

PROCESSUS DE DIFFUSION ET DE PIEGEAGE DE L'HYDROGENE A L'ECHELLE DU JOINT DE GRAINS : DES ELEMENTS DE REFLEXION SUR LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE DE NATURE INTER-GRANULAIRE.

A. Oudriss, E. Legrand, J. Bouhatatte, J. Creus, A. Metsue, C. Savall, X. Feaugas

LaSIE FRE CNRS 3474, Université de la Rochelle, Av. Michel Crépeau, 17042 La Rochelle, France.

Téléphone : 05 46 45 82 11

xfeaugas@univ-lr.fr

Mots clés : Hydrogène, diffusion, piégeage, joints de grains, fragilisation par l'hydrogène

1. INTRODUCTION

La fragilisation par l'hydrogène (FPH) est l'une des causes souvent invoquées lors de ruptures prématurées de pièces dans l'industrie. Ce phénomène, associé à des processus multi-physiques, induit des conditions d'amorçage et de propagation de fissures fortement dépendantes de l'environnement. Si les mécanismes de fragilisation sont maintenant bien identifiés, les cinétiques associées à l'adsorption, à l'absorption, au transport et à la ségrégation de l'hydrogène sont encore mal comprises. Le questionnement des modèles de FPH nécessite donc des moyens de caractérisation précis de ces différentes étapes. Il est ainsi noté une grande dispersion/incertitude sur des données fondamentales telles que la solubilité et les coefficients de diffusion pour des températures inférieures à 500 K (Kiuchi et McLellan 1983; Oudriss *et al.*, 2012a). Ce point est illustré sur la figure 1 dans le cas du nickel de structure cubique à faces centrées. Ce large spectre de valeurs expérimentales est aussi bien associé à une méconnaissance de la métallurgie (densité de dislocations, texture, taille de grains, ...) et de la composition (impuretés résiduelles) qu'à une mauvaise maîtrise des outils d'analyse qui ont conduit à leur détermination (Oudriss *et al.*, 2011). Dans ce contexte, nous avons développé une démarche critique associant la perméation électrochimique (EP) à la spectroscopie de désorption thermique (TDS) afin d'accéder aux énergies de piégeage de l'hydrogène et aux concentrations d'hydrogène piégé dans différents métaux (Frappart *et al.*, 2010; 2011; 2013). Dans le présent travail, nous présentons une démarche systématique afin de questionner la contribution des joints de grains sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène pour le nickel polycristallin sur une large gamme de tailles de grains (de 20 nm à 200 µm). Notons que le phénomène de court-circuit de diffusion dans le nickel a été souvent contesté, suggérant que les défauts intrinsèquement stockés dans les joints de grains représentent des sites de piégeage pour l'hydrogène. Afin de lever ce type de conflit apparent, nous avons effectué une analyse statistique des types de joint de grains et de leur degré de percolation sur une large plage de taille de grains (Oudriss *et al.*, 2012b). Cette analyse conduite en MEB-EBSD a permis de séparer les joints de grains en deux types selon leurs impacts sur la diffusion et le piégeage. Les joints de grains (JG) de forte désorientation, ne présentant pas de relation de coïncidence (Random), se comportent comme une phase désordonnée dont le coefficient de diffusion est plus grand que celui d'une phase cristalline. Ainsi, le coefficient de diffusion effectif mesuré augmente avec la fraction de ce type de joints de grains. En revanche, les joints de grains de faible désorientation et les joints de grains de forte coïncidence (notés CSL ou Σ) présentant des défauts cristallins (lacunes et dislocations) sont des sites privilégiés de piégeage de l'hydrogène. Les modes de rupture ductile et fragile de nature inter-granulaire sont alors discutés en regard des mécanismes de formation de lacunes et de diminution des énergies d'interface en présence d'hydrogène selon la nature des joints de grains considérés.

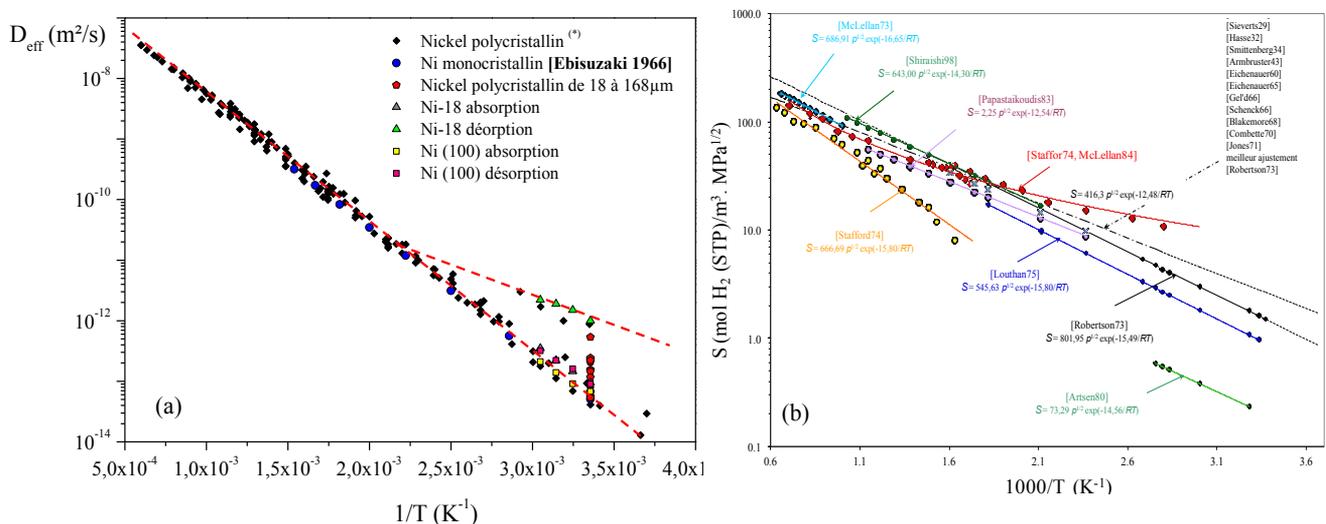


Figure 1. Compilation de données expérimentales sur le coefficient de diffusion effectif (a) et (b) la solubilité en fonction de l'inverse de la température pour le nickel (Lekbir 2012; 2012c).

2. NATURE ET SPECIFICITE DES JOINTS DE GRAINS DANS LE NICKEL POLYCRISTALLIN

Afin d'interroger le comportement de l'hydrogène sur une structure polycristalline nous avons basé nos travaux sur le développement d'une large gamme de tailles de grains de nickel polycristallin présentant de faibles teneurs en impuretés. L'objectif est de faire varier les paramètres métallurgiques tels que la densité, la nature des joints de grains et des jonctions triples, la densité des dislocations intrinsèques et la concentration de lacunes. Nous avons utilisé deux procédés d'élaboration : les échelles nanométriques ont été obtenues par électrodéposition (Godon *et al.*, 2010; 2011) alors que celles micrométriques sont élaborées par traitements thermiques sous atmosphère inerte. Dans le but de comparer nos résultats issus du nickel polycristallin avec un état de référence, nous avons considéré du nickel monocristallin d'orientation (100) de très haute pureté. Il est important de souligner que des impuretés sont susceptibles d'être incorporées dans les dépôts durant l'électrodéposition. Ces impuretés peuvent affecter les propriétés des matériaux nanocristallins comme cela a été démontré par Watanabe *et al.* (2004), Prasad *et al.* (2010), Rupert *et al.* (2011) et Godon *et al.* (2012). Des analyses en Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) ont ainsi été conduites sur ces dépôts par Godon *et al.* (2012) afin d'estimer les teneurs en impuretés. La pureté globale de ces dépôts a été estimée à 99,89%. Nous retiendrons la forte teneur en éléments légers (100 ppm wt d'hydrogène, 400 ppm wt de carbone et 1000 ppm wt d'oxygène) et une teneur en soufre inférieure à 10 ppm wt. Afin d'obtenir des échantillons de nickel polycristallin de tailles de grains supérieures à 1 μm , nous avons effectué des traitements thermiques isothermes sous atmosphère contrôlée (sous vide à $P=10^{-4}$ - 10^{-5} Pa) sur des barreaux cylindriques de nickel écrouis fournis par la société Goodfellow. Ces traitements se composent d'une montée progressive en température à 15°C/h jusqu'à la température souhaitée suivie d'un maintien isotherme sur un palier défini à partir des travaux de la littérature, puis d'un refroidissement plus ou moins rapide (Feaugas *et al.*, 2003; Haddou *et al.*, 2003; Keller *et al.*, 2011). Une large gamme de température allant de 770 à 1373 K et des durées de maintien variant de 3 à 35 heures ont été utilisées afin d'obtenir des tailles de grains variant de 10 à 168 μm . La pureté globale des microstructures polycristallines a été évaluée à environ 99,8% par IGA/GDMS (Oudriss., 2012c). Nous retiendrons une teneur en soufre de l'ordre de 3 ppm wt, et la présence de fer (200 ppm wt), de magnésium (470 ppm wt) et de manganèse (2500 ppm wt). Nous avons réalisé de façon systématique des cartographies EBSD (Electronic Back Scattering Diffraction) sous un microscope électronique à balayage FEI Quanta 200 ESEM-FEG que nous avons analysées par la suite à l'aide du logiciel TSL OIM-analysis 5 (Oudriss *et al.*, 2012). Ce dernier permet la détermination d'une large gamme de paramètres métallurgiques. Nous avons fixé un seuil minimum de 1000 grains afin d'avoir des analyses statistiques représentatives de la microstructure étudiée. Les résultats obtenus ne montrent aucune texture dominante pour toutes les configurations explorées (Oudriss *et al.*, 2012b). Le caractère et la nature des joints de grains (GBCD) peuvent être évalués à partir de l'analyse des cartographies d'orientations cristallographiques en suivant les procédures proposées par Watanabe *et al.* (1999), Randle *et al.* (2004, 2008), Bastos *et al.* (2006) et Priester (2006). Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le modèle des joints de grains coïncidents CSL. Ce modèle permet de définir l'ensemble des joints de grains quelle que soit leur désorientation. Il est basé généralement sur le critère de Brandon (1966) qui associe la déviation d'un cristal composant le joint de grain par rapport à un cristal parfait, à un indice de coïncidence Σ (densité de nœuds communs aux deux réseaux cristallins). Nous pouvons classer alors les joints de grains selon leur indice de coïncidence en deux familles (Garbacz *et al.*, 1995; Palumbo *et al.*, 1998; Priester 2006; Randle *et al.*, 2008). Les joints de grains spéciaux (CSL ou Σ) avec une structure ordonnée, sont accommodés par un ou deux réseaux de dislocations intrinsèques ou géométriquement nécessaires. Ces joints présentent un degré de coïncidence $\Sigma < 29$, et ils peuvent adopter plusieurs configurations géométriques (flexion, torsion ou mixte). Cette catégorie englobe les joints dits de faible désorientation ($\theta < 15^\circ$) qui ont un indice de coïncidence de $\Sigma 1$. Les joints généraux ou « random » (R) de très fortes désorientations sont caractérisés par un indice de coïncidence $\Sigma > 29$.

