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

Simon Frappart

▶ **To cite this version:**

Simon 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. Autre [cond-mat.other]. Université de La Rochelle, 2011. Français. NNT : 2011LAROS358 . tel-01016688

HAL Id: tel-01016688

https://theses.hal.science/tel-01016688

Submitted on 1 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de La Rochelle

Vallourec & Mannesmann

Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences pour l'Environnement Gay Lussac

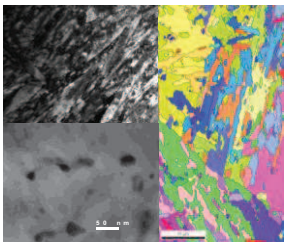
THÈSE
présentée par :

Simon FRAPPART

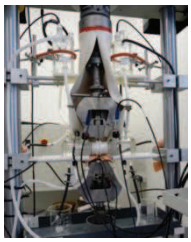
Soutenue le 30 Juin 2011

pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle
Discipline : ***Sciences et Génie des Matériaux***

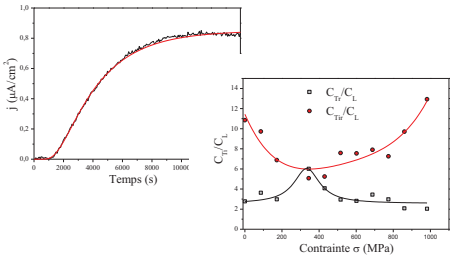
Des éléments de compréhension sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les aciers martensitiques trempés et revenus à haute limite d'élasticité



Microstructure



Perméation Electrochimique



Propriétés

JURY :

Eric ANDRIEU	Professeur, ENSIACET-CIRIMAT, Toulouse	*Rapporteur*
Bernard NORMAND	Professeur, INSA, Lyon	*Rapporteur*
Cédric BOSCH	Chargé de Recherche, Ec. Nat. Sup. Mines, St-Etienne	*Examinateur*
Jean-Marc OLIVE	Chargé de Recherche HDR CNRS, Université Bordeaux 1	*Examinateur (Président)*
Xavier FEAUGAS	Professeur, LEMMA, Université de La Rochelle	*Directeur de Thèse*
Juan CREUS	MCF HDR, LEMMA, Université de La Rochelle	*Co-Dir. de Thèse*
Laurent DELATTRE	Ingénieur de Recherches, V&M France	*Encadrant Industriel*

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

La Fragilisation par l'hydrogène (FPH) est un phénomène complexe de dégradation des matériaux métalliques dont les mécanismes sont dépendants de nombreux paramètres tels que la nature du matériau (composition chimique, traitement thermique), l'environnement ou l'état de contrainte. L'objectif de ce travail est d'apporter 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 utilisés pour les applications « Oil and Gas ». Notons que cette étude se situe en amont de la problématique endommagement. Dans ce contexte, il s'agit d'identifier les sites de piégeage de l'hydrogène en regard de la métallurgie des matériaux. La mise au point d'un montage de perméation électrochimique et d'un protocole de dépouillement des résultats a permis une nouvelle approche critique dans l'exploitation des résultats issus des essais électrochimiques. De cette procédure, plusieurs aspects ont été considérés : les rôles de l'épaisseur de la membrane, de l'état de surface de la face de détection, de la microstructure et enfin, d'un état mécanique. La mise en relation de l'évolution de la microstructure avec les paramètres physiques associés aux phénomènes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène permettront de conduire une première réflexion « vers l'endommagement ».

Mots clés : acier martensitique trempé et revenu, hydrogène, diffusion, piégeage

New elements to understand hydrogen diffusion and trapping mechanisms in quenched and tempered HSLA martensitic steels

Hydrogen Embrittlement (HE) is a complex phenomenon responsible of metal degradation. It mainly depends on the material (chemical composition, heat treatment), the environment or the mechanical state. The main goal of this study is to give new elements to understand hydrogen diffusion and trapping mechanisms in High Strength Low Alloy martensitic steels used in the field of "Oil and Gas" applications. In this way, the purpose is to identify hydrogen trapping sites related to microstructural features as a basis for a better knowledge concerning HE. Thus, accurate electrochemical permeation set-up (with or without a mechanical state) were developed as well as a procedure to thoroughly analyze experimental data. An original approach on how to interpret electrochemical permeation results has been therefore performed. Afterward, the effect of different critical parameters has been assessed *i.e.* the membrane thickness, the surface state of the detection side as well as the microstructure and the mechanical state. The relationship between physical parameters associated to diffusion and trapping with the microstructure evolution will give rise to a first thought "toward the embrittlement".

Keywords: quenched and tempered HSLA martensitic steel, hydrogen, diffusion, trapping

- Remerciements -

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre le centre de recherche de Vallourec (Vallourec Research Aulnoye) du groupe Vallourec & Mannessmann France et le Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA) de l'université de la Rochelle sous l'encadrement de X. Feaugas, J. Creus et L. Delattre.

Je voudrais avant tout remercier V&M France et le VRA pour le financement de ces travaux.

Je remercie messieurs Xavier Feaugas et Juan Creus : leur sympathie, leur fabuleux encadrement de ce travail, les déplacements à rebondissements… Bien que voyager ensemble relève du challenge, cela restera des bons souvenirs. Merci !
Je remercie également mes collègues du VRA, Laurent Delattre, Florian Thébault et Hervé Marchebois pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions.
Le dévouement de chacun dans ce projet m'a permis de construire un travail dit « de qualité ». Vos expériences m'ont ouvert la voie vers une nouvelle carrière.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail: Jean-Marc Olive, Eric Andrieu, Bernard Normand et Cédric Bosch.

Je souhaite exprimer ma gratitude à mes collègues du LEMMA pour une vie en communauté exemplaire: Bruno, Céline, Christelle, Cyril, Stéphane, Jamaa, Gigi, Cathy, Fernando, Gilles, René, Josseline, Stéphanie, Egle, Jean-luc, Sébastien, Roselyne, Marc, Philippe, Danielle, Martine, Isabelle, Jacquy…

Mon amitié va également à tous mes collègues doctorants et amis qui ont mis l'ambiance et partagé avec moi des moments plus qu'agréables : les Rabalous (Ludo, Baptiste et Sylvain), Benoit, Abdelali, Martin, Loïc, Maël, Dan, Geoffroy, Mathieu, Andréa, Ilanith, Jacques-André et Aurélie.

Finalement, je souhaite remercier ma famille et ma tendre Ana qui a eu le courage de me supporter pendant cette période. Un beso muy fuerte.

A Bientôt…

- Sommaire -

Introduction 7

CHAPITRE I - Les interactions Hydrogène-Métal : une revue bibliographique

A - La métallurgie des aciers martensitiques et les différentes échelles d'hétérogénéités..... 14

A.1 - Nature de la transformation martensitique et cristallographie 14

A.2 - Une microstructure à interfaces multiples..... 18

A.3 - L'état de précipitation 24

A.4 - Les dislocations..... 27

A.5 - Les lacunes 27

A.6 - Synthèse : récapitulatif des échelles d'hétérogénéités 28

B - La diffusion et la ségrégation de l'hydrogène au sein des métaux cubiques centrés 30

B.1 - La modélisation de la diffusion 30

B.2 - Les court-circuits de diffusion..... 34

B.3 - Le piégeage de l'hydrogène..... 35

B.4 - Les Réactions d'Evolution et d'Absorption de l'Hydrogène (REH et RAH) 37

C - Les techniques d'études de la diffusion et de la ségrégation de l'hydrogène 40

C.1 - La technique de perméation électrochimique..... 41

C.2 - La Spectroscopie de Désorption Thermique 58

C.3 - D'autres techniques pour la caractérisation H-matière..... 60

D - L'effet d'un état métallurgique et d'une déformation sur la diffusion et la ségrégation de l'hydrogène..... 61

D.1 - Effet des propriétés mécaniques..... 61

D.2 - Effet d'un état de contrainte/déformation 63

Originalité du travail 65

CHAPITRE II - Caractérisation microstructurale et comportement mécanique des aciers

A - La nature des matériaux étudiés 69

A.1 - Mode opératoire 70

A.2 - La composition chimique 71

A.3 - Les traitements thermiques 71

A.4 - Détermination de la taille des anciens grains γ par microscopie optique (MO) 72

A.5 - Caractérisation de la microstructure par MEB/EBSD 72

A.6 - Caractérisation de la microstructure par MET 74

Synthèse sur la caractérisation microstructurale 83

B - Le comportement mécanique des aciers 85

B.1 - Mode opératoire 85

B.2. Les essais de traction 86

B.3. Les essais de relaxation 90

Synthèse sur le comportement mécanique 102

CHAPITRE III - Démarche expérimentale mise en place pour la perméation électrochimique

A - Mode opératoire 108

A.1 - La préparation des échantillons 108

A.2 - Le montage expérimental 108

A.3 - La procédure expérimentale d'un essai de perméation électrochimique 110

B - Influence de la densité de courant cathodique et de la température 112

B.1 - Détermination des conditions de polarisation 112

B.2 - Influence de la densité de courant cathodique et de la température : les données brutes 115

C - Calcul des paramètres caractérisant le matériau vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène 118

C.1 - Le coefficient de diffusion apparent D_{app} et la concentration d'hydrogène en sub-surface C_{0app} 118

C.2 - Estimation des concentrations C_L, C_{Tr} et C_{Tir} 122

C.3 - Détermination du coefficient de diffusion interstitiel D_L 124

C.4 - Détermination du nombre de sites de piégeage N_T 129

C.5 - Détermination des énergies liées à la diffusion ΔE_L et E_a, au piégeage ΔE_{TL} et du nombre de sites interstitiels N_L 130

Synthèse 137

CHAPITRE IV - Rôles de l'épaisseur, de la surface et de la microstructure

A - Rôle de l'épaisseur de la membrane 142

A.1 - Evolution du flux en régime « stationnaire » en fonction de l'épaisseur et de la densité de courant de chargement à partir d'analyses expérimentales 142

Synthèse sur le rôle de l'épaisseur 149

B - Rôle d'un film superficiel en surface de détection et du mode de chargement 150

B.1 - Caractéristiques du dépôt de Palladium 150

B.2 - Influence des conditions de chargement 152

Synthèse sur le rôle d'un film superficiel et du type de chargement 167

C - Rôle de la microstructure 169

C.1 - Rôle de la microstructure sur le coefficient de diffusion apparent et la concentration moyenne 170

C.2 - Détermination des énergies de diffusion, de piégeage et le nombre de sites interstitiels 174

Synthèse sur le rôle de la microstructure 180

D - Corrélation entre la technique de perméation électrochimique et le dosage par la spectroscopie de désorption thermique 182

D.1 - La préparation des échantillons et le protocole expérimental 182

D.2 - Corrélation entre l'hydrogène piégé irréversiblement déterminé par perméation et par désorption thermique 184

D.3 - Evaluation de la concentration maximale 186

D.4 - Détermination des énergies de piégeage ΔE_{TL} 187

Synthèse sur la corrélation entre la technique de perméation électrochimique et le dosage par la spectroscopie de désorption thermique 190

CHAPITRE V - Influence d'un état mécanique sur la diffusion, la solubilité et le piégeage de l'hydrogène

A - La perméation électrochimique sous contrainte imposée 195

A.1 - La préparation des échantillons 195

A.2 - Le montage expérimental 195

A.3 - La procédure expérimentale d'un essai de perméation électrochimique sous un état mécanique imposé 197

B - Influence d'un état de contrainte imposé 197

B.1 - Comportement générale des courbes de perméation électrochimique 198

B.2 - Influence d'une déformation sur le coefficient de diffusion apparent D_{app} 200

B.3 - Influence d'une déformation sur la concentration en hydrogène interstitiel C_L 202

B.4 - Influence d'une déformation sur la concentration en hydrogène piégé réversiblement C_{Tr} ... 207

B.5 - Influence d'une déformation sur la concentration en hydrogène piégé irréversiblement C_{Tir} 210

C - Effet d'un état mécanique sur les énergies d'activation 215

C.1 - Effet sur l'énergie d'activation de la diffusion E_a 218

C.2 - Effet sur l'énergie d'activation de piégeage E_{TL} 218

Synthèse sur le rôle d'un état de contrainte sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène .. 220

Conclusions et perspectives 223

Références bibliographiques 229

Annexes 241

- Introduction -

Dans l'industrie pétrolière, l'acier martensitique trempé et revenu à haute limite d'élasticité est généralement utilisé dans les milieux « Sour Service » (milieu agressif acide contenant du dihydrogène sulfuré H_2S) pour le « casing » (tube de cuvelage) et le « tubing » (tube de production). Bien qu'il soit considéré comme le plus performant en terme de propriétés mécaniques et de résistance à la Corrosion sous Contrainte (CSC), la dégradation fait intervenir des mécanismes liés à la Fragilisation par l'Hydrogène (FPH). L'absorption d'hydrogène peut conduire à la détérioration des propriétés mécaniques des nuances d'acier en contact avec l'environnement agressif, à la rupture de ces derniers et donc à une condamnation prématurée du puits de forage. Dans de tels milieux de service, l'intégrité de la structure métallique dépendra des propriétés physico-chimiques précises obtenues par des procédés d'élaboration spécifiques. Aujourd'hui, les activités R&D en Corrosion Sous Contrainte, notamment celles du centre de recherche de Vallourec (Vallourec Research Aulnoye VRA), permettent de développer les connaissances en matière de FPH pour les grades d'acier dits «Sour Service».

Actuellement, les notions d'hydrogène diffusible et piégé sont au cœur du débat sur les problématiques de l'endommagement. Les théories du piégeage de l'hydrogène seraient à l'origine de l'explication du phénomène de fragilisation des aciers par l'hydrogène. Ce piégeage se caractérise par une localisation préférentielle de l'hydrogène sur les hétérogénéités microstructurales (joints de grains, joints de lattes, précipités, dislocations, lacunes, inclusions…) induisant une perte des propriétés mécaniques. Dans ce contexte, il devient important de connaitre précisément les caractéristiques microstructurales et leurs conséquences sur le vecteur d'endommagement : ici, le transport et le piégeage de l'hydrogène.

De plus en condition de service, les structures sont soumises à l'action de contraintes mécaniques engendrant des modifications des caractéristiques de diffusion et piégeage de l'hydrogène. En effet, il a été démontré un impact sur la concentration et sur le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène lorsque le matériau est sous un état mécanique donné.

La connaissance des processus qui contrôlent la diffusion et le piégeage de l'hydrogène s'avère être déterminant pour une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement. Pour cela, il existe un grand nombre de techniques expérimentales permettant, d'une part, de caractériser la microstructure du métal considéré, et d'autre part, de mettre en évidence les interactions entre l'hydrogène et les différentes échelles d'hétérogénéités (figure 1). Le travail qui suit s'inscrit dans cette optique en utilisant différentes techniques de caractérisation de la microstructure et la technique de perméation électrochimique de l'hydrogène afin de mettre en évidence le rôle de la microstructure et de la contrainte sur la diffusion, la solubilité et le piégeage de l'hydrogène. Quatre aciers à haute

limite d'élasticité (HSLA) et de microstructure martensitique trempée et revenue sont utilisés afin d'approcher la problématique industrielle du VRA (Vallourec Research Aulnoye). Les différences de compositions chimiques et de traitements thermiques ont pour finalité d'obtenir une variabilité de microstructures permettant ainsi de mettre en évidence son effet sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène.

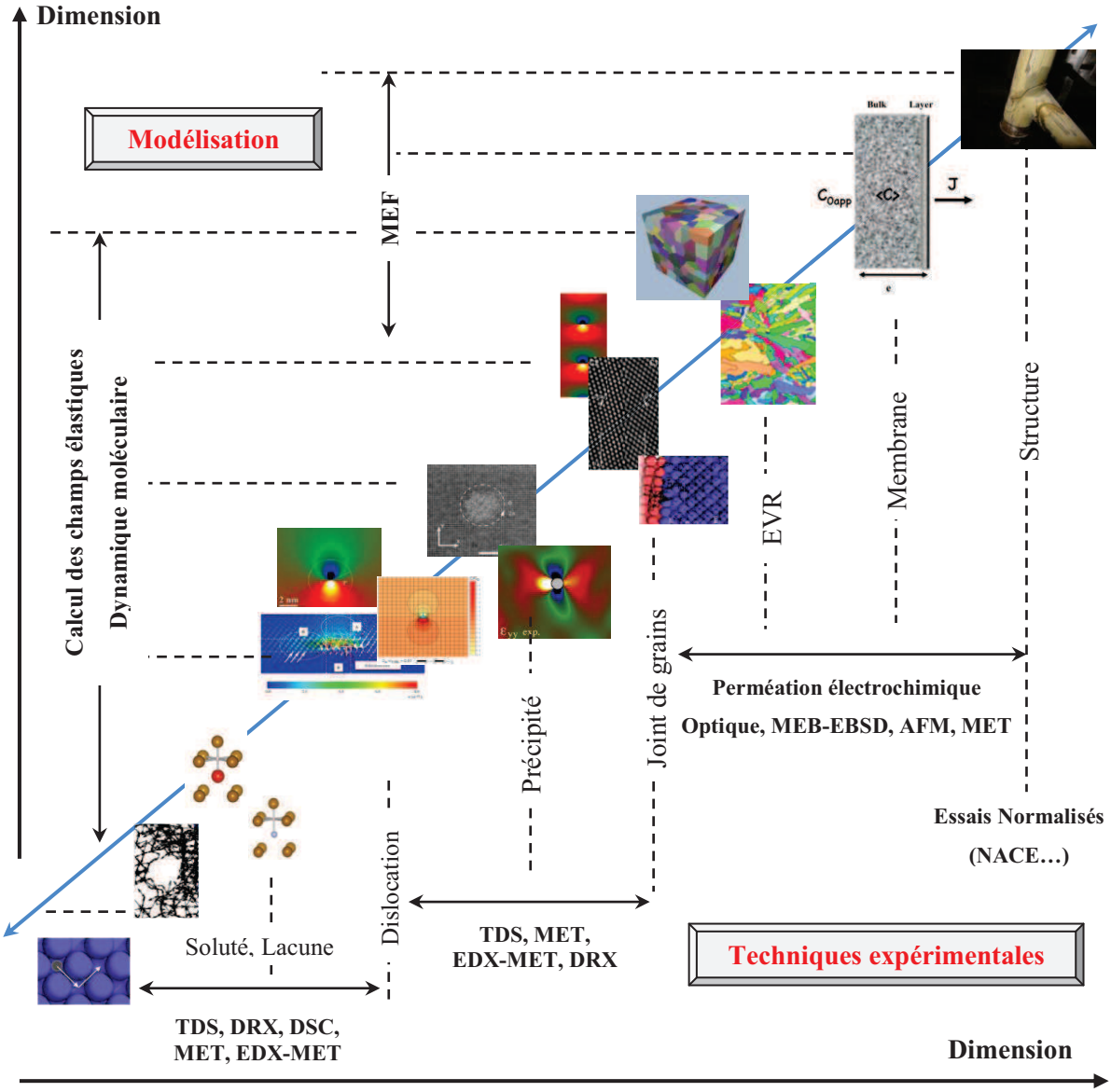


Figure 1 - Représentation des différentes échelles d'hétérogénéités et les techniques permettant d'appréhender les interactions hydrogène-structure ***[Frappart10²]***.

Le travail présenté ici a pour objectif de mettre en relation les données physiques extraites des essais de perméation électrochimique et de spectroscopie de désorption thermique avec les différentes caractéristiques de microstructure analysées. Ainsi, nous pourrions localiser les sites de ségrégation

préférentielle de l'hydrogène dans des matériaux martensitiques trempés et revenus. Pour atteindre cet objectif, le manuscrit a été structuré en cinq chapitres :

Le chapitre I est une revue bibliographique permettant de mettre en évidence la métallurgie des aciers et son rôle sur les phénomènes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Ce dernier aspect peut être approché par les différentes méthodologies expérimentales classiquement proposées pour l'étude de l'interaction Hydrogène-Métal. Nous mettrons un accent particulier sur la technique de perméation électrochimique sous chargement cathodique qui sera la méthode centrale de caractérisation utilisée dans ce mémoire.

Le chapitre II présente, dans une première partie, une description détaillée de la microstructure (MO, MEB-EBSD, MET) de chacun des alliages afin de définir les différentes échelles d'hétérogénéités pouvant interférer avec l'hydrogène diffusible. Dans une seconde partie, une caractérisation du comportement mécanique approfondie permettra de définir les domaines d'élasticité, de micro-plasticité et la plasticité généralisée associés à des processus thermiquement activés (mobilité des dislocations coins et/ou vis) au sein du matériau. Une méthodologie a été mise en place pour la caractérisation métallurgique et mécanique des matériaux, ceci afin de comparer leur comportement en relation avec leurs états métallurgiques.

Le chapitre III a pour objectif de définir un protocole expérimental de la technique de perméation électrochimique. Celui-ci fera intervenir les processus électrochimique régissant les Réactions d'Evolution et d'Absorption de l'Hydrogène (REH et RAH) conduisant à l'absorption en sub-surface suivie de la diffusion de l'hydrogène au cœur du matériau. Ensuite, une méthode d'analyse des données sera mise en place à partir des différents modèles de diffusion et de piégeage issus de la littérature. Cette méthode mettra en avant les possibilités qu'offre la perméation électrochimique afin d'accéder aux données physiques caractérisant l'interaction hydrogène/métal, en regard d'une variabilité de la microstructure ou de l'effet d'une contrainte.

Le chapitre IV représente le « noyau dur » de ce manuscrit. Les deux premières parties permettront de conduire des réflexions concernant les effets de l'épaisseur de la membrane sur la validité de la mesure (caractérisation à cœur ou en surface de la membrane) mais également de l'influence de l'état de surface de la face de détection (film d'oxyde ou de palladium). Cette deuxième étude fera également l'objet d'une étude comparative entre un chargement sous une pression partielle d'H_2S et un chargement cathodique. Finalement, une étude comparative des quatre alliages sera ensuite exposée. A ce stade, l'utilisation de la spectroscopie de désorption thermique permettra de déterminer les énergies de piégeage relatives à ce type de microstructure.

Enfin dans le chapitre V, nous proposons de mettre en évidence les évolutions du coefficient de diffusion apparent et des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé lorsque le matériau est soumis à un état mécanique. Il s'agit d'étudier chacun des domaines de comportement mécanique par l'intermédiaire d'un montage original de perméation électrochimique *in-situ* mise en place lors de ces travaux.

A l'issu de ce travail, nous retiendrons les résultats marquants de manière à suggérer un premier modèle lié aux différentes grandeurs physiques disponibles. Nous pourrions ainsi mener une réflexion ouverte « Vers l'endommagement » en considérant l'existence d'un « maillon faible ». En perspective de ces travaux, nous proposerons des essais expérimentaux particuliers dans le but de distinguer les effets de l'hydrogène diffusible et piégé.

