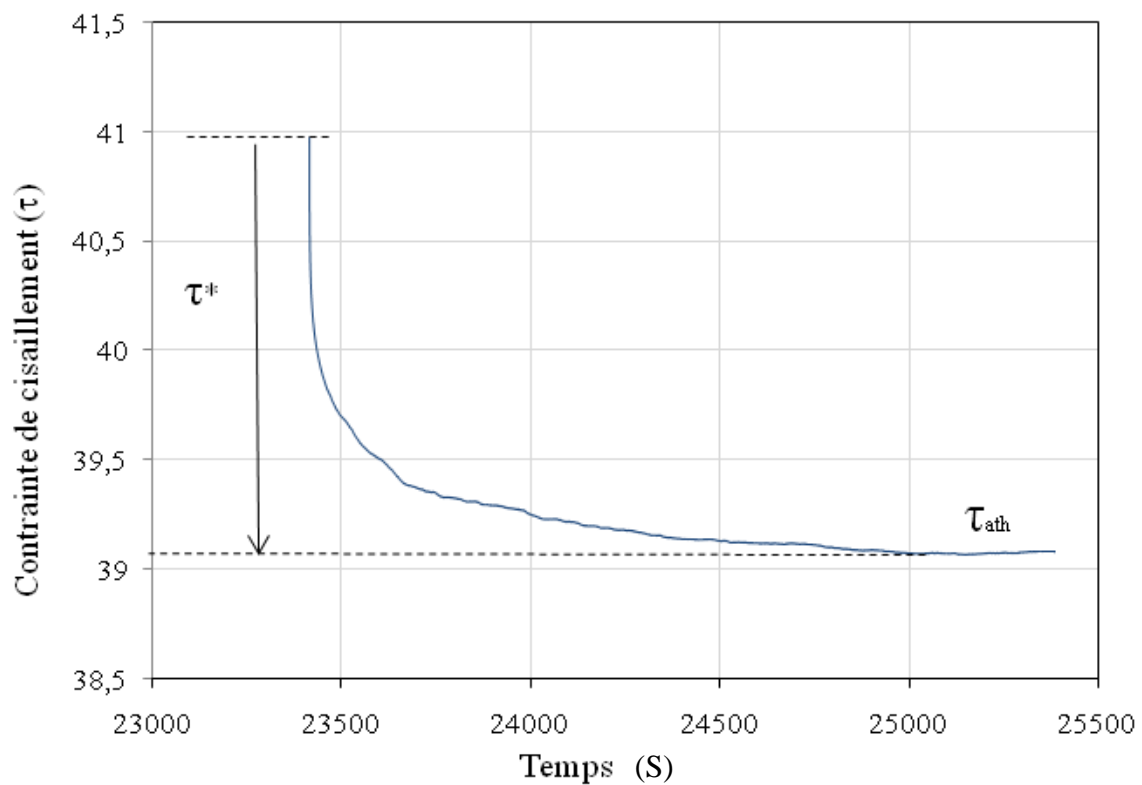


Figure II.17 : Représentation d'un essai de relaxation du Nickel monocristallin dans l'espace (temps-contrainte de cisaillement  $\tau$ )

### II.4.2.3.1 Volume d'activation :

Le volume d'activation d'un processus thermiquement activé a déjà été expliqué dans des travaux antérieurs [Cagnon 1979, Feugas 1999]. Le chargement mécanique appliqué sur une structure cristalline peut jouer un rôle important au déplacement et/ou à la création de nouveaux défauts cristallins (dislocations, lacunes, ...), conduisant ainsi à des mécanismes de déformation différents (mobilité des dislocations, restauration au cours de la déformation). Ce point explique le passage d'une barrière par une dislocation favorisé par une énergie thermique. Un processus thermiquement activé est un système complexe reliant la contrainte de cisaillement appliquée  $\tau$ , la déformation plastique  $\gamma$ , la vitesse de déformation plastique, la température  $T$  et le temps  $t$ . La contrainte effective  $\tau_{\text{eff}}$  est la contribution mécanique à courte distance à la résistance à l'écoulement plastique. Cela signifie que la dislocation n'est sensible au champ élastique de l'objet à franchir que lorsqu'elle est proche de celui-ci. Le diagramme suivant résume la force appliquée à une dislocation de longueur  $L$  en fonction de la distance parcourue par cette même dislocation (Figure II.18).

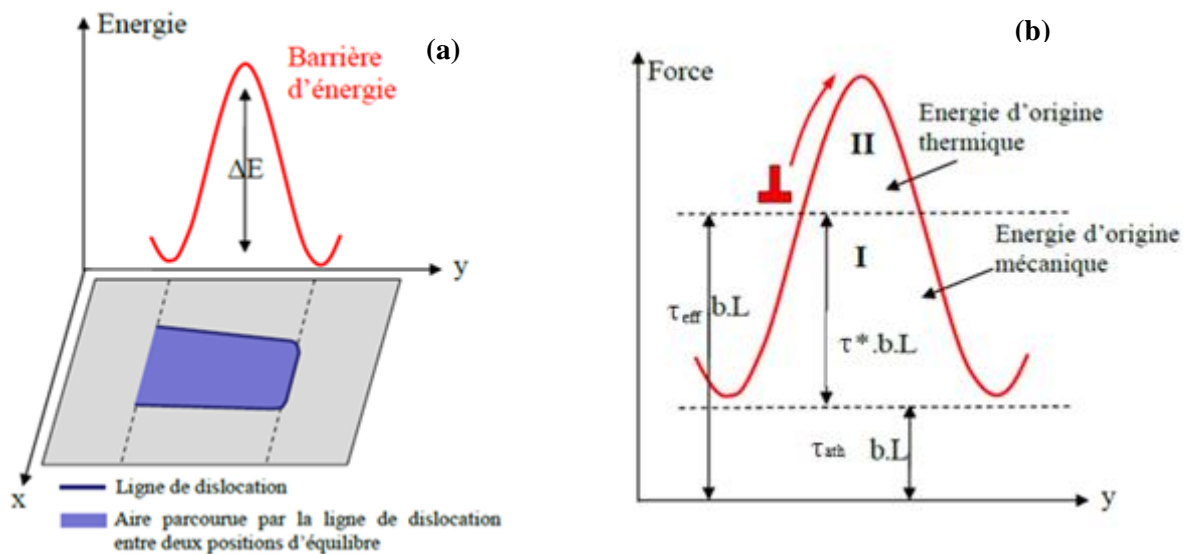


Figure II.18 : Notions de contrainte effective  $\tau_{\text{eff}}$ , des composantes thermique  $\tau^*$  et athermique  $\tau_{\text{ath}}$  pour une dislocation de longueur  $L$  en fonction de la distance parcourue par cette dislocation (b le vecteur de Burgers).[Feugas 1999]

L'aire sous la courbe (Figure II.18.a) représente l'énergie nécessaire au franchissement de l'obstacle par une dislocation. Si la contrainte de cisaillement appliquée  $\tau$  est inférieure à la

composante athermique  $\tau_{ath}$  (Figure II.18.b), la dislocation ne peut pas se déplacer. Par contre, si  $\tau > \tau_{ath}$ , la partie thermiquement activée de la contrainte  $\tau^*$  fournit une énergie suffisante pour franchir l'obstacle (aire I). Un complément est apporté par l'activation thermique (aire II). La sensibilité à la vitesse  $s$  de la contrainte effective par rapport à la vitesse de déformation plastique peut être décrite dans le cadre des processus thermiquement activés [Poirier 1985, Argon 1996] :

$$S = \frac{\partial \tau}{\partial \ln \dot{\gamma}_p} = \frac{K_B T}{V_{app}} \quad \text{Eq II.9}$$

avec  $\tau$  la contrainte extérieure,  $\dot{\gamma}_p$  la vitesse de déformation plastique,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $V_{app}$  le volume d'activation apparent avec  $V_{app} = n \cdot b^3$  où  $b$  est la norme du vecteur de Burgers et  $n$  une constante. La vitesse de déformation plastique faisant intervenir le volume d'activation peut se mettre sous la forme [Kocks 1975, Caillard 2003] :

$$\dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_0 - \tau^* V}{K_B T}\right) \quad \text{avec } \dot{\gamma} = \rho v_0 b^2 \quad \text{Eq II.10}$$

avec  $\Delta H_0$  l'enthalpie du système à  $T=0K$ ,  $v_0$  la fréquence de saut d'une dislocation,  $\rho$  la densité de dislocations,  $\tau^*$  la contrainte thermiquement activée et  $\dot{\gamma}_p$  la vitesse de déformation plastique à  $T=0K$ .

La déformation totale et la vitesse de déformation peuvent être séparées en deux parties selon la relation Eq.II.11 d'où un calcul de la composante plastique aisé.

$$\gamma = \gamma_{el} + \gamma_p \quad \text{Eq II.11}$$

$$\gamma = cte \rightarrow \dot{\gamma}_p = \frac{\partial \dot{\gamma}_p}{\partial t} = - \frac{\partial \tau}{\partial t} * \frac{1}{\mu} \quad \text{Eq II.12}$$

La méthode de la relaxation mécanique, nous permet de déterminer le volume d'activation. Sous une contrainte dite « maximale », la déformation totale  $\gamma$  est maintenue constante, la vitesse de déformation totale est nulle mais ce n'est pas le cas de la déformation plastique  $\dot{\gamma}_p$ .

On remarque une diminution de la contrainte en fonction du temps mettant en évidence un phénomène de relaxation de contrainte (Figure II.17).

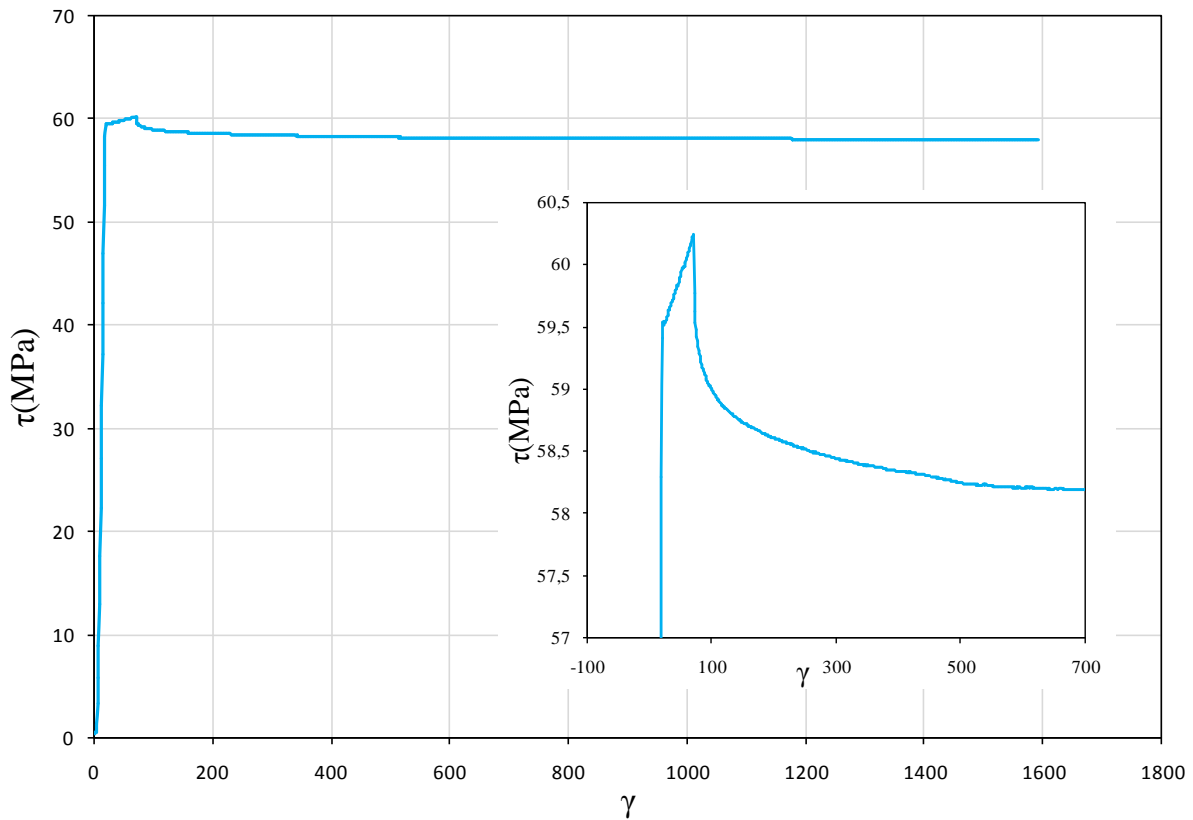


Figure II.19 : Essai de relaxation.

## II.5 Microscope Électronique en Transmission :

### II.5.1 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  $\text{LaB}_6$ . 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 figure II.20. Suivant la

focalisation du faisceau, plusieurs modes d'imagerie sont obtenus, figure II.21 (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.

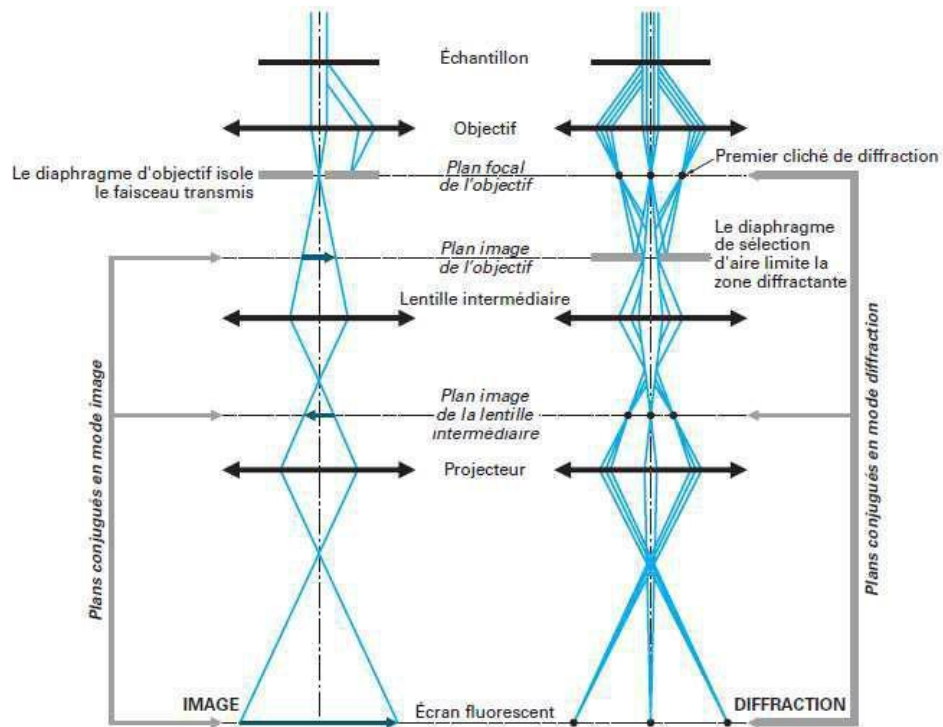


Figure II.20 : Parcours des électrons permettant d'obtenir soit une image soit un cliché de diffraction [Karlík 2008].

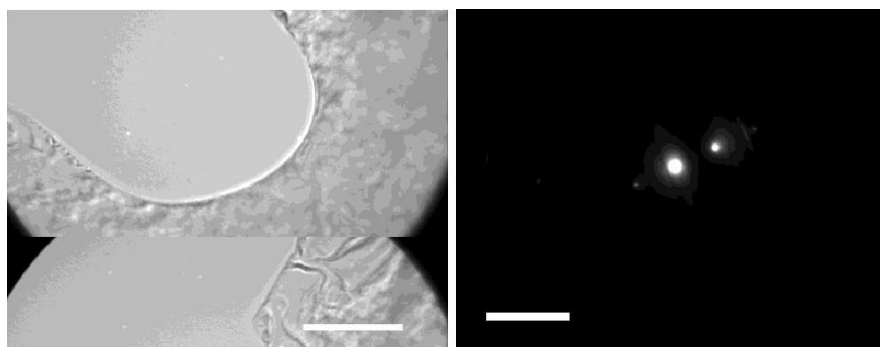


Figure II.21 : Image obtenue en mode image en champ clair (à droite) et en mode diffraction (à gauche) sur du Nickel monocristallin déformé [Oudriss 2012].

## II.5.2 Préparation des lames minces :

### II.5.2.1- Découpes et polissage :

Les échantillons de départ sont des éprouvettes déformées et découpées en deux, ce qui donne des échantillons rectangulaires d'une surface de  $0,2 \text{ cm}^2$ . La découpe est faite au moyen d'une tronçonneuse Secotom de chez Struers et les entailles sont faites en utilisant une scie à fil (Figure II.22).

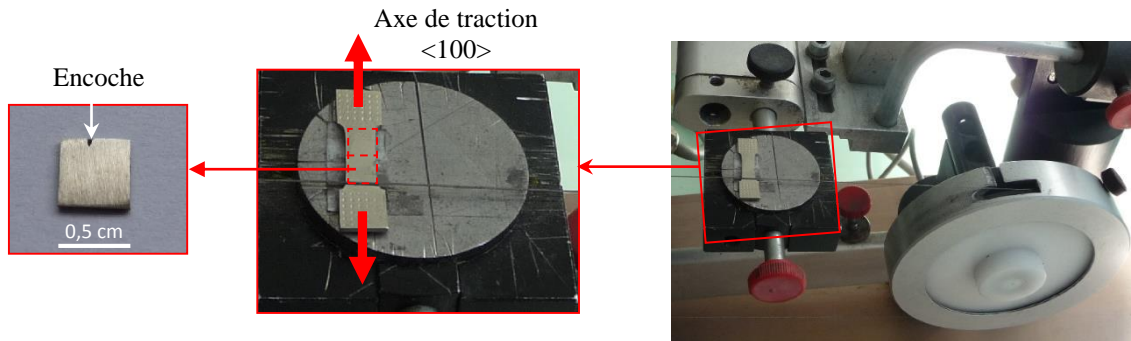


Figure II.22 : Découpage des éprouvettes au moyen d'une tronçonneuse Secotom de chez Struers.

Une encoche est taillée dans chaque échantillon afin de repérer la direction de l'axe de traction défini lors des tests de traction uniaxiale (direction  $\langle 001 \rangle$ ). Les bords de l'échantillon entaillé sont arrondis au moyen d'un papier de polissage afin d'avoir une forme circulaire. Ensuite cet échantillon circulaire est placé sur un disque en acier et attaché sous une vis utilisée comme support de polissage (Figure II.23). Ces échantillons sont amincis par polissage mécanique à l'aide d'un papier abrasif en SiC (1000, 1200, 2000, 4000), afin d'obtenir une lame circulaire de 3 mm de diamètre et  $125 \mu\text{m}$  d'épaisseur, on gardera l'entaille repérant l'axe de traction.

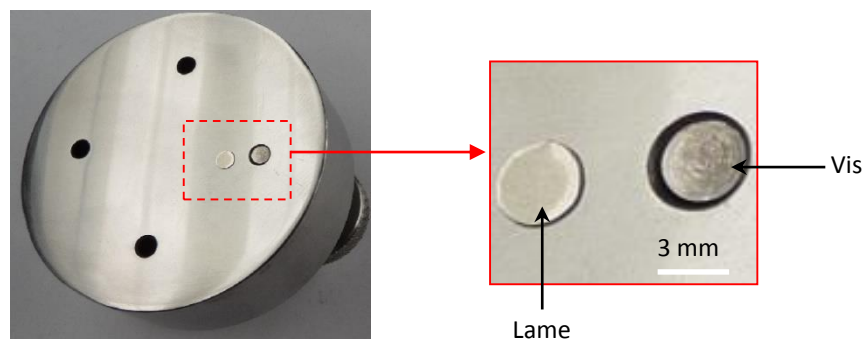


Figure II.23 : Support utilisé pour amincir les lames minces.

## II.5.2. 2 Attaque électrolytique

Avant l'attaque électrolytique, le centre de la lame est érodée à l'aide d'un Dimple-Grinder utilisant une patte diamanté 1  $\mu\text{m}$  (Figure II.24). Cette étape engendre un léger creux (cuve) de quelques micromètres de profondeur et de diamètre.



Figure II.24 : Erosion du centre de la lame mince au moyen d'un Dimple-Grinder.

La lame de Nickel est ensuite placée dans le porte-échantillon d'une cellule Tenu-Pol (Struers) (Figure II.25), appareil de polissage électrolytique. L'étanchéité du dispositif peut être vérifiée en s'assurant qu'aucune lumière ne pénètre sur le bord des surfaces du disque qui seront exposées au polissage. Le dispositif de polissage comprend également un système de refroidissement. Un mélange méthanol – azote liquide est transporté dans un circuit étanche au moyen d'une pompe à palettes. Il permet de refroidir la solution d'attaque électrochimique, dont la température doit être idéalement de  $-20^{\circ}\text{C}$  au cours du polissage. Cette température est atteinte par ajouts successifs d'azote liquide au mélange de refroidissement (environ 1L pour 1,5L de solution à refroidir).

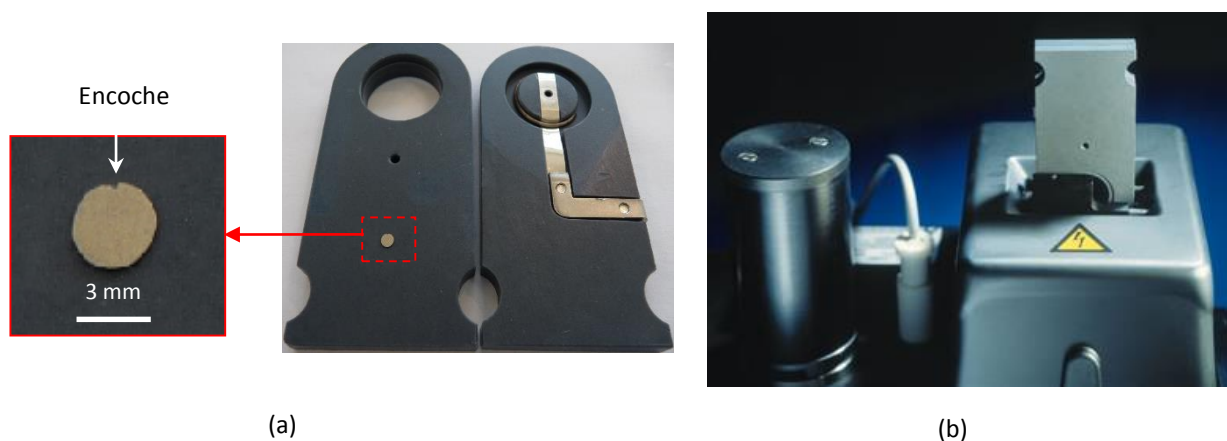


Figure II.25 : (a) Porte-échantillon et (b) cellule de Tenu-Pol (Struers).

Cette solution se compose de 75% d'éthanol (CH<sub>3</sub>OH) et de 25% d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). Ce dernier composant est extrêmement réactif. Lors de la préparation de la solution, il doit donc être ajouté au reste du mélange de façon progressive, en veillant bien à ce que la température de la solution, placée dans un bain d'eau glacée, ne dépasse pas 10°C.

Tableau II.2 : les conditions opératoires du polissage électrolytique des lames minces du Nickel.

Température	Tension (T) et Intensité (I)	Vitesse de flux	Temps
-20°C	T = 13V I = 150 mA	Initiale = 10 Finale = 10	- automatique - ou par capture de la lumière (~30s)

Une fois la solution refroidie à -20°C, le polissage électrolytique peut démarrer. Les paramètres du polissage peuvent être enregistrés en mémoire de l'appareil. Retenons seulement que l'intensité du courant mesurée au démarrage du procédé doit se situer idéalement entre 130 mA et 150 mA et que les flux des jets de solution d'attaque peuvent être choisis entre 8 et 10. La tension d'attaque a été choisie à 13V. Pour un échantillon traité dans les conditions décrites dans le tableau II.2, le polissage électrolytique a une durée de 30s à 2 minutes. Le principe est de polir suffisamment pour obtenir un trou à l'endroit où le creux a été obtenu au Dimple Grinder. Les bords de ce trou seront d'une épaisseur suffisamment faible (de l'ordre de 100 nm) pour être observés par microscopie électronique en transmission. Afin que ces bords minces ne soient pas eux aussi attaqués par le polissage électrochimique, celui-ci doit être interrompu dès l'amorce du perçage. L'amorce est détectée par une augmentation brusque de la luminosité perçue par un capteur photométrique proche de la zone de polissage. À la fin de l'électropolissage les lames percées sont rincées rapidement avec de l'éthanol et de l'eau Milli-Q<sup>TM</sup>, puis séchées et conservées dans une boîte (Grid Storage Box) sous dessiccateur.