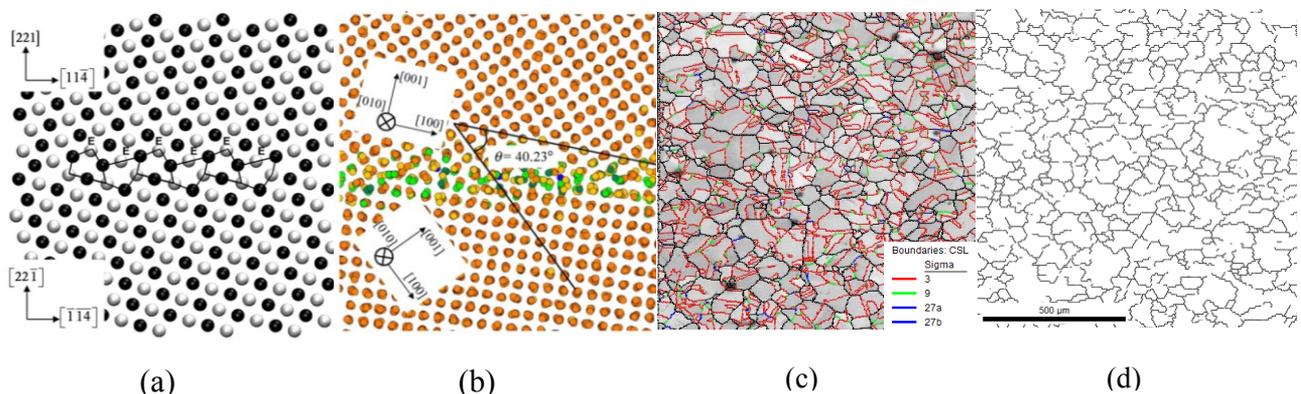


Figure 2. (a) Joint de flexion de coïncidence $\Sigma 9$ 141.1° $(221)[1-10]$ (Tucker *et al.* 2011). (b) Joints de grains de type généraux R $4,23^\circ[010]\{hkl\}$ obtenu en dynamique moléculaire pour une structure cfc. Les atomes sont colorés en fonction de leurs nombre de coordination q (orange, $q=12$; autres, $q < 12$) (Zhang *et al.* 2009). (c) Distribution des joints de grains CSL de type Σ^n (c) et distribution des joints généraux R (d) dans le nickel de taille de grain 18 μm (Oudriss *et al.* 2012b,c).

Ce type de joints de grains présente une structure relativement désordonnée, et il n'est plus accommodé par des défauts intrinsèques réguliers. Des calculs de dynamique moléculaire (Zhang *et al.*, 2009) ainsi que des observations en microscopie électronique en transmission (Nagamanasa *et al.*, 2011) attribuent aux joints de grains généraux un excès de volume libre élevé et une énergie importante par rapport aux joints de grains spéciaux. Dans le cas du nickel, les joints spéciaux (Σ) correspondent majoritairement aux joints de type $\Sigma 3^n$ ($\Sigma 3$, $\Sigma 9$ et $\Sigma 27$). Ces derniers représentent plus de 80% des joints de grains spéciaux Σ , alors que la fraction totale des joints de grains $\Sigma 5$ à $\Sigma 7$, $\Sigma 11$ à $\Sigma 25$, et $\Sigma 29$ constitue moins de 20% des joints de grains spéciaux. A titre d'exemple, un joint $\Sigma 9$ et un joint R sont présentés sur les figures 2a et 2b respectivement. La distribution de ces joints est un élément déterminant dans le processus de diffusion comme nous le verrons par la suite. Les figures 2c et 2d illustrent cette distribution pour une taille de 18 μm . La densité de joints de grains augmente en fonction de la diminution de la taille de grains selon une loi géométrique du type : $\rho_{GB} = M \square d^{-n}$ avec $M=8 \times 10^{11}$ et $n=1,72$. L'évolution de la fraction en nombre des joints de grains de forte désorientation $\Sigma 3^n$, R et des joints de grains de faible angle de désorientation LAGB ($\Sigma 1$) est présentée sur la figure 3. La fraction de $\Sigma 1$ chute avec la diminution de la taille de grain dans le domaine des tailles micrométriques au profit de la fraction de joints de grains de forte désorientation ($\Sigma 3^n$, R) qui deviennent majoritaires pour des tailles de grains inférieures à 10 μm . Dès ce seuil atteint, la fraction de joints généraux (R) continue d'augmenter alors que celle des $\Sigma 3^n$ décroît avec la taille de grains dans les échelles nanométriques. Ainsi, il est possible d'interroger la contribution de chacune de ces familles à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène en suivant le comportement de l'hydrogène en fonction de la taille de grains. La densité de jonctions triples en fonction de la taille de grains suit une loi similaire à celle des joints de grains $\rho_{TJ} = M \square d^{-n}$ avec $M=10^{13}$ et $n=1,64$. Les jonctions triples sont de plusieurs natures. En effet, deux types de joints de grains peuvent composer une jonction triple: les joints de grains spéciaux (Σ) et généraux/Random (R). Selon la combinaison de ces deux derniers, nous pouvons distinguer quatre types de jonctions (figure 4a) : J_0 (R-R-R), J_1 (Σ -R-R), J_2 (Σ - Σ -R) et J_3 (Σ - Σ - Σ) (Schuh *et al.*, 2003). La différence entre ces jonctions se traduit par des phénomènes d'annihilation ou non de dislocations qui peuvent se produire dans certaines catégories de jonctions (Chen et Schuh 2007). Ceci implique une différence d'énergie et de volume libre. Par conséquent, la diffusivité de solutés tels que l'hydrogène peut être affectée différemment d'une jonction triple à une autre. Schuh *et al.* (2003) ont montré une dépendance de la fraction des types de jonction en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f à partir de simulations Monte-Carlo (MC) basées sur des distributions aléatoires de jonctions triples selon leurs caractères. La connectivité et le degré de percolation des joints de grains sont des paramètres importants afin de décrire le rôle potentiel des joints de grains dans un processus de court circuit de diffusion. Cet aspect est actuellement développé par notre équipe dans le cadre des travaux de B. Osman Hoch (2012) en utilisant des tirages aléatoires de joints de grains sur pavage hexagonal. En revanche, le degré de connectivité des joints de grains peut être simplement interrogé en utilisant la nature des joints triples. En effet, les jonctions triples sont séparées en deux catégories : les jonctions dites «générales» comprenant au moins deux joints de grains généraux (2R), et les jonctions «spéciales» qui sont constituées d'au moins deux joints de grains spéciaux (2 Σ). Logiquement, à partir de cette distinction nous pouvons associer le degré de connectivité des joints de grains généraux à la fraction de la famille des jonctions générales (J_0+J_1). De même, dans le cas des joints de grains spéciaux, ce paramètre est associé à la fraction des jonctions spéciales (J_2+J_3). Plus la fraction des jonctions générales (J_0+J_1) est importante, plus la probabilité de percolation des joints de grains généraux est élevée. La figure 4b présente l'évolution de la probabilité de connectivité des joints de grains généraux et spéciaux en fonction de la taille de grain. Cette probabilité n'évolue pas, elle est de 80% pour les joints de grains généraux et de 20% pour les joints de grains spéciaux. Ainsi le réseau de joints de grains majoritairement interconnectés est constitué de joints de grains généraux.