CHAPITRE I

Les interactions Hydrogène-Métal
Une revue bibliographique

Sommaire - CHAPITRE I

A - La métallurgie des aciers martensitiques et les différentes échelles d'hétérogénéités..... 14

A.1 - Nature de la transformation martensitique et cristallographie 14

A.2 - Une microstructure à interfaces multiples..... 18

A.3 - L'état de précipitation 24

A.4 - Les dislocations..... 27

A.5 - Les lacunes 27

A.6 - Synthèse : récapitulatif des échelles d'hétérogénéités 28

B - La diffusion et la ségrégation de l'hydrogène au sein des métaux cubiques centrés 30

B.1 - La modélisation de la diffusion 30

B.2 - Les court-circuits de diffusion..... 34

B.3 - Le piégeage de l'hydrogène..... 35

B.4 - Les Réactions d'Evolution et d'Absorption de l'Hydrogène (REH et RAH) 37

C - Les techniques d'études de la diffusion et de la ségrégation de l'hydrogène 40

C.1 - La technique de perméation électrochimique..... 41

C.2 - La Spectroscopie de Désorption Thermique 58

C.3 - D'autres techniques pour la caractérisation H-matière..... 60

D - L'effet d'un état métallurgique et d'une déformation sur la diffusion et la ségrégation de l'hydrogène..... 61

D.1 - Effet des propriétés mécaniques..... 61

D.2 - Effet d'un état de contrainte/déformation 63

Originalité du travail 65

Les interactions Hydrogène-Métal : une revue bibliographique

La fragilisation par l'hydrogène (FPH) des métaux a fait et fait encore l'objet de nombreux travaux. Si les mécanismes semblent être maintenant bien connus **[Troiano60, Vehoff83, Birnbaum94, Magnin96, Robertson09]**, ces derniers n'en demeurent pas moins très dépendants de l'état microstructural et de son évolution. Plus ces derniers seront complexes, plus il devient difficile d'identifier le processus d'endommagement. Il devient important de connaitre précisément les caractéristiques microstructurales et leurs conséquences sur le vecteur d'endommagement : dans le cas présent, le transport et le piégeage de l'hydrogène.

Afin de dégager une stratégie dans le cas de nos alliages martensitiques revenus, nous proposons dans un premier temps d'exploiter les données de la littérature les plus récents. Ainsi, nous essaierons, d'une part, de porter un regard critique sur la métallurgie de ces aciers, son rôle sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène, et d'autre part, d'évaluer les méthodologies expérimentales classiquement proposées afin d'approcher des données caractéristiques des processus mis en jeu.

A - La métallurgie des aciers martensitiques et les différentes échelles d'hétérogénéités

Un métal est un réseau cristallin dont l'arrangement atomique lui confère des propriétés physico-chimiques particulières. A titre d'exemple, l'orientation du cristal a des effets sur l'adsorption et l'absorption de l'hydrogène qui reste encore mal compris **[Harrington87, Lasia90, Gao94, ElAlami07, Lekbir10]**. Cependant, l'étude de l'interaction hydrogène-matière ne se limite pas à des phénomènes de surface ou de sub-surface. Dans les approches industrielles les plus classiques, les théories de piégeage de l'hydrogène au cœur du matériau sont généralement évoquées pour expliquer les phénomènes de fragilisation des aciers, sans pour autant écarter les effets de l'hydrogène diffusible. Ce piégeage se caractériserait par une localisation préférentielle de l'hydrogène dans certains défauts du réseau cristallin (joints de grains, précipités, dislocations, lacunes…). Dans le cadre de ces travaux, la martensite est la phase étudiée, c'est pourquoi, avant de discuter des phénomènes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène, il apparait judicieux de décrire cette microstructure et en particulier de définir les différentes échelles des hétérogénéités pouvant rentrer en interaction avec l'hydrogène diffusible.

A.1 - Nature de la transformation martensitique et cristallographie

A.1.1 - La transformation martensitique : des aspects généraux

La transformation martensitique est issue de la trempe d'un acier au carbone à partir de la phase homogène stable à haute température, l'austénite (phase γ). Le refroidissement très rapide empêche la diffusion du carbone et du fer. La martensite ainsi formée est une phase métastable issue d'une transformation dite « displacive » (changement de phase sans diffusion atomique mettant en jeu un mouvement coopératif des atomes à courte distance) de l'austénite en dessous d'une température seuil M_s : le passage d'un réseau Cubique à Faces Centrées (c.f.c) à Cubique Centré (c.c) est une déformation homogène du réseau appelée transformation de Bain. Par la suite, intervient une déformation hétérogène, essentiellement due à un glissement ou un maclage (opération qui amène une partie du cristal à être cisaillée entre deux plans qui vont former les interfaces avec la partie non déformée du cristal), qui ne modifie pas la structure de la martensite mais intervient afin de minimiser l'énergie de distorsion élastique et assurer la cohérence des interfaces. La dernière étape de la transformation consiste en une rotation du cristal **[Guo07]**.

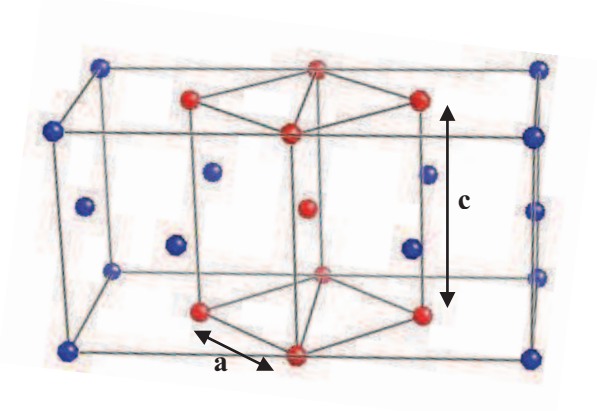


Figure I.1 – Relation de Bain entre un cristal CFC et CC - Maille cristalline tétragonale centrée TC de la martensite, Maille bleue : austénite γ (CFC), Maille rouge : martensite (TC), a et c les paramètres de maille

A partir de la température M_s, une phase tétragonale centrée (TC) apparait, dans laquelle le carbone reste en solution. Les dimensions de la maille cristalline TC de la martensite dépendent de cette teneur en carbone. La proportion transformée est une fonction de la température atteinte lors du refroidissement M_f. Lorsque la transformation est arrêtée à une température intermédiaire entre M_s et M_f, il subsiste une certaine quantité d'austénite résiduelle, située entre les lattes de martensites. La température M_s peut être calculée à partir de la composition chimique d'un acier selon la formule empirique de Andrews **[Andrews65]** (éq. I.1). Notons que cette dernière ne s'applique que si les aciers contiennent moins de 0,6% C et moins de 5% en chaque élément d'alliages (en % massique).

$$M_s(°C)=539-423C-30,4Mn-17,7Ni-12,1Cr-11Si-7,5Mo \quad \text{(I.1)}$$

D'autre part, la fraction d'austénite transformée en martensite lors d'un traitement par trempe jusqu'à la température θ est représentée par la formule empirique de Koistinen et Marburger (éq. I.2) **[Constant86]**.

$$\text{Fraction de martensite } (\%)=100\left[1-\exp\left(-0,011(M_s-\theta)\right)\right] \quad \text{(I.2)}$$

Il s'avère qu'une fraction volumique de martensite croissante conduit à une augmentation importante de la limite d'élasticité $\sigma_{0,2\%}$ **[Kocatepe06]**. Par ailleurs, il a été montré que la fraction d'austénite résiduelle augmente avec le taux d'éléments gamma-gènes tels que le carbone **[Mitamura00, Gerdemann04, Edmonds06]** (figure I.2), le cuivre et le manganèse **[Mi95, Mitamura00]** mais diminue avec le taux d'éléments alpha-gènes tels que le molybdène ou le chrome **[Mi95, Mitamura00]**. Notons que la fraction d'austénite résiduelle est un paramètre important vis-à-vis d'un phénomène de fragilisation par l'hydrogène puisque la solubilité de l'hydrogène dans la phase γ est

bien supérieure à celle dans la phase α (fer) ou α' (martensite) **[Chan91]**. Ainsi, l'interface α'/γ est un site favorable à l'endommagement sous contrainte.

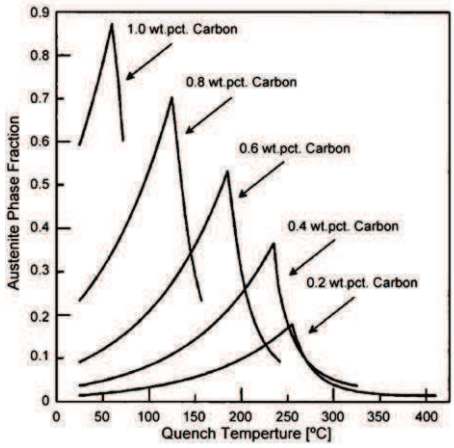


Figure I.2 - Prédiction de la teneur en austénite résiduelle à partir de différentes teneurs en carbone ***[Gerdemann04]****.*

A.1.2 - Les différents sites interstitiels

A l'issu du traitement de trempe, la martensite possède une dureté (HV > 800) et une fragilité importantes. Ce durcissement est d'ordre physico-chimique. Un atome de carbone (r_C=0,077nm), plus volumineux que l'interstice où il est inséré, écarte les deux atomes de fer voisins. Le réseau du fer étant ainsi fortement distordu, ces perturbations imposent une « friction de réseau » importante au mouvement des dislocations et ainsi durcissent l'acier. Cet atome sélectionnera les sites induisant le moins de déformation élastique du réseau et/ou en déplaçant le minimum d'atomes du réseau. Dans la structure cubique centrée de la ferrite, le site tétraédrique est plus volumineux que celui de l'austénite. Cependant ce sont les sites octaédriques qui sont occupés par les atomes de carbone. Ce résultat met en évidence l'héritage de la transformation γ→α. Les sites octaédriques sont les centres des faces et les milieux des arêtes d'un cristal c.c (ou t.c dans le cas de la martensite) : (½, ½, 0) et (0, 0, ½). Chaque site est entouré de six atomes du réseau de base, d'où le nom du site. Les sites tétraédriques se trouvent sur les faces à mi-distance entre deux sites octaédriques en (½, ¼, 0). Une maille c.c compte au total six sites octaédriques et douze sites tétraédriques.

Tableau I.1 – Rayons des sites interstitiels r_i dans le réseau cubique centré de la ferrite α, avec a le paramètre de maille, N_p le nombre de proches voisins, N le nombre de sites rapportés à un atome et N_{int} le nombre de site interstitiel par unité de volume ***[Krom00]***.

Structure	Site	N_p	N	r_i (nm)	N_{int} (m^{-3})
Cubique Centré	tétraédrique	4	6	0.067a	$5.1x10^{29}$
	octaédrique	6	3	0.127a	$7.6x10^{29}$

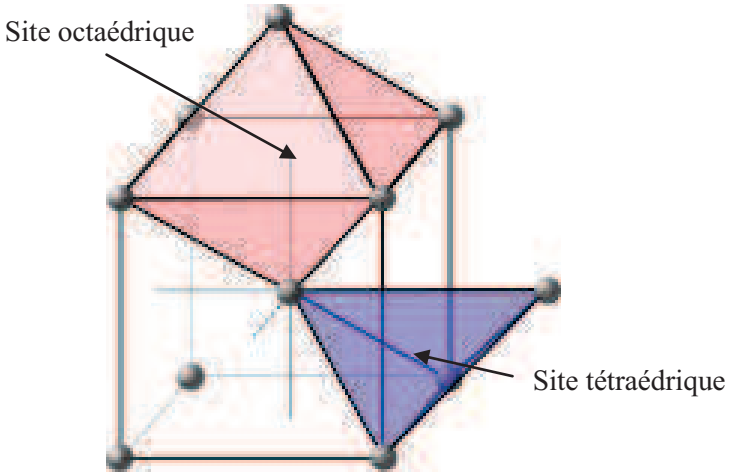


Figure I.3 – Représentation d'un site octaédrique (en rouge) et d'un site tétraédrique (en bleu) dans une maille c.c.

Les dimensions de la maille tétragonale de la martensite dépendent de la teneur en carbone (éq. I.3). Le paramètre c croît en même temps que la teneur en carbone, alors que le paramètre a décroît (figure I.4). L'extrapolation des deux lois de variation jusqu'à %C=0 conduit au paramètre de maille du fer α (a=c=0,2866 nm) **[Bénard84]**. Kurdjumov donne la relation **[Bénard84]** :

$$\frac{c}{a}=1+0,046\%mass.C \qquad \text{(I.3)}$$

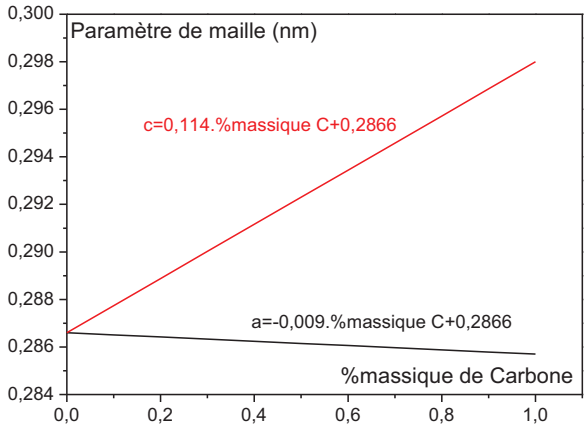


Figure I.4 – Variation des paramètres de maille a et c en fonction de la teneur massique en carbone ***[Bénard84]***.

Le carbone est en solution solide par insertion dans le fer α **[Béranger97]** et la solubilité du carbone est donnée par l'équation (I.4) **[Bénard84]**. Selon le diagramme binaire stable Fer-Carbone, sa solubilité maximale dans le fer α est d'environ 0,022 %mass.C (0,09%at soit $1,88.10^{25}$ m^{-3}) et de 2,1%mass.C dans le fer γ (9,07%at soit $9,49.10^{26}$ m^{-3}). La fraction de carbone dans les sites interstitiels de la phase α ou α' ne représentant que 0,004% des sites interstitiels tétraédriques disponibles **[Hirth80]**. Cette densité d'atomes ne perturbera que peu la diffusion de l'hydrogène associé aux sites tétraédriques. Cette réflexion doit être cependant modérée car elle reste uniquement d'ordre statistique.

$$\%mass.C = 12 \times exp\left(-\frac{9700}{RT}\right) \qquad \text{(I.4)}$$

A.2 - Une microstructure à interfaces multiples

A.2.1 - Une hiérarchie microstructurale à différentes échelles

La morphologie des aciers martensitiques fait partie de la famille des matériaux « multi-cristallins ». Contrairement à des microstructures simples tel que la ferrite (fer α), la martensite est une phase complexe constituée d'un ensemble de lattes parallèles réunies dans une structure appelée « paquet ». Dans chaque ancien grain austénitique (dit grain γ), plusieurs paquets peuvent être observés, selon le nombre de variants développés lors de la phase de refroidissement. Ces mêmes paquets peuvent à leur tour être subdivisés en blocs dans lesquels se trouvent les lattes de martensites de même orientation. Cette hiérarchie est schématisée dans les travaux de Kitahara **[Kitahara06]** (figure I.5-a) et est

exactement retrouvée dans les alliages industriels ou semi-industriels, quels que soient les éléments d'alliages ou les traitements thermiques (figure I.5-b) **[Morito06, Frappart10]**.

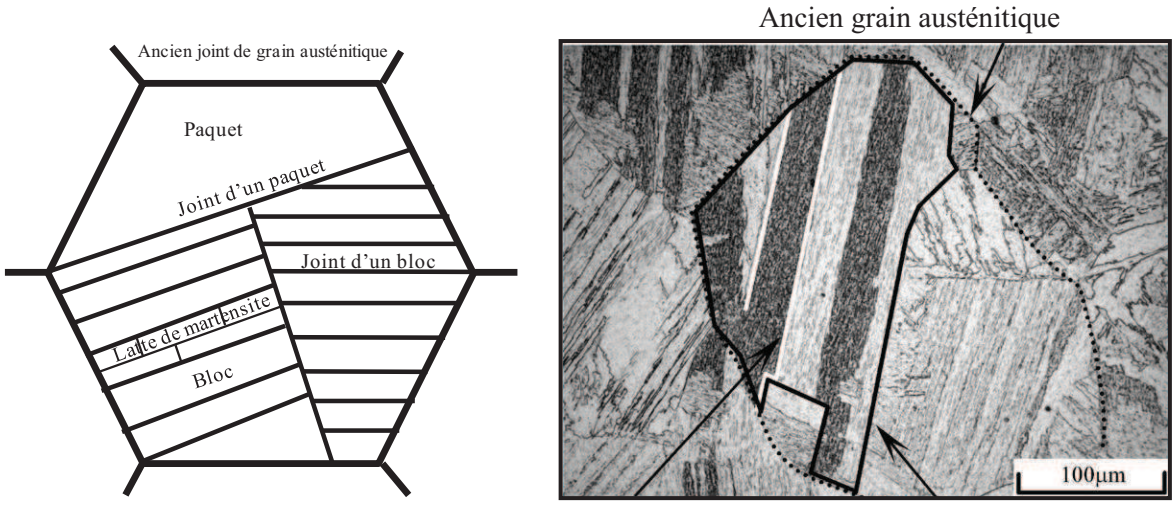
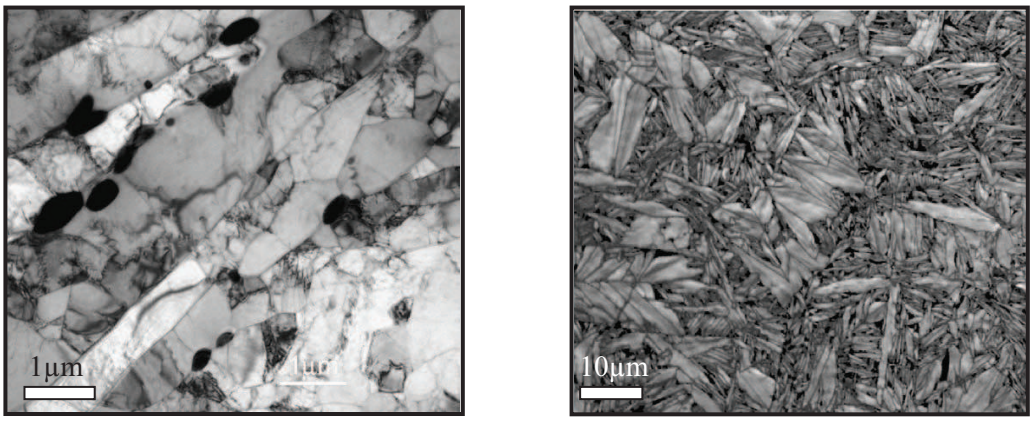


Figure I.5 - Représentation schématique de la microstructure martensitique (a) ***[Kitahara06]*** *associée à une micrographie optique d'un acier martensitique bas carbone C-Mn* ***[Morito06]****.*

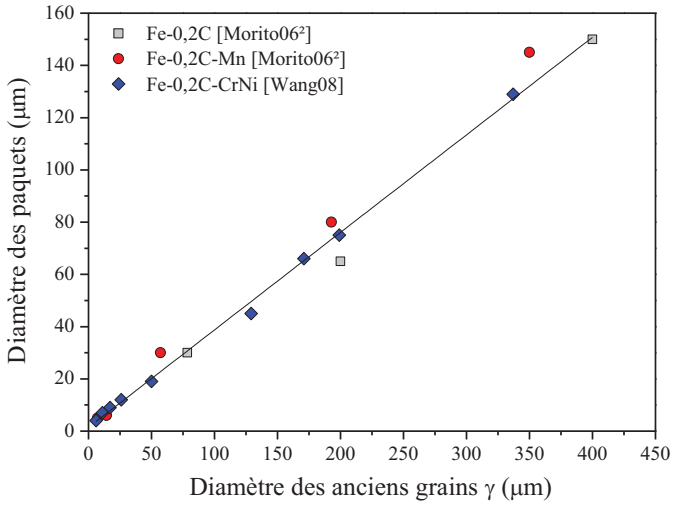
Dans les aciers à faible teneur en carbone (figure I.6-a), la martensite dite « massive » est constituée de lattes **[Wei05, Frappart10]** accolées les unes aux autres par leur face la plus importante. L'épaisseur des lattes est typiquement de l'ordre de 0,2 à 1 micron **[Bénard84, Morito06, Wei08, Frappart10]**. Cette structure est caractérisée par une forte densité de dislocations qui est en partie à l'origine de la dureté. Pour les aciers plus riches en carbone et en éléments d'alliage **[Kitahara05]** (figure I.6-b), la martensite « aciculaire » est constituée de plaquettes distribuées de manière irrégulière dans le grain d'austénite **[Liu06]**. Les nombreuses aiguilles de longueur et d'orientation variables s'entrecroisent, laissant des petites zones d'austénite non transformée aux interstices entre aiguilles.



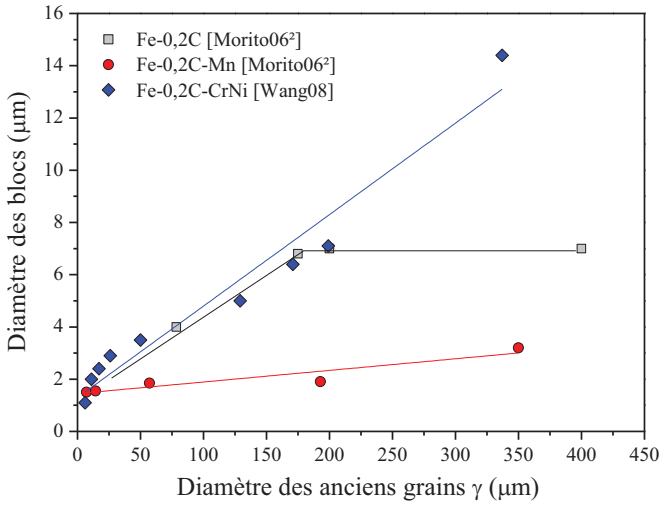
(a) (b)

Figure I.6 – Les différentes microstructures de la martensite, (a) acier martensitique Fe-0,2%mass.C trempée et revenue sous forme de lattes ***[Wei05]****, (b) acier martensitique Fe-28,5%at.Ni en plaquettes (microstructure aciculaire)* ***[Kitahara05]****.*

Les dimensions des paquets et des blocs dépendent de la taille initiale des anciens grains d'austénite. Une relation linéaire est observée entre le diamètre des paquets et le diamètre des anciens grains d'austénite (figure I.7-a) **[Morito06², Wang08]**. La largeur des blocs semblent également dépendre de la nature des éléments d'alliage (figure I.7-b) **[Morito06², Wang08]**. Par exemple, l'addition de manganèse semble favoriser la subdivision des paquets en bloc d'où un affinement de la microstructure et une augmentation des interfaces. Cette remarque n'est plus valide dans le cas des alliages au chrome ou au nickel. Autrement dit, les éléments d'alliage peuvent avoir des effets opposés ce qui se répercutera directement sur les propriétés physiques du matériau (mécanique, diffusion).