### II.5.3 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 :

$$\rho = l_i / V \text{ (m}^{-2}\text{)} \quad \text{Eq II.13}$$

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 II.26) :

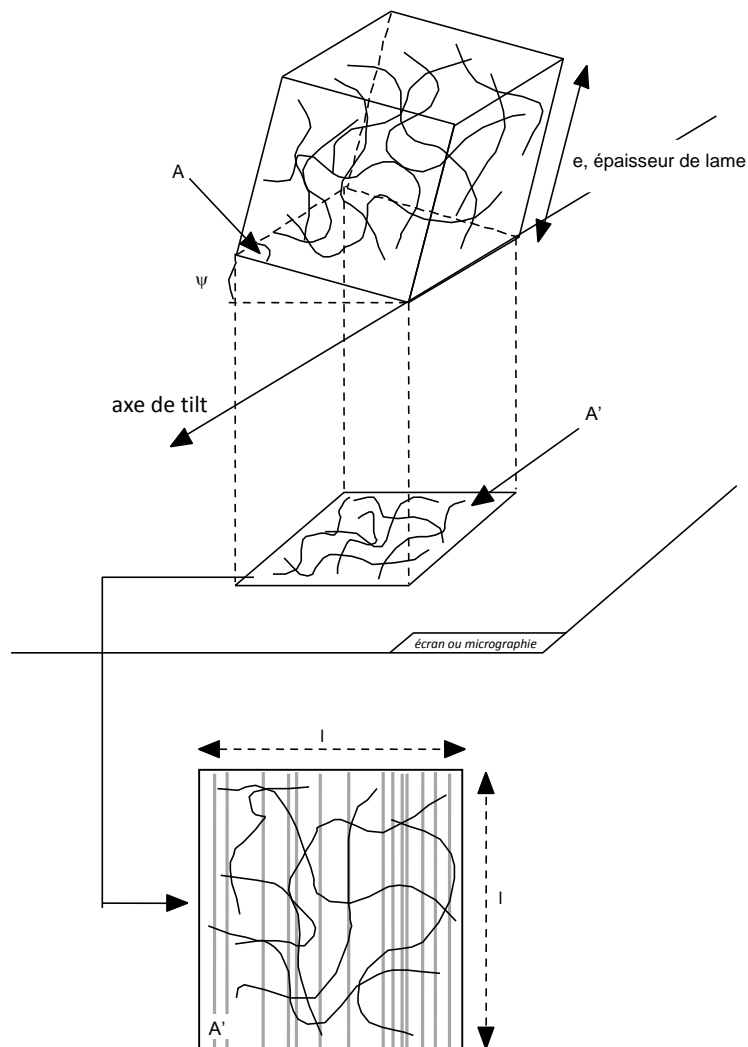


Figure II.26 : Projection d'un volume  $V$  sur le plan d'une micrographie en mode image.

$$l_{tp} = \left( \frac{\pi}{2} \cdot \frac{N}{L_t} \right) \cdot A$$

Eq II.14

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  $l_{tp}$  :

$$l_{tp} = \frac{4}{\pi} \cdot l_{tp} \quad \text{Eq II.15}$$

Pour finir, la densité de dislocations est déduite de la combinaison des équations (II.13), (II.14) et (II.15) :

$$\rho = \frac{l_t}{V} = \frac{4}{\pi \cdot A \cdot t} l_{tp} = \frac{4}{\pi \cdot A \cdot t} \left( \frac{\pi N}{2L_T} \right) \cdot A = \frac{2N \cos(\Psi)}{tL_t} \quad \text{Eq II.16}$$

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 II.27. De plus, les dimensions de ces hétérogénéités sont également mesurées.

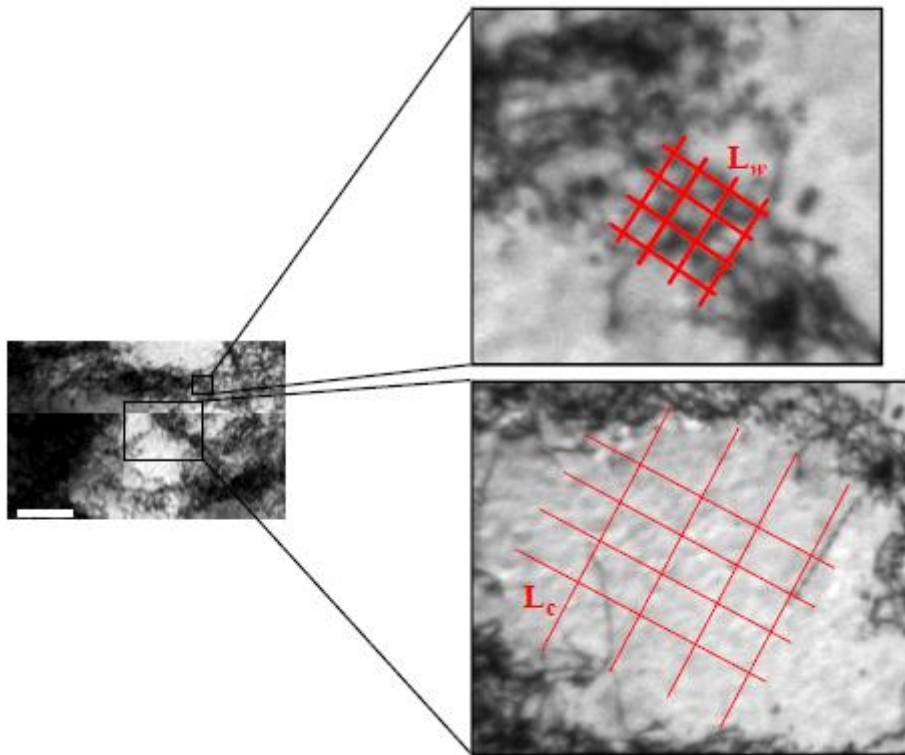


Figure II.27 : Illustration du réseau de droites superposé à la micrographie MET d'un mur et d'une cellule de dislocation.

## II. 6 Références :

- [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.
- [Oudriss 2012] A. Oudriss. Influence des hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2012.
- [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 2017] Li L J., Oudriss A., Metsue A., Bouhattate J., Feaugas X., Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals: the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion, *Sci. Rep.*, 7, 45041 (2017).
- [Hachet 2018] Hachet G., Metsue A., Oudriss A., Feaugas X., Influence of hydrogen on the elastic properties of nickel single crystal: A numerical and experimental investigation, *Acta Mater.*, 148, 280-288 (2018).
- [Neuhaus 1989] R. Neuhaus, P. Buchhagen et C. Schwink, *Scr. Metall.*, 23 (1989) 779-784.
- [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 2007] Feaugas X., Haddou H., Effects of grain size on dislocation organization and internal stresses developed under tensile loading in fcc metals, *Philos. Mag.*, 87, 989-1018 (2007).
- [Sato 2001] Y. Furukawa, K. Nakajima, and K. Sato. *Advances in Crystal Growth Research*. Elsevier Science, 2001.
- [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
- [Von Zeppelin 2003] F. von Zeppelin, M. Haluška et M. Hirscher, *Thermochim. Acta*, 404 (2003) 251-258.
- [Feaugas 1999] Feaugas X., On the origin of the tensile flow stress in the stainless steel AISI 316L at 300 K: back stress and effective stress, *Acta Mater.*, 47, 3617-3632 (1999).
- [Haddou 2001] 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.

- [Gaudin 2002] C. Gaudin, « Etude des mécanismes associés au rochet cyclique d'acier austénitique AISI 316L », Thèse : Université de Technologie de Compiègne (2002) 160p.
- [haddou 2003] Haddou H., Feaugas X., Grain-size effects on tensile behavior of nickel and AISI 316L stainless steel, *Metall. Trans. A*, 34, 2329-2340 (2003).
- [Sahal 2006] M. Sahal, « Influence d'une pré-déformation plastique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin dans le milieu acide sulfurique », Thèse : Université de La Rochelle (2006) 196p.
- [Cottrell 1953] A.H. Cottrell, *Dislocations and plastic flow in crystals*, Oxford Uni, London, 1953.
- [Kuhlmann 1989] D. Kuhlmann-Wilsdorf. Theory of plastic deformation: - properties of low energy dislocation structures. *Materials Science and Engineering: A*, 113:1-41, 1989.
- [Wilsdorf 1979] D. Kuhlmann-Wilsdorf. Dislocation behavior in fatigue IV. Quantitative interpretation of friction stress and back stress derived from hysteresis loops. *Materials Science and Engineering*, 39(2):231-245, 1979.
- [Cheng 1981] A.S. Cheng and C. Laird. Mechanisms of fatigue hardening in copper single crystals: the effects of strain amplitude and orientation. *Materials Science and Engineering*, 51(1):111-121, 1981.
- [Hong 1990] Hong, S.I., Laird, C., *Mater. Sci. Engng.*, Vol. 128, p. 15, 1990.
- [Feaugas 1994] Feaugas, X., Thèse de doctorat de l'UTC, Compiègne, 1994.
- [Feaugas 1998] P. J. Ferreira, I. M. Robertson et H. K. Birnbaum, *Acta Mater.*, 46 (1998) 1749-1757.
- [Feaugas 1999b] X. Feaugas, *Acta Mater.*, 47 (1999) 3617-3632.
- [Cagnon 1979] M. Cagnon, *Thermodynamique de la déformation et essais mécaniques*. Dans : P. Groh, L.P. Kubin, J.L. Martin, *Dislocations et déformation plastique*, Yrivals 1979, Les Éditions de Physique, Paris (1980) 461p
- [Poirier 1985] J.P. Poirier. *Creep of crystals*. Cambridge University Press, 1985.
- [Argon 1996] A.S. Argon. Mechanical properties of single phase crystalline media: deformation at low temperature. In R. W. Cahn and P. Haasen, editors, *Physical Metallurgy*, volume 3, pages 1877 – 1955, Oxford, 1996. North-Holland
- [Kocks 1975] U.F. Kocks, A.S. Argon, M.F. Ashby, *Thermodynamics and Kinetics of Slip*, Pergamon Press, Oxford (1975) 293p
- [Caillard 2003] D. Caillard, J.L. Martin, *Thermally activated mechanisms in crystal plasticity*, Pergamon Press, Oxfords (2003) 433p

- [Karlik 2008] M. Karlik and B. Jouffrey. Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - microscope, échantillons et diffraction. Techniques de l'ingénieur, 1(M4134), 2008.
- [Smith 1967] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, et M. J. Whelan, Electron microscopy of thin crystals, London, Butterworths, 2ème édition (1967) 549p.

# Chapitre III

Etude macroscopique du  
comportement mécanique du  
nickel sous effet d'hydrogène (en  
traction simple, charge-décharge et  
relaxation)

## Sommaire - Chapitre III

III.1 Introduction : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III-2 Comportement en traction : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III-3 Comportement en charge-décharge : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.1 Contrainte interne : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.1.1 Méthode de Handfield et Dickson : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4 Essai de Relaxation : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.1 Théorie du volume d'activation : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.1.1 Volume d'activation : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.1.1 Mobilité des dislocations coins : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.2 Résultats expérimentaux : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.5. Conclusion : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.6.Références : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

### **III.1 Introduction :**

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé que l'un des mécanismes clefs de certains modèles de Corrosion Sous Contrainte (CSC) et de Fragilisation Assistée par l'Hydrogène (FAH), de type AIDE et HELP, est la localisation de la déformation assistée par l'hydrogène. Ces modèles sont étayés par des observations, à l'échelle des dislocations, qui confirment le fait que l'hydrogène impacte les interactions entre dislocations. Cependant, la principale difficulté que rencontre cette approche est que ces mécanismes locaux ne se manifestent généralement pas à l'échelle macroscopique. Les essais de traction, charge décharge et relaxation sur des matériaux hydrogénés donnent des résultats contrastés, qui mettent généralement en évidence des effets « durcissant et/ adoucissant » de l'hydrogène.

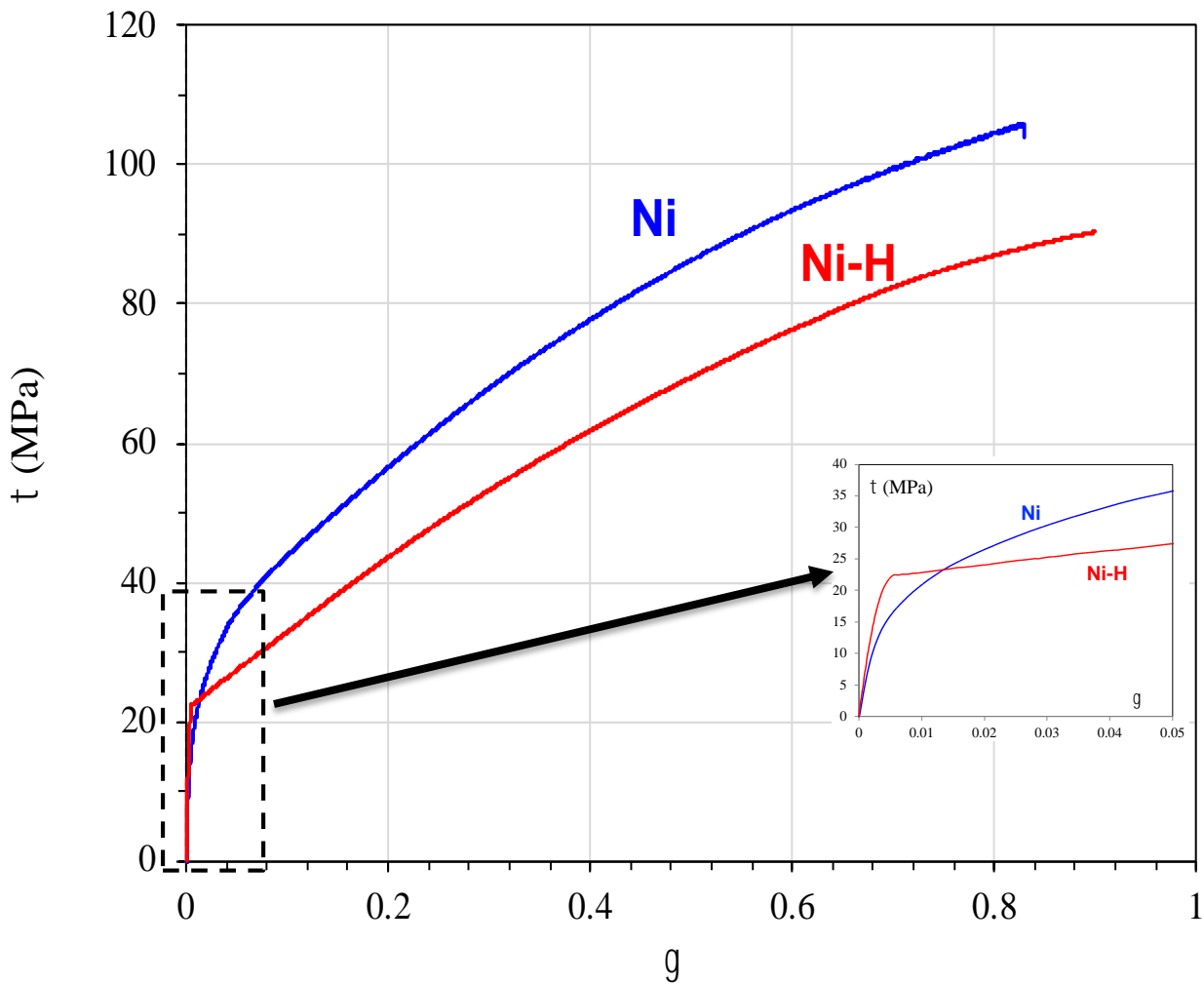
Dans le précédent chapitre nous avons décrit le protocole à suivre pour tous les essais réalisés pour cette étude ainsi que le matériel utilisé dans le cadre plus particulier de la fragilisation par l'hydrogène. Les aspects mécaniques doivent être pris en compte puisqu'ils jouent un rôle important dans les mécanismes d'endommagements associés à l'hydrogène.

Dans ce chapitre, on analyse l'effet de l'hydrogène sur le comportement mécanique du Nickel, en présentant tout d'abord les mécanismes régissant les phénomènes associés à la traction. Pour commencer, nous exposons les résultats obtenues des essais de traction réalisés sur le nickel orienté 100. Puis nous présentons l'évolution des différents paramètres expérimentaux (volume d'activation, contrainte interne et effective) durant les essais de charge décharge et relaxation réalisés sur des éprouvettes chargées ou non en hydrogène.

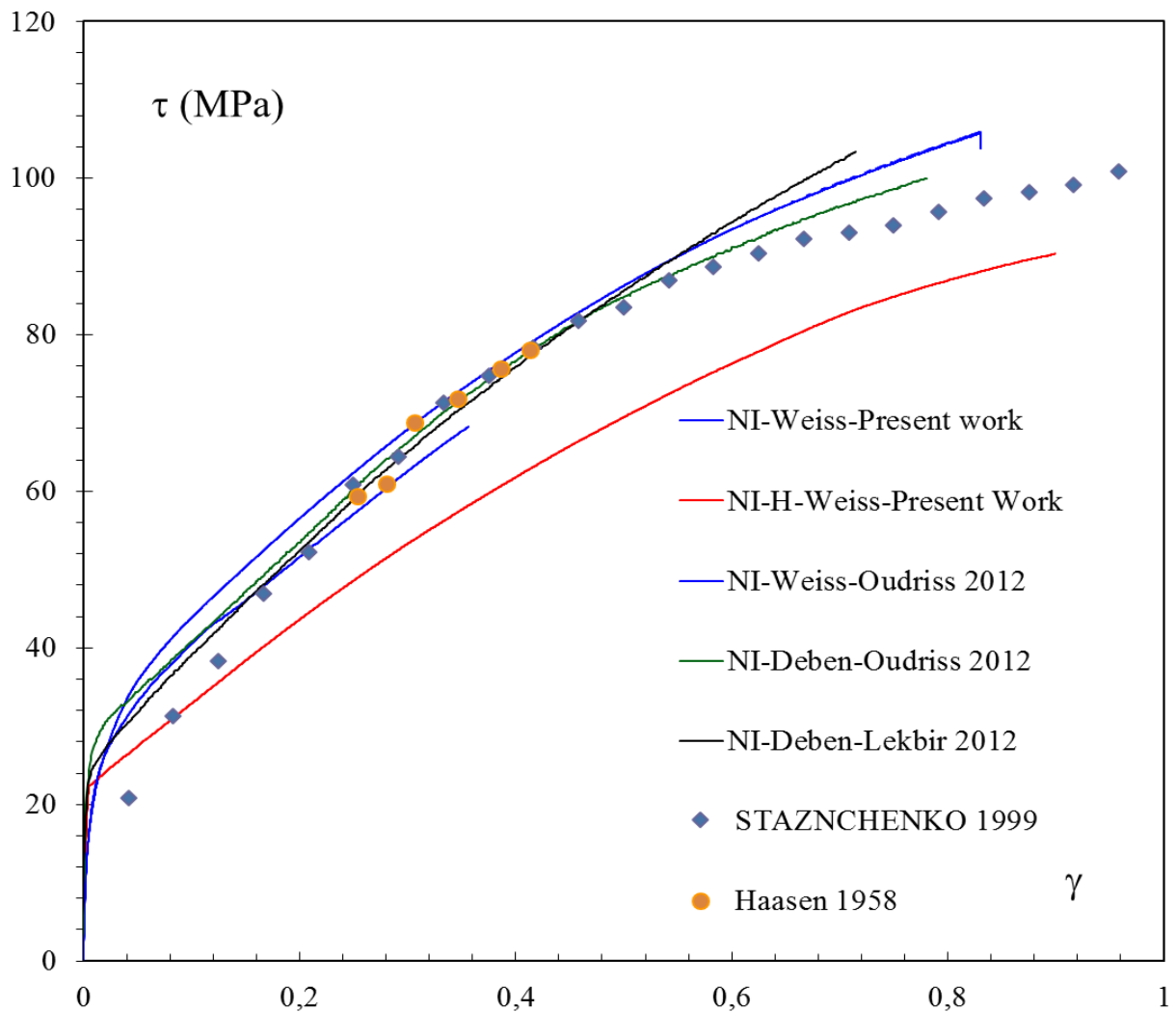
### III-2 Comportement en traction :

Des essais de traction ont été réalisés sur le nickel monocristallin chargé ou non en hydrogène (Figure III-1a). On remarque, par rapport au domaine élastique, un durcissement du nickel en présence d'hydrogène et une augmentation considérable de la limite d'écoulement plastique.

Une fois dépassé la déformation de 0.015, les deux courbes gardent la même allure et un adoucissement est signalée en présence d'hydrogène. Enfin un domaine plastique plus étendu pour Ni-H que pour le cas du métal non chargé en hydrogène est à noter.



(a)



(b)

Figure III.1 : (a) Courbes contrainte de cisaillement en fonction de la déformation plastique à la température ambiante de monocristaux de nickel orientés 100 chargés ou non en hydrogène. (b) Comparaison des courbes de la figure (a) avec celles de la littérature pour nickel sans hydrogène.

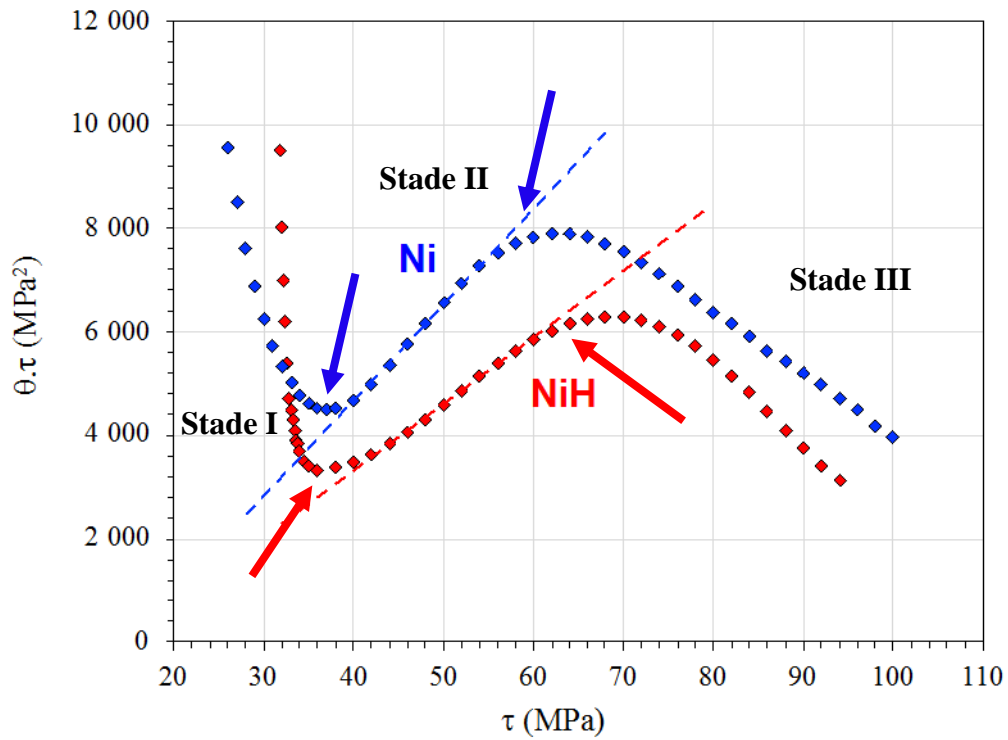
Ces essais présentent une cohérence remarquable comparés avec celles de la littérature pour le nickel (figure III-1b). Les allures des courbes de traction sont similaires, malgré la différence des machines d'essais mécaniques utilisés et la géométrie des éprouvettes. Une bonne reproductibilité des essais et l'absence d'effet d'échelle sont observées comme le montre la figure III-1b.