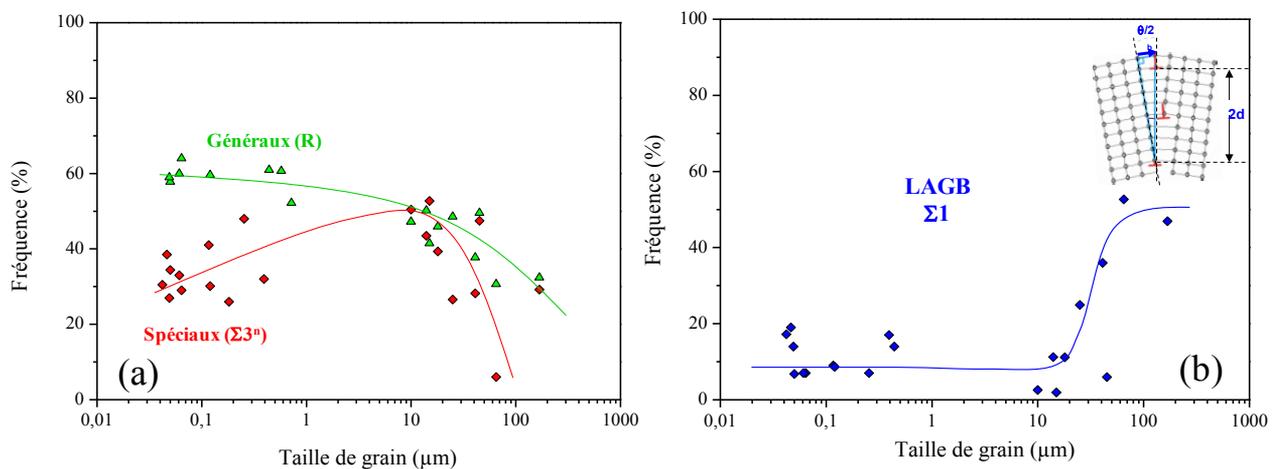


Figure 3. Evolution de la fraction de joints généraux (Random), $\Sigma 3^n$ CSL (special) (a) et de faible désorientation $\Sigma 1$ (LAGB) (b) en fonction de la taille de grain dans le nickel (Oudriss *et al.*, 2012b).

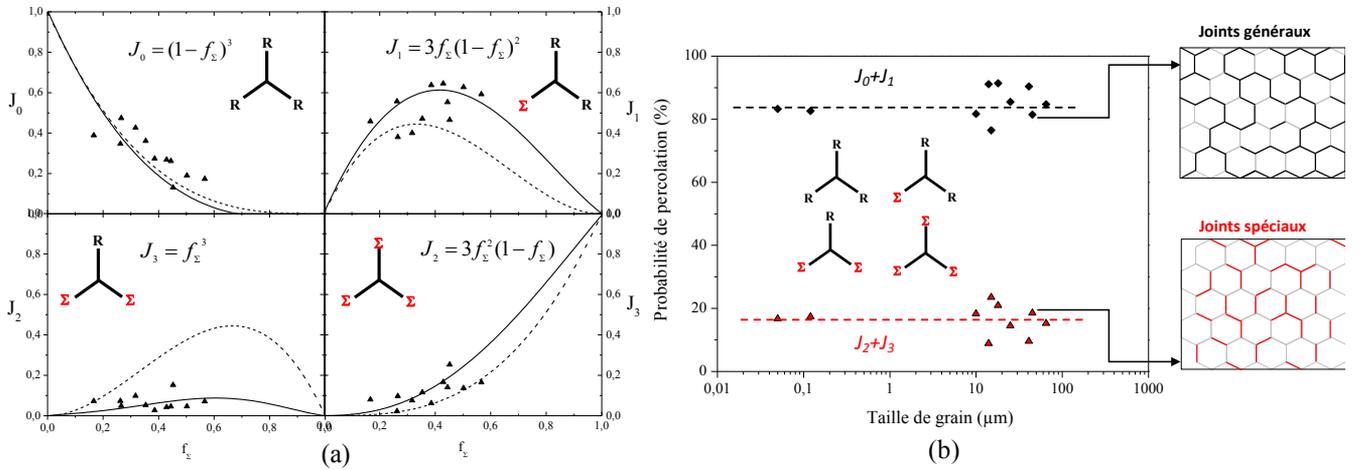


Figure 4. (a) Evolution de la fraction de jonctions triples de différent types en fonction de la fraction de joints généraux (R). (b) Probabilité de connectivité pour les joints généraux (R) et spéciaux (CSL) en fonction de la taille de grains.

3. TECHNIQUES D'ANALYSE DE L'HYDROGENE EN SOLUTION SOLIDE

Les dommages associés à la fragilisation par l'hydrogène sont souvent causés par une adsorption de surface de l'hydrogène suivie par des phénomènes d'absorption et de diffusion / piégeage. En conséquence, la quantification de la concentration d'hydrogène dans le matériau et l'évaluation des interactions entre sites de piégeage et atomes d'hydrogène sont importantes pour comprendre les mécanismes de rupture différée. Selon une analyse statistique exhaustive d'un grand ensemble de données issues de la littérature, les valeurs de solubilité et de diffusivité de l'hydrogène dans les métaux et alliages présentent certaines incohérences (Kiuchi *et al.*, 1983; Broom 2007; Frappart *et al.*, 2010; Oudriss *et al.*, 2011). Ces problèmes semblent être causés d'une part à la mise en place de moyens d'analyses complexes et d'autre part à une caractérisation insuffisante de la microstructure des échantillons étudiés. Afin de recueillir des informations fiables sur la diffusion de l'hydrogène, deux types de techniques expérimentales sont généralement utilisés: la technique de perméation électrochimique (EP) et la spectroscopie de désorption thermique (TDS). En dépit du fait que ces deux techniques puissent contribuer de manière complémentaire à la compréhension des interactions hydrogène avec un état métallurgique, il existe peu d'informations sur l'erreur obtenue lors de ces mesures causées par la présence de pièges, de couche de surface, d'étapes cinétiques limitantes, de restauration partielle de la microstructure, Afin d'obtenir une analyse critique des mesures expérimentales liées à la technique de perméation, nous avons conduit une étude sur les effets de piégeage de l'hydrogène et de la présence d'une couche de surface (oxyde, revêtement, ...) sur la diffusion de l'hydrogène à travers une membrane métallique par calculs en élément finis (Bouhattate *et al.*, 2011; Legrand *et al.*, 2012). Cette approche a permis de développer des outils analytiques de corrections des données expérimentales et en particulier d'offrir une analyse critique des effets d'échelle. En parallèle, nous avons développé un protocole d'analyse associant EP et TDS dont nous ne donnerons ici que les grandes lignes, le lecteur pouvant se reporter aux travaux de Oudriss *et al.* (2011) et Frappart *et al.* (2011) pour plus d'informations. La perméation électrochimique comporte deux étapes successives: la sorption et la désorption (figures 5a et 5b). La première étape donne accès à un coefficient de diffusion apparent D_{app} (ou D_{eff}) dépendant d'un taux de piégeage $D_{eff,c}$ et à une concentration apparente de surface C_{0app} , cette dernière permettant d'accéder à la concentration totale de l'hydrogène dans la membrane

$\langle C \rangle$ (Frappart *et al.*, 2010; 2011; Oudriss *et al.*, 2012b). Dans le cas du nickel, $\langle C \rangle = C_{0eff}/2$ avec $C_{0eff} = \frac{j_x \square e}{F \square D_{eff,c}}$ et

$D_{eff,c} = \frac{e^2}{M \square t_b}$. Le temps t_b est défini à 10% de j_{sc} , la valeur de constante M pour ce t_b correspond à 15,3, F est la constante de