(a)



(b)

Figure I.7 - Evolution du diamètre des paquets (a) et des blocs (b) en fonction du diamètre des anciens grains d'austénite ***[Morito06², Wang08]***.

Le traitement d'austénisation (traitement d'homogénéisation des aciers à une température T>Ac3 du diagramme Fe-C) a également un impact sur la microstructure obtenue après refroidissement. En effet, l'augmentation de la température d'austénisation a pour effet d'augmenter la taille de grains et donc la largeur des blocs. Des études menées sur un acier martensitique DIN 17CrNiMo6 ont révélé à une diminution de type exponentielle de la contrainte maximale de rupture avec l'augmentation de la largeur des blocs (figure I.8) **[Wang08]**, confirmant la nécessité d'affiner la microstructure pour améliorer la résistance à d'importants états de contrainte.

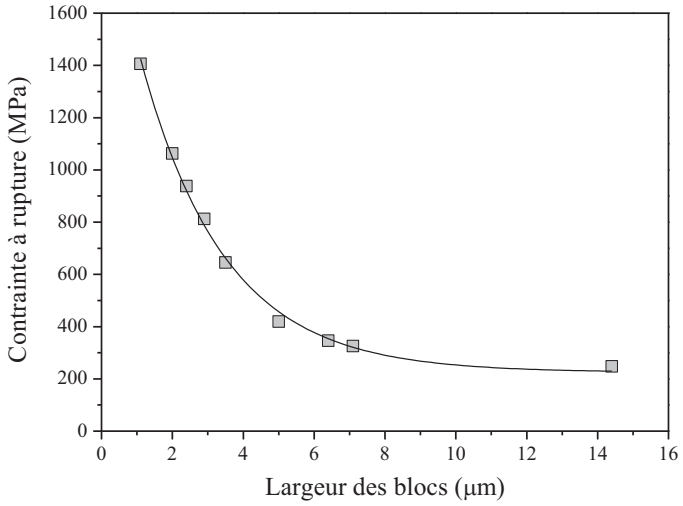
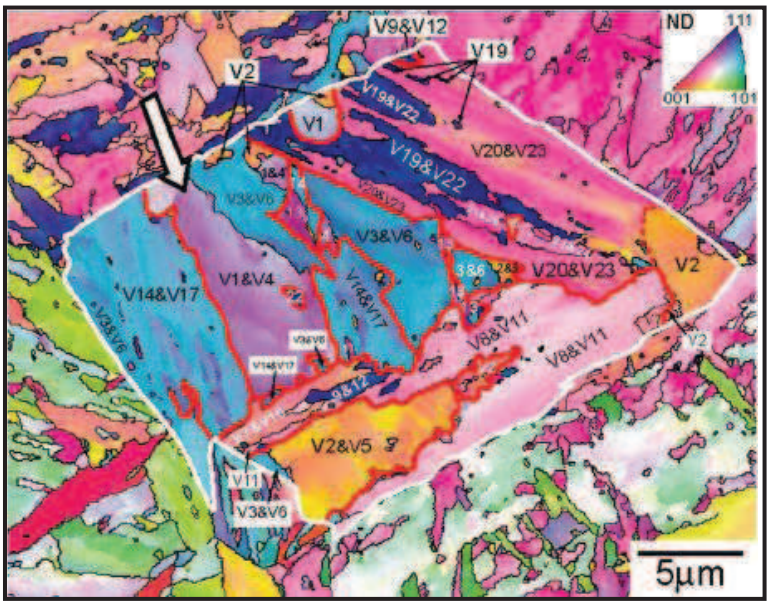


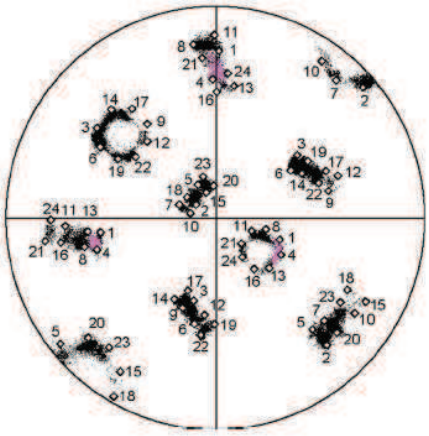
Figure I.8 - Evolution de la contrainte à rupture avec la largeur des blocs ***[Wang08]****.*

A.2.2 - Caractéristiques cristallographiques des lattes de martensite

La transformation martensitique est une transformation par cisaillement mettant en jeu deux phases distinctes séparées par une interface commune. Celle-ci est un plan invariant appelé plan d'habitat. La martensite se développe dans l'austénite sous forme de lattes ou aiguilles, appelées variantes caractérisées par des plans d'habitat et des orientations différentes. Ces variantes se forment par auto-accommodation à l'échelle des dislocations **[Putaux94]** afin de compenser les déformations des autres variantes. La transformation martensitique induit également un changement de volume conduisant à l'apparition de contraintes internes autour de la zone transformée. Dans les aciers à faible taux de carbone (≤ 0,4% mass.C), la description des microstructures met en évidence des relations d'orientation entre la martensite et l'austénite initiale partiellement retenue dans l'alliage : ce sont les relations d'orientation de Kurdjumov-Sachs (K-S). Pour des aciers plus alliés, les relations d'orientation sont les relations de Nashiyama-Wassermann (N-W). Les domaines élémentaires (paquet, bloc) se développent parallèlement à des plans particuliers de l'austénite dont l'orientation cristalline varie en fonction de la teneur en carbone de l'alliage : $\{111\}\gamma$ pour les basses et moyennes teneurs en carbone, voisine de $\{225\}\gamma$ pour des teneurs entre 0,5 et 1%wt C et $\{259\}\gamma$ pour les plus fortes teneurs **[Philibert98]**. De part leur symétrie, les systèmes cubiques présentent 24 variants cristallographiques pouvant se développer au sein d'un grain austénitique (cf. annexe 1). Des travaux de caractérisation par la microscopie électronique à transmission (MET) et par la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) ont mis en évidence ces 24 variants par les relations d'orientation K-S dans la martensite à moins de 0,4% mass.C **[Kithara06, Morito06]** (figure I.9 et annexe 1).



(a)



(b)

Figure I.9 - (a) Figure de pôle inverse (FPI) dans un acier martensitique 0,20%massique C. Les lignes blanche et rouge indiquent respectivement les joints de l'ancien grain austénitique et des paquets. (b) Figure de pôle {001} qui montre l'orientation et le numéro de chacun des variants dans l'ancien grain austénitique ***[Kitahara06]***.

De manière complémentaire, le tableau I.2 relate les différentes relations d'orientation les plus fréquentes dans les aciers associées au type de microstructure et de composition chimique des matériaux. Pour interpréter ces relations d'orientation, une théorie cristallographie a été avancée. Ce modèle décrit la transformation comme une transformation du réseau (transformation de Bain), d'un cisaillement et d'une rotation mais également de la création d'interfaces cohérentes ou semi-cohérentes pour minimiser l'énergie d'interface. Cette description souligne l'importance du cisaillement du réseau, confortée par les observations microscopiques de la structure fine de la martensite et par la densité de dislocations ($\rho > 10^{12}$ cm^{-2}) **[Pešička03, Pešička04]**.

Tableau I.2 – Relation d'orientation, plans d'habitat et microstructures des variétés les plus fréquentes dans les aciers martensitiques ***[Constant86]***.

Microstructure	Relations d'orientation	Plan d'habitat	Matériaux
Lattes d'épaisseur proche de 0,5µm en paquets.	$\{111\}\gamma//\{110\}\alpha'$ $<1\bar{1}0>\gamma//<1\bar{1}1>\alpha'$	$\{111\}\gamma$	Fe-C (C%<0,6) Fe-Ni (Ni%<25)
Mixte : Lattes +aiguilles	$\{111\}\gamma//\{110\}\alpha'$ $<1\bar{1}0>\gamma//<1\bar{1}1>\alpha'$	$\{225\}\gamma$	Fe-C (0,6<C%<1)
Aiguilles partiellement maclées	$\{111\}\gamma//\{110\}\alpha'$ $<1\bar{1}0>\gamma//<1\bar{1}1>\alpha'$	$\{225\}\gamma$	Fe-C (1<C%<1,4)
Aiguilles totalement maclées	$\{111\}\gamma//\{110\}\alpha'$ $<11\bar{2}>\gamma//<1\bar{1}0>\alpha'$	$\{259\}\gamma$	Fe-Ni (Ni%>29) Fe-C (C%>1,5)
Aiguilles totalement maclées	$\{111\}\gamma//\approx1°\{110\}\alpha'$ $<110>\gamma//\approx2,5°<111>\alpha'$	$\{3\ 10\ 15\}\gamma$	Fe-Ni-C Fe-(7-10%Al)-2%C

Le traitement de trempe génère une densité de dislocations intra-latte résiduelles importante. De plus, les désorientations entre les variants ou entre les anciens grains γ peuvent être accommodées par la présence de dislocations géométriquement nécessaires au niveau de ces interfaces. Ainsi, l'existence de ces défauts cristallins intra et inter lattes constitueront des sites préférentiels de piégeage de l'hydrogène. Toutes ces caractéristiques sont modifiables par des traitements d'austénisation spécifiques influant sur la taille des grains γ et des traitements de revenu qui permettent de diminuer la densité de dislocation et de favoriser la formation de précipités.

A.3 - L'état de précipitation

Dans le cadre de notre étude, les aciers testés sont principalement des systèmes Fe-C-Cr et Fe-C-Mo. Les éléments d'alliage utilisés pour l'élaboration des aciers alliés peuvent cependant être très nombreux (Cr, Mo, Ni, Si, Mn…). Ils agissent directement sur la microstructure et modifient ainsi certaines de leurs propriétés. Outre leur influence générale sur les propriétés mécaniques, ces éléments vont être à l'origine de la création de composés intermétalliques. La structure cristalline est modifiée localement et donne lieu à un composé intermédiaire. Le Cr et le Mo sont des éléments alpha-gènes conduisant à la stabilité de la phase α. De plus, ces éléments sont carburigènes : ils modifient les carbures précipités à l'état d'équilibre. En leur présence, le carbone ne précipite plus sous forme de carbures de fer, mais sous d'autres espèces. De nombreux travaux ont donné lieu à la caractérisation de l'état de précipitation dans des systèmes Fe-C-Cr ou Fe-C-Mo par microscopie électronique à

transmission ***[Shtansky97, Hetzner08]***. Le tableau I.3 est un récapitulatif des différents composés intermétalliques pouvant être observés avant et/ou après un traitement de revenu. Bien que la caractérisation de la nature des précipités semble être bien maitrisée, leur morphologie (géométrie, dimensions) reste dépendante des conditions de mise en forme et des traitements thermiques après trempe (température de revenu). Par exemple, dans le cas des alliages Fe-C-Mo, un recuit à 700°C conduit à la formation des carbures selon la séquence $Fe_3C \rightarrow Mo_2C \rightarrow Fe_2MoC$ **[Shtansky97]**. La morphologie de ces nombreux précipités est donc délicate à appréhender et c'est pourquoi la caractérisation doit être réalisée par l'analyse des clichés de diffraction.

Tableau I.3 - Carbures, structures et paramètres de maille pour des systèmes Cr-C, Fe-C et Mo-C ***[Shtansky97, Hetzner08]***.

Carbure	Structure	Paramètres de maille (nm)			Composition
		a	b	c	%massique
Cr					
$Cr_{23}C_6$	CFC	1,06228-1,06599	-	-	-
$(Cr, Fe)_7C_3$	Hexagonal	1,398	-	0,4523	-
Cr_7C_3	Orthorhombique	0,70149	1,2153	0,4532	-
Cr_3C_2	Orthorhombique	0,55273	1,14883	1,28286	-
Fe					
Fe_3C	Orthorhombique	0,5091-0,50915	0,67434-0,67446	0,4526-0,45276	-
Fe_7C_3	Hexagonal	0,6882	-	0,454	-
Fe_2C	Hexagonal	0,2754	-	0,4349	-
Fe_2C	Orthorhombique	0,4704	0,4318	0,283	-
Mo					
$(Fe, Mo)_3C$	Orthorhombique	0,451-0,4522	0,508-0,5081	0,674-0,6756	0,45-3,64Mo
$(Fe, Mo)_{23}C_6$	Cubique	1,052-1,063	-	-	2-24Mo/5-6C
Fe_2MoC	Orthorhombique	1,627	1,003	1,132	25-46Mo/5,5-6,7C
$(Fe,Mo)_6C$	Cubique	1,106-1,126	-	-	45-75Mo/2,1-3,4C
Mo_2C	CFC	0,4155	-	-	-
Mo_2C	Orthorhombique	0,4732	0,6037	0,5204	-
Mo_2C	Hexagonal	0,301204	-	0,47352	70-93Mo/6-6,6C
MoC	Hexagonal	0,2932	-	1,097	-
MoC	Hexagonal	0,2901	-	0,2786	-

Un précipité peut être cohérent, semi-cohérent ou incohérent avec le réseau cristallographique de la matrice. La perte de cohérence génère une distorsion élastique au voisinage de leur interface **[Miyata03, Wei06, Douin10]** qui peut être accommodée élastiquement ou élasto-plastiquement, c'est-à-dire par la présence de dislocations géométriquement nécessaires à l'interface précipité/matrice **[Wei06]**. Le taux de désaccord cristallographique δ (en anglais « misfit ») s'écrit selon la relation $\delta=\left(d_p\text{-}d_m\right)/d_m$ avec d_p et d_m les distances interréticulaires respectives du précipité et de la matrice. Il est ainsi possible d'en déduire la déformation élastique ε_m et la contrainte hydrostatique σ_m générées par ce désaccord cristallographique dans le cadre de l'élasticité isotrope :

$$\varepsilon_m=\frac{2}{3}\delta\left[\frac{r_p}{\Delta r}\right]^3 \quad \text{et} \quad \sigma_m=\left(\frac{E}{1\text{-}2\nu}\right)\varepsilon_m \tag{I.5}$$

avec r_p le rayon du précipité, Δr rayon de la distorsion élastique ($\Delta r=r\text{-}r_p$), E le module d'Young de la matrice et ν le coefficient de Poisson (ν=0,3). Dans le domaine d'élasticité, la solubilité locale d'hydrogène s est généralement reliée à la contrainte hydrostatique σ_m et au volume molaire partiel de l'hydrogène $\bar{V}_H$ par $s/s_0=exp(\sigma_m\bar{V}_H/k_BT)$. Cependant, cette expression ne fait intervenir qu'un excès local de la solubilité à proximité du précipité. En revanche, il est possible d'en déduire une solubilité macroscopique S faisant intervenir la fraction volumique de précipité $f_p=(\rho_p/L)V_p$ où ρ_p est la densité surfacique de précipité, L est l'épaisseur de la lame mince pour les analyses en microscopie à transmission (de l'ordre de 180 nm),V_P est le volume du précipité et la fraction volumique de distorsion élastique ΔV :

$$\frac{S}{S_0}=f_p\frac{\Delta V}{Vp}\frac{1}{\Delta r}\int_{r_p}^{r_p+\Delta r}\frac{s(r)}{s_0}dr \tag{I.6}$$

Dans le cas des travaux expérimentaux de Wei *et al.* **[Wei06]** et de Mitaya *et al.* **[Mitaya03]** sur des carbures de TiC, un traitement de revenu à 600°C conduit à une concentration d'hydrogène de 0,15 ppm massique soit 1,18 mol/m^3. Par conséquent, cela induit un excès de solubilité de l'ordre de 320 (avec $s_0=3{,}7.10^{-3}$ mol/m^3 la solubilité de l'hydrogène dans la phase α). Ces mêmes résultats expérimentaux donnent $f_p=0.43\%$ et $r_p=4$ nm. Il est donc possible de tracer l'évolution de la solubilité locale à proximité du précipité en combinant les équations (I.4) et (I.5) et ainsi remonter à l'excès de concentration d'hydrogène macroscopique S/S_0 par l'équation (I.6). Au final, S/S_0 est proche de 339 et est en bon accord avec l'expérience. Cette analyse permet d'indiquer qu'autour d'un précipité semi-cohérent, l'hydrogène sera piégé par le champ élastique généré par la distorsion du réseau. D'un point de vue énergétique, la désorption de l'hydrogène en serait facilitée mais en revanche, la concentration

sera plus élevée que dans le cas d'un précipité incohérent **[Wei08]**. L'état de précipitation semble donc jouer un rôle dans le phénomène de fragilisation par l'hydrogène. Il serait judicieux de s'interroger sur ce qui pourrait être favorable à une meilleure tenue à la fragilisation par l'hydrogène : de petits précipités cohérents et/ou semi-cohérents associés à des pièges de faible énergie ayant la capacité de piéger une grande teneur en hydrogène ou des précipités incohérents associés à des pièges de forte énergie ne piégeant que très peu. La réflexion ne s'arrête pas là puisqu'il faudrait également prendre en compte la localisation de la précipitation (intra ou inter-lattes) et leur énergie d'interface **[Mauriès08]**.

A.4 - Les dislocations

Comme nous l'avons vu précédemment, la transformation martensitique est une transformation du réseau (c.f.c→c.c). Celle-ci va permettre de créer des interfaces cohérentes ou semi-cohérentes pour minimiser l'énergie d'interface. Cette transformation peut introduire des défauts linéaires ou dislocations. Une dislocation génère une distorsion élastique à son voisinage de l'ordre d'un vecteur de Bürgers b mais également un désordre local au cœur même de la ligne. Ainsi, ces deux sites sont potentiellement favorables au piégeage de l'hydrogène.

En ce qui concerne les aciers martensitiques, les données issues de la littérature montrent qu'une transformation martensitique et bainitique conduisent à une forte densité de dislocations comprise entre $5.10^{13}m^{-2}$ et $1.10^{16}m^{-2}$ **[Pešička03, Pešička04]**. A titre de comparaison, la densité de dislocations dans le fer α est de l'ordre de 10^{13}-$10^{14}m^{-2}$ pour d'importants états de déformation (37%) **[Keh61, Lan92]**. De plus, dans des monocristaux ou des polycristaux à gros grains, une distribution hétérogène des dislocations apparait pour de fortes déformations plastiques se traduisant par des structures particulières sous la forme de cellules de dislocations **[Lan92]**. Dans le cas des aciers martensitiques, ces réarrangements ne sont pas envisageables en raison du nombre important d'interfaces. Par ailleurs, ces matériaux sont généralement soumis à une succession de traitements thermiques après la trempe afin d'adoucir le matériau et de pallier la fragilité de la martensite. Le traitement thermique de revenu permet en particulier une diminution de la densité des dislocations.

A.5 - Les lacunes

Les lacunes sont présentes dans les matériaux en plus ou moins faible concentration selon la pureté du matériau, la solidification, les processus de fabrication (laminage, électrodéposition, PVD…), la déformation, les sollicitations en fatigue, l'irradiation, les traitements thermiques appliqués. Ce paramètre influencera en partie la qualité de la restauration de l'alliage. Des résultats expérimentaux ont démontré l'influence des joints de grains, de l'hydrogène et de la déformation plastique sur cette

concentration en lacunes (tableau I.4). Ces informations mettent en évidence que la présence d'hydrogène a une forte influence sur la concentration en lacune, au même titre que la déformation plastique. Fukai a présenté les énergies de formation des lacunes avec et sans hydrogène pour divers matériaux [**Fukai93, Fukai95]**. Dans le cas du fer α, l'énergie de formation d'une lacune est de l'ordre de -1,60 eV et devient proche de -1,4 eV en présence d'hydrogène, indiquant ainsi que l'hydrogène favorise et stabilise les lacunes. Par ailleurs, ces sites sont hautement énergétiques (~0,60 eV) et sont donc favorables au piégeage de l'hydrogène.

Tableau I.4 - Evolution de la concentration en lacunes dans le fer α et le cuivre en fonction de la présence d'hydrogène et de la déformation plastique. Les quantités sont exprimées par atome d'élément.

Cuivre	Matrice (M) 10^{-16}	Joint de grain $6x10^{-14}$	**[Ungar07]**
Fer α	Matrice (M) 10^{-34}	M+H 10^{-8}	**[Carr04]**
Cuivre Fer	Matrice (M) 10^{-16} 10^{-34}	M+ε (20%) 10^{-7} $1,7.10^{-7}$	**[Ungar07]** **[Sakaki06]**
Fer α	Matrice+H 10^{-8}	Matrice+H+ε (20%) 8.10^{-7}	**[Sakaki06]**

A.6 - Synthèse : récapitulatif des échelles d'hétérogénéités

Dans le cadre de notre étude, une analyse approfondie de la microstructure des matériaux est nécessaire. C'est pourquoi, cette première synthèse permet de mettre en évidence plusieurs échelles d'hétérogénéités mésoscopiques et microscopiques de la microstructure. Non seulement la transformation martensitique conduira à la création de nombreuses interfaces (joint des anciens grains d'austénite, joint de paquets, joint de lattes) mais sera également à l'origine de l'existence d'une forte densité de défauts cristallins linéaires (dislocations intra et inter lattes) et ponctuels (lacunes). Ainsi, il est possible de résumer la structure martensitique selon plusieurs échelles : l'échelle mésoscopique (les anciens grains austénitiques), l'échelle des lattes (dimensions, désorientations), 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. La figure I-10 récapitule les différents sites potentiels de piégeage de l'hydrogène à identifier par les différentes techniques

d'analyse (microscopie optique, microscopies électroniques à balayage et à transmission, diffraction des électrons rétrodiffusés, analyse X).