### III-3 Comportement en charge-décharge :

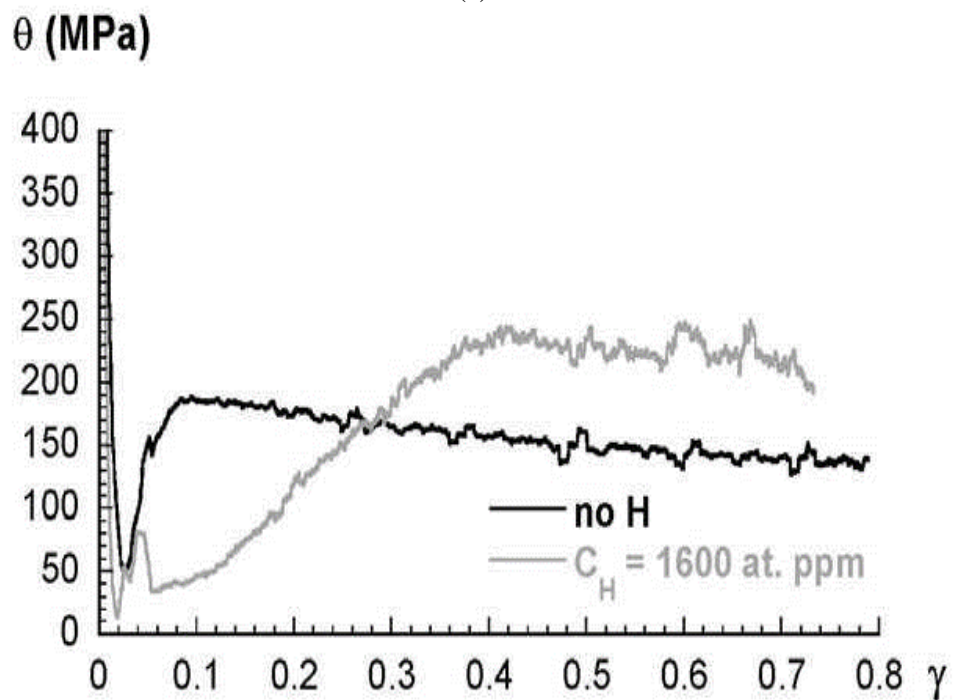
Le comportement mécanique des monocristaux Ni et Ni-H (001) à 300 K a été évalué sur la base d'une courbe contrainte-déformation standard ( $\tau$  en fonction de  $\gamma$ ) et de modifications de l'écroutissage ( $\theta$ ). Ce dernier est généralement défini à l'aide d'un diagramme de Kocks-Mecking (Figure III.2-a) où la courbe  $\tau.\theta$  en fonction de  $\tau$  peut être utilisée pour définir les différentes étapes de durcissement [Kocks 2003, Keller 2011]. Sur la figure trois régimes d'écroutissage (I, II et III) sont à souligner. Les premiers stades de déformation plastique ont montré une augmentation de la contrainte d'écoulement et un stade I prolongé en termes de déformation induite par l'ajout d'hydrogène. Ce comportement a déjà été signalé par Girardin et *al.* (Figure III.2-b) dans le cas d'un nickel monocristallin orienté pour un simple glissement [Girardin 2004a, Girardin 2004b, Girardin 2015].

L'augmentation de l'amplitude initiale de la contrainte d'écoulement autour de la transition élasto-plastique est d'environ 20 MPa (Figure III.1-a), ce qui correspond à un durcissement quand  $\gamma_p < 0.04$  (regime I) la première décharge commence après ce dernier. En fonction de la teneur en hydrogène [Girardin 2004a, Girardin 2004b, Combette 1970], le retard dans l'apparition du regime II avec l'ajout d'hydrogène est généralement associé au fait que l'hydrogène favorise le glissement simple en raison de la diminution de la probabilité de glissement multiple. Cet effet peut être attribué à l'écrantage de nature élastique des interactions de pair entre les dislocations partielles induites par l'hydrogène en solution [Delafosse 2012, Feugas 2019].

Le stade I est principalement attribué au glissement simple, ce qui suggère dans le présent travail la présence et la prédominance d'un seul système de glissement au début de la déformation, malgré l'orientation pour le glissement multiple. Aux stades II et III, l'adoucissement des contraintes a été observé lors de l'ajout d'hydrogène (Figure III.1-a). Ceci se traduit par une diminution du taux de durcissement  $\theta_{II}$  au stade II (194 MPa pour Ni et 124 pour Ni-H) et un retard dans la transition entre les stades II et III (contrainte / déformation 70 MPa / 0,51 pour Ni-H et 63 MPa / 0,26 pour Ni). Le stade III est généralement associé à l'apparition d'un mécanisme de restauration en relation avec l'activité du glissement dévié. En conséquence, le fait que  $\tau_{III}$  soit plus élevé pour Ni-H que pour le Ni est dû à l'effet de l'hydrogène sur l'énergie des défauts d'empilement et à la facilité du glissement plan, qui retarde l'activation d'un glissement dévié [Delafosse 2012, Feugas 2019].



(a)



(b)

Figure III.2 : (a) Courbes taux d'écroissage en fonction contrainte de cisaillement d'un monocristal de nickel orienté (100) chargé 1200 ppm atomique et non en hydrogène (présent travail). (b). Courbes taux d'écroissage-cisaillement de monocristaux de Nickel chargé contenant 1600 ppm atomique et non chargé [Girardin 2004].

D'un autre point de vue, l'adoucissement par l'hydrogène observé sur la contrainte  $\tau$ , les évolutions des volumes d'activation  $V/b^3$  et du taux de durcissement  $\theta_{II}$  peuvent être discutés en terme de processus d'écrantage de nature élastique dans le cadre des mécanismes classiques de plasticité introduit par Delafosse 2012. Selon cette approche, l'effet d'écrantage de nature élastique, basé sur une dégradation des propriétés élastiques apparentes, est caractérisé par un indice d'écrantage  $S(a_i) = a_i(H) / a_i(0)$  avec respectivement  $a_i(H)$  et  $a_i(0)$  des paramètres physique et/ou mécanique avec (H) et sans hydrogène (0).

En étendant la théorie linéaire-élastique de l'équilibre entre les atomes de solution solide interstitiels et les réseaux de métaux hôtes utilisés dans plusieurs études [Birnbbaum 1994, Cai 2014, Girardin, G 2004, Delafosse 2002], nous avons récemment déterminé au laboratoire la dégradation des propriétés élastiques en fonction de l'hydrogène seul, de mono lacunes et de lacunes par une approche atomistique conduite en DFT [Hachet 2018]. Cette dégradation est due aux amas de lacunes plus que l'hydrogène lui-même [Hachet 2018]. Selon les données expérimentales récentes [Hachet 2018], l'indice de sélection des propriétés élastiques (E, module de Young)  $S(E) = E(H)/E(0)$  suit une diminution linéaire avec la teneur en hydrogène jusqu'à une valeur d'environ 0,82 lorsque la solubilité de l'hydrogène est atteinte. Bien que la réduction des coefficients de rigidité apparents élastiques par les amas de lacunes soit plus efficace pour les échantillons avec une incorporation initiale d'hydrogène qu'après une pré-contrainte, la concentration de lacunes obtenue à une déformation de 0,7 ( $C_v = 10^{-4} V / Ni$ ) permet un indice d'écrantage de  $S(E) = E(H) / E(0) = 0,95$ . L'indice d'écrantage affecte donc tous les processus de plasticité élémentaires faisant intervenir les modules E ou  $\mu$ .

Il a été démontré précédemment [Oudriss 2016] que le taux de durcissement est donné par:

$$\theta = \left( \frac{\alpha\mu}{2\sqrt{\rho_c}} \right) \lambda^{-1} = \frac{\alpha\mu k}{2A} \quad \text{Eq III.1}$$

avec k, une constante qui dépend du nombre de systèmes de glissement activés pendant le durcissement et exprime la capacité de produire des dislocations.

Par conséquent, sur la base de l'équation (Eq III.1), les coefficients d'écrantage associés à k peuvent être exprimés sous la forme  $S(k) = S(\theta) \times S(A) / [S(\alpha) \times S(\mu)]$  et égale à 0,74 avec un taux de durcissement  $\theta_{II}$  au stade II égale à 194 MPa pour Ni et 124 pour Ni-H ( $S(\theta) = 0,64$ ), ( $S(A) = 0,82$ ),  $S(\alpha) = 0,75$  et  $S(\mu) = 0,95$ . En conséquence, l'hydrogène a un impact direct sur la cinétique de multiplication des dislocations (k).

### **III.3.1 Contrainte interne :**

La microstructure d'un matériau est le facteur majeur contrôlant sa capacité à s'adoucir ou se durcir au cours d'une sollicitation cyclique. Ceci regroupe au même temps les différents paramètres de chaque régime, leurs orientations et structures cristallographiques, la densité et la structure des dislocations et les propriétés des particules de seconde phase. Il est admis en règle générale que les matériaux de haute pureté présentent un durcissement lié à l'augmentation de la densité de dislocations [Gaudin 2004, Feltner 1967] et que la présence de précipités non cisillables contribue à ce durcissement. Inversement, pour des matériaux plus durs ou durcis par écrouissage, la déformation plastique induit un réarrangement des dislocations dans des configurations leur permettant une plus grande mobilité. La densité de dislocations diminue à l'intérieur des sous-grains délimités au moins en partie par des murs de dislocations et la taille de ces sous-grains peut augmenter avec l'accumulation de déformation plastique [Giordana 2012, Kim 2012].

La contrainte d'écoulement peut être dissociée en plusieurs composantes en se basant sur les mécanismes physiques de la plasticité au niveau des interactions des dislocations avec la microstructure [Cottrell 1953, Seeger 1984]. Plusieurs modèles existent et de nombreux essais ont été développés pour extraire les composantes. Seule la partition de la contrainte suivant les travaux de Cottrell (voir chapitre II. Section 4.2.2), Handfield et Dickson [Cottrell 1953, Dickson 1984] est détaillée ici car elle s'adapte parfaitement à notre étude menée sur la plasticité du nickel.

#### **III.3.1.1 Méthode de Handfield et Dickson :**

La contrainte effective agissant sur les dislocations mobiles peut être moyennée et transformée en une contrainte effective macroscopique pour une vitesse de déformation et une densité de dislocations mobiles fixées (facteurs de Taylor et Sachs). La contrainte interne macroscopique est plus compliquée à déterminer car les sources de contrainte interne sont multiples : influence des grains et sous-grains voisins, des autres dislocations, de la tension de ligne,...

La méthode de Handfield et Dickson se base sur l'analyse de Cottrell de la mobilité des dislocations lors d'un changement de sens de sollicitation. Cette analyse ne tient pas compte de la mobilité spécifique des dislocations dans les matériaux cubiques centrés à basse température. Dans ce modèle, une dislocation se déplaçant dans son plan de glissement, subit une contrainte suffisante pour franchir une ou plusieurs collines de Peierls successives malgré la contrainte interne. Cette dernière est liée aux interactions avec les différents éléments de la microstructure

(précipités, joints de grain, sous-joints, lacunes...) et qui s'opposent au déplacement de la dislocation. Lors du changement de sens de sollicitation, par passage de la charge à la décharge par exemple, la contrainte appliquée sur la dislocation diminue, les interactions répulsives deviennent prépondérantes et la dislocation peut être renvoyée dans les vallées de Peierls précédentes. La dislocation retrouve alors une position d'équilibre lorsque la barrière énergétique au franchissement de la colline de Peierls est supérieure ou égale à l'énergie apportée par la contrainte appliquée et la contrainte interne. En diminuant encore la contrainte appliquée, la contrainte sur la dislocation devient suffisante pour lui faire franchir les collines de Peierls dans le sens opposé. Ceci correspond à la limite d'écoulement au changement de sens de sollicitation.

Cette technique nécessite de supposer la symétrie de la contrainte effective en charge et décharge, soit une isotropie de cette contrainte. Selon cette méthode, pour extraire les composantes de la contrainte, il faut déterminer la limite d'élasticité inverse, i.e. au changement de sens de sollicitation, ainsi que les contraintes maximale et minimale à chaque cycle de charge décharge. Pour certains matériaux, une zone qualifiée de quasi-élastique peut apparaître (Figure III.3). Ce domaine s'explique par la rapide relaxation de la contrainte interne. Ainsi la force motrice pour la déformation plastique réversible est diminuée et il peut apparaître un domaine quasi-élastique de taille non négligeable. Le fait de ne pas prendre en compte cette partie quasi-élastique peut conduire à surestimer la composante effective. Toutefois, la différence entre les deux méthodes présentées dans les Figure III.3 et (Figure II.14 dans la section II.4.2.2) est atténuée si la partie thermique de la composante effective est petite ou si la vitesse de déformation plastique est maintenue constante.

Une fois les limites fixées de chaque cycle charge décharge, les composantes de la contrainte sont déterminées par les équations suivantes :

$$\tau_{ef} = (\tau_M - \tau_C) = \tau^* + \tau_\mu \quad \text{avec} \quad \tau_\mu = (\tau_C - \tau_r) \quad \text{Eq III.2}$$

$$X = \tau_M - \tau_{eff} \quad \text{Eq III.3}$$

Cette méthode repose donc sur la bonne détermination de la partie linéaire de la courbe de décharge.

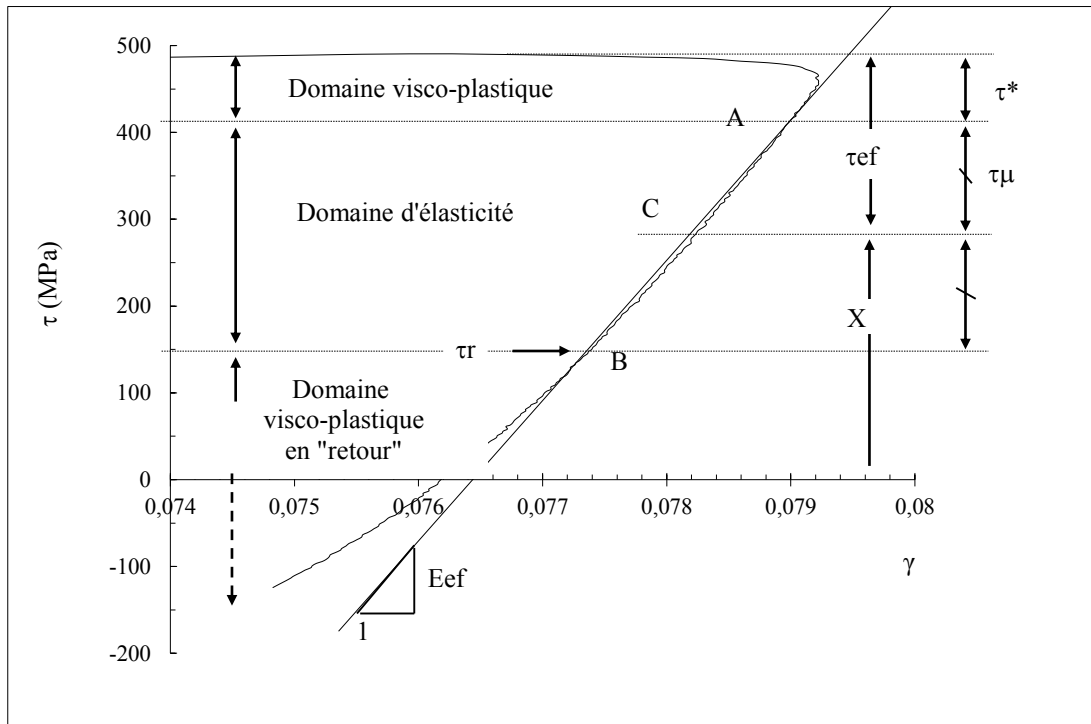


Figure III.3 : Présentation des contraintes effective  $\tau_{\text{eff}}$  et interne  $\tau_X$  étudiées par la partition de Dickson

La figure III.3 montre les contraintes effectives  $\tau_{\text{eff}}$  et  $\tau_X$  étudiées par la partition de Dickson appliquée à chaque séquence de déchargement. Les deux contraintes peuvent être associées aux contraintes internes développées lors de la formation d'un motif de dislocation. Selon le modèle composite [Oudriss 2016, Feaugas 1999, Mughrabi 1983] (Figure IV.9 (a)), la contrainte effective représente la contrainte requise localement pour qu'une dislocation se déplace (interactions à courte portée) dans les cellules («phase molle»). En revanche, la contrainte dorsale est liée au processus de contrainte locale (incompatibilités de contrainte plastique entre la «phase dure», les parois de dislocation et la «phase molle», la cellule) qui introduit des interactions à longue portée avec des dislocations mobiles dans la cellule [Feaugas 1999, Haddou 2003].

Pour notre étude, les résultats dans la figure III.4 montre que la teneur en hydrogène affecte les deux composantes (contraintes effective et interne), avec une diminution en valeur par l'ajout du soluté. Exprimés différemment, ces résultats montrent un effet adoucissant sur les composantes athermiques de la contrainte ( $\tau_X$  et  $\tau_{\text{eff}} \approx \tau_\mu$ ).

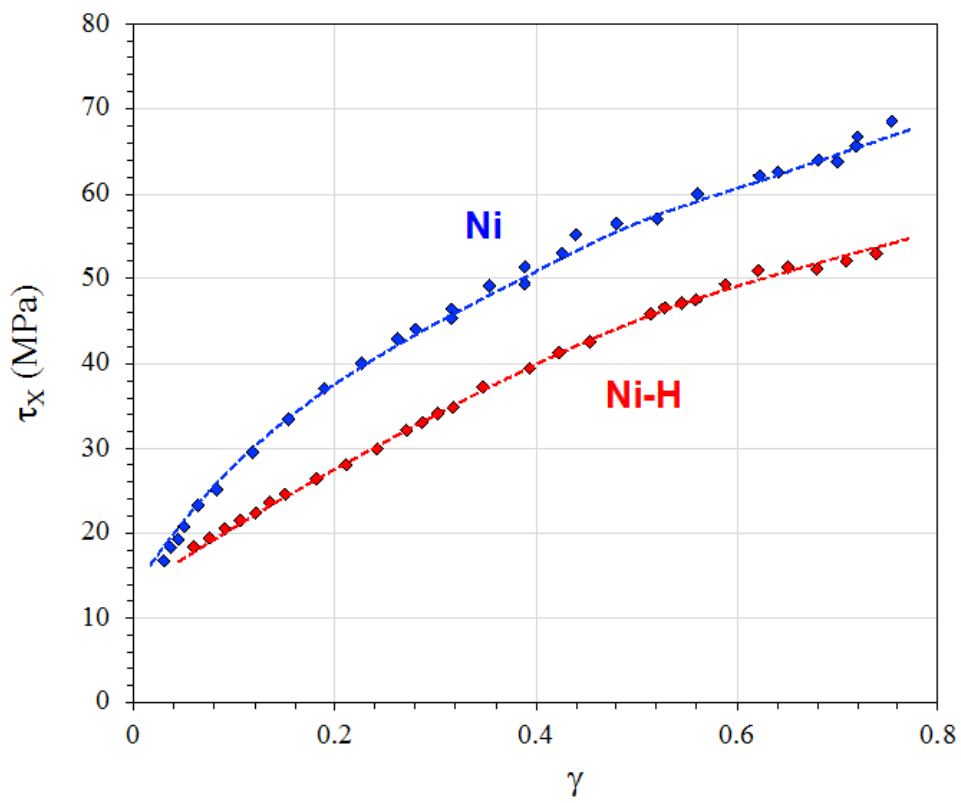
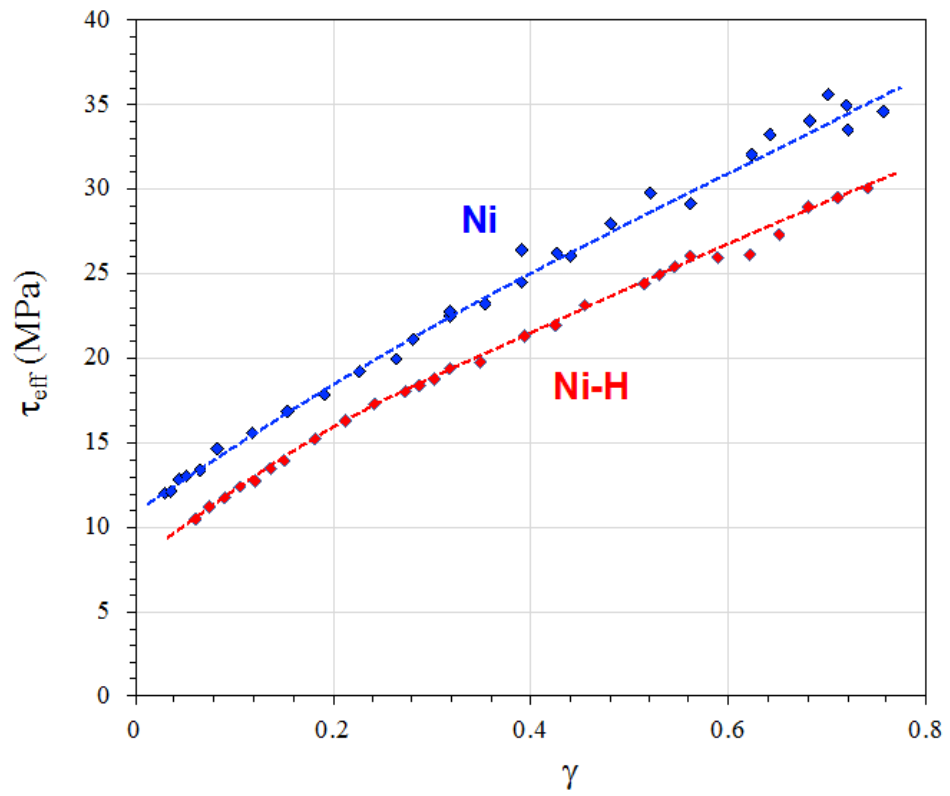


Figure III.4 : Variation de a) la contrainte effective et b) contrainte interne du nickel chargé et non en hydrogène.

Le processus d'adoucissement de l'hydrogène observé sur les interactions à courte portée avec les dislocations mobiles ( $\tau_{\text{eff}}$ ) pourrait être lié au mécanisme d'écrantage élastique dans lequel l'hydrogène réduit les interactions de paires élastiques entre deux dislocations [Hachet 2018]. Des études récentes de l'impact de l'hydrogène sur les propriétés élastiques (E, G respectivement module de Young et module de cisaillement) ont montré que les défauts ponctuels produits par l'incorporation d'hydrogène avaient un impact plus important sur la constante d'élasticité que le soluté [Birnbaum 1994, Hachet 2018]. L'incorporation du soluté induit des lacunes et des amas de lacunes qui ont une influence plus importante sur les propriétés d'élasticité du matériau que le soluté lui-même. Cela signifie que lors des essais de charge décharge réalisés sur les systèmes Ni-H, l'arrangement des structures de dislocations développées est aussi dû à la présence de ces défauts, en plus de la déformation plastique. La diminution des propriétés élastiques avec l'ajout d'hydrogène a été bien reliée récemment au mécanisme de la surabondance des lacunes (VAC) [Hachet 2018].

D'autre part, lorsqu'un échantillon de nickel monocristallin chargé en hydrogène est sollicité cycliquement, sa concentration en lacunes est plus élevée que s'il est sollicité en fatigue sans le soluté. Pour une déformation plastique donnée la formation de lacunes lors d'une sollicitation cyclique d'un métal CFC est due principalement à l'annihilation de dislocations coins et aux mouvements non conservatifs des marches de dislocations. Il est bien connu que le soluté réduit la probabilité de glissement dévié des dislocations vis [Tang 2012, Wen 2007, Magnin 2001, Delafosse 2012]. Ainsi, moins de lacunes sont formées par le mouvement des marches lorsque le soluté est incorporé. La formation de lacunes et le regroupement induisent une contrainte interne à longue portée qui permet de réduire les coefficients de rigidité élastique apparents avec une amplitude plus conséquente que l'auto-contrainte due à l'hydrogène. Par conséquent, le comportement d'adoucissement observé pour les interactions à courte distance entre dislocations peut être directement lié aux défauts ponctuels et aux amas de lacunes créés lors de l'incorporation initiale d'hydrogène, comme le confirment les observations MET [Hachet 2018, Li 2017]

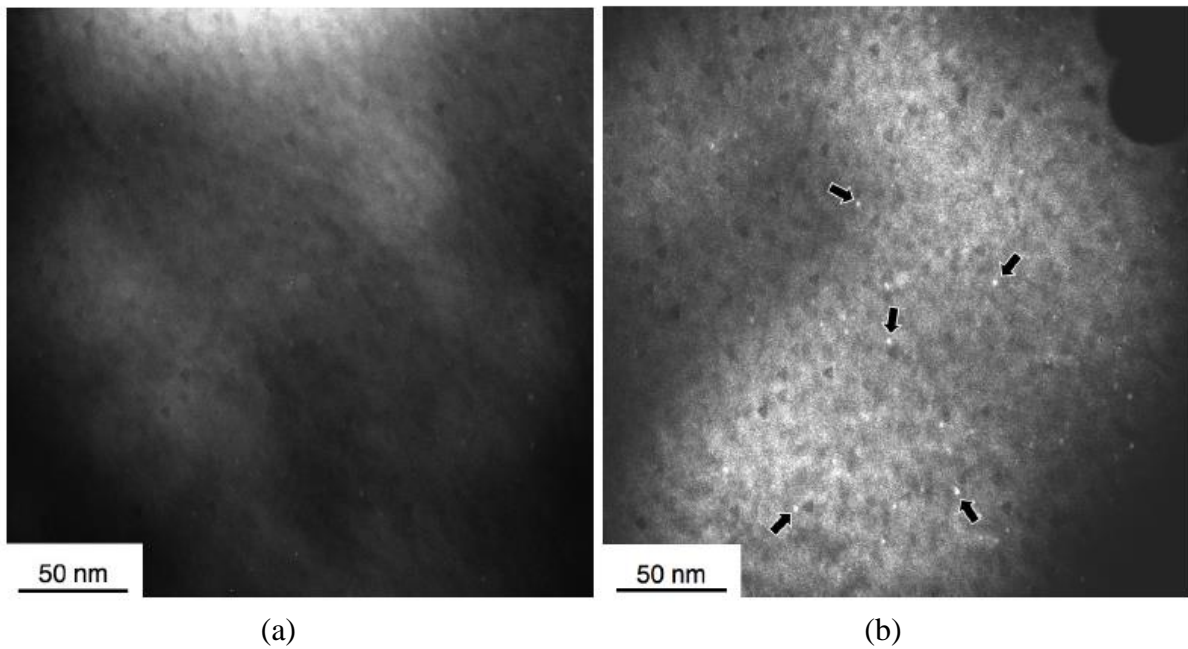


Figure III.5 : Observations MET des échantillons d'un monocristal de Nickel a) non chargé en hydrogène b) chargé en hydrogène [Hachet 2018].