Faraday (96 485 C/mol) et e l'épaisseur de la membrane. La seconde étape permet d'une part d'évaluer un coefficient de diffusion $D_{eff,d}$ ne dépendant pas du piégeage (le temps t_b correspond à 1% du temps pour avoir un flux nul, cette situation correspond à la seule désorption de l'hydrogène diffusible) et d'autre part d'évaluer la concentration d'hydrogène interstitiel C_L et piégé réversiblement C_{Tr} en utilisant une comparaison entre les courbes de désorption expérimentales et un modèle analytique (Frappart *et al.*, 2011; Oudriss *et al.*, 2012b). Enfin, nous estimons la concentration en hydrogène piégé de façon irréversible C_{Tir} comme suit $C_{Tir} = C - C_{Tr} - C_L$. Afin de valider cette approche, nous utilisons des mesures conduites par TDS suite aux deux étapes électrochimiques (figures 5c et 5d) (Frappart *et al.*, 2011; Oudriss *et al.*, 2012b,c). La mesure de la concentration en hydrogène effectuée après l'étape de désorption correspond seulement à l'hydrogène piégé irréversiblement, C_{Tir} . La confrontation des données issues de l'EP et de la TDS valide ainsi l'analyse conduite en électrochimie (figure 6a). D'autre part, les essais de perméation électrochimique effectués à différentes températures et les rampes de température conduites pour différentes vitesses de chauffage en TDS après l'étape de chargement (figure 5c) conduisent à l'évaluation des énergies de piégeage (Frappart *et al.*, 2011; Oudriss *et al.*, 2012a,b). La corrélation entre les énergies de piégeage extraites de mesures TDS et de celles obtenues par perméation électrochimique sont présentées sur la figure 6b. Les trois

niveaux d'énergies mis en évidence sur la figure 6b correspondent respectivement à l'énergie de piégeage dans les sites interstitiels (environ 0,2 eV), dans les sites de piégeage réversible ($\sim 0,35$ eV) associés au champ de distorsion élastique des dislocations ou des précipités semi-cohérents, et dans les sites de piégeage irréversible ($\sim 0,6$ eV) associés au cœur des dislocations et/ou aux lacunes (Frappart *et al.*, 2011; Oudriss *et al.*, 2012a,b). Nous noterons certains écarts entre les deux techniques qui sont en partie responsables de la grande dispersion des données issues de la littérature. Ce dernier point a fait l'objet d'une discussion que nous ne relaterons pas dans ce document (Frappart *et al.*, 2011).

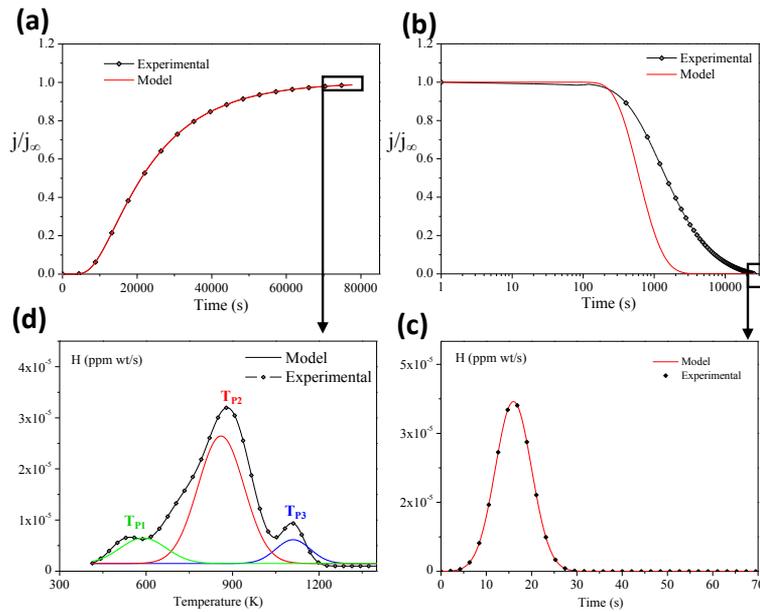


Figure 5. (a) Courbes de chargement (a) et de désorption (b) de perméation électrochimique et leurs spectres de TDS associés (c,d).

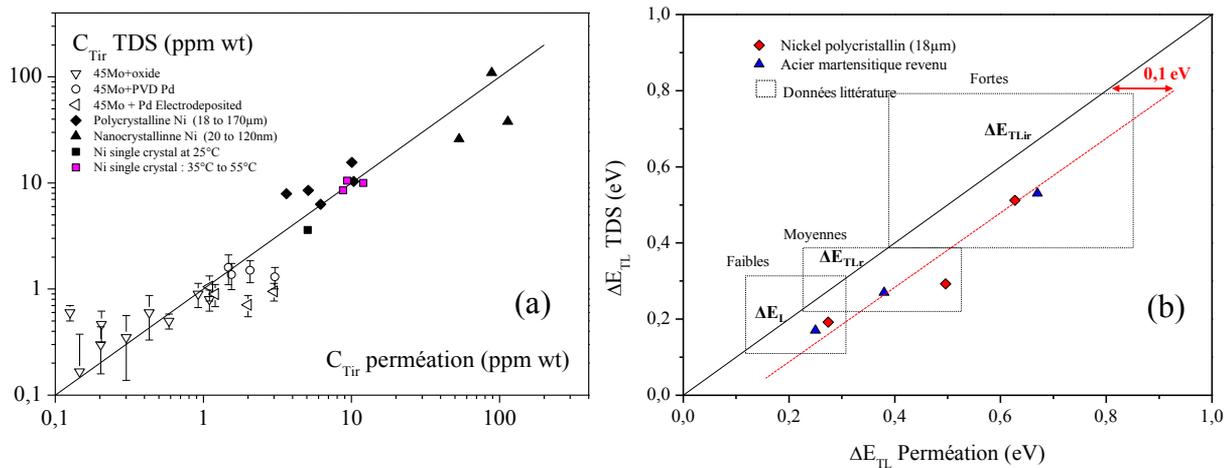


Figure 6. Comparaison entre les essais de perméation électrochimique et les analyses TDS en terme : (a) de concentration d'hydrogène irréversiblement piégée et (b) d'énergies de piégeage (Frappart *et al.*, 2011; Oudriss *et al.*, 2012c).

4. DIFFUSION ET PIEGEAGE DE L'HYDROGENE

La contribution des joints de grains sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les métaux c.f.c. et c.c. reste un sujet de controverse. En effet, il est rapporté que les joints de grains sont des courts-circuits de diffusion, accélérant la pénétration de l'hydrogène et son transport à travers le matériau (Brass *et al.*, 1993). Par ailleurs, le phénomène de court-circuit de diffusion dans le nickel a été souvent contesté. A titre d'exemple, les résultats expérimentaux de Yao *et al.* (1990) suggèrent que les dislocations intrinsèquement stockées dans les joints de grains représentent des sites de piégeage pour l'hydrogène. Par conséquent, la diffusivité apparente ou effective de l'hydrogène dans les matériaux peut être réduite aux joints de grains. Afin de lever ce type de conflit apparent, nous avons récemment travaillé sur une large plage de taille de grains sur du nickel polycristallin non-texturé, à chimie contrôlée (Oudriss *et al.*, 2012c).

4.1 Coefficient de diffusion et solubilité apparente

Lors de la désorption (absence de tout effet de piégeage), pour une large gamme de taille de grains (168 μm à ~ 100 nm) c'est-à-dire les domaines I à III de la figure 7a, nous constatons que le coefficient de diffusion de l'hydrogène $D_{\text{eff,d}}$ augmente lorsque la taille de grain diminue. Cette accélération de la diffusivité pouvant être corrélée à l'augmentation de la densité des joints de grains et des jonctions triples lorsque la taille de grain diminue suggère un processus de court-circuit de diffusion sur les joints de grains. Dans le domaine IV, correspondant à des tailles de grains inférieures à ~ 100 nm, un comportement différent pour la diffusion de l'hydrogène en désorption est observé. Il se traduit par une diminution de $D_{\text{eff,d}}$ en dépit des fortes densités des joints de grains et des jonctions triples qui ont été relevées dans ce domaine. En effet, dans cette gamme de taille de grains (nanométrique), malgré l'utilisation d'un bain sulfamate et des conditions d'élaborations adaptées, des contraintes internes à longue distance importantes et des teneurs élevées en solutés et/ou en impuretés ont été mesurées (Godon *et al.*, 2010; Savall *et al.* 2012). La diffusion de l'hydrogène est probablement affectée par ces deux éléments en piégeant l'hydrogène. Une approche numérique sera nécessaire afin de mieux appréhender l'impact des impuretés et des contraintes internes. L'évolution du coefficient de diffusion qui est associé à l'étape d'absorption d'hydrogène (étape de chargement) $D_{\text{eff,c}}$, en fonction de la taille de grain semble plus complexe que celle de $D_{\text{eff,d}}$. Un point est néanmoins remarquable, sa valeur bien inférieure à celle obtenue en désorption qui traduit la présence d'un phénomène de piégeage. Ce phénomène est masqué par le phénomène de court-circuit de diffusion pour les grandes tailles de grains.