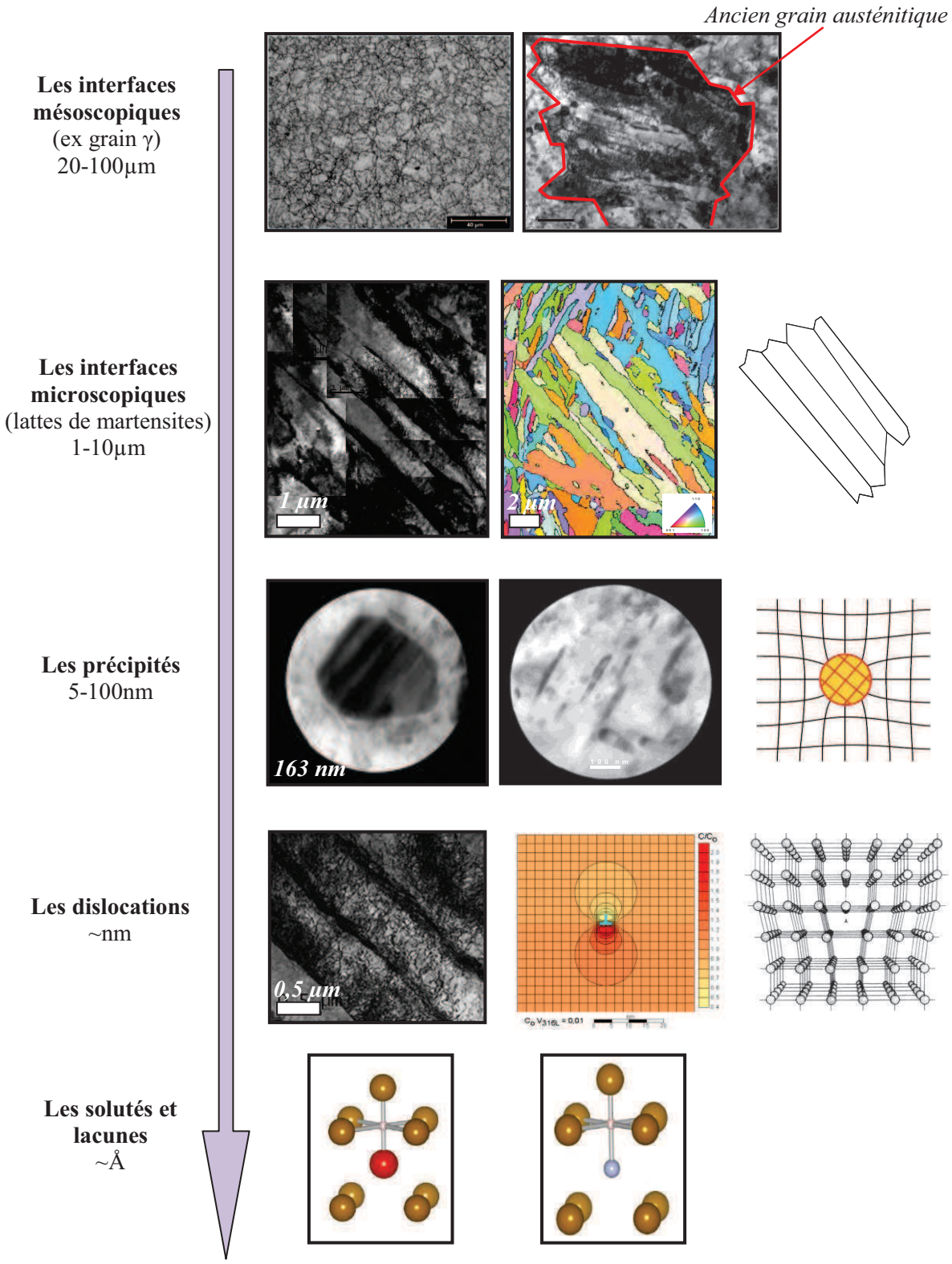


Figure I.10 - Récapitulatif des échelles d'hétérogénéités microstructurales.

B - La diffusion et la ségrégation de l'hydrogène au sein des métaux cubiques centrés

B.1 - La modélisation de la diffusion

B.1.1 - Les lois de Fick

A l'échelle de l'élément de volume, les équations de diffusion de l'hydrogène sont régies par les lois de Fick. Celles ci se déduisent aisément de l'écriture de la conservation de la masse (équation I.7) et de l'expression du flux en fonction du gradient du potentiel chimique de l'hydrogène au sein du solide (équation I.8). Si la concentration total d'hydrogène et le flux se notent respectivement C et j, nous pouvons expliciter la conservation de masse comme :

$$\frac{\partial}{\partial t}\iiint_{\partial V} C dV + \iint_{\partial S} \vec{j}\vec{n} dS = 0 \qquad \text{(I.7)}$$

Selon de nombreux auteurs **[McNabb63, Oriani70, Bockris71, Grabke00, Krom00]** le flux j s'exprime en fonction du potentiel chimique de l'hydrogène μ_L et la mobilité de l'hydrogène M_L:

$$\vec{j} = -M_L C_L \overrightarrow{grad}(\mu_L) \qquad \text{(I.8)}$$

Avec $\mu_L = \mu_L^0 + RTLn(C_L/N_L)$ où μ_L^0 représente le potentiel chimique dans des conditions dites standards et C_L la concentration en hydrogène interstitiel. L'annexe 2 développe ces équations afin d'exprimer les équations de Fick dans le cadre d'un essai de perméation électrochimique (éq. I.9).

$$\frac{\partial C}{\partial t} - div\left[D\overrightarrow{grad}(C_L) \right] = 0 \qquad \text{(I.9)}$$

Dans le cadre d'une description simple du solide présentant seulement des sites interstitiels distribués de façon homogène, D_L est une constante ne dépendant que de la température et $C=C_L$. Cette situation conduit à l'expression de la seconde loi de Fick $\frac{\partial C}{\partial t} - D\Delta C_L = 0$. Or, nous démontrons dans l'annexe 2 que c'est dernière équation peut être réécrite, non pas en fonction de C_L mais en fonction de la concentration totale C, en faisant intervenir le modèle de piégeage **[McNabb63, Oriani70, Pressouyre80, Kirchheim82, Leblond84, Krom00]**. Il en résulte que le coefficient de diffusion D_L n'est plus apparenté à une diffusion purement interstitielle mais bien à une diffusion dans un milieu

hétérogène dans lequel le phénomène de ségrégation de l'hydrogène n'est plus négligeable. Ce coefficient de diffusion D_L devient donc un coefficient de diffusion apparent D_{app} que nous pouvons mesurer sur des matériaux dont la microstructure présente des hétérogénéités à différentes échelles (joint de grain, dislocations, précipités…).

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_{app} \Delta C = 0 \qquad \text{(I.10)}$$

Lors d'un essai de perméation électrochimique, les variations du flux et de la concentration en hydrogène dans un métal peuvent être décrites par ces deux lois, qui, après résolution, permettent d'accéder aux valeurs de coefficients de diffusion apparent. Or, l'application des lois de Fick suppose l'absence de sites de piégeage, un rapport épaisseur/surface inférieur à 1/20 **[Hutchings93]**, une diffusion unidirectionnelle et perpendiculaire aux faces de la membrane et enfin un comportement isotrope du matériau vis-à-vis des processus de diffusion. A l'issu de ces considérations, O-x est l'axe de diffusion privilégié et les équations (I.7) et (I.10) deviennent :

$$J(x,t) = -D_{app} \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \qquad \textbf{1}^{\textbf{ère}}\ \textbf{Loi de Fick} \qquad \text{(I.11)}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \qquad \textbf{2}^{\textbf{nd}}\ \textbf{Loi de Fick} \qquad \text{(I.12)}$$

B.1.2 - Les grandeurs caractéristiques

1- Le coefficient de diffusion

La définition même de la notion de coefficient de diffusion est délicate. Selon diverses approches et les échelles physiques considérées, il est nécessaire d'introduire trois grandeurs $D_{app.}$, D_μ et D^* traduisant le transport de l'hydrogène au sein d'un solide amorphe ou cristallin. Le coefficient de diffusion intrinsèque D^* correspond au déplacement d'un atome d'hydrogène pris individuellement en l'absence de gradient (chimique, thermique…). Le coefficient de diffusion « chimique » D_μ décrit l'écoulement des atomes de solutés en présence d'un gradient chimique. Enfin, le coefficient de diffusion apparent D_{app} intègre les conséquences de toutes les forces thermodynamiques, issues d'un gradient ou non, susceptibles de modifier l'équilibre thermodynamique et donc le transport de l'hydrogène. Afin de ne pas empiéter sur les parties suivantes, nous nous contenterons ici d'une base terminologique du coefficient de diffusion sans intervenir sur son évolution en fonction des multiples microstructures susceptibles d'être rencontrées. Ceci fera l'objet de la partie D de cette synthèse bibliographique.

D'un point de vue expérimental, le coefficient de diffusion mesuré est dit « apparent ou effectif » et est généralement noté D_{app}. Il fait intervenir les aspects géométriques de la membrane (ratio surface/ épaisseur) **[Hutchings93]**, des phénomènes de surfaces liés à la rugosité **[Charca07]**, à l'oxydation ou la présence d'un dépôt de palladium ou de nickel **[Manolatos95 Luu02]** ainsi que le phénomène complexe de piégeage dont différents modèles ont été proposés dans les références suivantes **[McNabb63, Oriani70, Pressouyre80, Kirchheim82, Leblond84, Krom00]**. Les valeurs de coefficient de diffusion apparent sont, au final, sensiblement différentes du coefficient de diffusion interstitiel D_L mais sont représentatives des systèmes hétérogènes qui offrent de nombreux sites de piégeage (joint de grain, dislocation, précipité, lacune…). Il est généralement reconnu que dans les métaux c.f.c (nickel, austénite, aciers inoxydables austénitiques) la diffusivité est faible par rapport aux métaux c.c (fer α, martensite) essentiellement due au parcours interstitiel de l'hydrogène (sites octaédrique-tétraédrique-octaédrique O-T-O pour les c.f.c **[Wimmer08]** et sites tétraédrique-tétraédrique T-T pour les c.c **[Jiang04]**). Le tableau de l'annexe 3 présente des ordres de grandeur du coefficient de diffusion apparent pour divers métaux et alliages de composition chimique et de cristallographie différentes.

2 - La solubilité et la concentration en hydrogène en sub-surface

L'hydrogène en solution solide au sein d'une structure cristalline a un impact non-négligeable sur un certain nombre de propriétés physico-chimiques de l'édifice cristallin. Il convient donc, dans un premier temps, de s'attacher à la notion de solubilité de l'hydrogène dans les métaux. Cette notion, c'est-à-dire la concentration d'hydrogène dans un métal en équilibre avec un gaz de dihydrogène est communément traduite par la relation de Sieverts **[Sieverts35]**. Cette dernière exprime le fait que la concentration d'hydrogène C est proportionnelle à la racine carrée de la pression du gaz de dihydrogène, P_{H2}. Les bases physiques d'une telle relation peuvent être discutées selon deux approches différentes (cf. annexe 4) : l'équilibre des flux à l'interface solide/gaz (approche cinétique) et l'équilibre thermodynamique de ce système. D'après Fukai **[Fukai04]** et pour $C<<N_L$ où N_L est la concentration de sites interstitiels, la solubilité peut être écrite selon l'équation suivante :

$$C=K\sqrt{P_{H_2}}\times exp\left(-\frac{\Delta E_L}{k_B T}\right) \qquad \text{(I.13)}$$

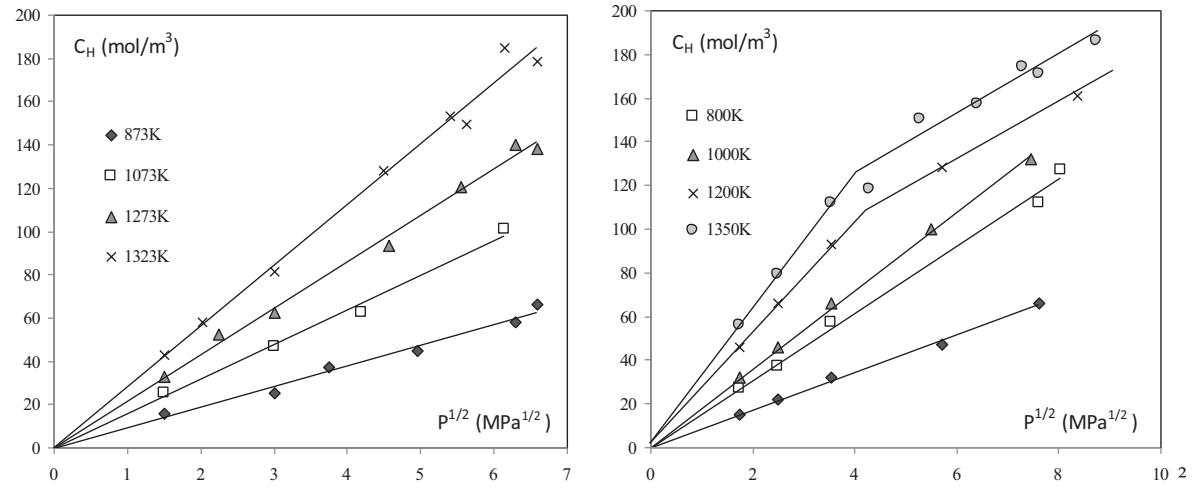
avec $K=\frac{N_L}{\sqrt{P_0}}\times exp\left(\frac{\Delta S_{HG}}{k_B}\right)$ et $\Delta S_{HG}=-7,8k_B$ **[Fukai04]**.

avec ΔE_L la barrière énergétique entre deux sites interstitiels et k_B la constante de Boltzmann (8,617343 $eV.K^{-1}$). La validité de cette équation est questionnée expérimentalement dans des

diagrammes P-C_H-T (figure I.11). De ces données peuvent être déduites des valeurs de K et ΔE_L que nous avons rapportées dans le tableau I.5 pour le nickel, le cuivre et le fer α. Nous noterons la bonne concordance entre le modèle théorique ($K_{th.}$) et les valeurs expérimentales ($K_{exp.}$) obtenues. Contrairement aux métaux c.f.c, le site octaédrique ne semble pas être stable dans le fer α. Ce résultat est en accord avec de récents calculs *ab-initio* **[Jiang04, Wimmer08]**. Dans des conditions dites standards, la solubilité est plus importante dans le cuivre et le nickel que dans le fer α.

Tableau I.5 - Paramètres caractérisant la solubilité pour le nickel, le cuivre et le fer-α (1) d'après la figure I.11, (2) ***[Hirth80]****. C est donné en mol.m^{-3} et P_{H2} en MPa.*

	ΔE_L (eV)	$K_{exp.}$ (mol.m^{-3})	$K_{th.}$ (mol.m^{-3})	site	C (300K, 1hPa)
Nickel (c.f.c.)	0.20	131 (1)	187.3	T-O	0.022
Cuivre (c.f.c.)	0.22	177.5 (1)	171.5	T-O	0.009
Fer-α (c.c.)	0.25	342.6 (2)	339.8	T	0.0037



(a) (b)

Figure I.11 - Evolution de la solubilité en fonction de la racine carrée de la pression pour le cuivre (a) et le nickel (b) ***[Shapovalov99]****.*

Lorsque la concentration en hydrogène est trop importante, l'hypothèse $C<<N_L$ n'est plus vérifiée. Il est alors introduit un paramètre d'écrantage f, afin de traduire les évolutions observées expérimentalement (figure I.11-b), ceci également montré sur le fer α **[Shapovalov99]**. Lorsque divers éléments d'addition viennent occuper des sites interstitiels, la concentration N_L est minorée de la concentration en soluté. Il en résulte une diminution de la solubilité de l'hydrogène. En revanche, lorsque les solutés occupent des positions de substitution, les propriétés électroniques sont localement modifiées. Cette situation affecte ΔH et donc la solubilité de l'hydrogène. Nous retiendrons donc que la loi de Sieverts traduit un état d'équilibre d'une zone dite de sub-surface qui peut être affectée par les

éléments d'alliage et les éléments adsorbés et absorbés. Dans le cas d'un essai de perméation électrochimique par chargement cathodique, les mécanismes associés à l'absorption de l'hydrogène dans le métal sont issus d'étapes successives d'adsorption sur la surface et de diffusion en volume. D'un point de vue cinétique, les réactions électrochimiques ne doivent pas être les étapes limitantes pour le processus de perméation si l'on cherche à accéder à des paramètres caractérisant la diffusion. La diffusion doit donc être lente par rapport aux mécanismes électrochimiques. Dans cette situation, la concentration en hydrogène absorbée sous la surface (ou en sub-surface) est souvent définie comme constante **[Devanathan62, Boes76]**. De plus, d'après les équations générales liées à la REH et RAH décrites dans le paragraphe B.4, la concentration en sub-surface C_0 peut être directement reliée au taux de recouvrement θ et par la suite, aux caractéristiques du métal testé (épaisseur, effet de surface, soluté, densité de joints de grain, dislocations).

B.2 - Les court-circuits de diffusion

La diffusion de l'hydrogène peut être perturbée par la présence des hétérogénéités microstructurales. Ces dernières ont un rôle important sur le piégeage mais peuvent également être à l'origine d'une augmentation du coefficient de diffusion apparent. En effet, des défauts plans (joints de grains) ou des défauts linéaires (dislocations) permettent, dans certains cas, d'accélérer le transport de l'hydrogène par des effets de court-circuits de diffusion.

Une mobilité préférentielle le long des joints de grains a été mise en évidence sur des matériaux c.f.c. tel que le nickel (grains de diamètre 25µm et 150µm) **[Brass96]** alors que d'autres ont montré que les joints de grains ne sont pas des trajets de haute diffusivité (grains de diamètre 10µm et 150µm) **[Yao91]**. Cet effet semble controversé puisque les diamètres des grains sont comparables entre ces travaux. Or, le paramètre que nous avons tendance à oublier est la nature des joints de grains (désorientation, joint de flexion, joint de torsion…) issue de procédure de mise en forme différente. Des travaux de simulation ont démontré les effets des joints de torsion, de flexion ou la combinaison des deux sur la diffusion de l'hydrogène **[Pedersen09]**. Les travaux de Ichimura *et al.* sur l'aluminium pur (c.f.c) ont montré un phénomène d'accélération de la diffusion de l'hydrogène avec une diminution de la taille de grain jusqu'à une dimension critique. Au-delà de celle-ci, le piégeage au joint de grain serait le phénomène prépondérant **[Ishimura91]**. Actuellement, des travaux menés par A. Oudriss au sein du LEMMA (Université de la Rochelle) sur le nickel polycristallin montrent également ce comportement **[Oudriss11]**. Le phénomène de court-circuit par les joints de grains ne semble pourtant pas être observé lorsque le coefficient de diffusion interstitiel est élevé comme dans le cas du fer α **[Aucouturier82, Chêne09]**.

Par ailleurs, cet effet de court-circuit peut également être envisagé par un transport de l'hydrogène par les dislocations. Certains auteurs mettent en évidence le drainage de l'hydrogène par les dislocations

en faisant varier la vitesse de déformation d'une éprouvette pré-chargée en hydrogène sur des aciers **[Kang89]** ou sur le nickel **[Kurkela79, Chêne99]**.

B.3 - Le piégeage de l'hydrogène

B.3.1 - Un aspect phénoménologique

Les différents types de défauts microstructuraux vont avoir un rôle dans le phénomène de piégeage. Ce dernier a fait et fait toujours l'objet de nombreuses études théoriques dans le cas des métaux **[McNabb63, Oriani70, Hirth80, Pressouyre80 Tison83, Leblond84, Kirchheim82, Kirchheim88]**. Il est généralement associé à une modification d'une probabilité ou d'une fréquence de saut d'un site à un autre. Un site de piégeage est considéré, d'un point de vue thermodynamique comme un site au niveau duquel l'hydrogène pourra diminuer son potentiel chimique. Du point de vue cinétique, l'équilibre entre un site de piégeage et un site interstitiel est défini par des constantes de vitesse de piégeage (k_{LT}) et de dépiégeage (k_{TL}). Sachant que $k_{LT} > k_{TL}$ (diminution du potentiel chimique de l'hydrogène dans le cas du piégeage), le saut dans le sens piège-réseau est moins probable. D'un point de vue expérimental, lors d'un essai de perméation, le phénomène de piégeage se traduit généralement par un retard sur le transitoire croissant **[Tison83]** impliquant une diminution du coefficient de diffusion apparent **[Huang03]** mais également une augmentation de la solubilité **[Choo82, Nagumo99, Huang03]**. Le meilleur exemple pratique est l'effet de la déformation plastique sur la diffusion : la multiplication des dislocations engendre l'accroissement du nombre de site de piégeage **[Kumnick80]** conduisant au final à une chute du coefficient de diffusion apparent dans le domaine plastique **[Huang03]**, ceci pouvant être formalisé dans le cadre d'un modèle de piégeage abouti **[McNabb63, Oriani70, Krom00]**.

B.3.2 - La nature et les énergies des sites de piégeages

Une classification des différents types de piège est établie selon la taille du piège, son énergie, sa localisation **[Pressouyre79, Chanfreau92]**. Ces effets peuvent être bénéfiques (limite l'entrée de l'hydrogène ou réduit la diffusion de l'hydrogène) ou défavorables (amorce de fissure dans les zones fortement enrichies en hydrogène). Il existe deux types de pièges classés suivant l'énergie de piégeage. Selon Pressouyre **[Pressouyre79]**, les pièges réversibles auraient une énergie de piégeage inférieure à 0,6 eV. Hirth suggère même une énergie de transition proche de 0,8 eV **[Hirth80]**. L'hydrogène piégé réversiblement a la capacité de quitter ces sites à température ambiante. Au-dessus de ces énergies, les pièges deviendraient irréversibles et l'hydrogène sera dans l'impossibilité de se libérer de son site de piégeage sans l'apport d'une énergie extérieure comme l'augmentation de la température par exemple.

Le mécanisme de piégeage peut être caractérisé par un nombre de site N_T (T pour « trapping site ») et par une énergie ΔE_{TL} (TL pour « trapping site to lattice site », figure I.12) dépendant de la nature du piège. Ces deux paramètres physiques peuvent être approchés expérimentalement en utilisant les modèles de piégeage existants **[McNabb63, Oriani70, Kumnick80, Krom00]**. Le tableau I.6 regroupe des données sur les énergies de piégeage avec une variabilité qui dépend de la méthode utilisée pour les déterminer. De manière générale, les techniques les plus couramment utilisées sont la spectroscopie de désorption thermique (TDS) **[Choo82, Lee86, Wei05, Wang07]** et des calculs de dynamique moléculaire **[Matsumoto09, Counts10]**.

A la vue de ces énergies, nous pouvons dès à présent mettre en relation l'échelle mésoscopique (ancien grain austénitique, latte…) avec des hétérogénéités microscopiques et nanométriques tels que les précipités, les dislocations et les lacunes. Les dislocations géométriquement nécessaires (Geometrically Necessary Dislocation GND) permettent d'accommoder la désorientation entre deux zones d'un même cristal (joint de grain, sous-joint, joint de latte…). Leur existence permet de rapprocher leur énergie (0,5 / 0,6 eV) à celles des multiples interfaces (joints de grain, de latte et de paquet). Nous pouvons également mettre en évidence qu'une énergie liée à une déformation élastique du réseau cristallin (dislocation, interface d'un précipité semi-cohérent ou incohérent) est de l'ordre de 0,3 / 0,4 eV.

Dans notre approche, nous souhaitons déterminer ces énergies de piégeage par l'intermédiaire de la technique de perméation électrochimique de l'hydrogène ainsi que par la spectroscopie de désorption thermique. C'est pourquoi la connaissance des ordres de grandeur de ΔE_{TL} a un intérêt particulier et pourra directement être mis en relation avec une hétérogénéité microstructurale. En revanche, en terme d'énergie, il est impossible de pouvoir distinguer le piégeage, d'une part, de la distorsion élastique associée à une dislocation et d'autre part, à celle d'un précipité. Il est également impossible de différencier un piégeage de forte énergie d'un cœur de dislocation ou d'une lacune. C'est pourquoi d'autres techniques peuvent être mises en application, ce que nous détaillerons dans le paragraphe *C.3*.