Ces images montrent l'apparition de plusieurs cavités, dont certains sont mis en avant avec des flèches noires sur la figure III.5(b) lorsque l'échantillon a été chargé en hydrogène. Ces cavités, avec un diamètre d'environ 2nm, peuvent correspondre à des amas de lacunes induits par l'incorporation du soluté dans le nickel, en accord avec des résultats obtenues dans la littérature [Lawrence 2017] et nos mesures actuelles ((environ  $3,8 \cdot 10^{-4} C_v / Ni$ ) pour l'échantillon non contraint après un pré-chargement d'hydrogène à 7 ppm en poids). Cette interprétation repose principalement sur l'hypothèse selon laquelle la concentration des lacunes n'évolue pas au cours de l'écroutissage, ce qui n'est pas le cas comme auparavant. Dlubek *et al.* et Ungar ont déterminé la concentration de lacunes dans le nickel par annihilation de positrons pour un taux de déformation donnée [Dlubek 1976, Ungar 2007]. Dans le présent travail,  $C_{vac}$  (concentration de lacune) a été mesuré pour une déformation plastique de 0,7 pour un échantillon avec (environ  $10^{-4} C_v / Ni$ ) ou sans teneur en hydrogène (environ  $3 \cdot 10^{-5} C_v / Ni$ ). Ces premiers résultats permettent de conclure que l'échantillon soumis à un chargement préalable à l'hydrogénation présente une concentration de postes vacants d'un ordre supérieur à celle de l'échantillon de nickel pur filtré. En outre, le processus de renforcement suggère que l'introduction initiale du SAV avec préchargement d'hydrogène semble diminuer, ce qui laisse supposer que les postes vacants et les clusters vacants sont partiellement annihilés par les dislocations. Par conséquent, le processus qui consiste en une réduction des coefficients de rigidité élastique apparents par

les lacunes semble être plus efficace pour les échantillons avec incorporation initiale d'hydrogène qu'après une séquence pré-contrainte.

Le calcul de la différence entre les contraintes effectives et internes dans l'échantillon de nickel chargé ou non en hydrogène en fonction de la déformation plastique montre que cette différence ( $\tau_{\text{eff}}$  et  $\tau_{\text{eff}} - H$ ) est linéaire en fonction du taux de déformation pour la contrainte effective avec une légère augmentation (figure III-6a). Par contre, pour la contrainte interne (Figure III-6b), la différence ( $\tau_X$  et  $\tau_X - H$ ) présente trois stades remarquables, un premier stade avec une augmentation considérable (activation de plusieurs plans de glissement), cette différence reste stable dans le stade II jusqu'à une déformation de 0.64, une fois dépassé cette valeur un troisième stade apparaît où la différence entre les deux contraintes ( $\tau_X$  et  $\tau_X - H$ ) augmente.

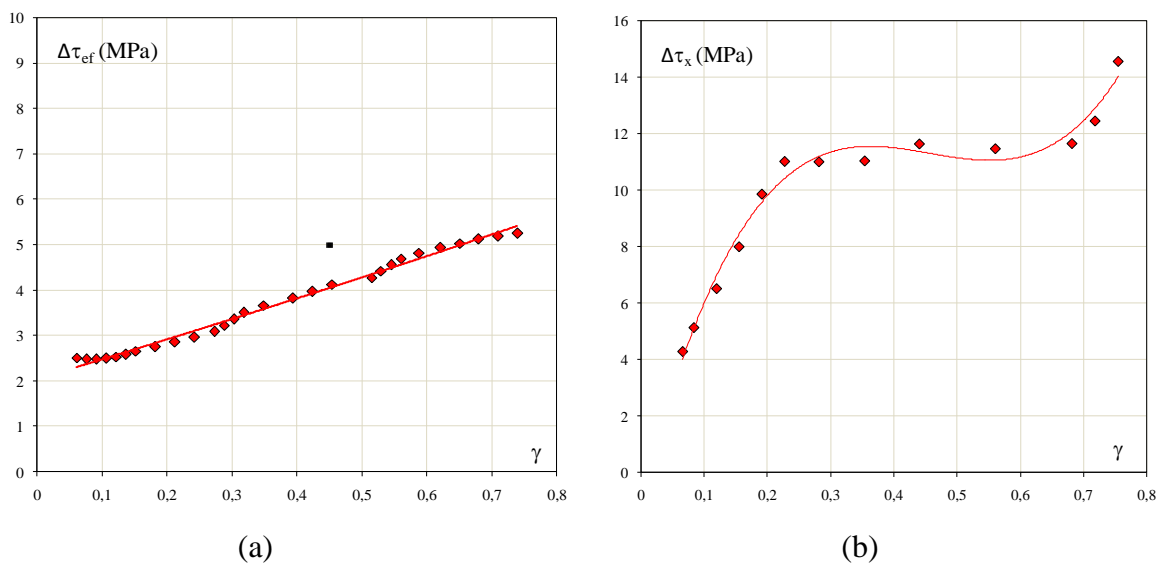
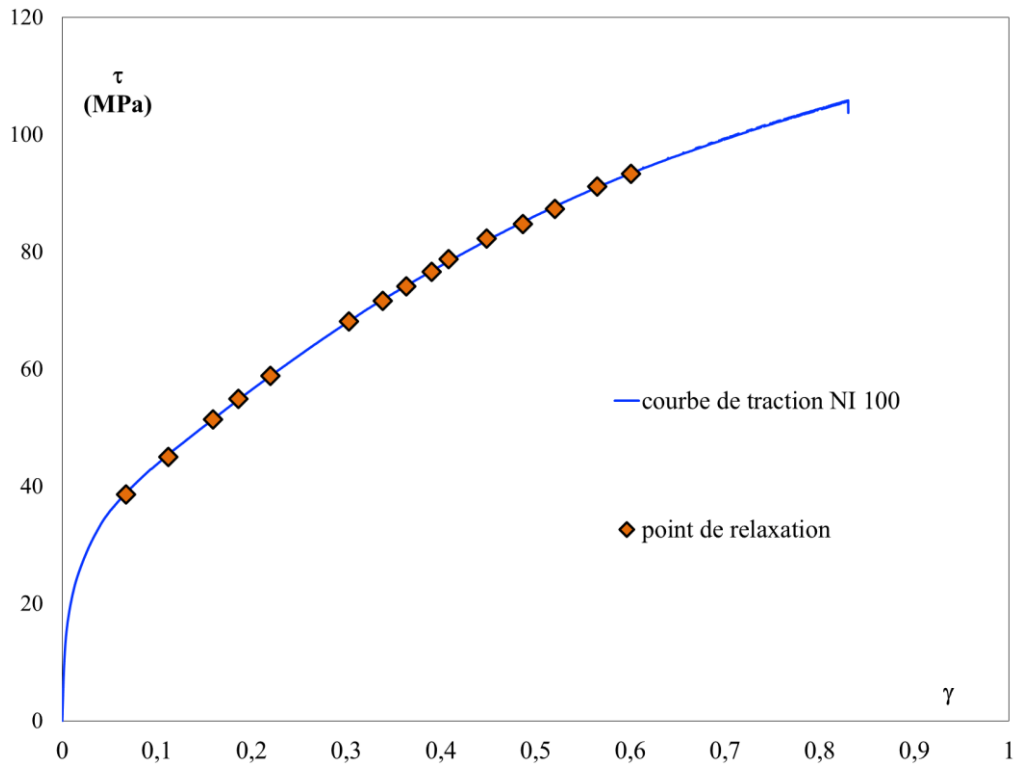


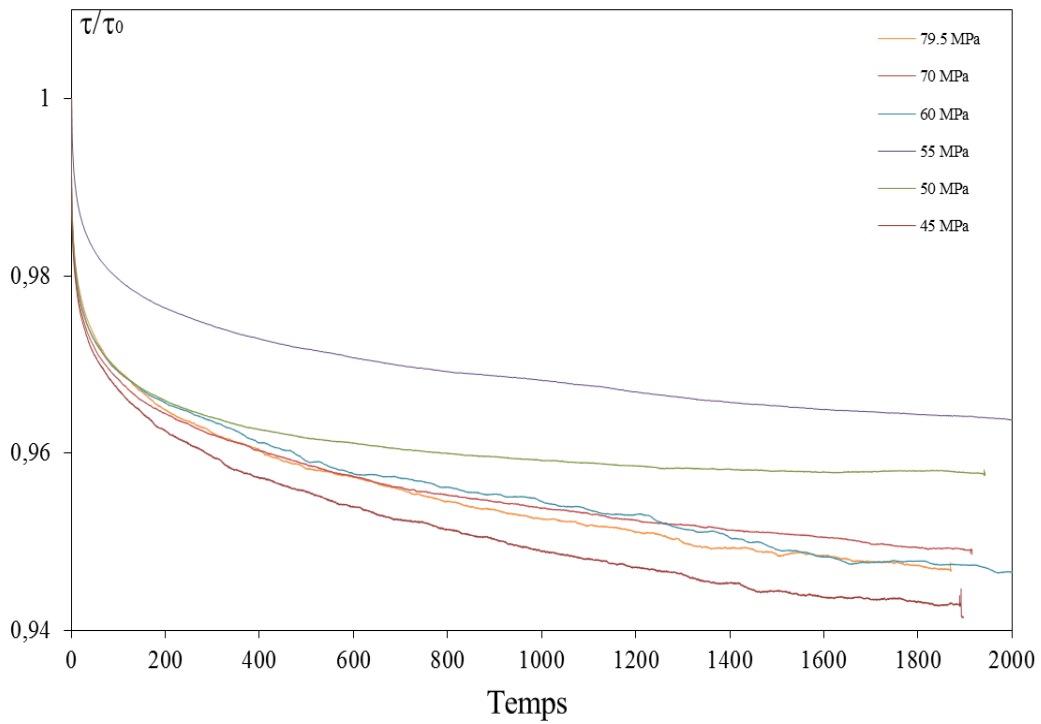
Figure III.6 : Présentation de la différence entre les contraintes a) effective et b) interne pour le nickel chargé et non en hydrogène en fonction de la déformation plastique.

### III.4 Essai de Relaxation :

La technique de relaxation de contrainte isotherme peut être utilisée pour déterminer les paramètres d'activation du glissement des dislocations dans le nickel et comment l'hydrogène peut l'affecter, cet essai consiste à imposer une déformation puis la maintenir constante au cours du temps. Plusieurs états de contraintes sont testés par rapport à la courbe de traction telle que le présente la figure III.7-a. La contrainte qui en résulte diminue progressivement au cours du temps en fonction de l'état de déformation imposé (Figure III.7-b) et à l'issue de ces essais, la contrainte relaxée  $\tau^*$  et le volume d'activation apparent  $V_{\text{app}}$  peuvent être estimés.



a)



b)

Figure III.7 : (a) courbe de traction du nickel monocristallin (100) et les points de relaxation. (b) Evolution des contraintes relaxées en fonction du temps et de la contrainte initiale pour le Ni (100).

### III.4.1 Théorie du volume d'activation :

Pour rappel, les essais mécaniques ont mis en évidence l'existence de trois domaines de comportement mécanique lorsque le matériau est sollicité dans un domaine de 0 à 85% de la limite d'élasticité. Les deux stades II et III sont associées à des processus thermiquement activés en relation avec la mobilité des dislocations coins et vis.

Pour mieux expliquer le volume d'activation nécessaire pour une dislocation afin de franchir une barrière on va commencer par le processus thermiquement activée d'une dislocation :

#### III.4.1.1 Volume d'activation :

Le volume d'activation  $V$  est une grandeur liée à la thermodynamique de la déformation d'un matériau. Il est défini comme une mesure de la sensibilité de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation plastique (dépendante de la densité de dislocations) et peut être considéré comme le volume balayé par une dislocation sous l'action d'une contrainte extérieure [Kocks 1975, Poirier 1976, Caillard 2003]. Lorsque la déformation plastique se développe, la densité de dislocations augmente et le volume d'activation  $V$  diminue, augmentant ainsi la sensibilité à la vitesse de la contrainte (voir éq. II.4 dans le chapitre II). A l'échelle macroscopique, on détermine un volume d'activation apparent ( $V_{app}$ ) qu'il faut multiplier par un facteur de changement d'échelle  $M$  (facteur de Taylor) :

$$V = M \cdot k_B \cdot T \left( \frac{\partial \ln \dot{\gamma}_p}{\partial \tau} \right) \quad \text{avec} \quad V = M \cdot V_{app} \quad \text{Eq III.4}$$

où  $\tau$  est la contrainte extérieure,  $\dot{\gamma}_p$  la vitesse de déformation plastique,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $V$  et  $V_{app}$  respectivement le volume d'activation et le volume d'activation apparent et  $M$  le facteur de Taylor (pour le cas du nickel  $M=3$  [Oudriss 2012, Haddou 2003]). Par cette relation, la variation de contrainte associée à un changement de vitesse de déformation plastique à température et microstructure constantes permet de déterminer le volume d'activation. Grâce à la méthode de la relaxation mécanique, il est possible d'accéder à cette grandeur. Lors de la mise en charge, l'échantillon se déforme (élastiquement et/ou plastiquement). Sous une contrainte dite « maximale », la déformation totale et la vitesse de déformation peuvent être séparées en deux parties selon l'équation III.5 d'où un calcul aisé de la composante plastique.

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_p \quad \text{Eq III.5}$$

avec  $\dot{\gamma} = 0$  car la vitesse de déformation totale est constante lors d'un essai de relaxation, la vitesse de déformation élastique avec  $\dot{\gamma}_e = \tau/\mu$  et le  $\mu$  le module de cisaillement et  $\dot{\gamma}_p$  la vitesse de déformation plastique. Nous observons une diminution de la contrainte en fonction du temps mettant en évidence un phénomène de relaxation de contrainte (Figure III.7-b).

Selon les travaux de S.Frappart [Frappart 2011], la représentation de la vitesse de déformation plastique en fonction de la contrainte (Figure III.8) permet de mettre en évidence un régime associé à la mobilité des dislocations coins. La détermination des volumes d'activations  $V$  et des contraintes relaxées  $\tau^*$  donne donc des renseignements cruciaux quant à la nature des dislocations mobiles et aux mécanismes thermiquement actifs.

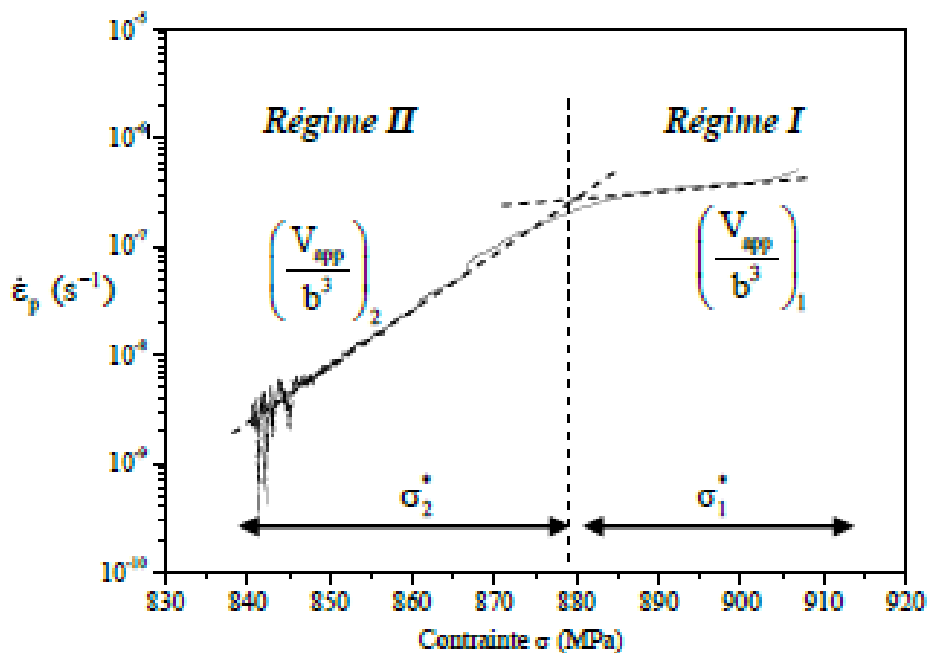


Figure III.8 : Représentation de la vitesse de déformation plastique en fonction de la contrainte pour la détermination du volume d'activation ( $b$  étant la norme du vecteur de Burgers) lors d'un essai à déformation totale constante pour le 35Cr sous une contrainte maximale de 908MPa,  $T=20^\circ C$  [S.Frappart 2011].

Selon le régime et les mécanismes actifs, il peut exister une relation linéaire entre  $V$  et  $(1/(\tau^*)^2)$  ce qui suggère que le processus thermiquement activé est associé aux encrages de type « arbre de la forêt » figure III.9 [Hirth 1982].

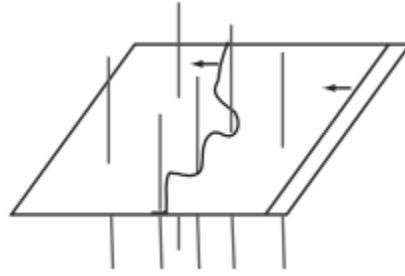


Figure III.9 : Schéma du mécanisme de la forêt: une dislocation glissant dans le plan i interagit avec les dislocations des différents plans j croisant i.

La mobilité des atomes de soluté est suffisante pour gêner le mouvement des dislocations. En effet, lors de leurs mouvements, les dislocations mobiles rencontrent des obstacles, souvent de type arbres de la forêt. Ces dislocations se retrouvent alors bloquées pendant un certain temps (temps d'attente). Durant cette période, les atomes de soluté dont la mobilité est suffisante diffusent le long des lignes de dislocation et forment un nuage (ou atmosphère) d'impuretés autour du point d'ancrage. Par conséquent la force d'ancrage des dislocations mobiles augmente et une contrainte supplémentaire est nécessaire afin de les libérer de ces obstacles et de les remettre en mouvement. Ce phénomène se manifeste, aussi bien lors de chargements monotones qu'en sollicitations cycliques, par l'apparition d'anomalies et d'instabilités dans la réponse macroscopique du matériau. Ainsi la mobilité des dislocations coins dépend d'une densité d'encrage définie par la densité totale résiduelle de dislocations présentes dans les lattes de martensite. L'expression du volume d'activation normalisé est alors de la forme :

$$\frac{V}{b^3} = \frac{\pi}{8} (M\alpha\mu k)^2 \frac{1}{\tau^{*2}} \quad \text{Eq III.6}$$

avec  $\alpha$  le coefficient d'interaction élastique,  $\mu$  le module de cisaillement,  $M$  le facteur de Taylor ( $M = 3$ ) et  $k$  une constante par rapport à la distance de blocage (ou chemin libre moyen) exprimée par  $k / \sqrt{\rho}$  dans le cas spécifique d'une distribution de dislocation de type arbre de la forêt ( $\rho$  est la densité de dislocation).

### III.4.1.1 Mobilité des dislocations coins :

Dans le cas d'une dislocation coin, la dislocation s'échappe pour des valeurs spécifiques de l'angle de courbure  $\theta$ , ceci dépendant de la nature des obstacles. L'aire parcourue peut représenter une portion du demi-cercle. La figure III.10 représente une projection d'une dislocation lorsque celle-ci est ancrée sur un obstacle.

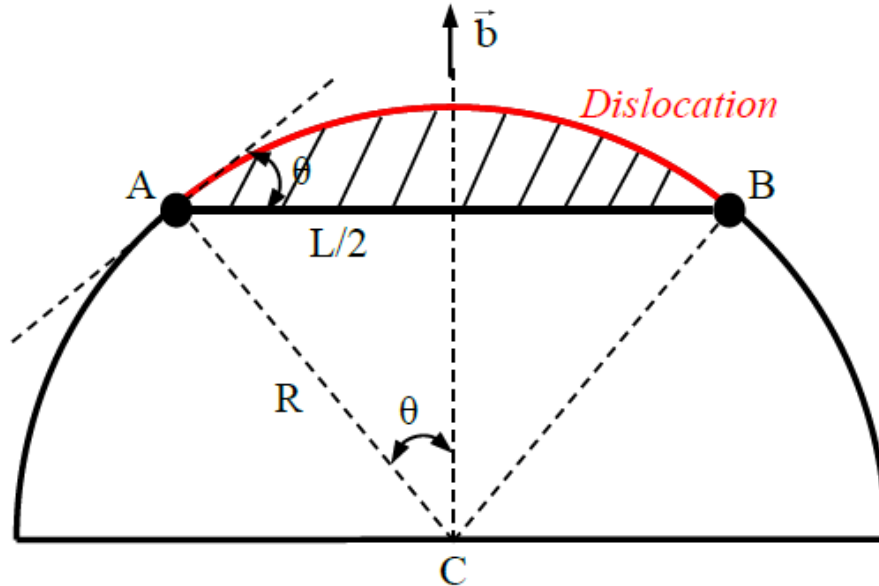


Figure III.10 : Représentation d'une dislocation ancrée sur un obstacle.

Le calcul de l'aire balayée par la dislocation nécessite, dans un premier temps, de déterminer l'aire totale (équation III.7), qui est la somme de l'aire du triangle ABC (équation III.8) et de l'aire hachurée représentant la courbure de la dislocation (trait rouge) :

$$A_{\text{totale}} = \iint r \cdot dr \cdot d\theta = \int_{-\theta}^{\theta} \frac{R^2}{2} \cdot d\theta = R^2 \theta = \left( \frac{L}{2 \sin \theta} \right)^2 \theta \quad \text{Eq III.7}$$

$$A_{\text{triangle ABC}} = R \cos \theta \cdot \frac{L}{2} = \frac{L^2}{4 \tan \theta} \quad \text{Eq III.8}$$

Finalement, l'aire et le volume balayés par la dislocation peuvent être estimés par la soustraction de A totale et A triangle ABC :

$$A = \left( \frac{L}{2 \sin \theta} \right)^2 \theta - \frac{L^2}{4 \tan \theta} = \left( \frac{\theta}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\tan \theta} \right) \frac{L^2}{4} \quad \text{Eq III.9.1}$$

$$V = \left( \frac{\theta}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\tan \theta} \right) \frac{L^2 b}{4} \quad \text{Eq III.9.2}$$

La contrainte maximale à appliquer pour le désencrage d'une dislocation est donnée par le critère de Taylor (équation III.10) [Friedel 1964, Hull 1984, Caillard 2003].

$$\tau_c = M\alpha\mu b \sqrt{\rho} \quad \text{Eq III.10}$$

avec  $\alpha$  le coefficient d'interaction élastique ( $\alpha \approx 0,3$ ),  $\mu$  le module de cisaillement,  $M$  le facteur de Taylor ( $M=3$ ) et  $k$  une constante relative à la distribution des dislocations telle que la distance d'encrage  $L$  est donnée par  $k / \sqrt{\rho}$ . Par conséquent, lorsque les dislocations sont ancrées, le volume d'activation normalisé est donné comme :

$$\frac{V}{b^3} = K(M\alpha\mu k)^2 \frac{1}{\tau^{*2}} \quad \text{avec} \quad K = \frac{1}{4} \left( \frac{\theta}{\sin \theta^2} - \frac{1}{\tan \theta} \right) \quad \text{Eq III.11}$$

La relation linéaire entre  $V/b^3$  et  $1/\tau^{*2}$  permet de déterminer la pente  $\xi$  afin d'accéder au paramètre  $k$ .

Le tableau III.1 regroupe toutes les formules permettant de distinguer les modèles lorsque la dislocation est ancrée sur des obstacles forts ou faibles.

Tableau III.1 : Modèles liés à l'ancrage des dislocations sur des obstacles forts ou faibles (avec  $\xi$  la pente de la droite,  $\gamma$  une constante et  $k$  la constante relative à la distribution des dislocations pour des obstacles forts).