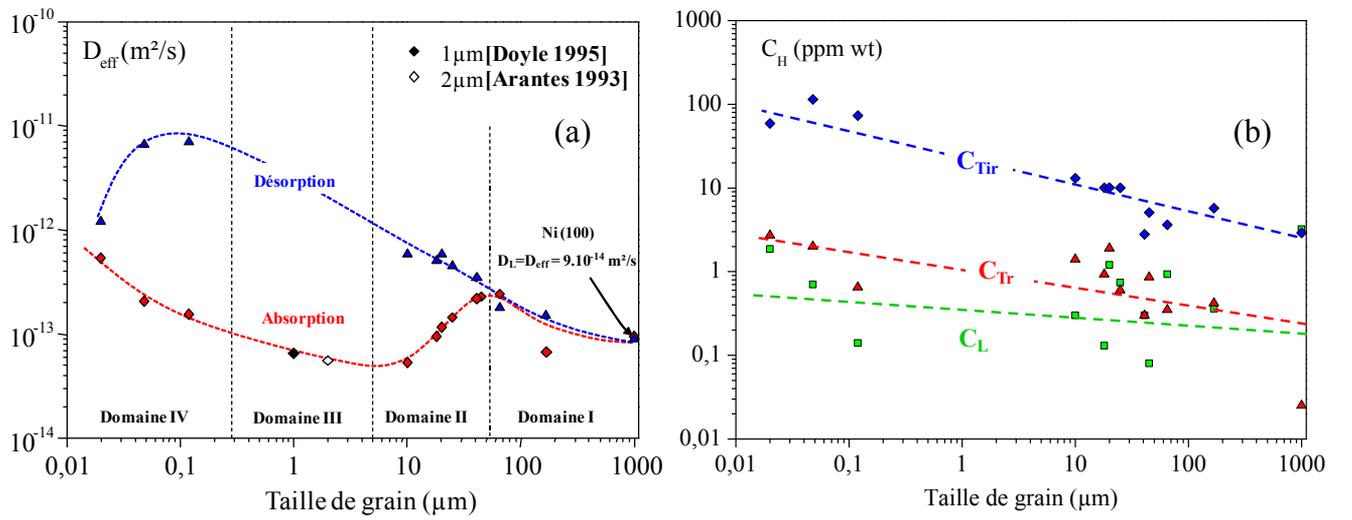


Figure 7. (a) Evolution des coefficients de diffusion de l'hydrogène en fonction de la taille de grain lors de l'étape de chargement ($D_{\text{eff,c}}$ en rouge), et durant la désorption ($D_{\text{eff,d}}$ en bleu). (b) Evolutions des concentrations en hydrogène interstitiel (C_L), piégé réversiblement (C_{Tr}) et irrésiblement (C_{Tir}) en fonction de la taille de grains (Oudriss *et al.*, 2012b).

Les trois types de concentration (diffusible C_L , piégée réversiblement C_{Tr} et piégée irrésiblement C_{Ti}) augmentent quand la taille de grains diminue. Ces évolutions montrent clairement que lorsque la taille de grains diminue, l'augmentation de la concentration moyenne en hydrogène $\langle C \rangle$ dans les matériaux est la conséquence d'une augmentation du piégeage de l'hydrogène.

4.2 Joints généraux et court-circuits de diffusion

L'augmentation du coefficient de diffusion obtenu en désorption n'a pu être corrélée qu'à la fraction de joints de grains généraux f_R dont l'augmentation est continue en fonction de la diminution de la taille de grain (figure 8a). Ce résultat n'est pas surprenant car ce type de joint présente un fort indice de connectivité (80%, figure 4b) et une structure interne généralement désordonnée (volume libre important). Plusieurs modèles théoriques ont été proposés afin d'évaluer la diffusion de l'hydrogène ou de solutés le long des joints de grains. Dans le cadre de nos travaux, nous avons associé les principales caractéristiques microstructurales susceptibles d'accélérer le transport de l'hydrogène à un modèle d'homogénéisation de la diffusion. Ce modèle a été introduit par Hashin et Shtrikman (1962; 1963) pour étudier la diffusion d'espèces et également la conductivité dans une structure polycristalline. Selon de récentes études (Chen *et al.*, 2007; Legrand *et al.*, 2013) une microstructure polycristalline peut être vue comme un composite constitué de grains en inclusion dans une matrice intergranulaire (joint de grains). D'après de récents travaux numériques conduits sur des microstructures modèles, la borne supérieure d'Hashin-Shtrikman (HS+) semble être la solution la plus proche (Legrand *et al.*, 2013). Le coefficient de diffusion s'exprime alors comme suit :

$$D_{\text{eff}} = D_{GB} + \frac{1 - f_R^{\text{Per}}}{(D_L - D_{GB})^{-1} + (1/3)f_R^{\text{Per}} D_{GB}^{-1}} \quad (1)$$

D_{GB} et D_L sont respectivement les coefficients de diffusion le long des joints de grains (GB) et de nature interstitielle (L), et f_R^{per} représente la fraction volumique des joints de grains percolés (l'épaisseur des joints de grains est supposé de l'ordre de 5 nm). Connaissant l'évolution de cette fraction en fonction de la taille de grains et le coefficient de diffusion interstitielle ($D_L = 9.10^{-14}$ m²/s correspond au coefficient de diffusion dans le monocristal), la corrélation expérience / modélisation permet de déduire le coefficient de diffusion moyen dans les joints de grains généraux ($D_{GB} = 4.10^{-10}$ m²/s). Ce résultat montre clairement que la diffusivité de l'hydrogène le long des joints de grains généraux est bien plus importante que la diffusion interstitielle. Notons que le modèle est mis en défaut dans un domaine (IV) pour lequel les éléments légers et les contraintes internes ne peuvent plus être négligés (Oudriss *et al.*, 2012b).

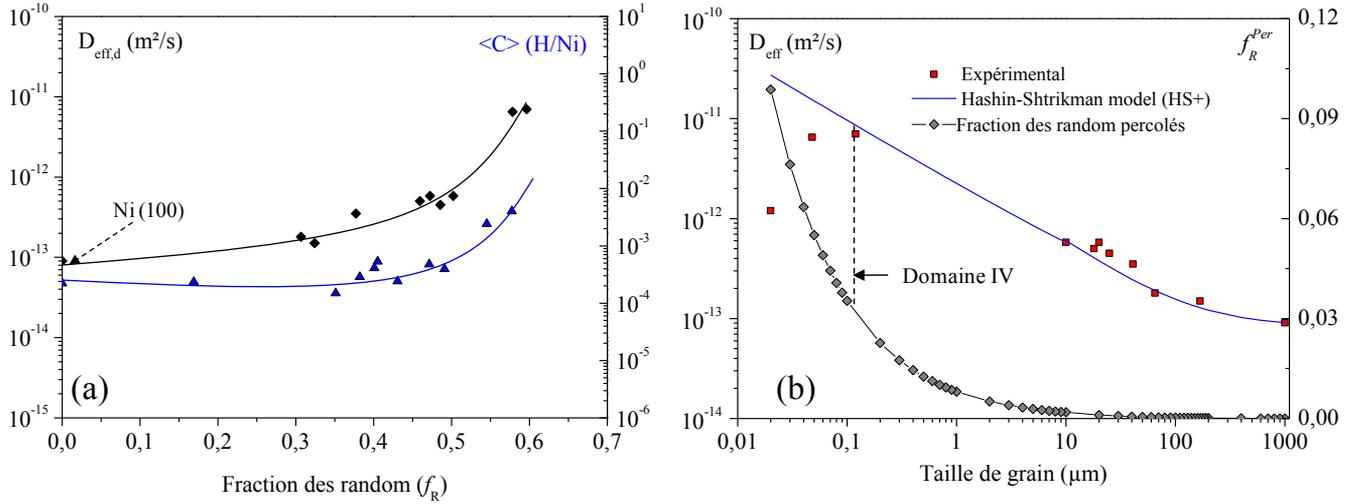


Figure 8. (a) Evolution du coefficient de diffusion et de la concentration moyenne en hydrogène en fonction de la fraction des joints généraux. (b) Evolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène mesuré en désorption et de la fraction des joints de grains généraux percolés en fonction de la taille de grain. Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle HS+ (Oudriss *et al.*, 2012b).