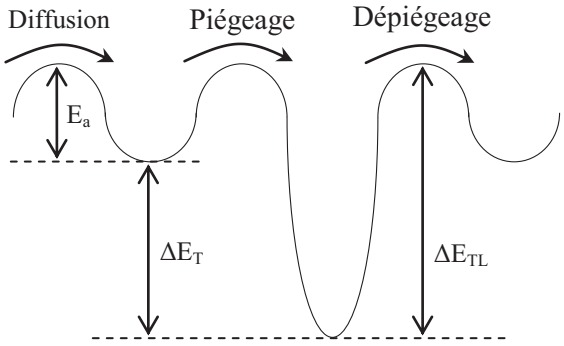


Figure I.12 - Représentation des niveaux d'énergie associés à un site interstitiel et à un site de piégeage avec ΔE_L l'énergie d'activation de la diffusion, ΔE_T l'énergie de piégeage et ΔE_{TL} l'énergie totale du piège.

Tableau I.6 - Pièges potentiels de l'hydrogène associés à leurs énergies de piégeage dans le fer α et α' (DFT : Density Functional Theory, TDS : Thermal Desorption Spectroscopy)

Catégories de pièges	***ΔE_{TL} (eV)***	***Technique***	***Ref.***
Anciens grains γ	0,52	-	[Parvathavarthini01]
Joints de paquets	0,64	TDS	[Dogan07]
Lattes de martensite	0,28	-	[Thomas02]
	0,50-0,62	DFT	[Matsumoto09]
Champ élastique	0,28	TDS	[Choo82]
	0,36	TDS	[Wei05]
	0,3	-	[Thomas02]
	0,2	DFT	[Matsumoto09]
Dislocations (cœur)	0,47-0,60	-	[Thomas02]
Dislocation vis (cœur)	0,45	DFT	[Matsumoto09]
Dislocation coin (cœur)	0,49	DFT	[Matsumoto09]
Dislocation géométriquement nécessaire	0,50-0,62	DFT	[Matsumoto09]
Mo_2C	0,29	-	[Thomas02]
$(Fe, Cr, Mo)_2C$	0,12	TDS	[Dogan07]
Fe_3C	0,69-0,80	-	[Pressouyre79]
TiC cohérent	0,3-0,4		[Wei06]
TiC semi-cohérent	0,56	TDS	[Wei06]
TiC incohérent	0,68-1,4		[Wei06]
Lacunes	0,36	TDS	[Choo82]
	0,57-0,60	DFT	[Counts10]
	0,63	-	[Fukai93]
Site octaédrique	0,34	DFT	[Counts10]
Site tétraédrique	0,31	DFT	[Counts10]

B.4 - Les Réactions d'Evolution et d'Absorption de l'Hydrogène (REH et RAH)

Lorsqu'une structure est mise en contact avec un environnement où l'activité de l'hydrogène est non négligeable, celui-ci peut faire l'objet d'une succession de réactions chimiques ou électrochimiques. Le résultat de ces réactions conduit à une absorption et/ou à une désorption de cet hydrogène à la surface. Dans cette partie, nous proposons d'étudier la combinaison de la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène (REH) **[Conway86, Lasia90, Gabrielli06, ElAlami07²]** et de la Réaction d'Absorption de l'Hydrogène (RAH) **[Dafft79, Lasia06, Amokrane07]** associées à un essai de perméation

électrochimique sous chargement cathodique. L'objectif est d'établir une évolution du flux de détection en fonction des conditions électrochimiques de chargement et donc, d'un taux de recouvrement θ donné. Nous nous plaçons dans les conditions pour lesquelles l'hydrogène est réduit en face d'entrée et oxydé instantanément en face de sortie. Le développement complet de cette analyse est détaillé en annexe 5. Les trois étapes de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) en surface d'entrée sont considérées :

$M + H^+ + e^- \Leftrightarrow MH_{ads}$	Volmer (V) et (V^{-1})	étape d'adsorption électrochimique
$MH_{ads} + H^+ + e^- \Rightarrow H_2 + M$	Heyrovsky (H)	étape de désorption électrochimique
$2MH_{ads} \Rightarrow H_2 + 2M$	Tafel (T)	étape de désorption chimique

Le transfert de l'hydrogène de la surface à la sub-surface se fait par une étape purement chimique de la forme :

$MH_{ads} \Leftrightarrow H_{abs} + M$	étape d'absorption, RAH

Dans notre approche, nous ne considérons pas les réactions inverses des étapes de Heyrovsky et de Tafel, qui consisteraient en une adsorption, peu probable, des molécules de di-hydrogène H_2 formées. Pour analyser la REH, nous utilisons les quantités conventionnelles r_0 et r_1. r_0 décrit les transferts d'électrons associés aux étapes électrochimiques de Volmer et de Heyrovsky par l'équation (I.14). r_1 décrit l'évolution du taux de recouvrement θ de la surface métallique M par l'hydrogène adsorbé H_{ads} selon l'équation (I.15).

$$r_0 = -\frac{j_{ch}}{F} = v_V + v_H \tag{I.14}$$

$$r_1 = \frac{q}{F}\frac{\partial\theta}{\partial t} = v_V - v_H - 2v_T - v_{abs} \tag{I.15}$$

avec j_{ch} la densité de courant faradique, v_i les vitesses de chaque étape réactionnelle i, F la constante de Faraday, q la charge d'une monocouche de H_{ads}. A partir de ces équations, il est possible de développer un modèle combinant les REH et RAH afin d'exprimer le flux en régime stationnaire en fonction des conditions de chargement (éq. I.16). Le développement complet est présenté dans l'annexe 2 et seules les équations bilans sont regroupées ici.

$$j_{max}=\left[\frac{FK_{abs}}{1+\theta(\frac{e}{DC_{max}})(K_{abs}-K_{des})+(\frac{e}{DC_{max}})K_{des}}\right]\theta \quad \text{(I.16)}$$

avec e l'épaisseur de la membrane, K_{abs} la constante cinétique de l'étape d'absorption, K_{des} la constante cinétique de l'étape de désorption, θ le taux de recouvrement, D le coefficient de diffusion et C_{max} la solubilité maximale. Ainsi, le flux J_{max} n'est pas seulement le résultat d'un coefficient de diffusion mais est également fonction du taux de recouvrement et de l'équilibre entre l'absorption et la désorption en surface d'entrée.

Pour des <u>taux de recouvrement faibles</u> $\theta \ll 1$ (domaine de Volmer), l'équation 16 devient :

$$j_{max}=\left[\frac{FK_{abs}}{1+(\frac{e}{DC_{max}})K_{des}}\right]\theta \quad \text{(I.17)}$$

Or, d'après les équations de diffusion $j_{max}=C_0DF/e$. Par conséquent, l'expression de la concentration d'hydrogène en sub-surface C_0 s'exprime selon :

$$C_0=\left[\frac{K_{abs}e}{D+\left(\frac{e}{C_{max}}\right)K_{des}}\right]\theta \quad \text{(I.18)}$$

Lors des processus de REH et de RAH, les cinétiques peuvent être contrôlées par l'absorption et/ou par la diffusion. Dans le cas d'une cinétique contrôlée par l'absorption, $K_{des} \ll DC_{max}/e$ et par conséquent :

$$j_{max}=FK_{abs}\theta \quad \text{(I.19)}$$

$$\text{et } C_0=\left[\frac{K_{abs}e}{D}\right]\theta \quad \text{(I.20)}$$

Si la cinétique est contrôlée par la diffusion, $K_{des} \gg DC_{max}/e$ et par conséquent :

$$j_{max}=FDC_{max}\left(\frac{K_{abs}}{K_{des}}\right)\theta \quad \text{(I.21)}$$

et $$C_0=eC_{max}\left(\frac{K_{abs}}{K_{des}}\right)\theta \quad \text{(I.22)}$$

L'aspect géométrique de la membrane et en particulier l'épaisseur agit directement sur les différentes étapes de la REH et RAH. Afin d'apporter de nouveaux éléments quant aux théories concernant l'effet de l'épaisseur **[Wach66, Dillard70, Crolet01]**, il est essentiel de développer les aspects fondamentaux liés à la REH et RAH pour comprendre les cinétiques réactionnelles de surface. Cette approche cinétique des phénomènes complexes d'adsorption, de désorption et d'absorption pourra permettre de mettre à défaut certains travaux, dans lesquels les phénomènes étudiés ne se produisent pas au cœur du matériau mais bien en sa surface. Ainsi, les analyses des milieux de chargement ou de l'effet de la température peuvent être fortuites. La connaissance d'une épaisseur critique s'avère importante afin de justifier le choix d'une épaisseur pour la caractérisation des phénomènes liés au cœur du matériau. Ceci fera l'objet d'une étude préliminaire décrite dans le chapitre 3. Notons enfin que l'approche développée ne se positionne pas sur la présence ou non de pièges. Ainsi les définitions de D et C_{max} dépendent de la prise en compte ou non du piégeage.

C - Les techniques d'études de la diffusion et de la ségrégation de l'hydrogène

Les études fondamentales relatives à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène dans les aciers font bien souvent intervenir la technique de perméation de l'hydrogène proposée dès 1962 par Devanathan et Stachursky **[Devanathan62]**. Celle-ci est réalisée de manière électrochimique faisant intervenir un chargement en hydrogène par polarisation cathodique ou par la présence d'un gaz (H_2S). Pour des raisons de « simplicité » de mise en œuvre, cette technique, développée à l'origine pour l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans le palladium, est maintenant utilisée pour de nombreux métaux (acier, nickel…). De manière simple, elle permet de mesurer le flux d'hydrogène traversant une membrane métallique et représente ainsi un bon outil pour la caractérisation des interactions hydrogène-métal. La littérature montre que cette technique peut être employée de différentes façons selon les objectifs recherchés. De manière générale, son utilisation conduit aux déterminations du coefficient de diffusion et des concentrations en hydrogène interstitiel, piégé réversiblement et irréversiblement. Dans d'autres conditions, elle peut également permettre d'estimer une concentration critique **[Addach06, Ly09]** (concentration d'hydrogène dans un piège conduisant à l'initiation d'une fissure) ou de mettre en évidence l'influence des films superficiels **[Manolatos95, Manolatos95[2], Collet-Lacoste93]**. Par

ailleurs, l'influence d'un état de contrainte peut être mise en évidence grâce à un dispositif expérimental plus complexe couplé à une machine de traction ou de fatigue **[Chêne07]**. Ce dernier aspect sera précisé dans la partie D de cette revue bibliographique.

L'objectif de cette section est de relater les différentes techniques permettant de caractériser le système hydrogène-métal ainsi que de mettre en évidence l'effet des différentes conditions opératoires sur les données expérimentales. La technique de perméation électrochimique sera davantage détaillée de part son utilisation principale dans ce travail.

C.1 - La technique de perméation électrochimique

C.1.1 - Le principe de la méthode

En raison d'une mobilité élevée dans un grand nombre de matériaux, l'hydrogène est l'un des seuls éléments dont la diffusion peut être caractérisée, à la température ambiante, par des mesures de diffusion telles que celles obtenues par la technique de perméation au travers de membranes métalliques.

Après adsorption sur la surface d'entrée du métal, l'hydrogène diffuse interstitiellement dans le réseau cristallin sous la forme d'hydrogène atomique ou partiellement anionique **[Teus07, Souici09]**, sous l'influence de différents gradients (concentration, température, contraintes internes…). La technique de perméation de l'hydrogène consiste à mesurer en continu au cours du temps le flux d'hydrogène qui traverse un échantillon. Notons dès à présent que le transfert de l'hydrogène entre les étapes d'adsorption et de diffusion est encore méconnu. Il est néanmoins supposé que les mécanismes impliqués dans le transfert peuvent être séparés en quatres étapes élémentaires et successives décrites par les mécanismes de REH et RAH. Dans le cadre de l'étude de la FPH, l'interprétation des courbes expérimentales permet de fournir des informations quantitatives tels que le coefficient de diffusion apparent D_{app}, le taux de perméation en régime stationnaire j_{max}, la concentration sub-surfacique C_{0app} et les concentrations des différentes espèces d'hydrogènes piégées. La figure I.13 présente de manière schématique le principe d'un essai de perméation, comprenant une cellule à double compartiment : une cellule de chargement (source d'hydrogène) et une cellule de détection séparées par une membrane métallique.

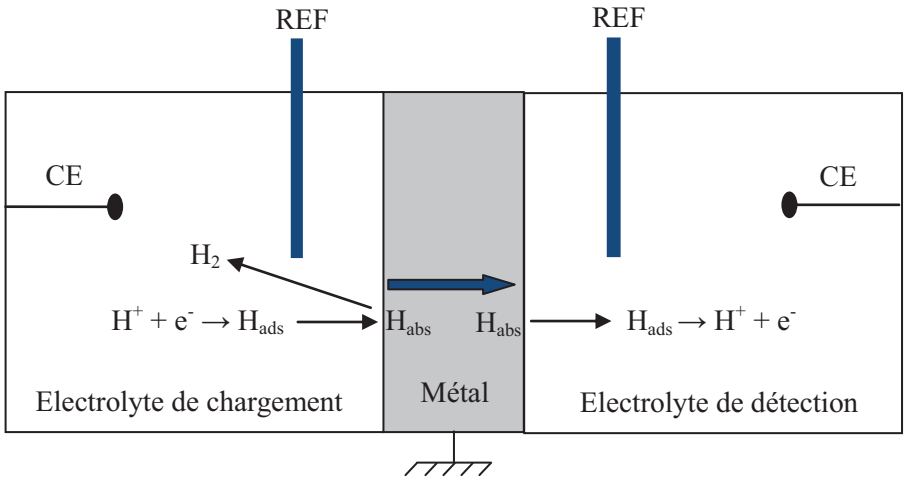
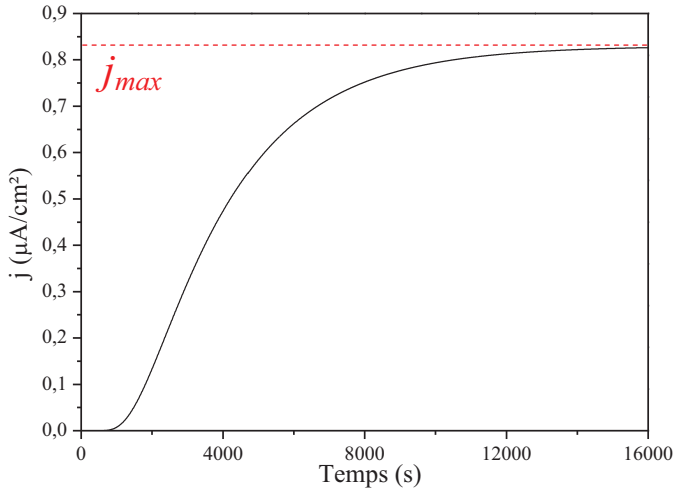
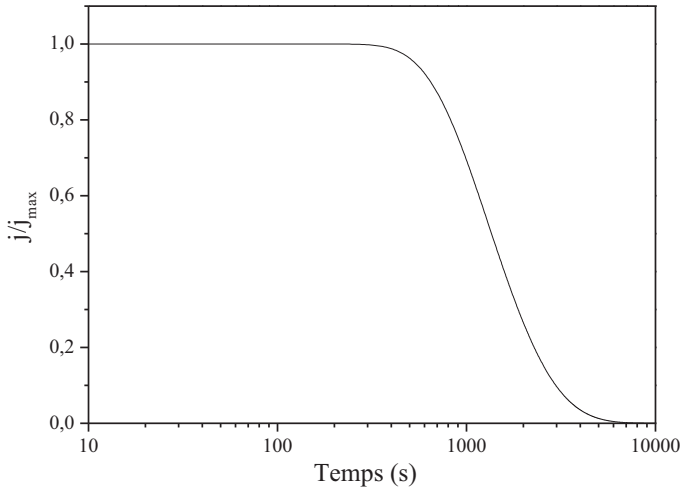


Figure I.13 - Schéma de principe de la perméation électrochimique (REF : électrode de référence, CE : contre-électrode).

La figure I.14 illustre l'allure des courbes *j(t)* obtenues par la technique de perméation électrochimique. Cette courbe se caractérise par un régime transitoire pendant lequel les pièges du matériau se remplissent, suivi d'un régime stationnaire (figure I.14-a) correspondant à la diffusion de l'hydrogène en présence de pièges remplis dont certains sont en équilibre avec l'hydrogène interstitiel (ce sont les pièges réversibles). Au régime stationnaire, le chargement en hydrogène peut être interrompu. Dans ce cas, la désorption électrochimique (figure I.14-b) de l'hydrogène diffusible (interstitiel et piégé réversiblement) est obtenue. Le tracé de la courbe se termine lorsque le courant anodique revient à la valeur initiale avant polarisation cathodique **[Zakrowczymski06, Addach09]**.



(a)



(b)

Figure I.14 - Evolution type de la densité de courant de perméation (a) et de désorption (b) lors d'un essai de perméation électrochimique.

La modélisation des courbes expérimentales fait appel à la résolution des équations simplifiées des lois de Fick. Cette résolution nécessite la connaissance de deux conditions aux limites et d'une condition initiale, à déterminer en fonction des conditions expérimentales. La première consiste à supposer que la concentration d'hydrogène dissous en sub-surface est constante à tout instant et ainsi $C(0,t) = C_0$ **[Devanathan62]**. Ceci suppose qu'il existe un équilibre entre la face d'entrée et l'hydrogène absorbé dans les premières couches métalliques. Aucune condition n'est imposée au flux d'entrée. Le système externe doit donc avoir une vitesse de réaction très élevée afin de maintenir l'équilibre au fur et à mesure que l'hydrogène diffuse dans le métal. La concentration à l'entrée est constante et ne dépend que de l'état thermodynamique de la face externe. La seconde condition limite suppose que le flux d'hydrogène est constant $J(0,t) = J_0$. La concentration varie jusqu'à une valeur maximum puisque $C_{max} = J_0 e/D$. Dans ce cas, le flux d'entrée doit être indépendant de l'épaisseur, et la concentration sur la face d'entrée doit être proportionnelle à l'épaisseur de façon que le rapport C_0/e reste constant. Ces deux hypothèses permettent de tracer les courbes théoriques pour un processus de diffusion pure dans une membrane homogène sans piège. Le tableau I.7 regroupe les équations théoriques des transitoires croissant et décroissant liés à un essai de perméation de l'hydrogène.

Dans le cas de la désorption, il est généralement admis qu'à t=0, le régime permanent est atteint lors du chargement. Ainsi sur la face de sortie, la concentration C_0 est supposée nulle ce qui implique que tout l'hydrogène atteignant la face de sortie est immédiatement oxydé. Les conditions de détection sont inchangées par rapport au transitoire de chargement. Par conséquent, le transitoire de désorption est donné par :

$$\frac{J_{désorption}}{J_{\max}} = 1 - \frac{J_{chargement}}{J_{max}} \qquad \text{(I.23)}$$

Tableau I.7 - Equations théoriques des transitoires croissant et décroissant associés à un essai de perméation électrochimique (D est le coefficient de diffusion, t le temps et e l'épaisseur de la membrane) ***[McBreen66, Boes76]***.

Condition limite	Transformée de Laplace	Transformée de Fourier	$\tau = \frac{D.t}{e^2}$	Transitoire croissant
C_0=constante j/j_{max}	$\frac{2}{\sqrt{\pi\tau}}\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-\frac{(2n+1)^2}{4\tau})$	$1+2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \exp(-n^2\pi^2\tau)$	$\tau < 0,3$	$\frac{2}{\sqrt{\pi\tau}}\exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right)$
			$\tau > 0,2$	$1-2\exp(-\pi^2\tau)$
J_0=constante j/j_{max}	$2\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{2n+1}{2\sqrt{\tau}}\right)$	$-2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \exp(-n^2\pi^2\tau)$	$\tau < 0,3$	$2\operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2\sqrt{\tau}}\right)$
			$\tau > 0,2$	$1-\frac{1}{4\pi}\exp\left(-\frac{\pi^2\tau}{4}\right)$

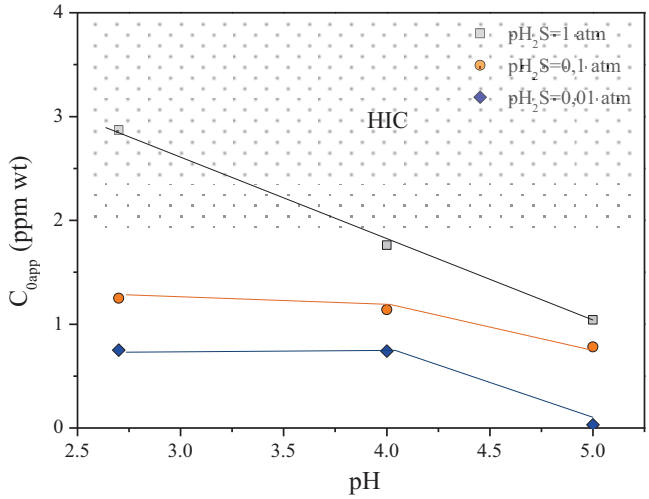
Notons que la condition pour laquelle la concentration est supposée constante est davantage utilisée et permet de mieux modéliser les courbes expérimentales **[Chanfreau92, Cheng07]**.

C.1.2 - Effet des solutions de chargement et de détection

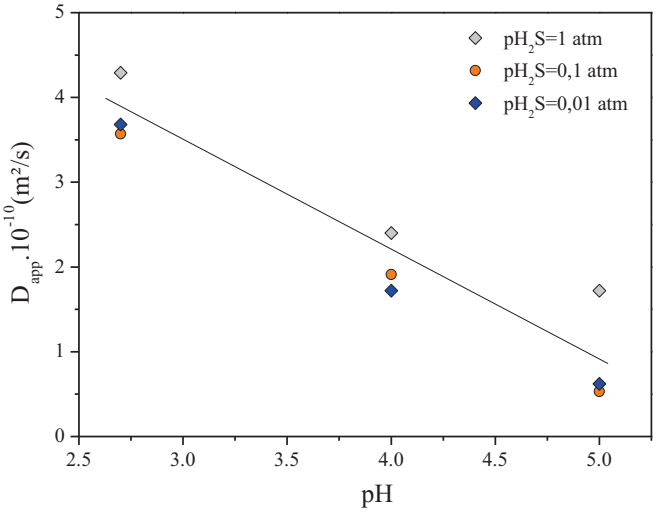
Les solutions de chargement utilisées pour la technique de perméation de l'hydrogène sont diverses. Cette solution peut être de nature acide telles que l'acide sulfurique H_2SO_4 0,5 mol/L **[Garet98, Luu02, Brass06, Brass08]**, H_2SO_4 0,05 mol/L **[Radhakrishnan67]** ou alcaline telle que la soude NaOH 0,1 mol/L **[Devanathan62, Garet98, Cheng07, Brass06, Ramunni06]**.
Il est démontré que la solution de chargement a une influence sur la valeur du régime stationnaire de perméation **[Garet98, Brass08]**. Une solution acide permet d'augmenter le flux stationnaire et favorise la vitesse de diffusion apparente dans les aciers quelle que soit la composition de l'acier **[Garet98]**. D'après une étude critique de la technique de perméation électrochimique menée par Manolatos **[Manolatos89]**, une solution acide serait plutôt utilisée pour des études liées à l'endommagement dû aux fortes concentrations d'hydrogène absorbé dans le métal lors de l'étape de chargement. De plus, les rendements de l'hydrogène ($j_{sortie}/j_{entrée}$) sont plus importants lors du chargement en solution acide que dans le cas d'une solution basique. En revanche, la solution basique serait appropriée pour les études de diffusion. Le « problème » réside dans l'existence de la couche de passivation formée dans la solution alcaline sur la face de détection **[Manolatos95², Casanova96,**

Jerôme03]. Cependant, aucun critère fiable n'a été préalablement proposé pour le choix d'une solution.