	<b>Obstacle FORT (<math>\theta = 90^\circ</math>)</b>	<b>Obstacle FAIBLE (<math>\theta &lt; 90^\circ</math>)</b>
<b>Aire (m<sup>2</sup>)</b>	$A = \frac{\pi}{8} L^2$	$A = \left( \frac{\theta}{\sin \theta^2} - \frac{1}{\tan \theta} \right) \frac{L^2}{4}$
<b>Volume (m<sup>3</sup>)</b>	$V = \frac{\pi}{8} L^2 b$	$V = \left( \frac{\theta}{\sin \theta^2} - \frac{1}{\tan \theta} \right) \frac{L^2 b}{4}$
<b>Volume d'activation normalisé</b>	$\frac{V}{b^3} = \frac{\pi}{8} (M\alpha\mu k)^2 \frac{1}{\tau^{*2}}$	$\frac{V}{b^3} = \frac{1}{4} \left( \frac{\theta}{\sin \theta^2} - \frac{1}{\tan \theta} \right) (M\alpha\mu k)^2 \frac{1}{\tau^{*2}}$
<b>K</b>	$k = \sqrt{\frac{8\xi}{\pi(M\alpha\mu)^2}}$	$k' = \sqrt{\frac{\xi}{K(M\alpha\mu)^2}} = \gamma k$

Notons que dans le cas des obstacles forts, c'est-à-dire pour  $\theta=90^\circ$ , il est possible d'en déduire  $k$  et donc  $L$ . Pour les obstacles faibles, la détermination de  $k$  et  $L$  n'est pas réalisable puisque la valeur de  $\theta$  demeure inconnue.

### III.4.2 Résultats expérimentaux :

Le volume d'activation normalisé  $V/b^3$  en fonction de la déformation plastique est représenté sur la figure III.11 dans les deux cas chargé et non en hydrogène. On remarque que L'ajout de ce dernier a diminué le volume d'activation dans la plage de déformation étudiée (Figure III.11-a). Sirois et Birnbaum [Sirois 1992] ont signalé un comportement similaire avec le nickel polycristallin [Friedel 1964, Hirth 1982]. Compte tenu des mécanismes thermiquement activés de la plasticité cristalline, la variation de  $V/b^3$  par rapport à  $(1/\tau^*)^n$  pourrait être utilisée pour identifier le mécanisme physique associé au mouvement de dislocation (n est un coefficient et  $\tau^*$  est une partie thermique de la contrainte). Une relation linéaire a été obtenue pour  $n = 2$ , ce qui suggère que pour le Ni pur et le Ni-H, les principales barrières étaient probablement les dislocations de la forêt (Figure III.9.a). De plus, la pente de  $V/b^3$  par rapport à  $(1/\tau^*)^2$  ne dépend pas de la teneur en hydrogène et est égale à 2147 MPa<sup>2</sup>. Conformément à un modèle d'épinglage, le processus de durcissement de la forêt [Friedel 1964, Hirth 1982] peut être exprimé par :

$$V/b^3 = (\pi / 8) [M\alpha\mu k_0]^2 \cdot (\tau^*)^{-2} \quad \text{Eq III.12}$$

Avec  $\alpha$  le coefficient d'interaction élastique,  $\mu$  le module de cisaillement,  $M$  le facteur de Taylor ( $M = 3$ ) et  $k_0$  une constante par rapport à la distance de blocage (ou chemin libre moyen) exprimée par :  $k_0 / \sqrt{\rho}$  dans le cas spécifique d'une distribution de dislocation de type arbre de la forêt ( $\rho$  est la densité de dislocation). En conséquence, la pente  $B = (\pi / 8) [M\alpha\mu k_0]^2$  reste constante avec l'ajout d'hydrogène (Figure III-11b). Au début de la déformation, le taux de déformation était très faible et l'énergie de l'obstacle pouvait donc être déduite de  $(V \cdot \tau^*)$ . L'énergie associée au glissement de la dislocation était de 0.43 eV et 0.23 eV pour Ni et Ni-H, respectivement, ce qui met en évidence un effet d'adoucissement en termes de barrière énergétique pour la mobilité des dislocations. De plus, la partie thermique de l'interaction courte-élastique  $\tau^*$  ne représente que 10% des interactions à courte portée (contrainte effective  $\tau_{\text{eff}} = \tau^* + \tau_{\mu}$  avec  $\tau_{\mu}$  la partie athermale de la contrainte) sur la plage de déformation étudiée, ce qui nous permet maintenant d'envisager la partie athermique des mesures de contraintes effectives et des autres contributions de contraintes internes.

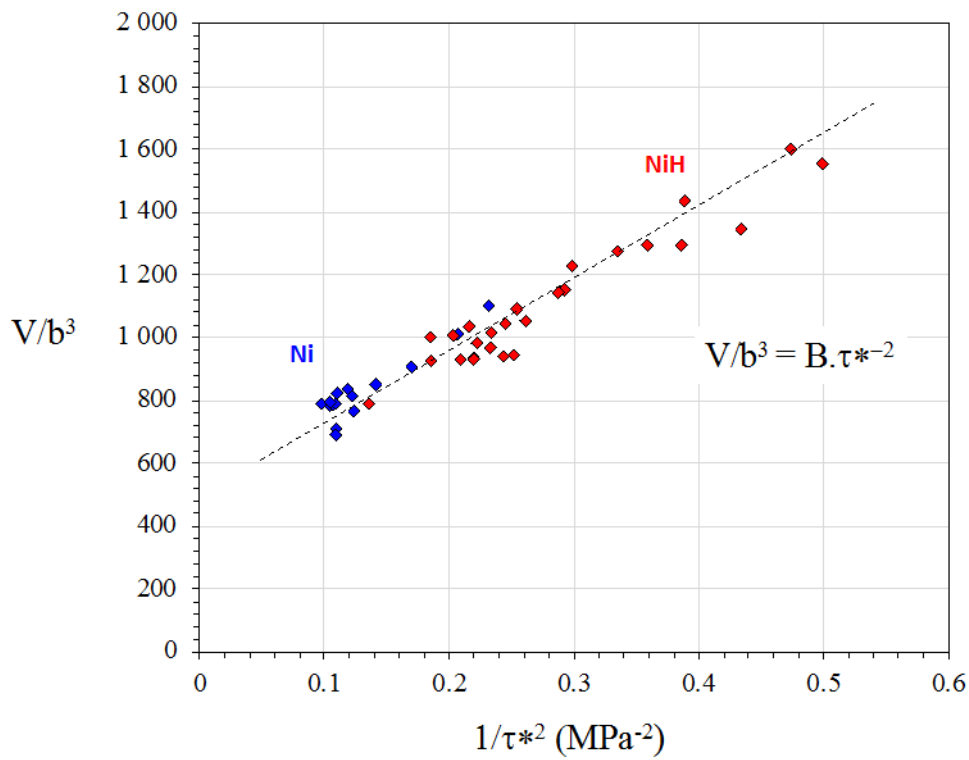
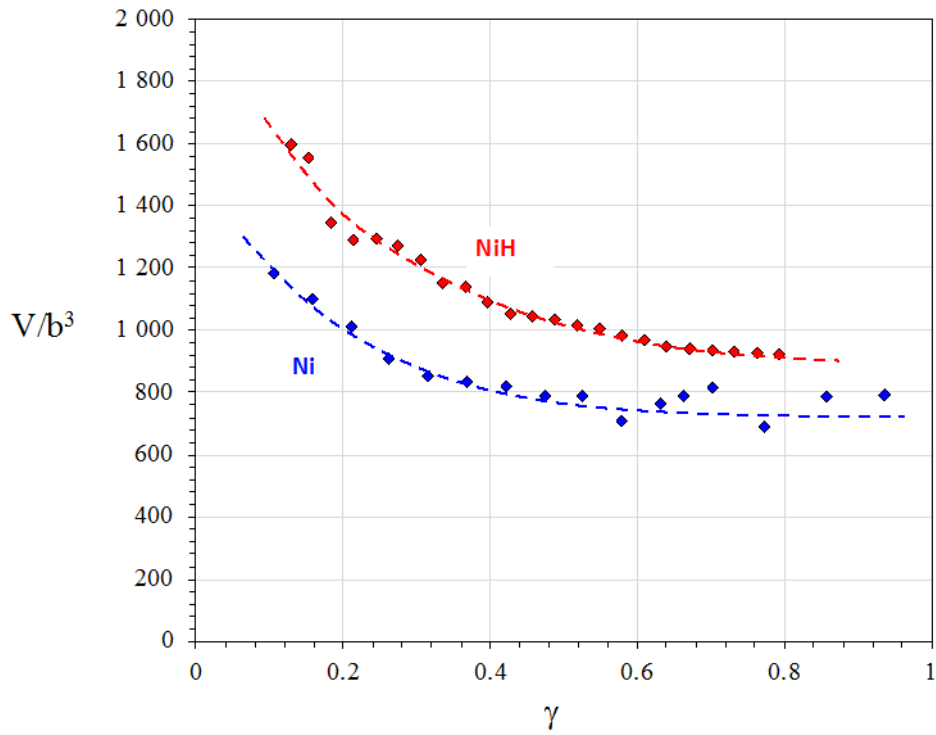


Figure III.11 : a) Représentation du volume d'activation normalisé  $V/b^3$  en fonction de la déformation plastique  $\gamma$  du nickel monocristallin orienté (100) chargé et non en hydrogène du **Régime I**  
 b)- Volume d'activation normalisé  $V/b^3$  en fonction de  $1/\tau^{*2}$  du nickel monocristallin orienté (100) chargé et non en hydrogène du **Régime I**

Parlons de ces résultats d'un autre point de vue, l'impact de l'hydrogène sur les processus élémentaires de la plasticité peut être interrogé sur la base de l'évolution du volume d'activation. Selon la Figure III.11, les pentes B obtenues pour Ni-H et Ni sur le diagramme  $V/b^3$  en fonction de  $\tau^*$  sont les mêmes (Figure III.11.b). En utilisant l'expression de B en fonction de  $\alpha$ , et  $k_0$ , on peut déduire  $S(k_0) = 1/(S(\mu) \times S(\alpha))$  de l'indice de dépistage associé au chemin libre moyen des dislocations.  $k_0/\sqrt{\rho}$ .  $S(k_0) = 1,57$  est supérieur à 1, ce qui montre que l'addition d'hydrogène augmente le libre parcours moyen des dislocations.

### **III.5. Conclusion :**

Les résultats des différents essais réalisés sur le nickel monocristallin orienté  $\langle 100 \rangle$  de traction, charges-décharges et de relaxation permettent de quantifier les contraintes critiques et les volumes d'activations permettant de différencier les domaines d'élasticité et de plasticité du comportement mécanique du métal. Ces essais ont mis en évidence le fait que l'hydrogène favorise significativement le glissement plan dans ces matériaux. Il faut noter que le domaine de plasticité est associé à des processus liés à l'émission et au déplacement des dislocations.

Les différentes contraintes seuils par rapports aux différents domaines sont déterminées en utilisant les techniques de Cottrel, Handfield et Dickson.

D'après ces résultats, l'hydrogène provoque un durcissement alors que le stade de durcissement linéaire n'est pas affecté par la présence d'hydrogène, la transition élasticité/ plasticité interviendrait avant le critère de 80% de la limite d'élasticité suggérant ainsi une modification de l'état métallurgique du monocristal par la mobilité et la création de dislocations coins. Or, l'hydrogène a tendance à se placer sur le cœur et/ou dans le champ de contrainte hydrostatique associé à la dislocation coin [Taketomi 2008]. Par ailleurs, l'émergence des dislocations coins peut avoir lieu lors du saut entre deux positions d'équilibre d'une dislocation vis. Ces mécanismes augmentent la densité de dislocations coins conduisant ainsi à une densité de sites de piégeage potentiels pour l'hydrogène plus élevée. Par ailleurs, la plasticité est reliée à la mobilité des dislocations coins. Ainsi, le passage de l'élasticité à plasticité provoqué par le déplacement de ces dislocations permettrait de trainer une partie des défauts ponctuels tels que lacunes vers les joints de grains conduisant à une légère restauration de la microstructure et par conséquent, induisant un autre mécanisme de diffusion interstitielle des atomes d'hydrogène. Par contre, une plus grande déformation plastique aboutirait à la création d'une concentration importante de lacunes ou d'amas de lacunes [Frappart 2011] pouvant être des sites hautement énergétiques favorables au piégeage de l'hydrogène [Nagumo 1999, Sakaki 2006].

La teneur en hydrogène affecte les deux composantes (contraintes effective et interne), avec une diminution en valeur par l'ajout du soluté. Ces résultats montrent un effet adoucissant sur les composantes athermiques de la contrainte ( $\tau_x$  et  $\tau_{eff}$ ). Et que le volume d'activation en présence d'hydrogène est diminué par rapport au cas non chargé dans la plage de déformation étudiée, ce qui a été confirmé par Sirois et Birnbaum [Sirois 1992] et [Friedel 1964, Hirth 1982]. Les différents essais présentés dans ce chapitre sont effectués à la température ambiante et à une vitesse de déformation de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre II.

L'existence de ces comportements nous oblige à aller vérifier sur le MET l'effet d'hydrogène sur le matériau. De ce fait, nous proposons dans le chapitre IV d'étudier l'influence de l'hydrogène sur la microscopie du nickel après une sollicitation mécanique

### III.6 Références :

- [Cottrell 1953] A.H. Cottrell, Dislocations and plastic flow in crystals, Oxford Uni, London, 1953.
- [Gaudin 2004] C. Gaudin, X. Feaugas, Cyclic creep process in AISI 316L stainless steel in terms of dislocation patterns and internal stresses, *Acta Materialia*. 52 (2004) 3097–3110.
- [Feltner 1957] C.E. Feltner, C. Laird, Cyclic stress-strain response of F.C.C. metals and alloys-II. Dislocation structures and mechanisms, *Acta Metallurgica*. 15 (1967) 1633–1653.
- [Giordana 2012] M.F. Giordana, P.-F. Giroux, I. Alvarez-Armas, M. Sauzay, a. Armas, T. Kruml, Microstructure evolution during cyclic tests on EUROFER 97 at room temperature. TEM observation and modelling, *Materials Science and Engineering: A*. 550 (2012) 103–111.
- [Kim 2012] D.W. Kim, S.S. Kim, Contribution of microstructure and slip system to cyclic softening of 9wt.%Cr steel, *International Journal of Fatigue*. 36 (2012) 24–29.
- [Seeger 1984] A. Seeger, Structure and diffusion of kinks in monatomic crystals, in: P. Veyssi re, L. Kubin, J. Castaing (Eds.), *Colloque International Du C.N.R.S. Dislocations*, CNRS Paris, Aussois, France, 1984: pp. 141–178.
- [Dickson 1984] J.I. Dickson, J. Boutin, L. Handfield, A comparison of two simple methods for measuring cyclic internal and effective stresses, *Materials Science and Engineering*. 64 (1984) L7–L11.
- [Kocks 2003] Kocks U., Mecking H., Physics, phenomenology of strain hardening: f.c.c. case. *Prog. Mater Sci*. 48, 171-273 (2003).
- [Keller 2011] C. Keller, E. Hug., X. Feaugas, Microstructural size effects on mechanical properties of high purity nickel, *Int. J. Plast.* 27, 635-654 (2011).
- [Combette 1970] P. Combette, J. Grilh e, *M m. Scient. Rev. M tallurg*. LXVII (1970) 491-505.
- [Delafosse 2012] Delafosse D., Hydrogen effects on the plasticity of face centered cubic (fcc) crystals, in: R.D. Gangloff, B.P. Somerday (Eds.), *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: Mechanisms, Modelling and Future Developments*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 247-285 (2012).
- [Girardin 2004a] Girardin G., Delafosse D., Measurement of the saturated dislocation pinning force in hydrogenated nickel and nickel base alloys, *Scr. Mater.*, 51, 1177-1181 (2004).
- [Girardin 2004b] Girardin G., Delafosse D., Solute-dislocation interactions: modelling and

experiments in hydrogenated nickel and nickel base alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 387–389, 51-54 (2004).

- [Oudriss 2016] Oudriss A., Feugas X., Length scales and scaling laws for dislocation cells developed during monotonic deformation of (001) nickel single crystal, *Int. J. Plast.*, 78, 187-202 (2016).
- [Feugas 1999] Feugas X., On the origin of the tensile flow stress in the stainless steel AISI 316L at 300 K: back stress and effective stress, *Acta Mater.*, 47, 3617-3632 (1999).
- [Feugas 2019] Feugas X., Delafosse D., Chapter 9 - Hydrogen and Crystal Defects Interactions: Effects on Plasticity and Fracture, Editor(s): Christine Blanc, Isabelle Aubert, *Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling*, Elsevier, 2019, Pages 199-222.
- [Haddou 2003] Haddou H., Feugas X., Grain-size effects on tensile behavior of nickel and AISI 316L stainless steel, *Metall. Trans. A*, 34, 2329-2340 (2003).
- [Mughrabi 1983] Mughrabi H., Dislocation wall and cell structures and long-range internal stresses in deformed metal crystals, *Acta Metall. Mater.*, 31, 1367-1379 (1983).
- [Birnbaum 1994] Birnbaum H.K., Sofronis P., Hydrogen enhanced localized plasticity - a mechanism for hydrogen-related fracture, *Mater. Sci. Eng. A*, 176, 191-202 (1994).
- [Hachet 2018] Hachet G., Metsue A., Oudriss A., Feugas X., Influence of hydrogen on the elastic properties of nickel single crystal: A numerical and experimental investigation, *Acta Mater.*, 148, 280-288 (2018).
- [Li 2017] Li L J., Oudriss A., Metsue A., Bouhattate J., Feugas X., Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals: the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion, *Sci. Rep.*, 7, 45041 (2017).
- [Dlubek 1976] Dlubek G., Brümmer O., and Hensel E., Positron annihilation investigation for an estimation of the dislocation density and vacancy concentration of plastically deformed polycrystalline Ni of different purity. *Physica Status Solidi A*, 34 (2):737–746 (1976).
- [Ungar 2007] Ungar T., Schafler E., Hanák P., Bernstorff S., Zehetbauer M., Vacancy production during plastic deformation in copper determined by in situ X-ray diffraction, *Mater. Sci. and Eng. A* 462, 398–401 (2007).
- [Friedel 1964] Friedel J., *Dislocations*, Pergamon Press, Oxford, (1964).
- [Hull 1984] D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to dislocations*, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK (1984) 257p

- [Caillard 2003] D. Caillard, J.L. Martin, Thermally activated mechanisms in crystal plasticity, Pergamon Press, Oxford (2003) 433p
- [Hirth 1982] Hirth J.P., Lothe J., Theory of Dislocations, Krieger Publishing, Malabar, (1982).
- [Girardin 2015] Girardin G., Huvier C., Delafosse D., Feugas X., Correlation between dislocation organization and slip bands: TEM and AFM investigations in hydrogen-containing nickel and nickel–chromium, *Acta Mater.*, 91, 141-151 (2015).
- [Feugas 2007] Feugas X., Haddou H., Effects of grain size on dislocation organization and internal stresses developed under tensile loading in fcc metals, *Philos. Mag.*, 87, 989-1018 (2007).
- [Wang 2017] Wang S., Nagao A., Edalati K., Horita Z., Robertson I.M., Influence of hydrogen on dislocation self-organization in Ni, *Acta Mater.*, 135, 96-102 (2017).
- [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.
- [Starenchenko 1999] V. A. Starenchenko, D. V. Lychagin, R. V. Shaekhov et É. V. Kozlov, *Russ. Phys. J.*, 42 (1999) 653-659.
- [Sevillano 1993] J. G. Sevillano. *Mater. Sci. Technol.* H. Mughrabi, VCH. 6(1993) 59.
- [Lawrence 2017] S.K. Lawrence, Y. Yagodzinskyy, H. Hänninen, E. Korhonen, F. Tuomisto, Z.D. Harris, and B.P. Somerday. Effects of grain size and deformation temperature on hydrogen-enhanced vacancy formation in Ni alloys. *Acta Materialia*, 128:218–226, 2017.
- [Sauzay 2005] M. Sauzay, H. Brillet, I. Monnet, M. Mottot, F. Barcelo, B. Fournier, A. Pineau, *Mater. Sci. Eng. A* 400-401 (2005) 241-244
- [Spätig 2007] P. Spätig, R. Bonadé, G.R. Odette, J.W. Rensman, E.N. Campitelli, P. Mueller, *J. Nuclear Mater.* 367-370 (2007) 527-538.
- [Yin 2007] F.S. Yin, W.S. Jung, S.H. Chung, *Scripta Mater.* 57 (2007) 469-472.
- [Allain 2010] S. Allain, M. Gouné, O. Bouaziz, E. Kassir, P. Barges, L. Jantzen, *J. Mater. Sci.* 46 (2010) 2764-2770.
- [Delafosse 2002] Chateau, J. P., Delafosse, D. & Magnin, T. Numerical simulations of hydrogen-dislocation interactions in fcc stainless steels.: part I: hydrogen-dislocation interactions in bulk crystals. *Acta Mater.* 50, 1507-1522 (2002).

- [Magnin 2001] T. Magnin, C. Bosch, K. Wolski, and D. Delafosse. Cyclic plastic deformation behaviour of Ni single crystals oriented for single slip as a function of hydrogen content. *Materials Science and Engineering A*, 314(1):7–11, 2001.
- [Cai 2014] Cai, W., Sills, R., Barnett, D. & Nix, W. Modeling a distribution of point defects as misfitting inclusions in stressed solids. *J. Mech. Phys. Solids* 66, 154-171 (2014).
- [El Alami 2006] El Alami, H., Creus, J. & Feaugas, X. Influence of the plastic strain on the hydrogen evolution reaction on polycrystalline nickel electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Electrochim. Acta.* 51, 4716-4727 (2006).
- [Kocks 1975] U.F. Kocks, A.S. Argon, M.F. Ashby, *Thermodynamics and Kinetics of Slip*, Pergamon Press, Oxford (1975) 293p.
- [Poirier 1976] J.P. Poirier, *Plasticité à haute température des solides cristallins*, Eyrolles, Paris (1976) 320p.
- [Sirois 1992] E. Sirois et H. K. Birnbaum, *Acta Metall. Mater.*, 40 (1992) 1377-1385.
- [Taketomi 2008] S. Taketomi, R. Matsumoto, N. Miyazaki, *Acta Mater.* 56 (2008) 3761-3769.
- [Nagumo 1999] M. Nagumo, K. Takai, N. Okuda, *J. Alloys Compd.* 293-295 (1999) 310-316.
- [Sakaki 2006] K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai, M. Nagumo, *Scripta Mater.* 55 (2006) 1031-1034.
- [Tang 2012] Y. Tang and J.A. El-Awady. Atomistic simulations of the interactions of hydrogen with dislocations in FCC metals. *Physical Review B*, 86:174102, 2012.
- [Wen 2007] M. Wen, S. Fukuyama, and K. Yokogawa. Cross-slip process in FCC nickel with hydrogen in a stacking fault: an atomistic study using the embedded-atom method. *Physical Review B*, 75:144110, 2007.

# Chapitre IV

Étude microscopique du  
comportement de nickel  
monocristallin chargé en  
hydrogène

## Sommaire - Chapitre IV

IV.1 Introduction : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.2 Caractéristique microstructurale : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.2.1 Evolution des hétérogénéités structurales : ..	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.3.2. Approche statistique : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV. 3. 2. 1. Taille des cellules et des murs : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.3.2.2 Evolution des dimensions moyennes selon le niveau de sollicitation .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.3.2.2.1 Densités de dislocations dans les murs et les cellules : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV. 3. 2. 3. Contraintes internes à longue distance :	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Relations entre les dimensions des hétérogénéités et les densités de dislocations : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Evaluation des contraintes internes : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.4 Conclusion : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.5 Références : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

## **IV.1 Introduction :**

De nombreuses techniques expérimentales ont été rapportées pour fournir des connaissances sur le comportement mécanique et la microstructure des métaux. Afin de comprendre les mécanismes de plasticité et l'effet de l'hydrogène sur ces derniers, nous avons utilisé la microscopie électronique à transmission (MET). Ce dernier est l'instrument parfait pour la caractérisation structurale à l'échelle des dislocations. L'imagerie, la diffraction et les informations micro-analytiques sont facilement produites puis combinées pour donner des informations détaillées sur les propriétés et le comportement des matériaux nanostructures. Ce chapitre commence par une présentation des clichés MET obtenue suite à un protocole déjà décrit en chapitre II. Des travaux similaires ont été conduits dans ce sens par Oudriss 2012 et Lekbir 2012. Leurs résultats sont montrés dans la figure IV.1 pour du nickel mono-cristallin. Nous observons dès un niveau de déformation de 4% une distribution hétérogène sous forme de cellule de dislocations.

## **IV.2 Caractéristique microstructurale :**

Afin de mieux comprendre les effets remarquable, nous analysons les microstructures de dislocations du matériau hydrogéné, l'étude du nickel pur orienté 100 ayant fait l'objet de plusieurs travaux antérieur au laboratoire, ce dernier sera utilisé comme élément de comparaison [Oudriss2012, Lekbir 2012, Hachet 2018]. Une étude a été conduite afin de montrer l'évolution de la nature des différentes hétérogénéités associées à une déformation plastique en fonction du taux de déformations en traction figure III.1-b. 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.