4.3 Sites de piégeage

Contrairement aux joints généraux, les joints de grains de faible désorientation et les joints de grains de forte coïncidence (notés CSL ou Σ), présentant des défauts cristallins (lacunes et dislocations) afin d'accommoder la désorientation, sont des sites privilégiés de piégeage de l'hydrogène. Il existe de nombreuses approches théoriques de la diffusion en présence d'une cinétique de piégeage (Mc Nabb *et al.*, 1963; Oriani 1970; Leblond *et al.*, 1983; Krom *et al.*, 2000) ; ces dernières conduisent pour la plupart à un formalisme similaire :

$$D_{eff,c} = \frac{D_L}{1 + \frac{C_T}{C_L} \left(1 - \frac{C_T}{N_T}\right)} \quad (2)$$

avec N_T la densité des sites de piégeage (pièges/m³), C_L la concentration en hydrogène interstitiel et C_T la concentration totale en hydrogène piégé ($C_T = C_{Tr} + C_{Tir}$). Enfin D_L (m²/s) représente le coefficient de diffusion interstitielle obtenu dans notre cas sur le nickel monocristallin (100). Notons que plusieurs études ont été menées récemment sur différents métaux et aciers afin de confirmer la validité de ce modèle (Frappart *et al.*, 2010; 2011; 2012; Oudriss *et al.*, 2011). Ayant déterminé C_T , C_L et D_L pour différentes tailles de grains, il est possible d'en déduire la densité des sites de piégeage N_T . Celle-ci augmente lorsque la taille de grains diminue (Oudriss *et al.*, 2012b) et peut être corrélée avec la fraction de joints de grains spéciaux f_Σ (figure 9a). Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 2.10^{25} à 10^{27} pièges/m³ pour les différentes tailles de grains ainsi que pour le nickel monocristallin. Ces valeurs sont en accord avec les résultats de précédents travaux effectués sur du nickel polycristallin (Børgesen *et al.*, 1985; Lee *et al.*, 1986). En supposant que les dislocations intrinsèques représentent les seuls pièges d'hydrogène dans les différentes microstructures de nickel étudiées, il est possible d'évaluer la densité des sites de piégeage à partir de la densité de dislocations selon un modèle géométrique simple décrivant le cœur d'une dislocation (Al-Nahlawi *et al.*, 1995; Mine *et al.*, 2010; Oudriss *et al.*, 2011, 2012b):

$$N_T^{GND} = \pi \cdot b^2 \cdot \rho_{GND} \cdot N_L \quad (3)$$

avec b le vecteur de burgers (~0.3 nm), N_L la densité des sites interstitiels de type octaédrique dans les c.f.c. ($9,17 \times 10^{28}$ m⁻²), et ρ_{GND} la densité de dislocations intrinsèques ou géométriquement nécessaires. Cette densité est déterminée à partir de

l'analyse des désorientations entre joints de grains obtenues par EBSD (Oudriss *et al.*, 2012a,b) (figure 9b). Pour l'ensemble des microstructures de nickel étudiées, la densité des sites de piégeage obtenue par l'équation (3) est comprise entre 10^{22} et 10^{26} pièges/m³. Ces valeurs sont très inférieures aux valeurs obtenues par les mesures de perméation électrochimique à partir de l'équation (2). Ce résultat suggère l'existence d'un autre type de piégeage intrinsèques (lacunes) dont la contribution peut être évaluée comme : $\Delta N_T = N_T - N_{TGND}$. Sachant qu'une lacune est susceptible de piéger jusqu'à 6 atomes d'hydrogène (Fukai 2005), nous en déduisons la densité de lacunes en fonction de la taille de grains comme : $\Delta N_T/6$ (figure 9b). Notons que ces grandeurs ont été aussi mesurées par DSC (Dynamic Scanning Calorimetry) (Oudriss *et al.*, 2012b,c). La concentration de « lacunes » estimée est comprise entre 10^{-5} et 10^{-4} lacunes/maille de nickel ([V/Ni]) à température ambiante (298K). Ces grandeurs sont très élevées, suggérant que l'hydrogène favorise la formation de lacunes aux niveaux des joints de grains. Selon de nombreux travaux (Zang *et al.*, 1999; Fukai *et al.*, 2000, 2001, 2003; Carr *et al.*, 2006), le chargement en hydrogène peut favoriser la formation de « lacunes » ou de « clusters ». Ce phénomène est la conséquence des interactions lacunes-hydrogène (Vac-H) (Fukai 2005). En effet, les interactions entre les atomes d'hydrogène piégés et une lacune abaissent l'énergie de formation de cette dernière. Par conséquent, à température ambiante, la formation de nouvelles lacunes dites « Vac-H clusters » ou lacunes « surabondantes » (Supraabundant-Vacancy SAV) peut se produire pour une énergie de formation inférieure à l'énergie de formation d'une lacune en l'absence d'hydrogène. L'énergie de formation d'une lacune dans le nickel varie de ~1,59 à 1,8 eV (Fukai 2005; Carr *et al.*, 2006; Setman *et al.*, 2008). Celle-ci peut être abaissée en y ajoutant les énergies d'interaction des multiples atomes d'hydrogène qui occupent la lacune. Selon des calculs conduits à l'échelle atomique, ces énergies sont au maximum de l'ordre de ~1,87 eV dans le nickel (Nordlander *et al.* 1989; Zang *et al.*, 1999). Par conséquent, l'énergie de formation d'une lacune Vac-H peut être réduite jusqu'à une valeur voisine de zéro (Fukai 2005; Harada *et al.*, 2005). Ce résultat suggère que la concentration de lacunes formées est dépendante de la concentration en hydrogène introduit. Effectivement, nous observons une relation linéaire entre la concentration de lacunes C_V et la concentration moyenne en hydrogène $\langle C \rangle$ (figure 10a) : $C_V \approx 0.15 \langle C \rangle$, pour des concentrations en hydrogène variant de 10^{-4} à $4 \cdot 10^{-3}$ H/Ni et des températures comprises entre 260 K et 310 K. La même relation entre les deux concentrations a été rapportée par Harada *et al.* (2005) dans plusieurs métaux pour des températures et des pressions beaucoup plus élevées. Dans le cas du nickel polycristallin (figure 10a) la pente de la courbe C_V vs $\langle C \rangle$ est inférieure à celle obtenue sur monocristaux (de l'ordre de 0,4 ; figure 10b) (Harada *et al.*, 2005). Cette pente dépend donc de l'état cristallographique du matériau considéré (Harada *et al.*, 2005). En d'autres termes, l'hydrogène favorise de façon différente la formation de lacune aux joints de grains et dans le cristal parfait. Notons que le caractère linéaire de la dépendance de C_V en fonction de $\langle C \rangle$ ne correspond à aucune approche de type physique statistique et reste un sujet ouvert.

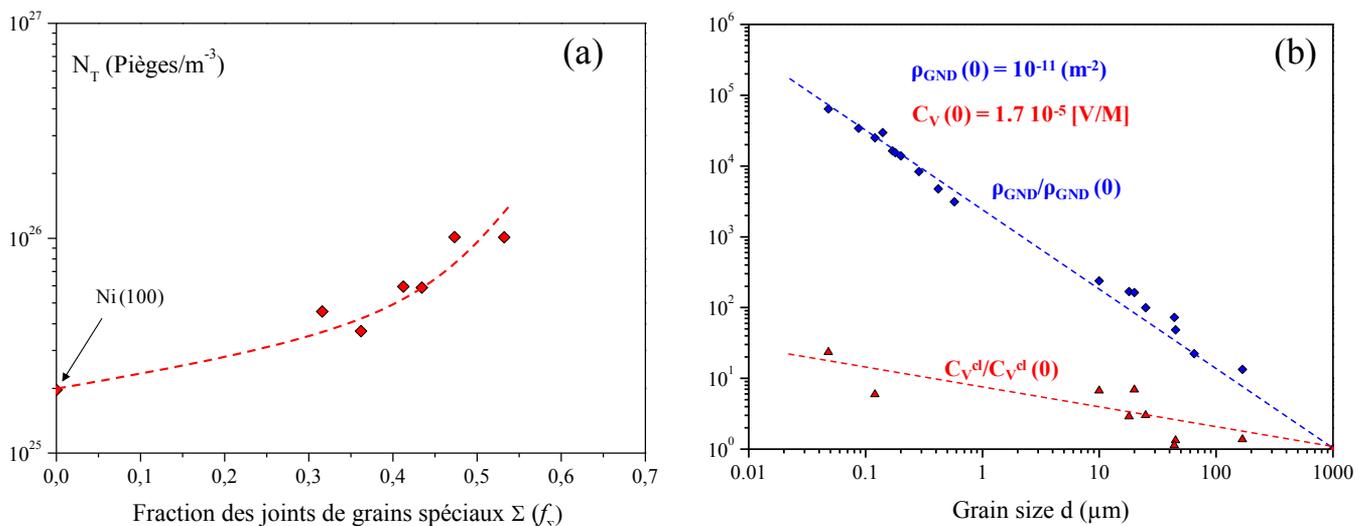


Figure 9. (a) Evolution de la densité des sites de piégeage en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux. (b) évolution de la densité de dislocation de type GND et de la concentration de lacunes en fonction de la taille de grain ((0) correspond aux valeurs obtenues sur monocristaux pour lequel une taille de grains a été choisie arbitrairement à 1mm).