Des promoteurs d'hydrogénation tels que le dihydrogène sulfuré H_2S **[Tsai96, Serna05, Kim08]** ou l'ion arséniate AsO_4^{3-} **[Parvathavarthini99, Banerjee01, Torres-Islas05, Tsay06]** peuvent être utilisés dans les milieux afin d'augmenter la quantité d'hydrogène absorbé dans le métal. Ce sont des poisons de la réaction de recombinaison de l'hydrogène favorisant ainsi l'absorption de l'hydrogène sous forme atomique. Ils permettent ainsi d'obtenir un courant de détection cinq à dix fois plus important **[Devanathan62, Parvathavarthini99, Banerjee01, Tsay02, Jerôme03, Tsay05, Tsay06², Kim08, Ly09]**. Cependant, cette quantité importante d'hydrogène dans le matériau peut être à l'origine d'un endommagement interne (propagation de fissure, cloquage…) **[Tsai96, Kim08, Ramirez08]** et donc de données erronées du point de vue de la mesure du coefficient de diffusion. La présence d'H_2S est un facteur particulièrement aggravant pour la fragilisation par l'hydrogène. L'H_2S est très soluble dans l'eau, où il se comporte comme un diacide selon deux réactions acido-basiques ($H_2S \rightarrow HS^- + H^+$ suivi de $HS^- \rightarrow S_2^- + H^+$) **[ElYazgi98]**. En milieu saturé en H_2S, le fer va former une couche de sulfure de fer. Cette couche va jouer le rôle de promoteur d'hydrogénation dans les premiers stades de la perméation mais peut vite avoir un effet barrière provoquant ainsi la diminution du courant de perméation après avoir atteint le régime stationnaire **[Asahi94, Tsai96]**. Cet effet est davantage marqué lorsque la concentration en H_2S augmente **[Tsai96]**. De plus, le pH de la solution ainsi que la pression partielle d'H_2S sont des facteurs qui influencent la sensibilité à l'HIC (Hydrogen Induced Cracking). Il a été démontré qu'une augmentation du pH et une diminution de la pression partielle d'H_2S conduisait à une concentration d'hydrogène plus faible dans le matériau (figure I.15-a) ne provoquant pas d'endommagement **[Asahi94, Asahi99, Kim08]. L**e coefficient de diffusion apparent ne semble pas, ou très peu, affecté par la pression partielle d'H_2S pour des pH < 4 (figure I.15-b). Toutefois, celui-ci apparait être plus important pour des pH plus élevés suggérant ainsi le rôle de promoteur d'hydrogénation de l'H_2S.



(a)



(b)

Figure I.15 - Influence de la concentration d'H_2S et du pH des solutions NACE TM0284 (pH=2,7) et NACE TM0284 A (pH=4 et 5) sur le flux en régime stationnaire de perméation et du coefficient de diffusion sur un acier HSLA API X70 (0,05C-0,25Cr) ***[Kim08]***.

Notons qu'aucune étude n'a établi de corrélation entre la pression partielle d'H_2S et la pression partielle d'hydrogène en surface (≈ taux de recouvrement) lors de l'essai de perméation électrochimique. Ceci engendre des interrogations quant à la connaissance des mécanismes réactionnels conduisant à l'absorption de l'hydrogène au cœur du matériau et la comparaison du chargement par l'H_2S et le chargement cathodique. Bien que le milieu H_2S est proche des applications industrielles nous concernant et permet de se placer dans des conditions réelles de chargement, est-il

possible de transférer les multiples données obtenues par chargement H_2S avec celles déduites des essais de perméation par chargement cathodique. Par comparaison avec les résultats d' un chargement H_2S, il serait possible d'atteindre des niveaux de concentrations et des coefficients de diffusion équivalents pour une variabilité de microstructures d'aciers à base de fer lors d'essais de perméation sous chargement cathodique (0,5 à 15 ppm massique pour des chargements cathodiques entre 2 et 20mA/cm² et pour des solutions de chargement de soude NaOH 0,1M ou acide H_2SO_4 1M) **[Addach08, Brass08, Ly09]**.

La solution de détection usuelle est une solution de soude NaOH 0,1 mol/L **[Parvathavarthini99, Banerjee01, Brass98, Garet98, Jerôme03, Serna05, Torres-Islas05, Brass06, Cheng07, Ly09]**. Pour s'affranchir du courant issu de la dissolution du métal, il faut abaisser le plus possible le potentiel d'oxydation du proton E_H (-0,059pH V/ESH) et donc choisir un milieu de détection à pH élevé et le moins agressif possible (cinétique de dissolution négligeable).

C.1.3 - Effet des conditions de polarisation

Lors d'un essai de perméation électrochimique, la production de dihydrogène par réaction cathodique peut être réalisée soit par polarisation en mode potentiostatique **[Devanathan62, Brass98, Garet98, Brass06, Ramunni06, Lunarska08]**, soit par polarisation en mode galvanostatique **[Banerjee01, Brass96, Luu02, Owczarek00, Parvathavarthini99, Tsay02, Tsay05, Tsay06²]**.
Selon le potentiel ou le courant appliqué, la concentration d'hydrogène produite va avoir une influence sur le flux permanent de perméation. D'ailleurs, Parvathavarthini *et al.* **[Parvathavarthini99]** a montré une relation linéaire entre la racine carré de la densité de courant cathodique et la densité de courant en régime permanent montrant ainsi l'effet et l'intérêt du choix de ce paramètre expérimental.
Actuellement, les travaux issus de la littérature et le manque de données expérimentales ne permettent pas d'indiquer le mode de polarisation le plus judicieux afin d'obtenir une meilleure reproductibilité. Dans nos travaux, nous avons choisi d'utiliser le mode galvanostatique afin de contrôler le taux de recouvrement θ lié aux mécanismes de REH et RAH.

C.1.4 - Effet de la température

Une variation de température est régulièrement utilisée afin de déterminer l'énergie d'activation de la diffusion E_a. Expérimentalement, une élévation de la température se traduit par une augmentation du coefficient de diffusion apparent et du courant en régime stationnaire **[Addach05, Frappart10]**. L'évolution du coefficient de diffusion est une fonction de la température et suit une loi de type

Arrhénius type $D_{app}=D_{0\text{app}}\,exp\left(-\frac{E_a}{k_bT}\right)$ avec $D_{0\text{app}}$ le facteur pré-exponentiel relatif à la fréquence de saut entre deux sites interstitiels. D'après la littérature (tableau I.8), l'énergie d'activation de la diffusion peut varier de E_a=-0,20 eV pour un fer pur Armco à E_a =-0,36 eV pour un acier martensitique trempée, ou E_a =-0,35 eV pour de la martensite trempée/revenue. D_0 peut varier de D_{0app} =1,02x10^{-10} m²/s pour le fer pur Armco à D_{0app} =1,33x10^{-6} m²/s pour de la martensite trempée**.** Ces quelques résultats indiquent une dépendance de l'énergie d'activation de la diffusion E_a et de D_{0app} avec la microstructure. Cependant, la détermination de l'énergie d'activation de diffusion ne semble pas assez sensible pour distinguer ces matériaux, particulièrement quand ces derniers présentent une microstructure similaire. En d'autre terme, la nature énergétique des sites interstitiels est peu modifiée. En revanche, il existe un facteur proche de quatre sur les valeurs de $D_{0app,}$ ce qui suggère une variation importante du nombre de sites interstitiels et/ou de piégeage.

Tableau I.8 - Quelques exemples de facteur pré-exponentiel D_{0app} et d'énergie d'activation E_a pour des différentes microstructures ferritique et martensitique

Matériau	***D_{0app} (m²/s)***	***E_a (eV)***	***Référence***
Fer α pur Armco non restauré	1,02.10^{-6}	0,20	*[Addach05]*
Fer α	2,0.10^{-7}	0,07	*[Collet-Lacoste93]*
AERMET 100 (UHSS), martensite non revenue	7,1.10^{-6}	0,11	*[Li04]*
MANET martensite non revenue	5,0.10^{-7}	0,30	*[Dolinski00]*
Fe-0,2C martensite revenue (TDS)	/	0,35	*[Wei05]*
EUROFER 97 Ferrite+martensite non revenue (perméation gazeuse 100 à 450°C)	4,57.10^{-7}	0,23	*[Esteban07]*
ODS EUROFER ferrite+martensite non revenue (perméation gazeuse 147 à 500°C)	1,33.10^{-6}	0,36	*[Esteban07²]*

C.1.5 - Influence d'un dépôt de palladium ou d'un oxyde

Pour beaucoup d'auteurs, l'utilisation ou non d'un dépôt de palladium sur la face de détection est assez controversée. Il semble donc intéressant de relever quelques observations sur l'influence d'un film de palladium ou d'oxyde afin d'orienter nos travaux vers l'utilisation ou non de ce type de dépôt.

1 - Le dépôt de palladium

Le couple Palladium/H_2 a fait l'objet de nombreuses études **[Devanathan62, Manolatos89, Collet-lacoste93, Manolatos95[3]]**. La solubilité et la mobilité très élevée de l'hydrogène dans le réseau C.F.C du palladium ainsi que la faible réactivité chimique de ce métal font que ce couple Pd/H_2 est un couple modèle pour les études de diffusion de l'hydrogène. Etant un métal noble, le palladium ne présente pas de dissolution au contact de la solution électrolytique utilisée. Sur la surface anodique, un dépôt de palladium a été adopté par plusieurs auteurs sur des aciers **[Devanathan64, Manolatos95, Manolatos96, Azevedo99, Parvathavarthini99, Banerjee01, Tsay02, Zakroczymski02, Serna05, Torres-Islas05]**, pour éviter les problèmes de « passivation » du fer **[Devanathan64, Gabrielli06]**, ou pour catalyser la réaction d'oxydation de l'hydrogène en limitant la recombinaison et la formation de bulles de H_2 **[Manolatos95, Jérôme03, Gabrielli06]**. En effet, le potentiel imposé pour obtenir l'oxydation de l'hydrogène induit soit une corrosion, soit un état passif pour de nombreux métaux. L'évolution de ce film passif peut avoir un impact sur la mesure du courant d'oxydation des atomes d'hydrogène. Les travaux de M. Jérôme, de P. Manolatos [**Manolatos89, Jérôme03, Manolatos95, Manolatos95[3]]**, de Gabrielli **[Gabrielli06]** et de J. Collet-Lacoste **[Collet-Lacoste93]** ont clairement montré des densités de courants plus importantes en présence d'un dépôt de palladium pour des conditions de chargement identiques. Par exemple, pour du fer-α pur type Armco, le courant en régime permanent peut augmenter d'un facteur 10 voire 100 en présence d'arséniate lorsque le film de palladium est placé sur la face de sortie **[Jérôme03]**. Ceci montrerait un effet barrière de la couche passive présent en face de sortie. Le dépôt de palladium est quelquefois utilisé en face de chargement. Cette procédure permettrait de s'affranchir des évolutions de surface au cours d'un essai de perméation **[Ramunni06, Tsay02]**. Pour les études concernant le fer ou les aciers, certains auteurs insistent sur l'utilisation de ce dépôt de palladium sur la face de détection **[Jérôme03, Manolatos95]**, tandis que d'autres n'en sont pas convaincus **[Casanova96]**. En effet, pour certains aciers, la couche passive serait difficile à réduire juste avant le palladiage et la réalisation d'un dépôt uniforme et adhérent semble être une étape difficile à obtenir **[Manolatos89]**. Par conséquent, pour obtenir un dépôt de haute qualité, il serait nécessaire de travailler sous vide et de faire subir à l'échantillon un décapage ionique permettant de retirer la couche d'écrouissage, mais également la couche d'oxyde native avant de réaliser le dépôt. Dans le cas contraire, l'interface palladium/métal pourrait être une

zone préférentielle de piégeage de l'hydrogène **[Brass94]**. Par ailleurs, de récents travaux ont montré que l'utilisation d'un dépôt de palladium sur des aciers martensitiques trempés/revenu conduit à un profil linéaire de la concentration dans la membrane soit une concentration en sub-surface constante et une concentration nulle sur la face de sortie **[Bouhattate09]**.

2 - Le film d'oxyde

Le processus de diffusion de l'hydrogène dans le fer est généralement perturbé en milieu basique par des phénomènes ralentissant la diffusion et conduisant à une modification des courbes de perméation. Des phénomènes de surface (effet barrière d'une couche superficielle ou produits de corrosion, évolution du mécanisme de décharge de l'hydrogène…) peuvent être à l'origine des variations des cinétiques de perméation. En effet, en milieu NaOH à 25°C, la passivation du fer provoquerait des problèmes de reproductibilité. Pour des conditions similaires, une dispersion des coefficients de diffusion peut être observée ($1{,}97.10^{-9}$ à $3{,}20.10^{-9}$ m²/s avec H_2SO_4 0,5 mol/L comme électrolyte de chargement ou $2{,}59.10^{-9}$ à $5{,}36.10^{-9}$ m²/s avec NaOH à 0,1 mol/L comme électrolyte de chargement) **[Collet-Lacoste93]**. Il a été cependant démontré que, expérimentalement, il est possible de créer un film d'oxyde stable et reproductible au cours du temps. Le courant diminue en fonction du temps jusqu'à atteindre un régime stationnaire dans une solution de NaOH 0,1M (figure I.16) **[Casanova96]**. L'épaisseur de la couche d'oxyde d'un acier dans ce type de milieu atteindrait 3nm **[Casanova96, Brass98]**. De plus, il existe une grande diversité dans les ordres de grandeur proposés pour le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les oxydes (D_{ox}) développés sur les aciers. Il est rapporté des valeurs comprises entre 10^{-16} **[Sukhotin85]** et 10^{-21} m^2/s **[Bruzzoni92]**. Ainsi, la déconvolution d'un effet de piégeage volumique et de l'effet d'un oxyde sur la face de sortie de la membrane est difficile à réaliser. Dans cette optique, il est nécessaire d'étudier l'influence du piégeage dans le cadre d'une membrane simple et dans le cas d'une membrane oxydée. Ces travaux sont actuellement réalisés par modélisation par éléments finis (MEF) dans la cadre de la thèse d'E. Legrand **[Legrand10]**.

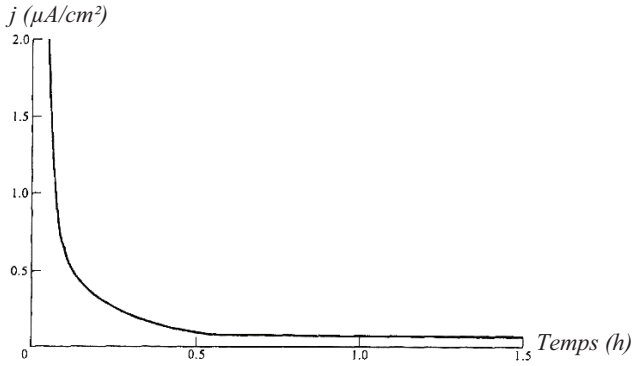


Figure I.16 - Evolution de la densité de courant de passivation d'un acier en fonction du temps sous une polarisation cathodique à -180mV/ECS dans NaOH 0,1M ***[Casanova96]***.

A l'issu de ces quelques observations, il n'est donc pas aisé d'être en faveur ou non d'un dépôt de palladium sur la face de sortie. En effet, certaines questions restent en suspens. Par exemple, trop peu de travaux ont fait l'objet d'une analyse microstrucurale de ces dépôts qui, de manière intuitive, peuvent fournir leur propre densité de pièges.

C.1.6 - Influence de l'épaisseur de la membrane

1- Cas d'une membrane de Fer-α

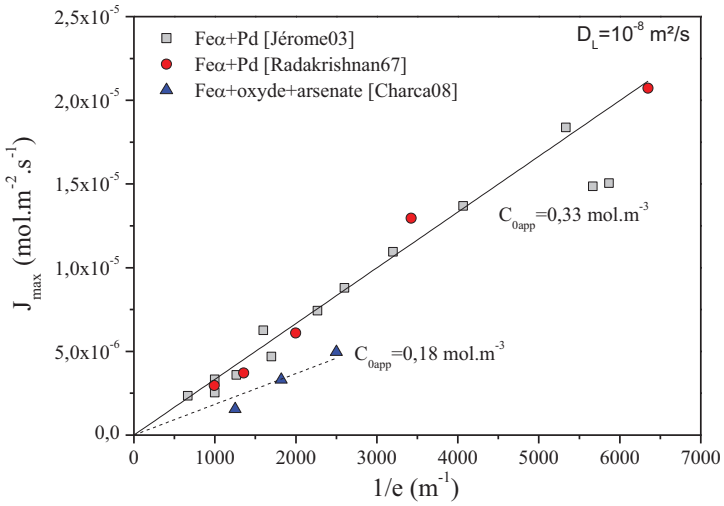
Considérons dans un premiers temps l'évolution de J_{max} en fonction de l'inverse de l'épaisseur (figure I.17). Dans le cas des membranes palladiées, il existe une fonction linéaire entre J_{max} et 1/e qui correspond à la solution obtenue en régime permanent pour une membrane simple:

$$J_{max} = [DC_0]\frac{1}{e} \qquad \text{(I.24)}$$

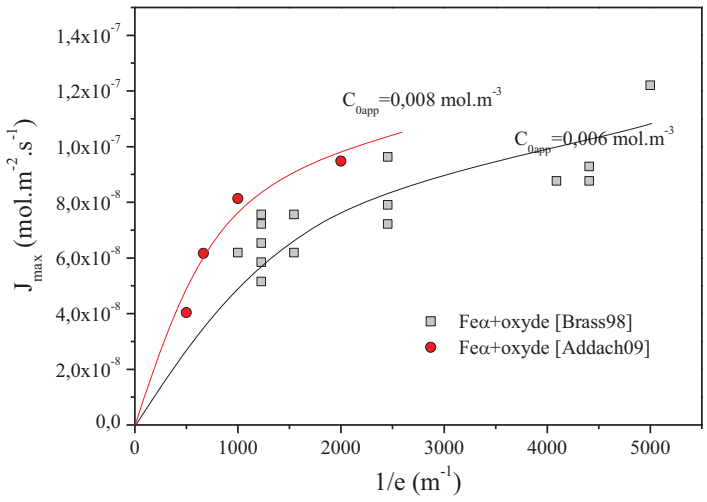
Connaissant le coefficient de diffusion de fer-α, il est possible d'en déduire la concentration C_{0app}. Celle-ci est de l'ordre de 0,3 mol/m^3 dans les deux études considérées. Notons que malgré une légère variation de D_{app} en fonction de l'épaisseur (figure I.18-a), l'équation (I.24) n'est pas remise en question par les résultats expérimentaux. Lorsque l'épaisseur de la membrane est plus faible, la diminution de D_{app} peut être associée à la présence d'un taux de piégeage important au voisinage de la surface issus du polissage mécanique.

La présence d'un oxyde de surface modifie considérablement les résultats (figure I.18-b). En effet, l'équation (I.24) n'est valide que pour les épaisseurs les plus importantes (e > 1 mm). En considérant la valeur du coefficient théorique, nous en déduisons des concentrations C_{0app} bien plus faibles que

celles obtenues pour des membranes palladiées (de l'ordre de 0,006 à 0,008 mol/m^3, figure I.17-b). Cette démarche est questionnable lorsque l'on obtient des coefficients de diffusion proche de 4.10^{-10} m^2.s^{-1} à partir des valeurs du temps de sortie (figure I.18-b). Les concentrations alors déduites de ces dernières valeurs sont plus proches de 0,2 mol/m^3. La chute de la pente J_{max} *vs* 1/e (figure I.17-b) observée pour les plus faibles valeurs d'épaisseur est à rapprocher de la diminution du coefficient de diffusion apparent (figure I.18-b) qui conduit à une évolution relativement faible des concentrations C_{0app} (figure I.19). A ce stade de l'analyse des données disponibles, il n'est pas évident d'affirmer que la diminution du coefficient de diffusion en présence d'un oxyde est fonction de la concentration C_{0app} ou d'une erreur induite par la présence de l'oxyde. Notons que dans le cas d'une membrane palladiée (figure I.18-a), si nous extrapolons l'évolution de D_{app} en fonction de e à une épaisseur de 5 mm, nous retrouvons le coefficient de diffusion théorique du Fer-α (10^{-8} m^2.s^{-1}).

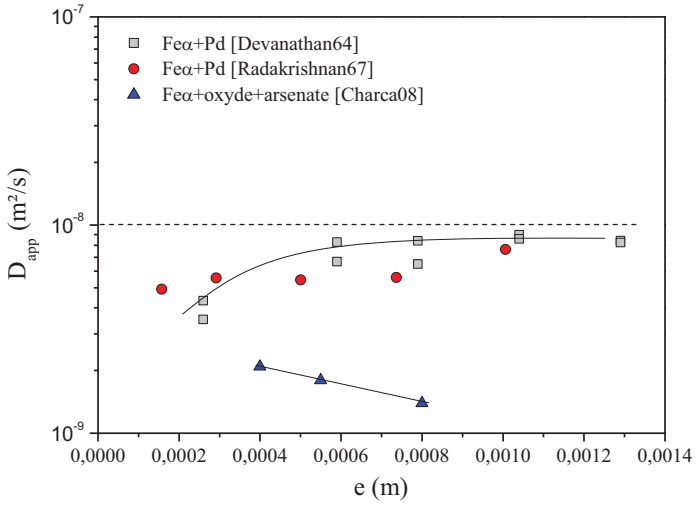


(a)

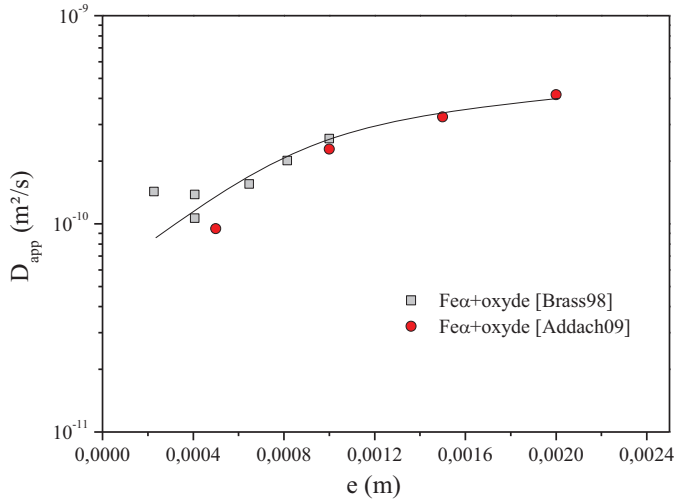


(b)

Figure I.17 - Evolution du flux maximale J_{max} en fonction de l'inverse de l'épaisseur, 1/e pour des membranes palladiées ou oxydées et dopées (a) et oxydées (b).