### **IV.2.1 Evolution des hétérogénéités structurales :**

Dans cette partie, nous présentons les panoramas MET associés à chaque taux de déformation en traction (Figure IV.1) [Oudriss 2012, Lekbir 2012] sans présence d'hydrogène et à celui de charge-décharge (Figure IV.2) en présence d'hydrogène déformé à 70% ensuite nous discutons les évolutions structurales correspondant pour chaque cas.

Des essais de charge décharge ont été conduit sur des éprouvettes de nickel monocristallin (100) selon les procédures décrites dans le chapitre II jusqu'au stade III, la microstructure obtenue est ensuite caractérisée par microscopie électronique en transmission (MET). Comme cela a été mentionné dans le chapitre II. La caractérisation MET est effectuée sur une surface importante (environ  $200 \mu\text{m}^2$ ) par combinaison de 49 clichés MET. L'assemblage de ces clichés permet alors d'obtenir un panorama global figure IV.2 plus représentatif de la microstructure obtenue. La zone analysée est ainsi suffisamment large permettant alors une approche statistique dans la détermination des paramètres géométriques associés aux hétérogénéités de déformation.

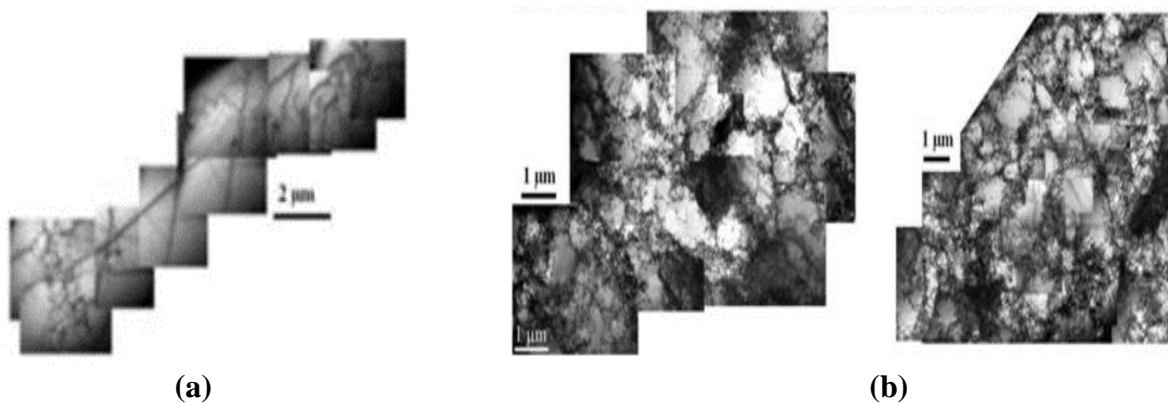


Figure IV.1 : Panorama des résultats du MET d'un monocristal de nickel pur orienté (100) déformé en traction simple (a) à 4% [lekbir2012]. (b) à 80% [Oudriss 2012].

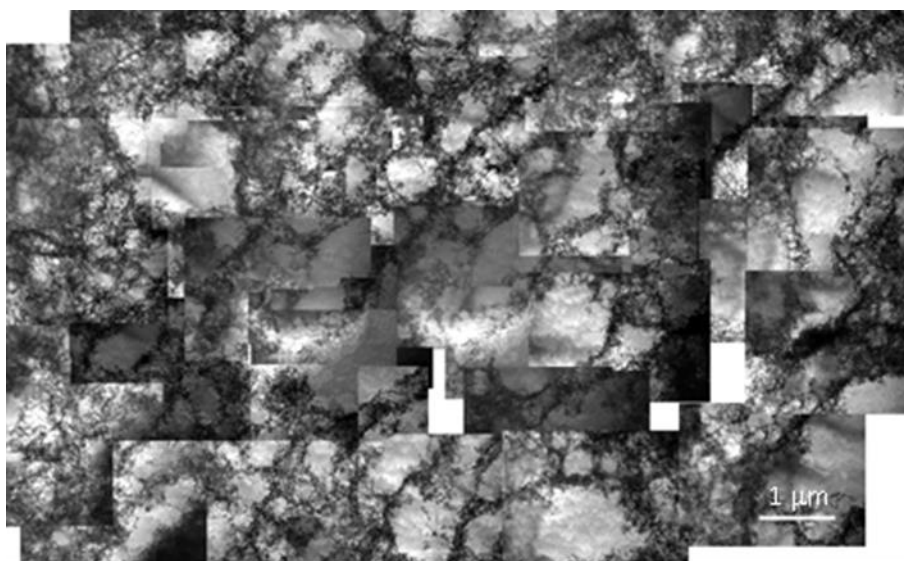


Figure IV.2 : Panorama des résultats du MET d'un monocristal de nickel orienté (100) chargé en hydrogène et déformé à 70%.

Les figures (IV.1 et IV.2) regroupent les clichés MET assemblés en panoramas des différents taux de déformation en traction monotone [Oudriss2012, Lekbir2012] et charge-décharge hydrogénés à  $7 \pm 0,5$  ppm en poids. On peut constater dans les travaux de Lekbir et Oudriss, les différents niveaux de déformation sont représentatifs des stades II et III 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 distants de celle observée à 4% de déformation. Ce niveau de déformation est le début du stade II comme le montre l'étude de [Lekbir 2012], il semble être associé à l'activation d'un seul système de glissement activé à ce niveau. Il est à remarquer que les contraintes internes à long distance sont négligeables et la densité de dislocations reste relativement faible.

Selon les travaux d'Oudriss [Oudriss 2012] à un taux de déformation de  $\gamma_p=11\%$  la formation de cellules de dislocations est mal définie. Lorsque le taux de déformation augmente cette dernière commence à s'établir, à  $\gamma_p=30\%$ , 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.

Une multiplication des cellules de dislocations est observée à 50% de déformation. Elle résulte de l'activation d'autres systèmes de glissement secondaires et de la densification des murs par les dislocations émises. Oudriss a remarqué 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 la figure IV.1(b), les structures semblent être caractérisées par des murs de plus en plus affinés pour lequel les dislocations sont mieux organisées à 83% de déformation. Notons que la forme quasi-circulaire de ces cellules suggère un caractère équiaxe, c'est-à-dire des cellules de type II [Feaugas 2007]. D'après les travaux sur le nickel polycristallin de [Feaugas 1999a; Haddou 2004; Feaugas 2007] montrent que quand la direction de sollicitation est proche de l'axe [001], la formation des cellules équiaxes de type II est favorisée, cela est 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 d'après les travaux de [Mughrabi 1983; Feaugas 1999a; Feaugas 2007]. Par contre, Nous avons observé des cellules

équiaxes (type I) dans nos travaux (Figure IV.2) menée sur un échantillon de nickel monocristallin déformé à 70% et préchargé en hydrogène à 0.7 ppm en poids suivant le protocole déjà décrit en chapitre II.

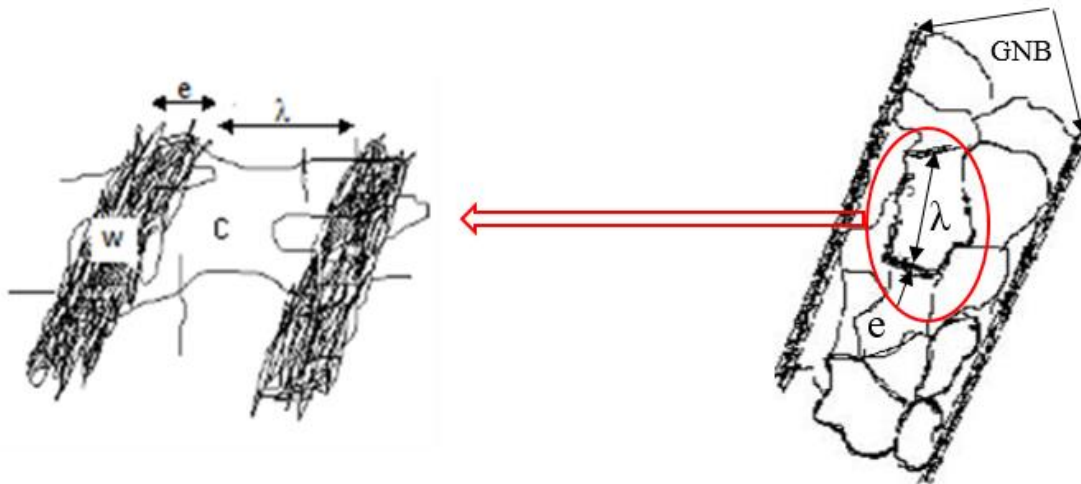
### **IV.3.2. Approche statistique :**

Pendant de nombreuses années, l'hétérogénéité de distribution des dislocations a été caractérisée par une valeur moyenne de l'épaisseur des murs ( $e$ ) et par la distance inter-murs ( $\lambda$ ). 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; Feugas 2007; Oudriss 2012] 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 Feugas *et al.* [Haddou 2003, Feugas 2007] sur du nickel polycristallin et sur le nickel monocristallin Oudriss *et al.* [Oudriss 2012] ont démontré une corrélation entre la nature des cellules et des murs de dislocations et la variance d'une loi statistique de type Gamma ( $\Gamma$ ).

Dans cette étude, nous allons basés sur une démarche similaire afin de déterminer l'évolution des dimensions des cellules (inter-murs) et des murs de dislocations à un niveau de déformation. Cela nous permettra d'identifier dans un premier temps le caractère d'hétérogénéité pour le nickel monocristallin chargé en hydrogène, puis d'estimer les densités de dislocations à 70% de déformation et enfin d'évaluer les niveaux de contraintes internes à longue distance qui sont générées.

#### **IV. 3. 2. 1. Taille des cellules et des murs :**

Les structures des matériaux soumises à des essais de traction monotone ou charge décharge sont composées des chenaux pauvres en dislocation dites zone « molle », et des murs riches en dislocations appelés zone « dure ». La figure IV.3 schématise ces structures.



La figure IV.3 : Hétérogénéité de déformation plastique

Comme indiqué précédemment, une zone fixe a été balayée et des analyses statistiques ont été effectuées pour obtenir l'épaisseur de paroi moyenne ( $e$ ), la taille de la cellule ( $\lambda$ ) et la densité de dislocation dans la phase de paroi et la phase cellulaire, respectivement  $\rho_w$  ( $w$  pour walls) et  $\rho_c$  ( $c$  pour cells). Afin de rendre indépendant la variance des distributions de la valeur moyenne, nous avons normalisé la distribution de  $\langle x \rangle P$  en fonction de  $x / \langle x \rangle$  est présentée pour  $x$  est égal à  $e$  ou  $\lambda$  ( $P$  est la probabilité d'obtenir une taille  $x$ ), comme indiqué dans Figure IV.4. Pour Ni-H, la variance était de 0,11 pour ( $e$ ) et de 0,12 pour ( $\lambda$ ). Ces valeurs ne sont pas si différentes et correspondent à une valeur obtenue en nickel contraint sans hydrogène orienté pour des feuillets multiples (001) dans les travaux d'Oudriss et *al.* [Oudriss 2016].

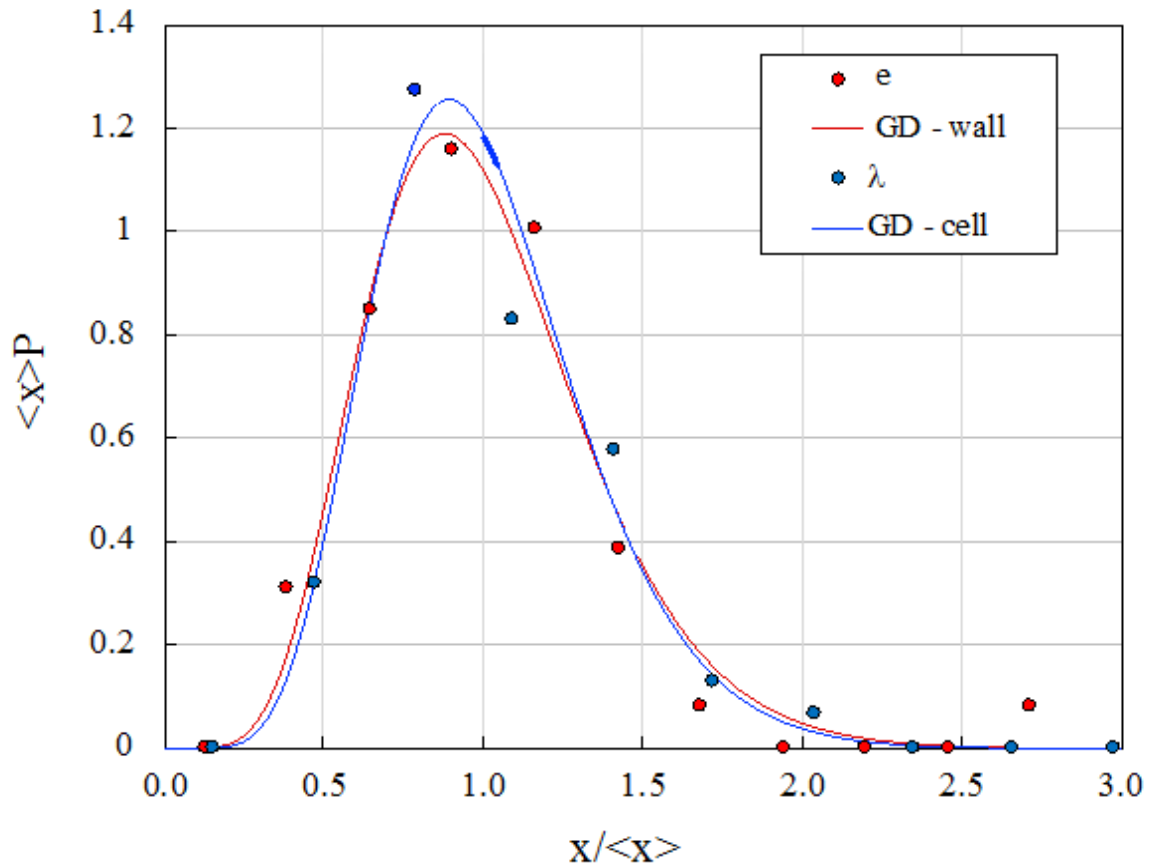


Figure IV.4 : Distributions normalisées des tailles de cellules et épaisseurs des murs du Ni-H à 70% de déformation.

L'allure 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 ( $\Gamma$ ). Cette loi peut être formalisée selon l'équation [Haddou 2003, Feaugas 2007]:

$$f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha+1)\beta^{\alpha+1}} x^{\alpha} \exp\left[-\frac{x}{\beta}\right] \text{ avec } x = \lambda/\langle\lambda\rangle \text{ ou } e/\langle e\rangle \quad \text{Eq IV.1}$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres de modélisation et  $\Gamma(\alpha+1)$  est la fonction gamma et elle représente l'intégrale d'Euler :  $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} u^{x-1} e^{-u} du$ . La valeur moyenne de  $x$  est donnée par  $\langle x \rangle = \beta(\alpha+1)$  et la variance  $\sigma^2$  est telle que  $\sigma^2 = \beta^2(\alpha+1)$ . Dans le cas présent,  $\langle x \rangle$  est égale à 1 par définition, et donc,  $\beta$  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  $\langle \lambda \rangle$  ou  $\langle e \rangle$ , et la variance  $\sigma_{\lambda}^2$  ou  $\sigma_e^2$ . L'influence de la variance  $\sigma^2$  sur la nature de la distribution est présentée sur la figure IV.5

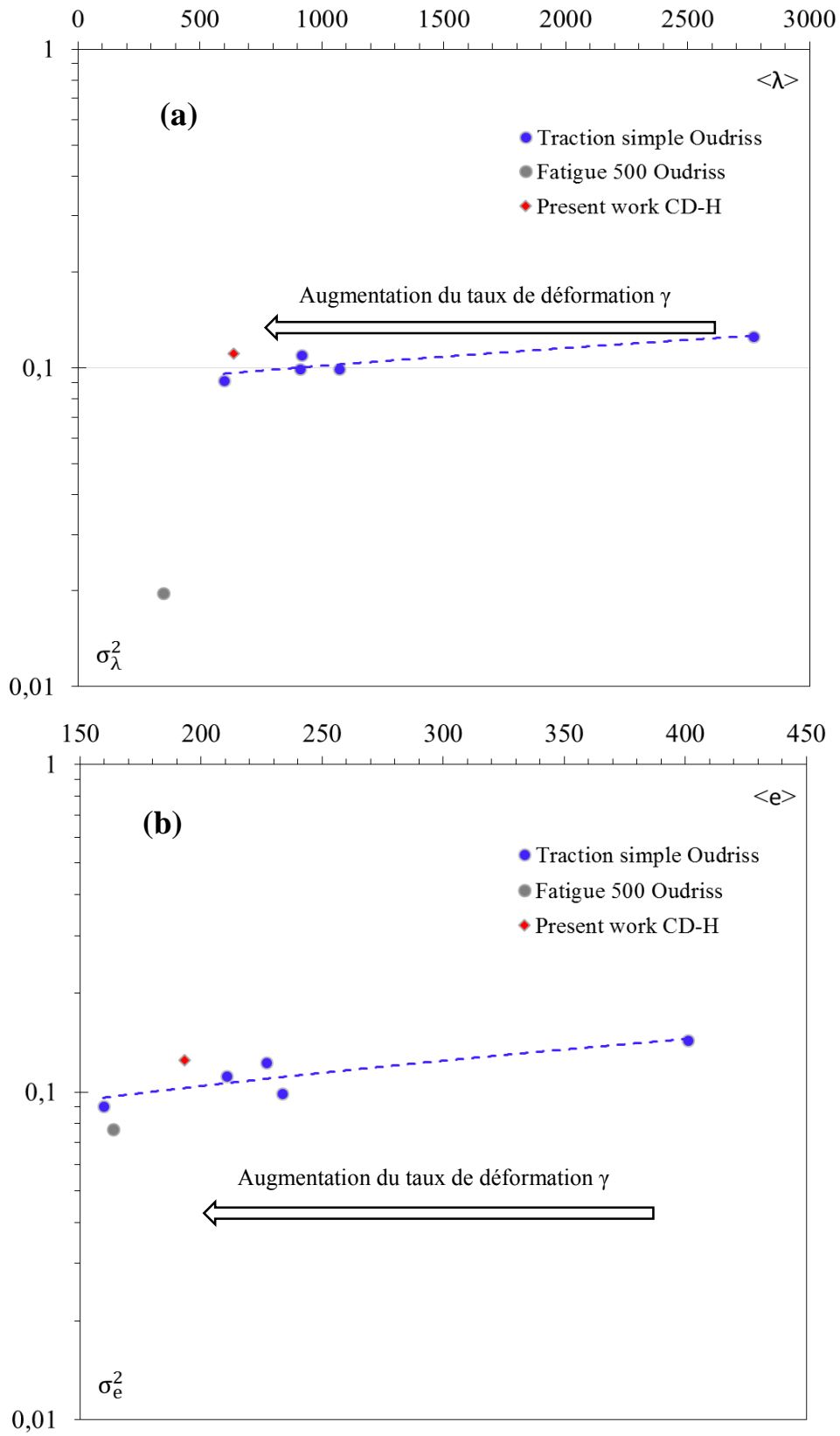


Figure IV.5 : Evolutions de la variance en fonction de a) la taille moyenne des cellules en traction, en fonction de la distance inter-murs et charge décharge hydrogéné b) l'épaisseur moyenne des murs de dislocation en traction et charge décharge hydrogéné.

D'après la figure IV.5(a), un écart très léger est remarqué par rapport aux résultats d'Oudriss cela peut être exprimé par l'effet d'hydrogène sur la structure du monocristal de nickel, dans notre cas la déformation est de 70% ; la variance est de 0.125. Cette valeur est proche du seuil de caractéristique des cellules équiaxes de type I, par conséquent l'approche statique confronte l'analyse MET et confirme le caractère équiaxe des cellules de dislocations formées par l'essai charge-décharge du nickel monocristallin dans la direction [001] chargé en hydrogène. Par contre, les résultats d'Oudriss montrent une très légère diminution de la variance  $\sigma_\lambda^2$  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  $0,07 \pm 0,02$  qui est caractéristique des cellules équiaxes de type II d'après les travaux de Feugas *et al.* [Haddou 2003, Feugas 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.5(b)). Ainsi cette variance (de l'ordre de 0,07) semble être représentative de l'enchevêtrement non-organisé au sein des murs.

#### **IV.3.2.2 Evolution des dimensions moyennes selon le niveau de sollicitation**

Les évolutions des dimensions moyennes des cellules  $\langle \lambda \rangle$  et des murs  $\langle e \rangle$  de dislocations ont été représentées en fonction du taux de déformation pour le nickel monocristallin orienté (100) et chargé en hydrogène dans la figure IV.6. Ces résultats ont été comparés avec celle de Lekbir et Oudriss afin de mieux comprendre le phénomène, Nous constatons, plus particulièrement dans le cas d'un chargement en traction, une évolution marquée de  $\langle \lambda \rangle$  et de  $\langle e \rangle$ . Cette évolution se traduit par une diminution de ces deux grandeurs lorsque le niveau de déformation augmente comme l'illustre la figure IV.6. L'effet de l'hydrogène est bien clair sur cette dernière ou en remarque une baisse par rapport aux résultats d'Oudriss si on compare le stade III. 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.

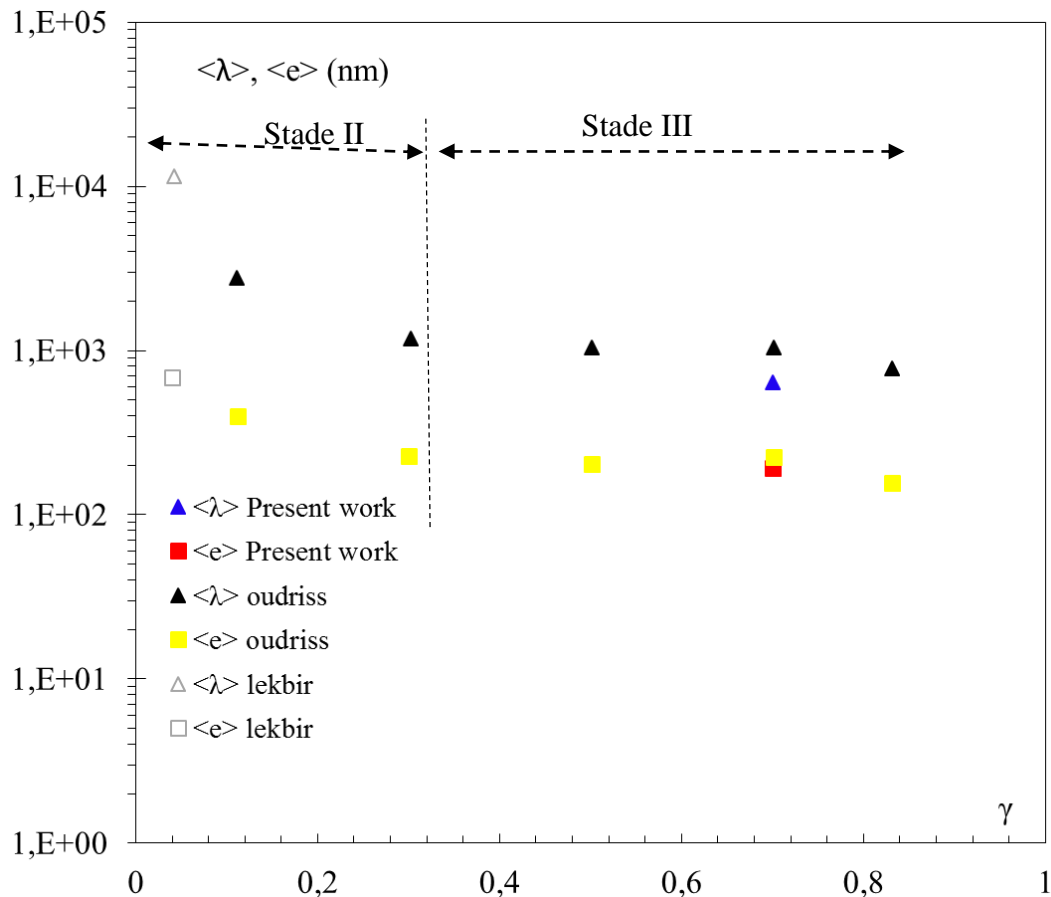


Figure IV.6 : Evolutions de la taille moyenne des cellules  $\langle \lambda \rangle$  et de l'épaisseur moyenne  $\langle e \rangle$  des murs de dislocations en fonction du taux de déformation pour le nickel chargé et non en hydrogène.