5. CONSEQUENCES SUR LA RUPTURE INTERGRANULAIRE

Nous avons clairement mis en évidence le rôle joué par la nature même du joint de grains sur son caractère piégeant ou favorisant la diffusion de l'hydrogène. A présent, il nous faut discuter de l'impact de cet aspect sur la rupture de nature intergranulaire. Cette dernière intervient fréquemment en présence d'hydrogène dans les métaux. L'idée la plus communément avancée est que l'hydrogène, comme d'autres solutés, réduit l'énergie d'interface (ici intergranulaire) favorisant un critère de rupture fragile sous une contrainte critique de type Griffith. Dans le cas du nickel polycristallin, l'allongement à rupture diminue en fonction de la fraction de joints de grains généraux (figure 10a). Ce type de joints de

grains est donc le plus sensible à la FPH. C'est aussi le lieu privilégié d'un court-circuit de diffusion. Il est donc raisonnable de penser que le critère de rupture fragile à formaliser ne doit pas seulement dépendre d'une concentration critique d'hydrogène mais aussi d'un flux. Notons enfin que l'écart sur l'allongement à rupture obtenu pour deux fractions de joints de grains spéciaux diminue lorsque la concentration en hydrogène augmente (figure 11b). Les joints de type CSL ont donc aussi un caractère fragile qui intervient pour des teneurs en hydrogène plus importantes. Bien que nous voyons ici clairement des tendances se dessiner, il reste un grand nombre d'interrogations sur le poids respectif des joints de grains R et CSL qui ne pourront être levées qu'en passant par une étude systématique des différents joints sur des bicristaux.

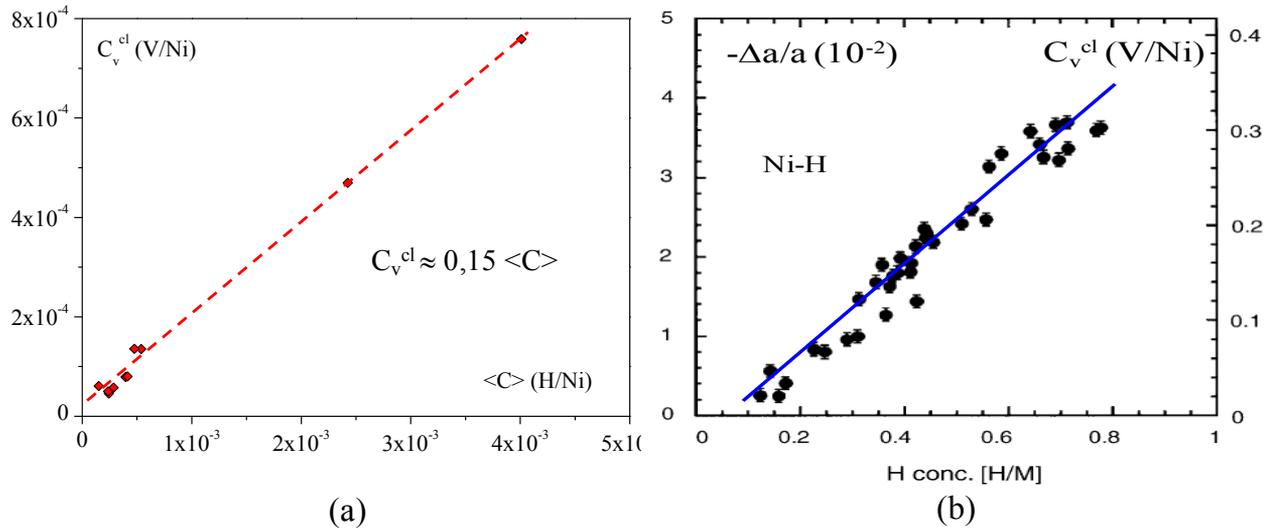


Figure 10. Evolution de la concentration de lacunes en fonction de la concentration moyenne en hydrogène (a) nickel polycristallin (Oudriss et al., 2012b) (b) nickel monocristallin (Harada et al., 2005).

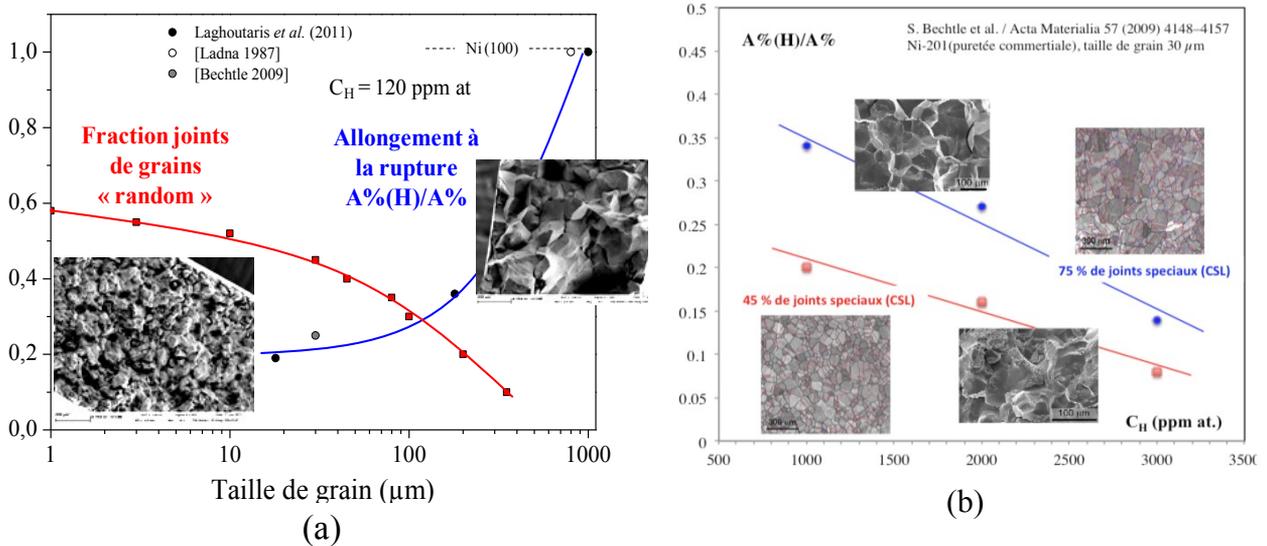


Figure 11. (a) Impact de la fraction de joints de grains généraux (Random) sur l'allongement à la rupture dans le nickel en présence de l'hydrogène. (b) réduction de l'allongement à rupture en fonction de la concentration en hydrogène pour deux fractions de joints de grains spéciaux (CSL) (Oudriss, 2012c).

6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les présents travaux constituent une base de réflexion sur le rôle joué par les joints de grains comme sites préférentiels à la diffusion et/ou au piégeage de l'hydrogène. Ce questionnement reste une étape essentielle si nous souhaitons comprendre l'impact de l'hydrogène sur la rupture intergranulaire. Le couplage d'une technique de caractérisation microstructurale, de techniques de perméation électrochimique et de la spectroscopie de désorption thermique a permis d'apporter plusieurs éléments de réponse à des phénomènes qui ont fait l'objet de nombreux débats. L'accélération de la diffusion de l'hydrogène le long des joints est directement associée aux joints de grains généraux de forte désorientation. Ces derniers se caractérisent par une structure désordonnée, par des fortes énergies et par un volume libre important. Les joints de grains de faible désorientation ($\Sigma 1$) et ceux de forte désorientation de la catégorie CSL ($\Sigma 3$ - $\Sigma 29$) représentent des zones privilégiées de

ségrégation de l'hydrogène. En effet, en raison de leur structure ordonnée, la désorientation de ces joints de grains est accommodée par des réseaux de dislocations géométriquement nécessaires et par des lacunes. Ces défauts constituent des pièges d'énergie importante pour l'hydrogène. Dans le cas du nickel polycristallin avec des tailles de grains micrométriques, lorsque la fraction des joints généraux et leur degré de percolation sont importants, le phénomène de court-circuit de diffusion représente le principal mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le nickel. D'autre part, lorsque la fraction des joints « Spéciaux » augmente (diminution de la taille de grain, tout en restant dans la gamme micrométrique), alors la densité de pièges augmente, impliquant ainsi une dominance du processus de piégeage sur le mécanisme de court-circuit de diffusion. Dans le cas du nickel nanocristallin, malgré une forte densité de sites de piégeage, une accélération de la diffusivité de l'hydrogène se produit. Cela est directement associé à la présence de fortes densités de jonctions triples. Effectivement, en raison de leur excès de volume libre important, les jonctions triples constituent elles aussi des promoteurs à la diffusion de l'hydrogène. En revanche, l'incorporation d'éléments légers dans le nickel nanocristallin est susceptible d'influencer le transport de l'hydrogène. Il est difficile aujourd'hui de dissocier l'effet de ces impuretés des autres paramètres métallurgiques influençant les mécanismes de diffusion. Les fortes concentrations de lacunes estimées dans les différentes microstructures après chargement en hydrogène font écho au phénomène de « surabondance de lacunes » (SAV) qui a été observé dans plusieurs matériaux soumis à de fortes pressions et températures. Nos résultats suggèrent que l'hydrogène favorise la formation de lacunes probablement au voisinage des joints de grains. Les joints de grains généraux semblent être les plus sensibles à la rupture intergranulaire induite par la présence d'hydrogène. Ce résultat suggère que l'hydrogène diffusible est le plus endommageant et que les critères à développer devront prendre en compte un flux d'hydrogène et non pas seulement une concentration critique. Les perspectives à ces travaux sont nombreuses. Nous n'en soulignerons que deux dans le présent écrit. La première est associée au rôle que joue la connectivité des joints de grains sur les processus de diffusion, paramètre moteur dans la propagation d'une fissure intergranulaire (Osman Hoch *et al.*, 2013). La deuxième concerne la contribution de la plasticité intragranulaire au processus de transport et de piégeage de l'hydrogène (Oudriss *et al.*, 2013). Ce dernier point est aussi de nature dynamique.