(a)



(b)

Figure I.18 - Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de l'épaisseur, e pour des membranes palladiées ou oxydées et dopées (a) et oxydées (b).

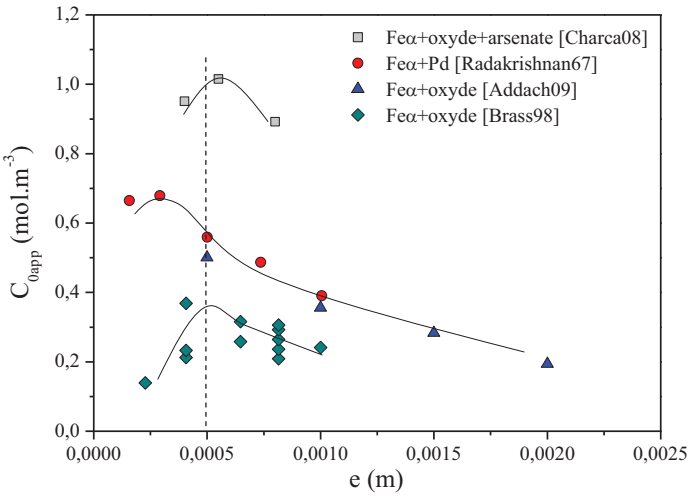


Figure I.19 - Evolution de la concentration apparente en hydrogène en fonction de l'épaisseur e pour des membranes palladiées, oxydées et dopées, et seulement oxydées.

2- Cas d'une membrane en acier de structure martensitique

Les seules données accessibles sur l'effet de l'épaisseur pour les aciers martensitiques correspondent au cas où la face de sortie est oxydée. L'évolution de J_{max} en fonction de 1/e conduit à définir trois régimes (figure I.20). Pour e>0,3 mm, contrairement au fer α, nous notons une augmentation du flux en régime stationnaire en fonction de l'épaisseur. Pour des épaisseurs inférieures à 0,5 mm nous retrouvons un comportement similaire au fer α, c'est-à-dire une évolution linéaire de J_{max} *vs* 1/e suivie d'une inflexion pour les épaisseurs les plus faibles (e<0,15 mm). Le comportement observé en régime II permet d'appliquer l'équation (I.24) et d'en déduire C_{0app}. Cette grandeur est de l'ordre de 40 mol/m^3 lorsque l'on prend la valeur théorique pour D (10^{-10} m^2.s^{-1}) et de 2000 mol/m^3 pour le coefficient de diffusion moyen (2.10^{-12} m^2.s^{-1}) déduit du temps de sortie dans ce régime (figure I.21-a). Notons que dans les deux cas, les valeurs de C_{0app} (figure I.22-b) obtenues sont bien supérieures à celles du fer α. Ce résultat est à rapprocher du fait que les sites de piégeages présents sont nombreux dans le cas des aciers martensitiques. Dans le régime 3, nous retrouvons l'effet de la présence d'un oxyde (stabilisation du flux maximal de sortie). En revanche le régime I suggère que la présence de pièges peut modifier le flux de sortie pour les épaisseurs les plus importantes. Enfin, il existe une large plage d'épaisseurs où le coefficient de diffusion n'est pas affecté par la présence d'un oxyde. En d'autre terme, lorsque le coefficient de diffusion de la membrane est proche de celui de l'oxyde, l'influence de ce dernier sur les résultats issus d'essais de perméation est moindre.

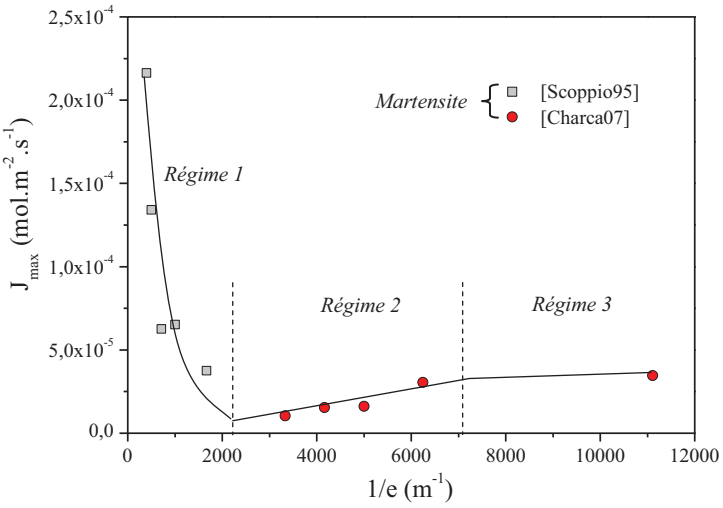
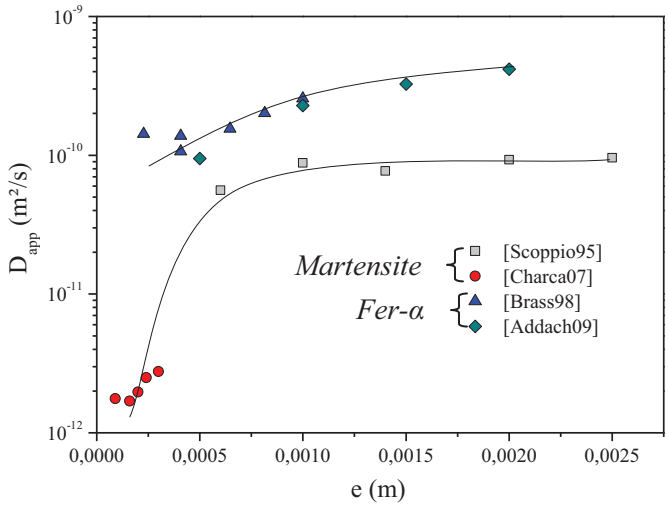
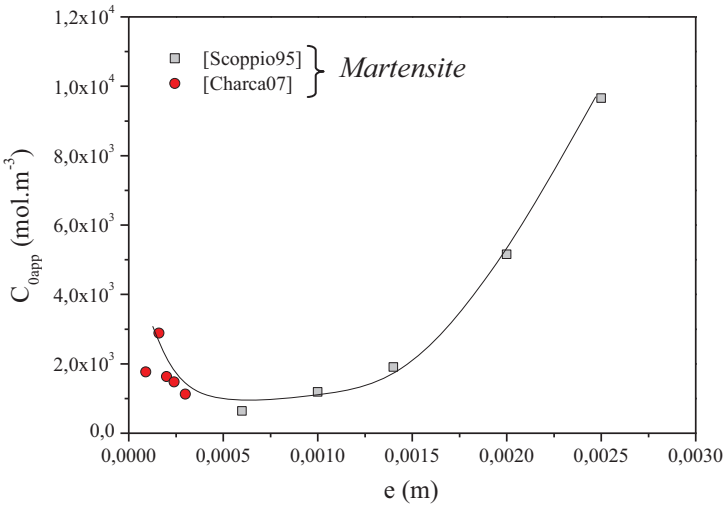


Figure I.20 - Evolution du flux maximale J_{max} en fonction de l'inverse de l'épaisseur, 1/e pour des membranes oxydées.



(a)



(b)

Figure I.21 - Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} (a) et de la concentration apparente C_{0app} (b) en fonction de l'épaisseur e pour des membranes oxydées.

L'ensemble de ces résultats montre que l'aspect géométrique de la membrane est un paramètre très important à prendre en compte. Tel que nous l'avions fait remarquer à l'issu du §B.4, il semble nécessaire d'étudier l'effet de l'épaisseur en combinant les essais de perméation et les modèles de REH et RAH afin de distinguer les phénomènes de surface et de cœur.

C.1.7 - Synthèse concernant la technique de perméation

Bien que la technique de perméation électrochimique soit simple à mettre en œuvre, le choix des conditions expérimentales (solution, condition de polarisation, épaisseur de membrane, dépôt de palladium, préparation de surface…) s'avère décisif dans l'interprétation des données obtenues. Les résultats de la littérature ont mis en évidence que l'épaisseur de la membrane et la présence de films superficiels influencent directement la solubilité et par conséquent le coefficient de diffusion. Il en résulte que dans certains domaines, les comportements sont reliés par les équations relatives aux lois de Fick et répondraient ainsi à un comportement diffusionnel. Dans les autres cas, les résultats seront plutôt affectés par les caractéristiques de la surface. En d'autres termes, la connaissance précise de l'ensemble des paramètres expérimentaux permettrait de discuter les résultats en référence à des effets de surface (effet d'une couche superficielle, sub-surface) ou des effets de volume (diffusion, piégeage). Les travaux expérimentaux réalisés sur diverses microstructures (annexe 3) renvoient à des valeurs de coefficients de diffusion apparents et des concentrations apparentes d'hydrogène en sub-surface. Ces données permettent de représenter D_{app} en fonction de C_{0app} pour le fer α et des aciers

martensitiques (figure I.22). Dans les deux cas, des courbes en « cloche » sont observables avec des maximums à environ 10^{-8} et 10^{-9} m^2/s pour respectivement le fer α et la martensite. L'augmentation de D_{app} serait liée à une compétition entre les processus de diffusion et de piégeage jusqu'à atteindre un état d'équilibre entre l'évolution des concentrations en hydrogène piégé et interstitiel ($\partial C_T / \partial C_L$ =constante). Dans ce cas, seule une diffusion associée aux sites interstitiel et de piégeage réversible peut intervenir. Ainsi, la saturation correspondrait au coefficient de diffusion interstitiel D_L pour une microstructure donnée, corrigé d'un facteur $1+\partial C_T / \partial C_L$ **[McNabb63, Oriani70, Krom00]**. De plus, l'augmentation de D_{app} en fonction de C_{0app} a déjà été observée par quelques auteurs **[Kirchheim88, Dos Santos98]** dans des alliages pour lesquels l'influence des joints de grains et de la microstructure sur la diffusion et le piégeage ont été démontrées. Par conséquent, la diffusion de l'hydrogène ne peut être discutée sans prendre en compte le phénomène de piégeage dans les aciers, dont la microstructure demeure généralement complexe. La chute de D_{app} pourrait être associée au piégeage et à la saturation du matériau en hydrogène pouvant conduire à un endommagent interne (cloquage, micro-fissuration…). Par conséquent, il serait possible d'estimer une concentration critique au-delà de laquelle le matériau est susceptible de répondre à la fragilisation par l'hydrogène.

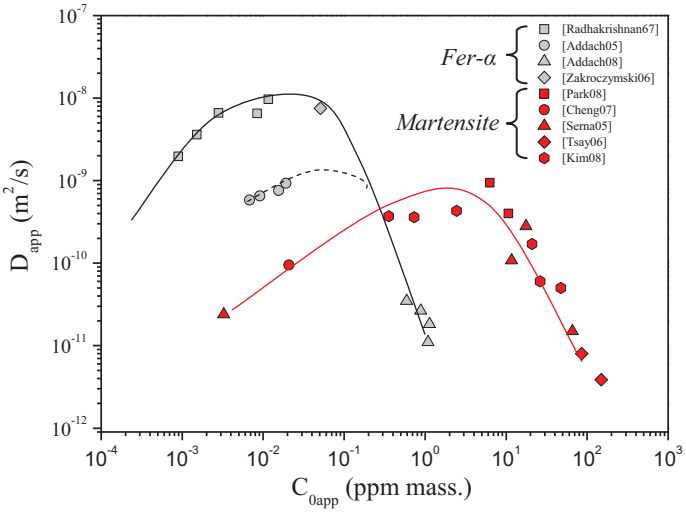


Figure I.22 - Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de la concentration d'hydrogène en sub-surface C_{0app} pour le fer-α et des aciers martensitiques (données issues du tableau en annexe 3).

C.2 - La Spectroscopie de Désorption Thermique

Lors de l'étude du phénomène de fragilisation par l'hydrogène et de la corrosion sous contrainte, les questions courantes sont généralement identiques : quels sont les sites de piégeage ? Ces sites sont-ils réversibles ou irréversibles ? Quel est le critère d'endommagement ? etc… Les deux premiers aspects peuvent être approchés expérimentalement par la technique de perméation électrochimique ainsi que par la spectroscopie de désorption thermique. Outre l'approche globale de la perméation électrochimique que nous décrirons en détail dans ce manuscrit, la spectroscopie de désorption thermique est envisagée de manière complémentaire afin d'exploiter au maximum les caractéristiques microstructurales du matériau. D'une part, elle permet de distinguer les différentes microstructures (austénite, ferrite…) engendrées par des variations de traitements thermiques **[Wei05, Kim09]** ou de mettre en évidence l'influence du taux de déformation (augmentation de la densité de dislocations) **[Choo82, Ebihara07]** vis-à-vis de la concentration en hydrogène admissible. D'autre part, une rampe en température à vitesse constante permet d'accéder aux énergies de piégeage et donc aux sites de ségrégation préférentielle de l'hydrogène **[Lee86, Nagumo99², Dogan07, Wang07]**. Cette connaissance est primordiale afin de cibler l'origine de l'endommagement en admettant que l'hydrogène piégé en soit responsable et donc à terme, d'améliorer la métallurgie du matériau.
La spectroscopie de désorption thermique s'avère être un outil répondant à ces demandes. Elle peut être réalisée par spectroscopie de masse **[Von Zeppelin03, Wang05]** mais également par catharométrie plus généralement désignée comme une mesure d'une variation de la conductivité thermique d'un gaz porteur en présence d'hydrogène **[Nagumo01, Addach05]**. Le tableau I.9 rassemble les spécificités de chacune des deux techniques. Quel que soit le principe de mesure, la thermo-désorption permet de quantifier la concentration et de remonter aux énergies de piégeage.

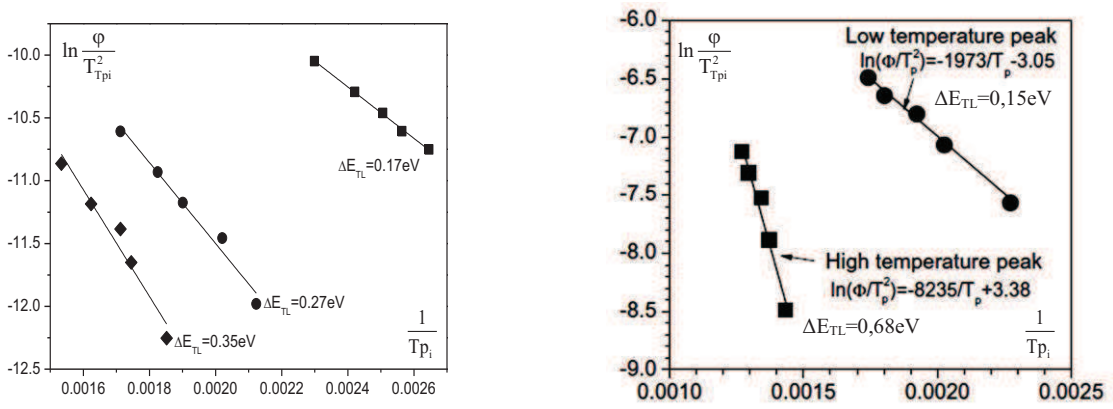
Tableau I.9 - Spécificités techniques des deux méthodes de thermo-désorption

	Gamme (ppm mass.)	Sensibilité (ppm mass.)	Gamme de Température (°C)	Vitesse de chauffe (°C/min)	Masse de l'échantillon (g)	Vide (Pa)	Calibration
Spectroscopie de masse	/	<0.1	20-900	2-10	<1mg	10^{-8}-10^{-2}	TiH_2 CaH_2
Catharométrie	0-200	0.01	0-4000	33 (min)	1g	/	Acier standard

La détermination des énergies de piégeage est possible en faisant varier la vitesse de la rampe linéaire en température. Sachant que la position des pics du spectrogramme est dépendante de l'énergie d'activation de dé-piégeage ΔE_{TL} (eV) (figure I.12), la variation de vitesse de chauffe permettra d'accéder à cette énergie nécessaire à la désorption de l'hydrogène et peut être reliée par **[Choo82, Lee86, Nagumo99², Takai02, Wang07]**:

$$\frac{\partial ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E_{TL}}{R} \tag{25}$$

avec φ la vitesse de rampe en température (K/min), T_P la température associée au pic (K) et R la constante des gaz parfaits (8,31 J/K/mol). Les données énergétiques sont vastes mais nous nous contenterons de celles provenant de l'étude du fer α pur puisque ce dernier est le matériau de référence dans le cadre de nos travaux (figure I.23). Il semblerait que pour les faibles températures, les énergies concordent signifiant un site de ségrégation commun aux deux microstructures. Cependant, les choses divergent lorsqu'il s'agit d'énergies de piégeage plus élevées, notamment dans le cas de la martensite revenue pour laquelle de fortes énergies sont obtenues (0,68eV). En regard d'une microstructure plus complexe et généralement moins bien restaurée, une concentration non négligeable de lacunes et de dislocations intra et inter-lattes expliquerait ce piégeage fort, particulièrement lorsque l'alliage est écrouit (la concentration de lacunes évolue de 10^{-34} à 10^{-7} pour le fer α) **[Sakaki06]**. Les mêmes ordres de grandeur ont été obtenus par Ramunni *et al.* sur des aciers à faible taux de carbone **[Ramunni06]** (0,13, 0,24 et 0,50eV) sans pourtant être sûr des sites mis en jeu.



(a) (b)

Figure I.23 - Les énergies de piégeage à partir de l'évolution du pic de température T_{Pi} selon différentes vitesses de rampes en température φ dans le cas (a) du fer α ***[Choo82]*** *et (b) d'un acier martensitique trempé et revenu* ***[Wang07]****.*

C.3 - D'autres techniques pour la caractérisation H-matière

La perméation électrochimique et la spectroscopie de désorption thermique ne représentent que deux des nombreuses techniques pouvant être utilisées afin d'étudier le phénomène complexe de l'interaction hydrogène-matériau. Nombreuses soient-elles, nous ne nous étendrons donc pas sur le principe ni sur les divers résultats de chacune des techniques. En revanche, un travail bibliographique à fait l'objet d'une présentation au congrès A3TS (Association de Traitement Thermique et de Traitement de Surface) le 23 et 24 novembre 2010 à Paris **[Frappart10²]** dont les principaux résultats sont détaillés ci-après.

L'autoradiographie nécessite des traceurs radioactifs isotopes de l'hydrogène (deutérium ou tritium) afin de localiser par microscopie électronique les sites de ségrégation de l'hydrogène tels que les joints de grain **[Katano01]** ou l'interface précipité/matrice **[Hanada05]**. La mise en évidence d'une ségrégation de deutérium au joint de grain est également possible avec la technique SIMS (Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire) **[Park10]**. Une méthode de désorption du tritium après un chargement cathodique sur des éprouvettes à base de fer ou de nickel aurait également permis de mettre en évidence le transport de l'hydrogène assisté par les dislocations **[Chêne99, Chêne07]**. La technique de « microprint » (réduction d'ions argent d'une émulsion de bromure d'argent par l'hydrogène ségrégé dans la membrane) est également mise en œuvre afin de localiser les sites de piégeage de l'hydrogène. Sa résolution spatiale est de l'ordre de 0,1µm **[Ichitani03]** et est utilisée pour révéler un piégeage aux joints de grains, aux interfaces des lattes de martensites et aux interfaces inclusions/matrice **[Ovejo-Garcia85, Luppo91]**. La sonde atomique tomographique pour le piégeage au niveau de précipité **[Takahashi10]** et la nano-indentation pour révéler que l'hydrogène favorise la plasticité **[Barnoush10]** peuvent également venir s'ajouter à cette longue liste de techniques expérimentales.

En complément de ces études, des résultats ont été obtenus par des méthodes de calcul DFT (Density Functional Theory) conduisant à prévoir le piégeage de l'hydrogène par les dislocations (champ élastique ou cœur) **[Taketomi08, Dong10]** ou des phénomènes de court-circuits de diffusion aux joints de grains **[Pedersen09]** par exemple. Par ailleurs, des calculs *ab-initio* permettent de donner des ordres de grandeurs des énergies de diffusion ou de piégeage **[Jiang04, Counts10]** et apportent des éléments de réflexion quant à l'interaction de l'hydrogène avec les éléments d'alliages **[Counts10]** et la réduction de l'énergie de cohésion γ **[Jarvis01]** suggérant une diminution de la contrainte critique de Griffith ($\sigma_c = \sqrt{k\gamma}$ avec k une constante). Finalement, des travaux cherchant à modéliser la diffusion de l'hydrogène dans une membrane et ainsi simulant un essai de perméation électrochimique **[Bouhattate10]** font l'objet de la thèse d'Esaïe Legrand au sein du LEMMA à la Rochelle. Les caractéristiques géométriques et le piégeage y sont minutieusement détaillés afin de simuler une courbe expérimentale à partir des données physiques issues des essais de perméation.

Pour résumer, l'ensemble de ces résultats montre la nécessité de coupler les méthodes expérimentales et la modélisation. Bien que nous n'ayons pas utilisé toutes les méthodologies présentées ici, les divers résultats de la littérature viendront cependant alimenter la discussion et l'interprétation de nos résultats. De plus, les travaux préliminaires de modélisation d'E. Legrand seront essentiels pour expliquer les aspects géométriques de la membrane, de l'effet d'un film superficiel (oxyde, palladium) ainsi que l'effet du piégeage.

D - L'effet d'un état métallurgique et d'une déformation sur la diffusion et la ségrégation de l'hydrogène

Comme nous l'avions décrit dans la partie A de cette synthèse bibliographique, la microstructure d'un acier martensitique est complexe. Son état métallurgique peut être aisément modifié par une succession de traitements thermiques tels que le traitement d'austénisation, le type de trempe (eau, huile) et les traitements de revenu. Le choix des paramètres de la procédure de fabrication influera sur les dimensions des grains et les densités de chacune des hétérogénéités (dislocations, précipitations, lacunes). Ces variations procureront à l'acier des différences de propriétés mécaniques, de résistance à la corrosion sous contrainte et plus particulièrement à la FPH. De nombreuses recherches ont montré l'influence de la métallurgie des aciers sur leur susceptibilité à la fragilisation par l'hydrogène **[Craig77, Luppo91, Luu96, Parvathavarthini99, Pound98, Banerjee01, Parvathavarthini01, Serna05, Ramunni06, Kim08, Olden08, Park08]**. Cependant, celles-ci ne permettent pas de définir des critères d'endommagement pour cette gamme d'aciers et nous n'avons pas la prétention d'en déterminer suite à cette revue sur les effets des propriétés mécaniques et de la contrainte/déformation sur les propriétés physiques de diffusion et de piégeage. En revanche, elle permet de faire le lien entre les propriétés macroscopiques et l'évolution de l'état métallurgique des matériaux.