Comme cela a été amplement discuté précédemment, cette variance correspond à la formation de BDI de limites de dislocations accidentelles dans un phénomène de piégeage de dislocations quasi-aléatoire. En conséquence, l'ajout d'hydrogène pour cette orientation en traction n'a pas modifié le processus de formation des cellules de dislocations de type I (cellules équiaxes avec dislocations accidentelles piégées dans des parois). En revanche, l'épaisseur moyenne de la paroi  $\langle e \rangle$  et la taille de la cellule ( $\lambda$ ) étaient influencées par chargement en hydrogène ( $\langle e \rangle$  (Ni) = 227 nm et  $\langle e \rangle$  (Ni-H) = 193 nm, et dans l'autre partie  $\langle \lambda \rangle$  (Ni) = 875 nm et  $\langle \lambda \rangle$  (Ni-H) = 639 nm). Les deux tailles diminuaient avec la teneur en hydrogène, comme indiqué précédemment par Girardin et *al.* mais cet effet était inférieur à celui rapporté pour l'espacement géométrique nécessaire Boundaries GNB [Girardin 2015].

#### IV.3.2.2.1 Densités de dislocations dans les murs et les cellules :

Lors d'une déformation plastique d'un matériau en suivant les essais décrit auparavant dans le chapitre II (traction, charge décharge et relaxation), 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 hétérogénéités 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 ( $\rho_w$ ) contenues dans les murs des cellules, et une phase « molle » : zone de faible densité de dislocations ( $\rho_c$ ) qui se situent dans les zones inter-murs (Figure IV.3). Les densités de dislocations ont été mesurées par la méthode des intersections qui est présentée en détails dans le chapitre II. Plusieurs variables mesurables ont été retenues afin de caractériser l'hétérogénéité de la déformation intragranulaire :

$\lambda$  : distance inter-murs.

$e$  : épaisseur des murs.

$\langle \lambda \rangle$  : distances inter-murs moyennes.

$\langle e \rangle$  : épaisseur moyenne des murs.

$\rho_c$  : densité de dislocation dans les zones molles.

$\rho_w$  : densité de dislocation dans les murs.

$f_w$  : la fraction moyenne dans les murs. Avec  $f_w = \frac{\langle e \rangle}{\langle e \rangle + \langle \lambda \rangle}$

$f_c$  : la fraction moyenne dans la zone molles. Avec  $f_c = 1 - f_w$

les densités de dislocations  $\rho_w$  et  $\rho_c$  ont été déterminées pour un taux de déformation de 70% pour le nickel monocristallin chargé en hydrogène suivant le protocole décrit en chapitre II, les résultats obtenues seront comparées avec celles de Lekbir et Oudriss. Ces derniers ont présentés les résultats 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 ( $\rho_t$ ) a été déterminée selon l'équation suivante :

$$\rho_t = f_w \cdot \rho_w (1 - f_w) \cdot \rho_c \quad \text{Eq IV.2}$$

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)  $\langle \lambda \rangle$  et de l'épaisseur moyenne des murs  $\langle e \rangle$  comme définie précédemment.

Le tableau IV.1 regroupe les principales caractéristiques des hétérogénéités de déformation plastique mesurées et celle de Lekbir et Oudriss [Lekbir 2012, Oudriss 2012].

Tableau IV.1 : Valeurs moyennes des paramètres microstructuraux du nickel monocristallin (100) en fonction de la déformation plastique.

$\gamma$ (%)	$\langle \lambda \rangle$ (nm)	$\langle e \rangle$ (nm)	$f_w$ (%)	$\rho_w$ (m <sup>-2</sup> )	$\rho_c$ (m <sup>-2</sup> )	$\rho_t$ (m <sup>-2</sup> )
4%	12000	700	6	$6,0 \cdot 10^{13}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	$6,2 \cdot 10^{12}$
11%	2807	401	12	$2,6 \cdot 10^{14}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$4,5 \cdot 10^{13}$
30%	1207	234	18	$5,2 \cdot 10^{14}$	$4,8 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{14}$
50%	1000	210	25	$9,5 \cdot 10^{14}$	$4,4 \cdot 10^{13}$	$2,7 \cdot 10^{14}$
70%	980	227	24	$9,0 \cdot 10^{14}$	$5,3 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{14}$
70% _ H	638	193	23	$5,21 \cdot 10^{14}$	$3,64 \cdot 10^{13}$	$1,49 \cdot 10^{14}$
83%	770	159	21	$8,5 \cdot 10^{14}$	$5,7 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{14}$

Les évolutions des densités de dislocations ainsi que de la fraction de la phase dure en fonction du niveau de déformation ont été représentées sur la figure IV.7. Nous pouvons constater que la densité de dislocation dans les murs ( $\rho_w$ ) est plus importante que dans les cellules ( $\rho_c$ ) (Figure IV.7-a). D'autre part, dans le stade II d'écroutissage, une augmentation des densités de dislocations est à souligner (Figure IV.7-a) mais aussi un croissement de la fraction de la zone dure par rapport à la zone molle (Figure IV.7-b). Ces évolutions sont la conséquence de l'activation de systèmes de glissement secondaires et du glissement dévié. Par contre l'ajout d'hydrogène a eu un impact sur La densité moyenne de dislocation on a remarqué une diminution du ( $\langle \rho_t \rangle$  (Ni) =  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$  et  $\langle \rho_t \rangle$  (Ni-H) =  $1,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ,  $\langle \rho_c \rangle$  (Ni) =  $5,3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$  et  $\langle \rho_c \rangle$  (Ni-H) =  $3,6 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ , et dans l'autre partie  $\langle \rho_w \rangle$  (Ni) =  $9 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$  et  $\langle \rho_w \rangle$  (Ni-H) =  $5,2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ). L'impact était plus significatif pour la densité de dislocations dans les murs que dans les cellules.

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 stade III d'écroutissage, nous pouvons relever une diminution des densités de dislocations et de la fraction de la phase dure. Par contre l'écart signalé entre nos résultats avec

la littérature sur le paramètre de la fraction au niveau des murs revient à l'effet d'hydrogène ( $\langle f_w \rangle$  (Ni) = 24 % et  $\langle f_w \rangle$  (Ni-H) = 23%) (Figure IV.7-b). 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.

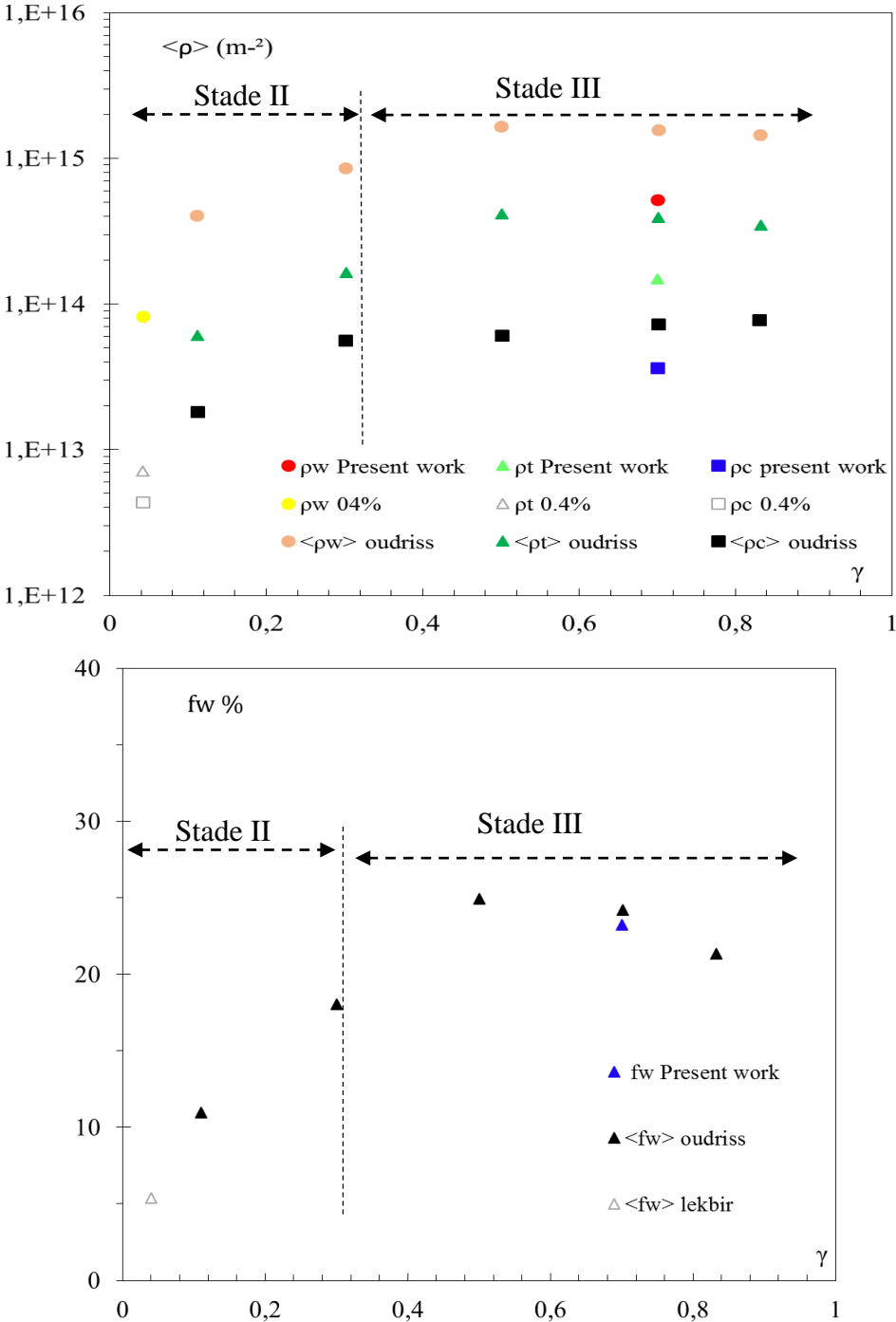


Figure IV7 : a) Evolutions des densités de dislocations à l'intérieur des cellules ( $\rho_c$ ), au niveau des murs ( $\rho_w$ ), et totale ( $\rho_t$ ) en fonction du taux de déformation. b) Evolution de la fraction de la phase dure ( $f_w$ ) en fonction du taux de déformation.

### IV. 3. 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 ( $\lambda, e$ ) est très supérieure au vecteur de Burgers  $b$  ( $\lambda, e \gg b$ ).

Les travaux de Feugas *et al.* et de H. Haddou [Feugas 2001; Haddou 2003; Feugas 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 Feugas *et al.* [Haddou 2003, Feugas 2007, Oudriss 2012]. La figure IV-8a présente l'évolution de la densité de dislocations dans les cellules ( $\rho_c$ ) et dans les murs ( $\rho_w$ ) respectivement en fonction de la taille des cellules ( $\lambda$ ) et des murs ( $e$ ). Ces données correspondent aux mesures effectuées sur le nickel monocristallin chargé en hydrogène en 0,7 ppm en poids et déformé à 70% en charge décharge, ces résultats complètent celles d'Oudriss sur le même type de matériaux déformé à 11, 30 et 70% en traction simple, et à 500 cycles à  $\Delta\varepsilon/2 = \pm 0,37\%$  en fatigue, et celles de H. Haddou et X. Feugas [Haddou 2003, Feugas 2007] obtenus sur le nickel polycristallin de tailles de grain de 18  $\mu\text{m}$  et 168  $\mu\text{m}$  (Figure IV.8b).

La figure IV.8(a) montre les résultats obtenues pour le nickel chargé en hydrogène diminue par rapport celles d'Oudriss et cela revient à l'effet d'hydrogène sur la densité des dislocations, par contre quel que soit le niveau de déformation pour le nickel non chargé [Oudriss 2012], les résultats obtenus sur le nickel monocristallin sont en accord avec ceux du nickel polycristallin [Haddou 2003, Feugas 2007] (Figure IV.8b).

(a)

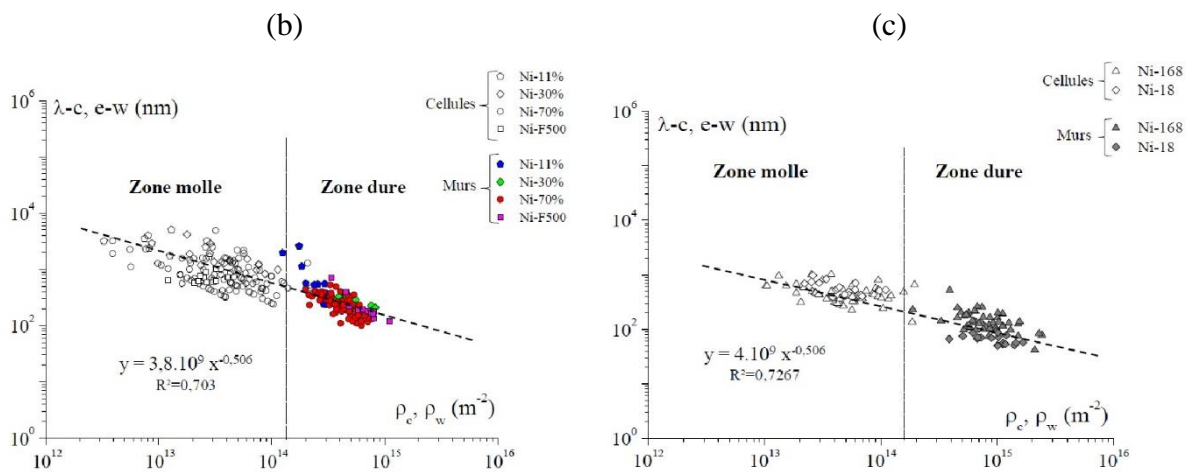
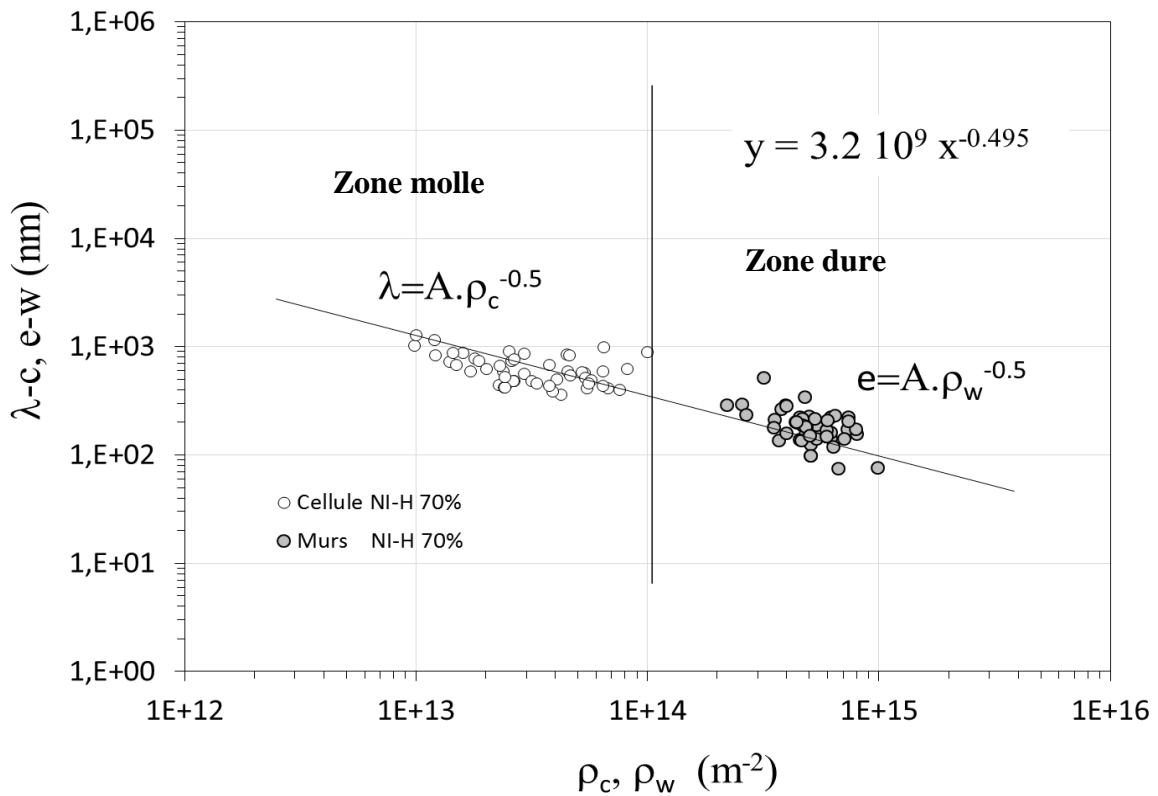


Figure IV.8 : Evolution des caractéristiques géométriques des cellules ( $\lambda$ ) et des murs ( $e$ ) respectivement en fonction de la densité de dislocations dans les cellules ( $\rho_c$ ) et dans les murs ( $\rho_w$ ) : a) dans le nickel monocristallin à 70% de déformation chargé en hydrogène, b) dans le nickel monocristallin à différents taux de déformation, c) le nickel polycristallin de taille de grains de 18 et 168  $\mu\text{m}$  [Haddou 2003].

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

$\lambda$  et  $e$  sont inversement proportionnels à la racine carré de la densité de dislocations  $\rho_c$  et  $\rho_w$  respectivement :

$$e = A * \rho_w^{-1/2} \quad \text{et} \quad \lambda = A * \rho_c^{-1/2} \quad \text{Eq IV.3}$$

Par ailleurs, les structures de dislocations peuvent être caractérisées par deux paramètres microstructuraux ( $e, \lambda$ ) ou ( $\rho_w, \rho_c$ ). D'autre part, l'orientation cristallographique ou de la taille de grains n'as pas d'effet sur les relations entre les paramètres géométriques et les densités de dislocations (Eq IV.3) ceci a été signalé dans les travaux de Feaugas et *al.* [Feaugas 2007], mais elles semblent être fonction de la nature du matériau. En effet, les valeurs de ( $e, \lambda$ ) sont moins dépendantes des ( $\rho_w, \rho_c$ ) 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 ( $A=3,9$ ) ou dans le cuivre ( $A=4 \pm 0,6$ ) [Mughrabi 1987a] et dans notre cas le ( $A=3.2$ ) cette baisse revient à l'effet d'hydrogène. 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 ( $e, \lambda$ ) avec ( $\rho_w, \rho_c$ ) 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 ( $e, \lambda$ ) ou ( $\rho_w, \rho_c$ ).

La diminution des contraintes internes à longue distance est principalement associée à une diminution de la densité de dislocations dans les parois par effet d'écrantage de nature élastique conduisant à une réduction des interactions élastiques entre les dislocations et, par conséquent, à une réduction du piégeage des dislocations. En conséquence, bien que l'hydrogène ait réduit les échelles de longueur ( $e, \lambda$ ) associées au motif de dislocations et augmenté la fraction de parois  $f_w$ , la diminution du taux de durcissement  $\theta_{II}$  a été attribuée principalement à une réduction des contraintes internes à longue distance induites par la formation des IDB. Ce résultat est différent de celui rapporté pour les GNB développés lors d'un monocristal de nickel contraint en traction orienté pour un glissement unique [Wang 2017 et Girardin 2015]. Dans cette orientation, la formation de GNB a défini le libre parcours moyen des dislocations mobiles comme étant  $\lambda$ . L'impact le plus important de l'hydrogène dans cette situation a été une réduction importante de l'espacement GNB ( $\lambda$ ) et, par conséquent, une augmentation de l'écroutissage au stade II. En conséquence, la teneur en hydrogène a un impact différent sur le GNB et la IDB en ce qui concerne les processus à l'origine de leurs formations. Pour GNB, le

chemin de longueur  $\lambda$  est le principal facteur affecté par l'hydrogène, au lieu de l'IDB où la densité de dislocations dans les murs dépend largement du soluté d'hydrogène.

Récemment, une vaste collection de données expérimentales a été rassemblée sur du nickel afin d'améliorer le processus bien connu d'auto-organisation de dislocation résultant d'une déformation monotone du (001) monocristal de nickel [Oudriss 2016]. Des échelles de longueur et des lois d'échelle pour les cellules de dislocations développées pendant le chargement en traction ont été établies. Il a été montré que les paramètres  $\lambda$  et  $e$  étaient inversement proportionnels à la racine carrée de la densité de dislocations  $\rho_c$  et  $\rho_w$ , respectivement avec la même pente  $A$  ( $\lambda = A \cdot \rho_c^{-1/2}$  et  $e = A \cdot \rho_w^{-1/2}$ ) égale à 3,9 dans les conditions de glissement multiple pour (001) l'orientation monocristalline du nickel et la microstructure polycristalline [Feaugas 2007, Oudriss 2016]. Dans le travail actuel, avec l'ajout d'hydrogène, on obtient à partir de 100 mesures une loi de similitude avec une pente  $A$  égale à 3,2 (Figure IV.8.a). Cette valeur est inférieure à la contrainte de nickel pur dans les mêmes conditions avec un paramètre d'écrantage égal à  $S(A) = 0,82$ . En combinant la relation d'écrouissage basée sur le modèle composite et les relations de similitudes définies auparavant, on obtient la contrainte de cisaillement décrite par l'équation suivante [Oudriss 2016]:

$$\tau = (2\alpha\mu Ab)\lambda^{-1} \quad \text{Eq IV.04}$$

Sur la base de la connaissance des coefficients d'écrantage associés à  $\tau$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$  et  $A$ , nous pouvons évaluer l'impact de l'hydrogène sur le coefficient d'écrouissage en utilisant l'équation (Eq IV.04):  $S(\alpha) = S(\tau) \times S(\lambda) / [S(A) \times S(\mu)]$ . Pour une teneur en hydrogène de 7 ppm en poids et une déformation de 0.7, le facteur d'écrantage  $S(\alpha)$  est égal à 0,75 avec  $S(\tau) = 0,8$ ,  $S(\lambda) = 0,73$ ,  $S(A) = 0,82$  et  $S(\mu) = 0,95$  ( $S(\mu)$  d'après les données récentes de Hachet et *al.* [Hachet 2018]). Comme il est montré  $S(\alpha) < 1$  est associé à un adoucissement par l'hydrogène du coefficient d'écrouissage  $\alpha$  qui concerne l'interaction élastique entre les dislocations.

La relation entre l'échelle de longueur (taille des cellules) et le taux de durcissement est la dernière relation de similitude que nous puissions développer. Celle-ci est basée sur deux ensembles d'équations : l'une décrivant l'évolution de la densité de dislocations en fonction de la déformation et la seconde étant la relation de Taylor si les processus d'annihilation sont négligés.

## 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; Feugas 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 [Feugas 1999a]. Dans le cadre de cette étude, l'approche « modèle composite » a été adoptée, et la figure IV.9 schématise ce modèle. Deux types de contraintes peuvent être distingués. Les contraintes  $\tau_{XC}$  qui sont associées à l'espace inter-murs, et les contraintes  $\tau_{XW}$  qui sont associées aux murs de dislocations.

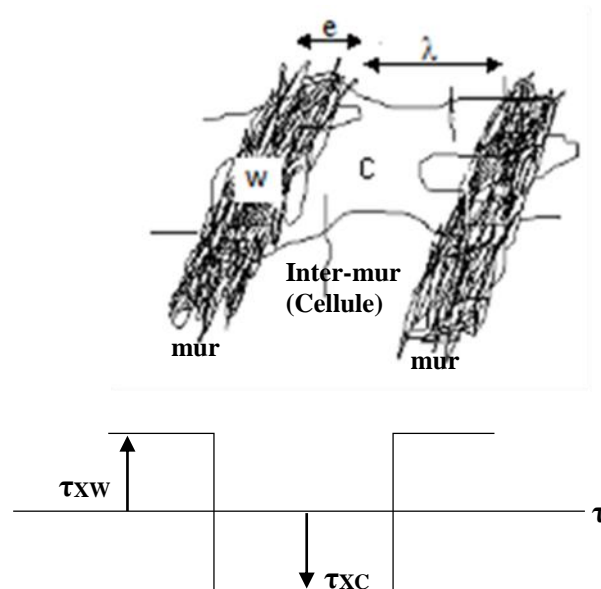


Figure IV.9 : a) Modèle composite composé de murs et de cellules de dislocations, b) nature des contraintes internes à longue distance qui sont associées aux hétérogénéités de déformation plastique [Mughrabi 1987b].