REFERENCES

- Al-Nahlawi T. A. K. et Heuser B. J., *Scr. Metall. Mater.*, 32, (1995), pp. 1619- 1624.
- Bastos A., Zaefferer S., Raabe D. et Schuh C., *Acta Mater.*, 54, (2006), pp. 2451-2462
- Bouhattate J., Legrand E., Feugas X., *Int. J. Hydrogen Energ. Part. I*, 36, 19, (2011), pp. 12644-12652.
- Børgesen P., Scherzer B. M. U., et Möller W., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 7-8, (1985), pp. 67-70.
- Brandon D. G., *Acta Metall.*, 14, (1966), pp. 1479-1484.
- Brass AM, Chanfreau A. *Acta Mater.*, 44 (1995) p. 3823.
- Broom D.P., *Int. J. Hydrogen Energ.*, 32, (2007), pp. 4871-4888.
- Carr N. et McLellan R., *J. Phys. Chem. Solids*, 67, (2006), pp. 1797-1802.
- Chen Y. et Schuh C. A., *Scripta Mater.*, 57, (2007), pp. 253-256.
- Feugas X. et Haddou H., *Metall. Trans. A*, 34 A, (2003), pp. 2329-2340.
- Frappart S., Feugas X., Creus J., Thebault F., Delattre L., Marchebois H., *J. Phys. Chem. Solids*, 71, (2010), pp. 1467-1479.
- Frappart S., Feugas X., Creus J., Thebault F., Delattre L., Marchebois H., *Mater. Sci. Eng. A*, 534, (2012), pp. 384-393.
- Frappart S., Creus J., Feugas X., *Conf. Int. A3TS, FPH*, Paris, 23-24 November (2010)
- Frappart S., Oudriss A., Feugas X., Creus J., Bouhattate J., Thébault F., Delattre L., Marchebois H., *Scr. Mater.*, 65, (2011), pp.859-862.
- Frappart S., Feugas X., Creus J., Thébault F., Delattre L., Marchebois H., *Metallurgical and Materials Transaction A*, in progress (2013).
- Fukai Y., Ishii Y., Goto Y. et Watanabe K., *J. Alloys Compd.*, 313, (2000), pp. 121-132.
- Fukai Y., Shizuku Y. et Kurokawa Y., *J. Alloys Compd.*, 329, (2001), pp. 195- 201.
- Fukai Y., *J. Alloys Compd.*, 356-357, (2003), pp. 263-269.
- Fukai Y., Mizutani M., Yokota S., Kanazawa M., Miura Y. et Watanabe T., *J. Alloys Compd.*, 356-357, (2003), pp. 270-273.
- Fukai Y., "The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties", Springer, Heidelberg, (2005), p. 497.
- Garbacz A., Ralph B. et Kurzydowski K. J., *Acta Metall. Mater.*, 43 (1995), 1541-1547.
- Godon A., Creus J., Feugas X., Conforto E., Pichon L., Armand C., et Savall C., *Mater. Charact.*, 62, (2011), pp. 164-173.

- Haddou H., Thèse: Université de Technologie de Compiègne (2003).
- Harada K., Tsurekawa S., Watanabe T. et Palumbo G., *Scr. Mater.*, 49, (2003(5 ?)), pp. 367-372.
- Hashin Z. et Shtrikman S., *J. Appl. Phys.*, 33, (1962), pp. 3125-3131.
- Hashin Z. et Shtrikman S., *Phys. Rev.*, 130, (1963), pp. 129-133.
- Keller C., Hug E. et Feugas X., *Int. J. Plast.*, 27, (2011), pp. 635-654.
- Kiuchi, K. et McLellan R.B., *Acta Metall.*, 31, (1983), pp. 961-984.
- Krom A. H. M. et Bakker A. D., *Metall. Trans. B*, 31, (2000), pp. 1475-1482.
- Leblond J. B. et Dubois D., *Acta Metall.*, 31, (1983), pp. 1459-1469.
- Leblond J. B. et Dubois D., *Acta Metall.*, 31, (1983), pp. 1471-1478.
- Lee S.-M. et Lee J.-Y., *Metall. Trans. A*, 17, (1986), pp. 181-187.
- Legrand E., Bouhattate J. et Feugas X., *Int. J. Hydrogen Energ. Part II*, 37, (2012), pp. 13574-13582.
- Legrand E., Bouhattate J., Feugas X., Touzain S., Garmestani H., Khaleel M. et Li D.S., *Comp. Mater. Sci.*, in press (2013).
- Leckbir C., Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle, octobre (2012).
- Mine Y., Horita Z. et Murakami Y., *Acta Mater.*, 58, (2010), pp. 649-657.
- Nagamanasa K. H., Gokhale S., Ganapathy R. et Sood A. K., *PNAS*, 108, (2011), pp. 11323-11326.
- Nabb A. Mc. et Foster P.K., *Trans. Metall. Soc. AIME.*, 227, (1963), 618-627.
- Nordlander P., Nørskov J. K., Besenbacher, F., Myers, S. M., *Phys. Rev. B*, 40, (1989), pp. 1990-1992
- Osman Hoch B., Legrand E., Metsue A., Feugas X. et Bouhattate J., colloque MECAMAT, Aussois, (2013).
- Oriani, R. A. *Acta Metall.*, 18, (1970), pp. 147-157.
- Oudriss A., Frappart S., Legrand E., Bouhattate B., Creus J., Savall C. et Feugas X., *Inter. conf. Steel & Hydrogen*, Gant, (2011)
- Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Savall C., Peraudeau B. et Feugas X., *Scr. Mater.*, 66, (2012a), pp. 37-40.
- Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C. et Feugas X., *Acta Mater.*, 60, (2012b), pp. 6814-6828.
- Oudriss A., Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle, décembre (2012c).
- Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Savall C. et Feugas X., colloque MECAMAT, Aussois, (2013).
- Savall, C., Godon, A., Creus, J. et Feugas, X., *Surf. Coat. Technol.*, 206, (2012), pp. 4394-4402.
- Schuh CA, Kumar M, King WE. *Acta Mater.*, 51, (2003), p. 687.
- Schuh CA, Minich RW, Kumar M. *Philos Mag.*, 83, (2003), p.711.
- Palumbo G., Aust K. T., Lehockey E. M., Erb U. et Lin P., *Scr. Mater.*, 38, (1998), pp.1685-1690.
- Prasad M. J. N. V. et Chokshi A. H., *Scr. Mater.*, 63, (2010), pp.136-139.
- Priester L., "Les joint de grains : de la théorie à l'ingénierie ", EDP Sciences ed., (2006), p. 484.
- Randle V., *Acta Mater.*, 52, (2004), pp. 4067-4081.
- Randle V., Rohrer G. S., Miller H. M., Coleman M. et Owen G. T., *Acta Mater.*, 56, (2008), pp. 2363-2373.
- Rupert T. J., Trenkle J. C. et Schuh C. A., *Acta Mater.*, 59, (2011), pp. 1619- 1631.
- Tucker G.J. et al., *Int. J. of Plasticity*, 27, (2011), pp. 841-857.
- Setman D., Schafner E., Korznikova E. et Zehetbauer M., *Mater. Sci. Eng. A*, 493, (2008), pp. 116-122.
- Watanabe T. et Tsurekawa S., *Acta Mater.*, 47, (1999), pp. 4171-4185.
- Watanabe T. et Tsurekawa S., *Mater. Sci. Eng., A*, 387-389, (2004), pp. 447- 455.
- Yao J. and Cahoon J. R., *Acta. Metall. Mater.*, 39, (1990), pp. 119-126.
- Zang D., Maroevic P. et McLellan R. B., *J. Phys. Chem. Solids*, 60, (1999), pp. 1649-1654.
- Zhang H., Srolovitz D. J., Douglas J. F., and Warren J.A., *PNAS*, 106, (2009), pp. 7735-7740.