Afin de déterminer les expressions de ces deux grandeurs, nous suivons le même raisonnement qui a été introduit par X. Feugas [Feugas 1999a]. A partir du modèle composite, la contrainte de cisaillement moyenne peut être exprimée selon :

$$\tau = f_w \cdot \tau_w + (1-f_w) \cdot \tau_c \quad \text{Eq.IV.05}$$

Où  $f_w$  représente la fraction de la phase dure. Selon l'équation (Eq. IV.04), la contrainte de cisaillement dans les espaces inter-murs peut être exprimée :

$$\tau_c = \tau - f_w \cdot [\tau_w - \tau_c] \quad \text{Eq.IV.06}$$

$$\tau_c = \tau - \tau_{xc} \quad \text{avec} \quad \tau_{xc} = f_w \cdot [\tau_w - \tau_c] \quad \text{Eq.IV.07}$$

De plus, les contraintes locales des deux phases ( $\tau_w$  et  $\tau_c$ ) sont fonction de leurs densités de dislocations respectives ( $\rho_w$  et  $\rho_c$ ) selon la relation :  $\tau_i = \alpha_i \cdot \mu \cdot b \cdot M \cdot \sqrt{\rho_i}$  avec  $i = \{c, w\}$ , où  $\alpha_i$  est un coefficient traduisant l'interaction élastique entre dislocations,  $M$  est un facteur d'orientation ( $M=2.04$  pour l'orientation (100)),  $\mu$  est le module de cisaillement ( $\mu = 80$  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  $\alpha_c = \alpha_w$ , alors l'expression de la contrainte interne à longue distance dans les espaces inter-murs devient :

$$\tau_{xc} = \alpha \cdot \mu \cdot b \cdot M \cdot f_w \cdot (\sqrt{\rho_w} - \sqrt{\rho_c}) \quad \text{Eq. IV.08}$$

En suivant le même raisonnement, l'expression de la contrainte interne à longue distance dans les murs devient :

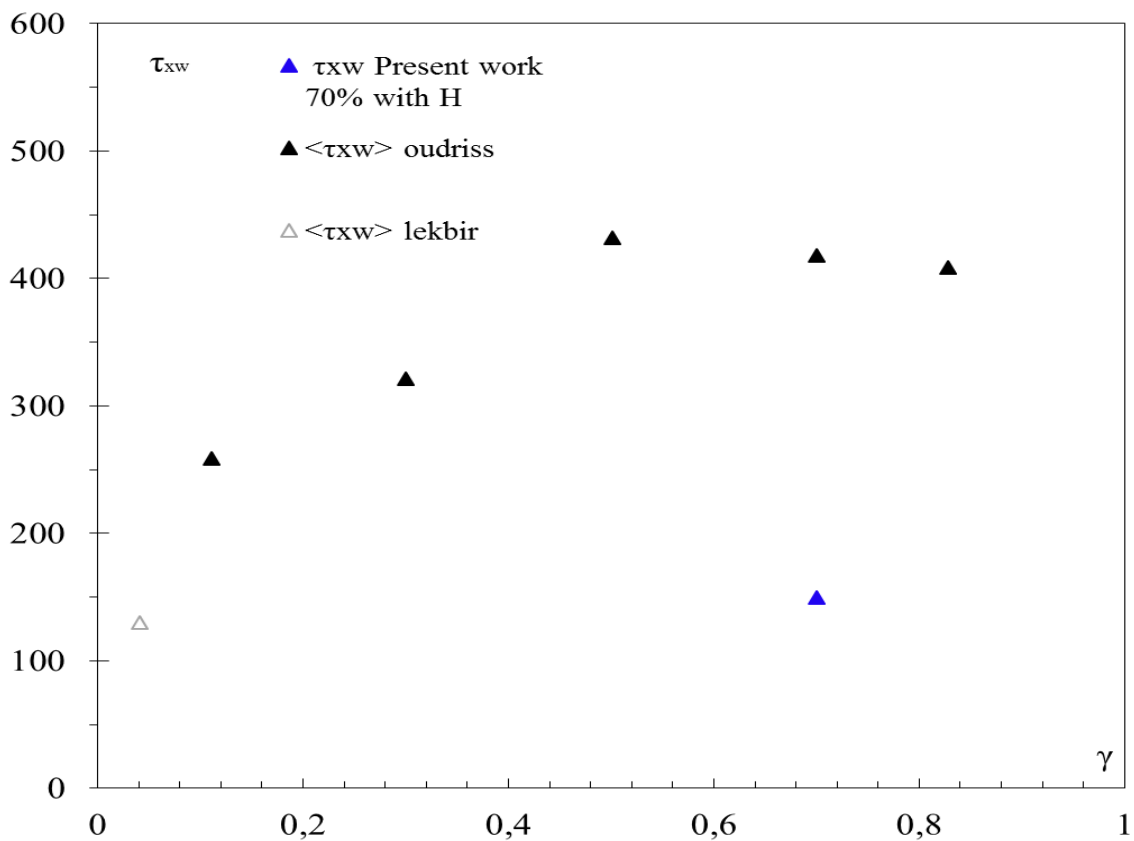
$$\tau_{xw} = \alpha \cdot \mu \cdot b \cdot M \cdot (1 - f_w) \cdot (\sqrt{\rho_w} - \sqrt{\rho_c}) \quad \text{Eq. IV.09}$$

A partir des équations Eq. IV.08 et IV.09, 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.10. 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.9b. Cet état de contrainte a été confirmé par des mesures expérimentales effectuées sur du cuivre monocristallin [Mughrabi 1987b].

Selon la figure IV.10a, le niveau des contraintes internes semble être directement associé au taux de déformation. Lorsque ce dernier augmente, une amplification de  $\tau_{xc}$  et de  $\tau_{xw}$  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 entraîne une augmentation des densités de dislocations au niveau des murs ( $\rho_w$ ) et des cellules ( $\rho_c$ ) comme le montre la figure IV.7a. 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 relatives dans les cellules, cette différence résulte de la forte densité de dislocations situées au niveau des murs (Figure IV.7a).

Dans le stade III, lorsque le taux de déformation augmente, une diminution de  $\tau_{XC}$  et de  $\tau_{XW}$  est observée. Cette évolution correspond à une relaxation des contraintes due à une diminution des densités de dislocations (Figure IV-7a) 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-10.c) illustre clairement cette dépendance. Nous pouvons observer une augmentation linéaire de  $\tau_{XC}$  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  $\tau_{XW}$  puis une évolution similaire à celle notée pour  $\tau_{XC}$ . D'autre part, l'hydrogène conduit à un adoucissement des contraintes internes à longues distances dans le deux phases, venant ainsi expliquer l'origine des observations obtenues en traction (cf. chapitre III).



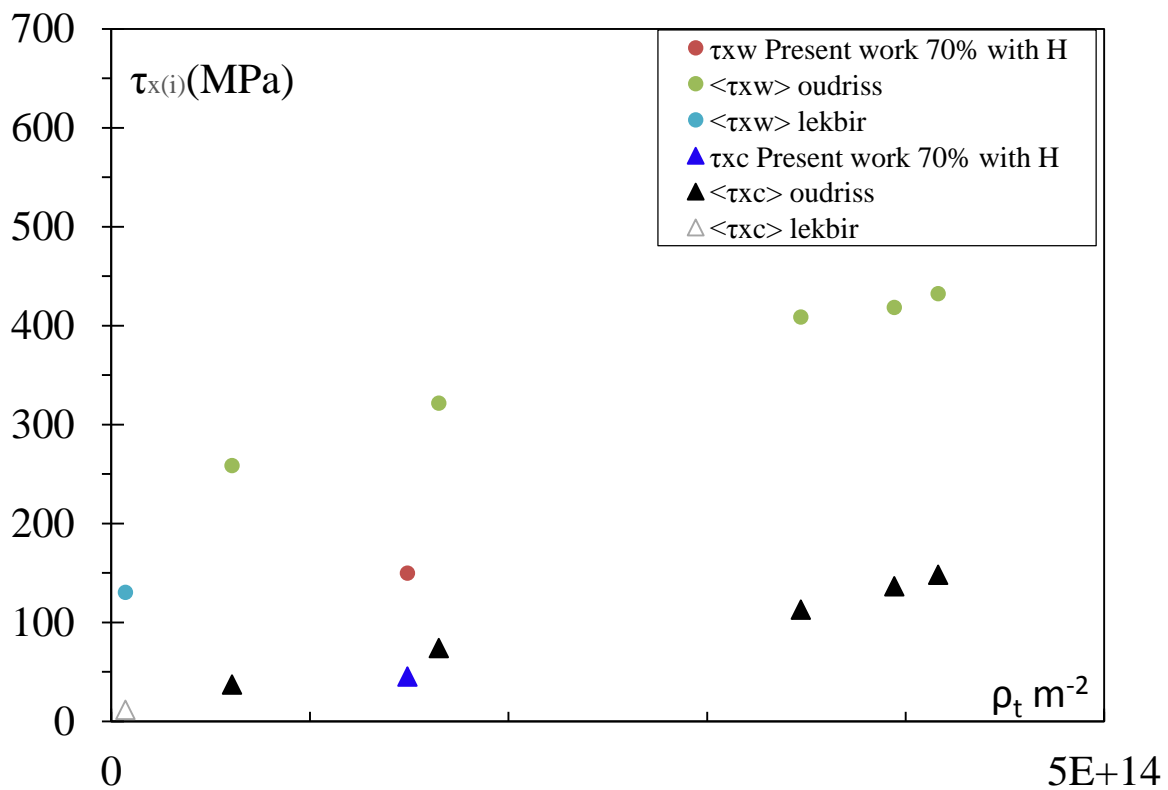
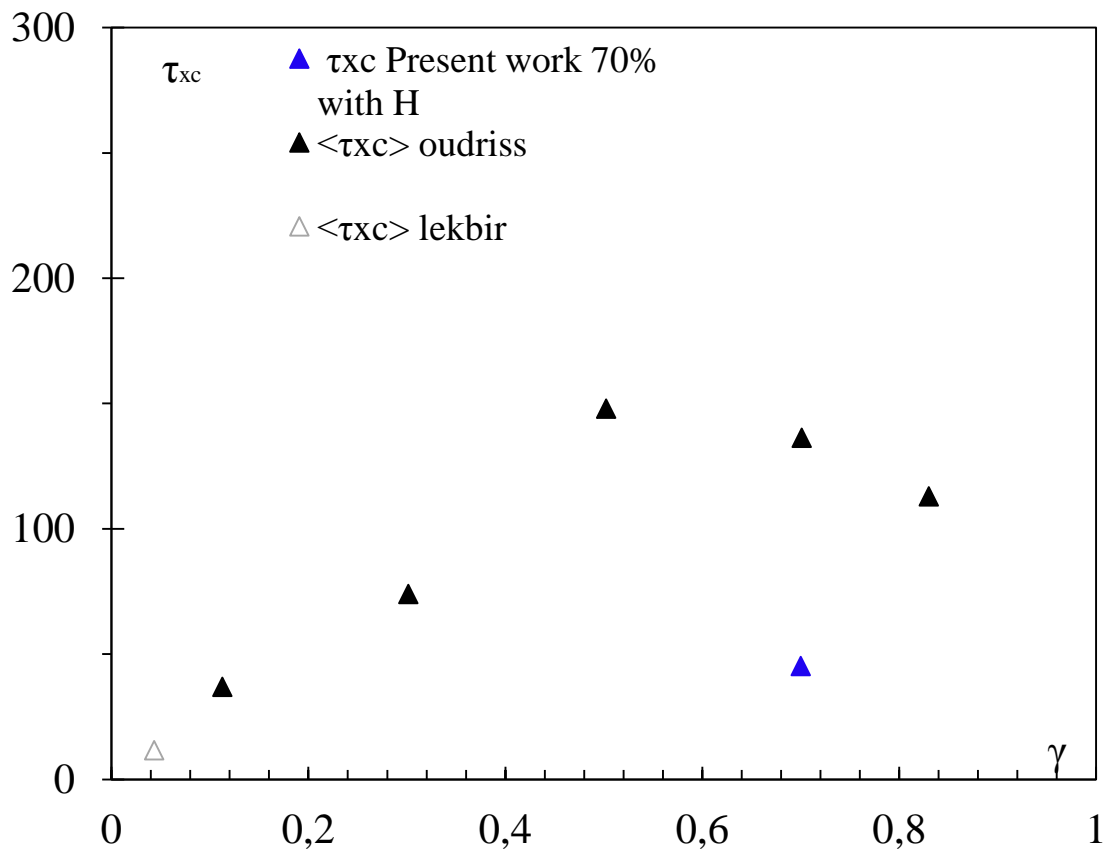


Figure IV.10 : a) Evolution des contraintes internes au niveau des murs  $\tau_{xw}$  b) des cellules ou inter-murs  $-\tau_{xc}$  (valeur absolue) en fonction du taux de déformation en traction simple  $\gamma$ , c) Evolution des contraintes internes au niveau des murs  $\tau_{xw}$  et des cellules ou inter-murs  $-\tau_{xc}$  (valeur absolue) en fonction de la densité de dislocations totale  $\rho_t$ .

Selon le modèle composite nous pouvons aussi en déduire la contrainte de cisaillement subie par la dislocation dans les murs  $\tau_w$  comme:

$$\tau_w = \frac{\tau - (1 - f_w) \cdot \tau_{eff}}{f_w} \quad \text{Eq.IV.10}$$

Sachant que  $\tau_c = \tau_{eff}$  et en utilisant la valeur moyenne obtenue pour chaque paramètre  $\tau$ ,  $\tau_{eff}$  et  $f_w$  à une déformation plastique de 0,7, l'équation (IV.10) a donné une valeur de  $\tau_w$  pour Ni et Ni-H de 397 et 257 MPa, respectivement. Comme il a été observé en terme de densité de dislocations dans les parois (wall), l'hydrogène induit également un adoucissement en termes de contrainte locale dans cette phase  $\tau_w$ .

#### IV.4 Conclusion :

En conclusion Nous venons de caractériser les effets de l'hydrogène sur le comportement de monocristaux de nickel en traction, charge décharge et relaxation à la température ambiante. Ces essais ont mis en évidence le fait que l'hydrogène favorise significativement le glissement plan dans ce matériau. En outre, nous avons constaté l'effet durcissant dans la première phase puis un adoucissement suite à un chargement du matériau en hydrogène.

Le soluté d'hydrogène favorise un processus d'écrantage de nature élastique qui induit un comportement d'adoucissement dans les deux phases (parois et cellules) pour les conditions de glissement multiples du monocristal de nickel (001) renforçant la résistance à la traction (ductilité). L'amplitude de cet effet est caractérisée par un indice d'écrantage de nature élastique  $S(a_i)$  d'une valeur d'environ 0,75 à 0,85 qui affecte respectivement la cinétique de multiplication des dislocations ( $k$ ) et les propriétés élastiques ( $\mu$ ) et le coefficient d'écrouissage ( $\alpha$ ). De plus, nous avons obtenu une augmentation du libre parcours moyen de la dislocation.

La prédiction de l'amplitude d'adoucissement par le modèle d'écrantage de nature élastique initialement introduit par Sofronis et *al.* [Birnbbaum 1994] est en cours. Il est cependant important de souligner que le travail récent de [Hachet 2018] montre que la dégradation du module de Young avec l'introduction d'hydrogène est principalement due à la formation d'amas de lacunes (processus SAV). Les résultats actuels suggèrent que les amas de lacunes superabondantes (SAV) sont probablement le principal défaut qui explique l'adoucissement à

différentes échelles de microstructure : durcissement de la forêt (interactions à courte distance) et structuration de la dislocation (interactions à longue distance). Dans les travaux actuels, la mesure de la densité des lacunes montre que cette densité introduite par l'étape de précharge de l'hydrogène est importante ( $3,8 \cdot 10^{-4}$  V/Ni) mais partiellement restaurée pendant l'écrouissage. Ainsi, la question de l'évolution de la concentration des lacunes au cours de l'écrouissage est importante et nécessite des investigations supplémentaires.

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, l'analyse microstructurale par MET a révélé la présence de :

- amas de dislocations
- murs polarisés
- cellules de dislocations de type I qui semblent avoir un caractère équiaxe.

L'analyse qualitative de ces structures de dislocations 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.

L'approche statistique adoptée afin d'analyser les différentes hétérogénéités de déformation plastique en présence d'hydrogène 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 charge décharge, 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 I en présence d'hydrogène.
- 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 en l'absence du soluté par contre en présence une légère diminution est signalée.
- 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  $(\epsilon, \lambda)$  ou  $(\rho_c, \rho_w)$ .

## IV.5 Références:

- [Cottrell 1953] A.H. Cottrell, Dislocations and plastic flow in crystals, Oxford Uni, London, 1953.
- [Gaudin 2004] C. Gaudin, X. Feaugas, Cyclic creep process in AISI 316L stainless steel in terms of dislocation patterns and internal stresses, *Acta Materialia*. 52 (2004) 3097–3110.
- [Feltner 1957] C.E. Feltner, C. Laird, Cyclic stress-strain response of F.C.C. metals and alloys-II. Dislocation structures and mechanisms, *Acta Metallurgica*. 15 (1967) 1633–1653.
- [Giordana 2012] M.F. Giordana, P.-F. Giroux, I. Alvarez-Armas, M. Sauzay, a. Armas, T. Kruml, Microstructure evolution during cyclic tests on EUROFER 97 at room temperature. TEM observation and modelling, *Materials Science and Engineering: A*. 550 (2012) 103–111.
- [Kim 2012] D.W. Kim, S.S. Kim, Contribution of microstructure and slip system to cyclic softening of 9wt.%Cr steel, *International Journal of Fatigue*. 36 (2012) 24–29.
- [Seeger 1984] A. Seeger, Structure and diffusion of kinks in monatomic crystals, in: P. Veyssi re, L. Kubin, J. Castaing (Eds.), *Colloque International Du C.N.R.S. Dislocations*, CNRS Paris, Aussois, France, 1984: pp. 141–178.
- [Dickson 1984] J.I. Dickson, J. Boutin, L. Handfield, A comparison of two simple methods for measuring cyclic internal and effective stresses, *Materials Science and Engineering*. 64 (1984) L7–L11.
- [Kocks 2003] Kocks U., Mecking H., Physics, phenomenology of strain hardening: f.c.c. case. *Prog. Mater Sci*. 48, 171-273 (2003).
- [Keller 2011] C. Keller, E. Hug., X. Feaugas, Microstructural size effects on mechanical properties of high purity nickel, *Int. J. Plast*. 27, 635-654 (2011).
- [Combette 1970] P. Combette, J. Grilh e, *M m. Scient. Rev. M tallurg*. LXVII (1970) 491-505.
- [Delafosse 2012] Delafosse D., Hydrogen effects on the plasticity of face centered cubic (fcc) crystals, in: R.D. Gangloff, B.P. Somerday (Eds.), *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: Mechanisms, Modelling and Future Developments*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 247-285 (2012).
- [Girardin 2004a] Girardin G., Delafosse D., Measurement of the saturated dislocation pinning force in hydrogenated nickel and nickel base alloys, *Scr. Mater.*, 51, 1177-1181 (2004).
- [Girardin 2004b] Girardin G., Delafosse D., Solute-dislocation interactions: modelling and

experiments in hydrogenated nickel and nickel base alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 387–389, 51-54 (2004).

- [Oudriss 2016] Oudriss A., Feugas X., Length scales and scaling laws for dislocation cells developed during monotonic deformation of (001) nickel single crystal, *Int. J. Plast.*, 78, 187-202 (2016).
- [Feugas 1999] Feugas X., On the origin of the tensile flow stress in the stainless steel AISI 316L at 300 K: back stress and effective stress, *Acta Mater.*, 47, 3617-3632 (1999).
- [Haddou 2003] Haddou H., Feugas X., Grain-size effects on tensile behavior of nickel and AISI 316L stainless steel, *Metall. Trans. A*, 34, 2329-2340 (2003).
- [Mughrabi 1983] Mughrabi H., Dislocation wall and cell structures and long-range internal stresses in deformed metal crystals, *Acta Metall. Mater.*, 31, 1367-1379 (1983).
- [Birnbaum 1994] Birnbaum H.K., Sofronis P., Hydrogen enhanced localized plasticity - a mechanism for hydrogen-related fracture, *Mater. Sci. Eng. A*, 176, 191-202 (1994).
- [Hachet 2018] Hachet G., Metsue A., Oudriss A., Feugas X., Influence of hydrogen on the elastic properties of nickel single crystal: A numerical and experimental investigation, *Acta Mater.*, 148, 280-288 (2018).
- [Li 2017] Li L J., Oudriss A., Metsue A., Bouhattate J., Feugas X., Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals: the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion, *Sci. Rep.*, 7, 45041 (2017).
- [Dlubek 1976] Dlubek G., Brümmer O., and Hensel E., Positron annihilation investigation for an estimation of the dislocation density and vacancy concentration of plastically deformed polycrystalline Ni of different purity. *Physica Status Solidi A*, 34 (2):737–746 (1976).
- [Ungar 2007] Ungar T., Schafner E., Hanák P., Bernstorff S., Zehetbauer M., Vacancy production during plastic deformation in copper determined by in situ X-ray diffraction, *Mater. Sci. and Eng. A* 462, 398–401 (2007).
- [Friedel 64] Friedel J., *Dislocations*, Pergamon Press, Oxford, (1964)
- [Hull84] D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to dislocations*, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK (1984) 257p
- [Caillard03] D. Caillard, J.L. Martin, *Thermally activated mechanisms in crystal plasticity*, Pergamon Press, Oxford (2003) 433p
- [Hirth 1982] Hirth J.P., Lothe J., *Theory of Dislocations*, Krieger Publishing, Malabar, (1982).

- [Girardin 2015] Girardin G., Huvier C., Delafosse D., Feugas X., Correlation between dislocation organization and slip bands: TEM and AFM investigations in hydrogen-containing nickel and nickel–chromium, *Acta Mater.*, 91, 141-151 (2015).
- [Feugas 2007] Feugas X., Haddou H., Effects of grain size on dislocation organization and internal stresses developed under tensile loading in fcc metals, *Philos. Mag.*, 87, 989-1018 (2007).
- [Wang 2017] Wang S., Nagao A., Edalati K., Horita Z., Robertson I.M., Influence of hydrogen on dislocation self-organization in Ni, *Acta Mater.*, 135, 96-102 (2017).
- [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.
- [Starenchenko99] V. A. Starenchenko, D. V. Lychagin, R. V. Shaekhov et É. V. Kozlov, *Russ. Phys. J.*, 42 (1999) 653-659.
- [Sevillano 1993] J. G. Sevillano. *Mater. Sci. Technol.* H. Mughrabi, VCH. 6(1993) 59.

# Conclusions et perspectives

Dans cette étude, un effort substantiel a été consenti pour étudier, avec une approche multi-échelle, les conséquences de l'hydrogène en solution sur le comportement mécanique du nickel pur orienté pour des glissements multiples (100) (phénomène de fragilisation par hydrogène). Ce travail est motivé par les implications du soluté sur les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène et le manque d'information dans la littérature sur les interactions entre l'hydrogène et les charges cycliques dans les métaux c.f.c. On note également que la réponse du cristal à la sollicitation charge décharge dans les monocristaux de nickel orientés pour de multi-glissements est encore inconnue lorsque le soluté est incorporé.

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 un niveau de déformation fixe à 70%. Selon nos résultats, ces caractéristiques sont clairement dépendantes de la nature et du niveau de déformation.

L'approche statistique adoptée afin d'analyser les différentes hétérogénéités de déformation plastique en présence d'hydrogène a permis d'évaluer plusieurs caractéristiques. Les principaux résultats obtenus à chaque échelle de longueur étudiée, qui conduisent à la conclusion générale sur la réponse mécanique du monocristal de nickel orienté (100) sous différents essais mécaniques (traction, charge décharge et relaxation) et en présence ou non d'hydrogène, sont résumés ici :

- Ces essais ont mis en évidence le fait que l'hydrogène favorise significativement le glissement plan dans ce matériau. Il faut noter que le domaine de plasticité est associé à des processus liés à l'émission et au déplacement des dislocations.

- En fonction de la déformation, L'hydrogène induit un durcissement dans le stade I puis un adoucissement de la contrainte de cisaillement dans le reste de la courbe (stades II et III).
- Lors des essais charge décharge, la contrainte de cisaillement a été décomposée en termes d'interactions de dislocations à courte et longue portée grâce à la détermination des contraintes effectives et longue distance selon la méthode de Dickson. La teneur en hydrogène affecte les deux composantes (contraintes effective et interne), avec une diminution en valeur par l'ajout du soluté. Ce qui a pour effet un adoucissement sur les composantes athermiques de la contrainte ( $\tau_x$  et  $\tau_{eff}$ ) et favorise l'émission de dislocation et la mobilité, ce qui conforte le rôle majeur du modèle HELP sur le mécanisme de fragilisation.
- Lors des essais de relaxation et en présence d'hydrogène, le volume d'activation est diminué par rapport au cas non chargé dans la plage de déformation étudiée, ce qui montre que l'addition d'hydrogène augmente le libre parcours moyen des dislocations.
- La caractérisation MET présente des structures de dislocation induites par le chargement mécanique dans les systèmes nickel et nickel-hydrogène en accord avec la littérature. Les essais de charge décharge conduisent à la formation de principalement d'une structure hétérogène composée de murs et de cellules de dislocations, 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.
- L'hydrogène augmente la taille de cellules (phase molle) des structures car l'hydrogène réduit la probabilité de mouvement de glissement multiple des dislocations.

- 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.

Les travaux et les conclusions présentés dans ce manuscrit soulèvent de nouvelles questions sur les effets de l'hydrogène et des défauts induits par l'hydrogène sur les mécanismes de plasticité dans le stade II. Ainsi il faudra par la suite conduire des observations MET d'échantillons chargés en hydrogène afin de clarifier les changements de microstructure pour plusieurs taux de déformation. Enfin ces résultats expérimentaux devront conduire à la formulation d'un modèle numérique.