D.1 - Effet des propriétés mécaniques

La limite d'élasticité ou la contrainte maximale sont généralement les caractéristiques, au même titre que le module d'Young, essentielles lorsque nous parlons d'une application industrielle d'un matériau. La figure I.24 est une compilation de données disponibles dans la littérature concernant les aciers à faibles taux de carbone **[Luppo91, Mendez02, Brass04, Dietzel06, Lunarska08, Dong09]** et d'autres plus alliés **[Parvathavarthini99]**. Cette figure représente l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la limite d'élasticité $\sigma_{0,2\%}$ et de la contrainte maximale σ_m. Une courbe en cloche est observable avec une augmentation rapide du coefficient de diffusion apparent, un maximum à $D_{app}=4.10^{-10} m^2/s$ et enfin une diminution plus lente. Pour des temps ou des températures de revenu importants, des transformations de phase ou la présence d'un taux important d'austénite ($\alpha \rightarrow \gamma$)

peuvent être à l'origine des faibles valeurs de D_{app}. Ensuite, en regard d'une plus faible densité d'hétérogénéités microstructurales due à une meilleure restauration lors du revenu (aciers ferritiques, aciers martensitiques avec des températures de revenu plus importantes), le coefficient de diffusion apparent tendrait vers la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer α'. Cependant, la présence de défauts (comprendre « piège de l'hydrogène ») tels que des interfaces **[Morito06²]**, des précipités, des dislocations **[Pesicka03]** va engendrer une augmentation de la limite d'élasticité ce qui est généralement le cas pour les aciers à haute limite d'élasticité lorsque la température et/ou le temps de revenu sont faibles. L'augmentation du nombre de sites de piégeage (notion que nous décrirons plus tard) est d'autant plus importante que la limite d'élasticité est grande. Ce phénomène est à rapprocher des modèles de piégeage de l'hydrogène **[McNabb63, Oriani70, Krom00]** et de travaux expérimentaux **[Wei05]** pour lesquels le coefficient de diffusion tend à diminuer avec l'augmentation du nombre de sites de piégeage. Dans le cas des aciers contenant davantage d'éléments d'alliage **[Parvathavarthini99]**, l'état métallurgique (précipitation, taille de grains, densité de dislocations) est considérablement modifié. L'augmentation du nombre de site de piégeage et la diminution du nombre de sites interstitiels disponibles expliqueraient naturellement une translation du coefficient de diffusion vers des valeurs plus faibles.

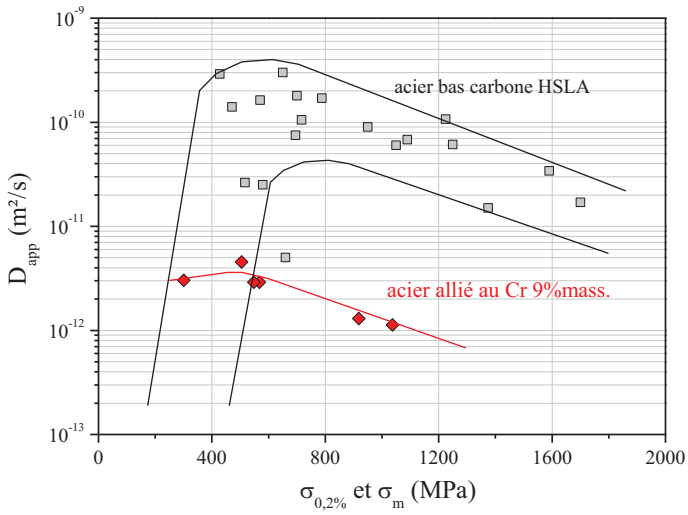
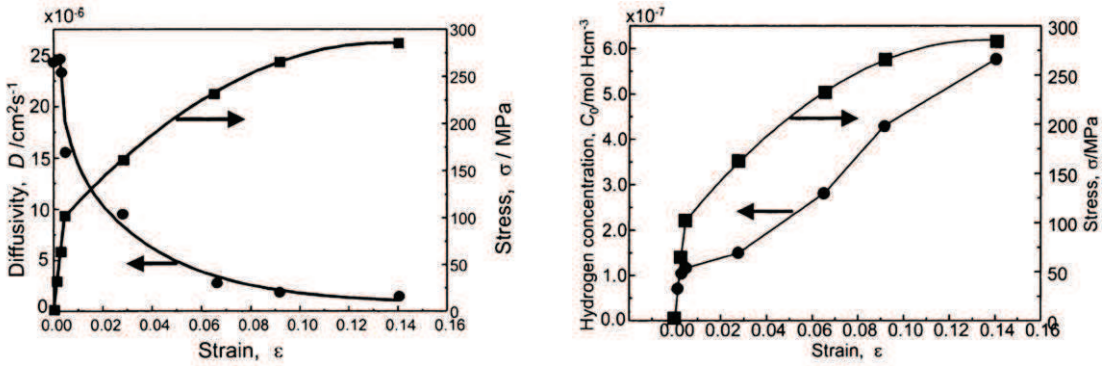


Figure I.24 - Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la limite d'élasticité et de la contrainte maximale dans le cas d'aciers bas carbone ou faiblement alliés ***[Luppo91, Parvathavarthini99, Mendez02, Brass04, Dietzel06, Lunarska08, Dong09]***.

D.2 - Effet d'un état de contrainte/déformation

L'interaction entre l'état mécanique et les phénomènes de diffusion et ségrégation est décisif pour comprendre l'endommagement des matériaux. La perméation électrochimique est actuellement un essai usuel pour déterminer des propriétés physiques liées à la diffusion et au piégeage. Cependant, l'effet de la contrainte dans le domaine élastique a reçu peu d'attention en termes d'essais expérimentaux **[De Kazincsy55, Beck66, Wriedt70, Bockris71, Zakroczymsky85, Hadam09]**. Ces travaux soulignent le fait que le coefficient de diffusion reste constant et que la solubilité de l'hydrogène augmente dans le domaine d'élasticité. Le rôle du champ de contrainte sur le potentiel chimique de l'hydrogène a pourtant été largement étudié dans différentes situations comme la diffusion, la métallurgie ou encore en corrosion,… **[Beck66, Li66, Nowick72, West80, Johnson81, Kirchheim82, Larché85, Gutman94, Sofronis95, Chateau02, Sahal06]**. En thermodynamique, la contrainte modifie le potentiel chimique μ de l'espèce en solution (en l'occurrence l'hydrogène ici) par la relation $\mu=\mu_0+RTLn(C_0)-\sigma_m\bar{V}_H$ où σ_m est la pression hydrostatique, $\bar{V}_H$ est le volume partiel de l'hydrogène et C_0 et μ_0 sont respectivement la concentration d'hydrogène et le potentiel chimique sans contrainte **[Li66, Beck66]**. Des données ont été obtenues dans le domaine d'élasticité pour le fer α, les aciers, le palladium et des alliages binaires palladium-argent **[De Kazincsy55, Beck66, Wriedt70, Bockris71, Kirchheim86, Hwang94]**, ce qui vient confirmer la théorie thermodynamique des corps contraints selon la relation déduite de l'expression du potentiel chimique $Ln(C/C_0)=(\sigma_m\bar{V}_H)/RT$. Malgré ces études, la gamme de contrainte hydrostatique reste généralement inférieure à 50MPa. Dans le cas des aciers martensitiques, les limites d'élasticité sont plus élevées. Cependant, comme nous l'avions souligné avant, de fortes densités de dislocations ou de lacunes résiduelles sont toujours présentes dans ce type d'alliage **[Schafler97, Morito03, Pesicka04, Frappart10]**. C'est pourquoi, leur influence sur la diffusion, la concentration et le piégeage peut également être discuté dans le domaine d'élasticité mais également dans le domaine de plasticité. De nombreux travaux ont été réalisés dans le domaine de plasticité en présence de dislocations mobiles **[Kurkela79, Kumnick80, Kang89, Huang03, Brass06, Robertson09]**. Cet aspect est fondamental lorsqu'il s'agit de cerner l'origine de la rupture du matériau dû à l'hydrogène **[Delafosse01, Eliaz02, Wang07, Kim08, Liu08]**. A partir de ces nombreuses interprétations, plusieurs modèles ont été longuement discutés dans la littérature comme par exemple les modèles HELP (hydrogen-enhanced localized plasticity) **[Birnbaum94, Magnin96, Robertson09]** ou HEDE (hydrogen-enhanced decohesion) **[Troiano60, Vehoff83]**. Plus récemment, Kirchheim a proposé un modèle qui fédère les deux précédentes approches. Nommé « defactant concept », celui-ci est une vision « universelle » de la ségrégation de l'hydrogène sur des hétérogénéités conduisant à la réduction de leur énergie de formation **[Kirchheim07, Kirchheim09, Barnoush10]**. Ainsi, ces mécanismes soulèvent des discussions quant à la diffusion et la ségrégation de l'hydrogène en présence de dislocations, moteurs de la plasticité.

Des études sur le fer α et des aciers ont démontré une diminution du coefficient de diffusion en fonction de la déformation (environ 92 % pour un taux de déformation de 15 % dans le cas du fer pur) **[Huang03]** tel que le montre la figure I.25-a alors qu'une déformation dans le domaine élastique ne semble pas affecter le coefficient de diffusion **[Brass98², Huang03, Dietzel06]**. De plus, une augmentation de la concentration est observée avec la déformation plastique ce qui est attribué à un piégeage au niveau de dislocations **[Kumnick74, Kiuchi83, Zakroczymski85, Huang03, Nagumo99]** (figure I.25-b). En effet, dans le cas du fer pur, la densité de sites de piégeage peut varier de 5.10^{20} à $1.8.10^{23}$ m^{-3} pour une déformation plastique de 0 à 80 % **[Kumnick80]**, ce qui suggère une ségrégation sur les dislocations. De plus, en terme d'énergie, il a été démontré que les dislocations jouaient le rôle de piège préférentiel pour l'hydrogène dans un acier martensitique Fe-0,2C **[Wei05]**.



(a) (b)

Figure I.25 - Evolution du coefficient de diffusion apparent et de la concentration en hydrogène dans le cas d'une membrane de fer pur suite à un essai de perméation électrochimique in-situ ***[Huang03]***.

Par ailleurs, quelques auteurs ont mis en évidence le transport de l'hydrogène par les dislocations en faisant varier la vitesse de déformation sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène. Que ce soit sur des aciers **[Kang89]** ou le nickel **[Kurkela79]**, ce transport d'hydrogène assisté par les dislocations s'est exprimé par une augmentation du coefficient de diffusion ce qui, nous le verrons plus loin, s'avère en opposition avec les modèles classiques de piégeage **[McNabb63, Oriani70, Krom00]**.

Originalité du travail

Pour résumer, l'objectif de notre travail est de mettre en relation les données physiques que nous pourrons extraire des essais de perméation et de spectroscopie de désorption thermique avec les différentes caractéristiques de microstructure analysées afin de pourvoir localiser les sites de ségrégation préférentielle de l'hydrogène dans des matériaux martensitiques trempés et revenus. Notre approche de la perméation est différente par rapport à la littérature pour quatre raisons.

La première est que nous travaillons sur des matériaux dont la chimie est simplifiée par rapport aux alliages industriels pour lesquels l'état métallurgique est optimisé en regard de leurs propriétés fonctionnelles.

La deuxième est que nous réalisons une étude paramétrique des conditions expérimentales. La réactivité des aciers dans les milieux de chargement et de détection est étudiée afin de définir les densités de courant de chargement et le potentiel de détection. Par ailleurs, les rôles de l'épaisseur, de l'état de surface de la face de détection (utilisation ou non d'un dépôt de palladium) sont dument analysés afin de choisir des conditions expérimentales spécifiques pour la caractérisation à cœur des matériaux. Finalement, une comparaison entre un chargement cathodique et un chargement par H_2S (ceux-ci réalisés au sein du Vallourec Research Aulnoye) est conduite de manière à discuter le mode de chargement.

La troisième est que nous allons utiliser les différentes approches de la littérature (modèles de diffusion et de piégeage) afin de développer un protocole expérimental nous permettant d'accéder au maximum de données physiques (le coefficient de diffusion interstitiel, les différentes espèces d'hydrogènes dans la membrane, les énergies de diffusion et de piégeage, les nombres de sites interstitiels et de piégeage).

La quatrième est que nous tenons compte de l'état mécanique de la membrane grâce à un montage original de peméation sous contrainte in-situ favorisant l'étude du domaine d'élasticité dans une gamme de contraintes plus importantes que celles relatées dans la littérature.

Toutes ces approches nous permettent de suivre l'évolution de chacun des paramètres en fonction des caractéristiques microstructurales et de l'état mécanique afin qu'à terme nous puissions établir un critère d'endommagement basé sur une réflexion poussée sur le rôle de l'hydrogène diffusible et piégé.

CHAPITRE II

Caractérisation microstructurale et comportement mécanique des aciers

Sommaire - Chapitre II

A - La nature des matériaux étudiés 69

A.1 - Mode opératoire 70

A.2 - La composition chimique 71

A.3 - Les traitements thermiques 71

A.4 - Détermination de la taille des anciens grains γ par microscopie optique (MO) 72

A.5 - Caractérisation de la microstructure par MEB/EBSD 72

A.6 - Caractérisation de la microstructure par MET 74

Synthèse sur la caractérisation microstructurale 83

B - Le comportement mécanique des aciers 85

B.1 - Mode opératoire 85

B.2. Les essais de traction 86

B.3. Les essais de relaxation 90

Synthèse sur le comportement mécanique 102

A - La nature des matériaux étudiés

Tout comme nous l'avions dévoilé dans le chapitre bibliographique, l'élaboration d'une microstructure martensitique conduit à la création de nombreuses interfaces (joint des anciens grains d'austénite, joint de paquets, joint de lattes) mais sera également à l'origine d'une forte densité de défauts cristallins linéaires (dislocations intra et inter lattes) et ponctuels (lacunes). Chaque hétérogénéité aura une influence sur les propriétés mécaniques des matériaux mais également sur les phénomènes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Par conséquent, il s'avère indispensable de décrire minutieusement la microstructure des matériaux et en particulier de définir les différentes échelles des hétérogénéités pouvant rentrer en interaction avec l'hydrogène diffusible. Cette première partie a donc pour but d'obtenir des propriétés quantifiables (densités de dislocations, de précipités, taille de grains, etc…) qui pourront être mises en regard des résultats de la perméation électrochimique (sous contrainte ou non).

L'objectif de nos travaux réside dans une compréhension des mécanismes de diffusion et de ségrégation de l'hydrogène dans les aciers à haute limite d'élasticité de microstructure martensitique trempée et revenue. Une première approche a été nécessaire en s'appuyant sur des aciers « modèles » (AM) de compositions chimiques contrôlées et simplifiées (AM-1 et AM-2). Par la suite, nous avons introduit deux autres alliages industriels afin de se rapprocher davantage de la problématique Matériaux du VRA (Vallourec Research Aulnoye) : l'un est Sour Service (AI-SS) et l'autre non Sour Service (AI-NS). Ces quatre alliages diffèrent par leurs compositions chimiques et leurs traitements thermiques permettant d'obtenir une variabilité de microstructure. La combinaison de techniques d'analyse à différentes échelles a permis d'identifier les grandeurs caractéristiques des hétérogénéités qui seraient susceptibles de piéger l'hydrogène.

A.1 - Mode opératoire

A.1.1 - La taille de anciens grains d'austénite

La taille des ex-grains d'austénite a été analysée par microscopie optique au sein du centre de Recherche de Vallourec (Vallourec Research Aulnoye) pour les alliages industriels ou au LEMMA pour les alliages modèles.
Les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'à 5µm (grade 4000) suivi d'une attaque chimique Béchet-Beaujard (solution d'acide picrique sursaturée, 5g acide picrique, 2,5g cuivre chlorure (II) à 5 molécules d'eau, 15mL d'agent mouillant TEEPOL et 500mL d'eau distillée, attaque à chaud) pour les alliages industriels et Nital 3% (3mL acide nitrique, 98mL d'éthanol) pour les alliages modèles.

A.1.2 - Préparation des échantillons pour les observations au MEB/EBSD et MET

La structure martensitique trempée et revenue est observée par microscopie électronique à balayage associée à l'analyse EBSD (MEB Philips FEI, Quanta 200FEG/ESEM, 20kV) et par microscopie électronique à transmission (TEM JEOL 2010 200kV) au sein du Centre Commun d'Analyses (CCA) de la Rochelle. Le logiciel TSL OIM® Analyses 5 est utilisé pour l'interprétation des clichés EBSD. Les analyses MET et EBSD sont réalisées sur des lames minces (80/90µm) et de 3mm de diamètre. Après un polissage mécanique jusqu'au grade 4000, ces dernières ont subi un électropolissage avec une solution d'acide perchlorique (5%), de glycérol (20%) et de méthanol à une température de -30°C et sous un potentiel E=28V pendant environ 2 minutes. Elles sont rincées à l'éthanol et séchées à la température ambiante avec un tissu approprié.
Les précipités sont caractérisés par MET en mode analyse chimique (EDS) et diffraction afin de déterminer leurs structures cristallographiques (annexe 7). Tous les éléments d'alliage sont quantifiés, mis à part le carbone qui est un élément trop léger pour être correctement détecté lors des analyses EDS. Une densité de dislocation intra-lattes peut être estimée par MET grâce à l'utilisation de la méthode classique des intersections **[Neuhaus89, Feaugas99]**. Par ailleurs, les micrographies EBSD permettent de remonter à une densité de dislocations géométriquement nécessaires (GND), en se basant sur les fractions des angles de désorientation **[Pešička04]** (les deux méthodes sont décrites dans l'annexe 6).

A.2 - La composition chimique

Les aciers étudiés, dont les compositions chimiques sont précisées dans le tableau II.1, sont des alliages faiblement alliés fournis par la société Vallourec & Mannesmann. Parmi ces quatre nuances, deux sont considérées comme des alliages modèles (AM) puisque leur composition chimique est simplifiée (coulée laboratoire du Vallourec Research Aulnoye spécifique pour ce projet). Les deux autres sont des alliages industriels (AI) dont un est qualifié Sour Service (AI-SS) et l'autre est non Sour Service (AI-NS).

Tableau II.1 - Composition chimique des aciers étudiés (% massique)

	%C	%Mo	%Cr	%Si	%Mn	%P	%V	%Nb
AM-1	0,35	-	1,5	-	-	-	-	-
AM-2	0,45	1,5	-	-	-	-	-	-
AI-NS	0,2-0,3	0,3-0,4	0,5-1	0,1-0,5	0,5-1	0,01-0,02	0,003-0,004	0,002-0,004
AI-SS	0,3-0,4	1,1-1,3	0,9-1	0,3-0,4	0,2-0,4	0,01-0,02	0,03-0,05	0,07-0,09

A.3 - Les traitements thermiques

Les aciers ont subi des traitements thermiques spécifiques (tableau II.2) permettant d'obtenir une microstructure martensitique trempée et revenue.

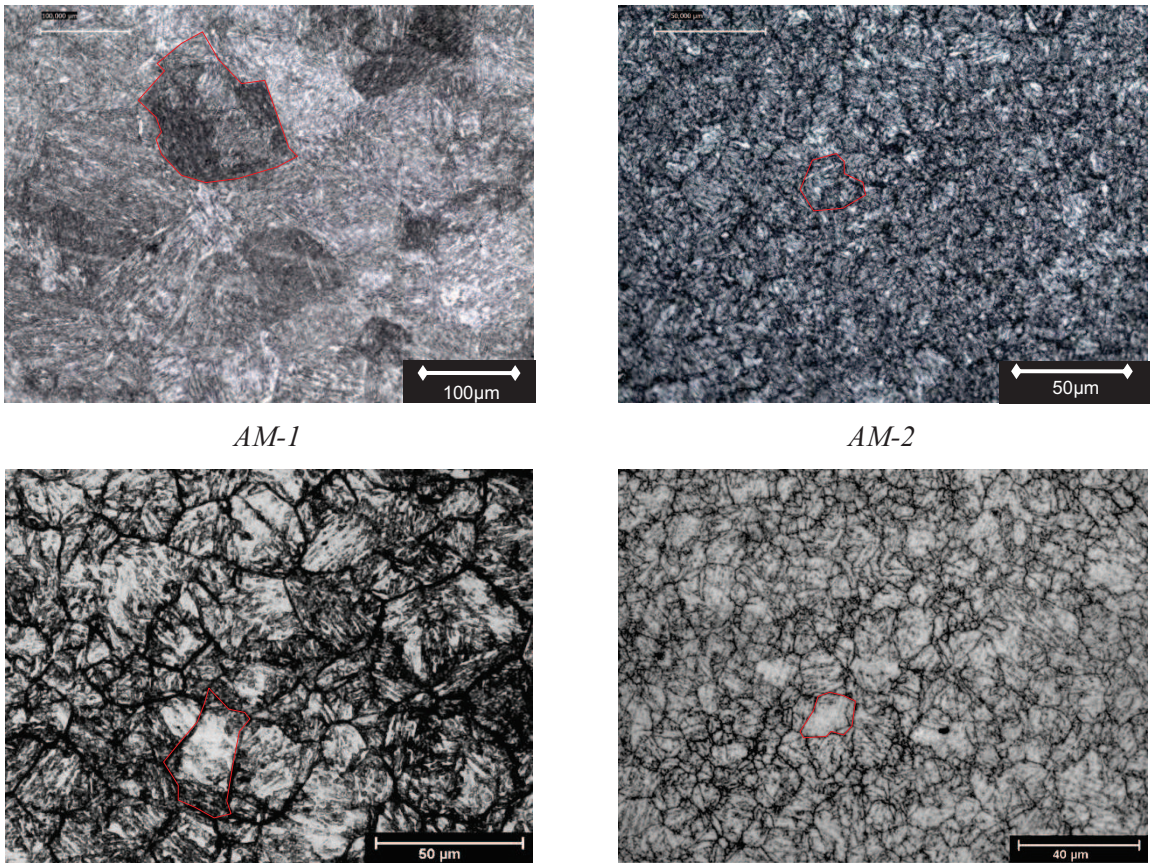
Tableau II.2 - Traitements thermiques des aciers étudiés

	Traitement d'homogénéisation		Trempe	Traitement de revenu	
	Temp. (°C)	Temps (min)	Milieu	Temp. (°C)	Temps (min)
AM-1	910	20	eau	580	20
AM-2	860	20	huile	675	20
AI-NS	Confidentiel				
AI-SS	Confidentiel				

Afin d'affiner la microstructure, le AI-SS a subi un second traitement thermique selon le un cycle identique au premier. Ceci permet une transformation de phase dans les grains déjà formés lors du premier cycle.

A.4 - Détermination de la taille des anciens grains γ par microscopie optique (MO)

Selon la composition chimique et le traitement thermique, les éprouvettes présentent des dimensions moyennes des anciens grains d'austénite γ variant de 150 à 8 µm (figure II.1).



AM-1 *AM-2*

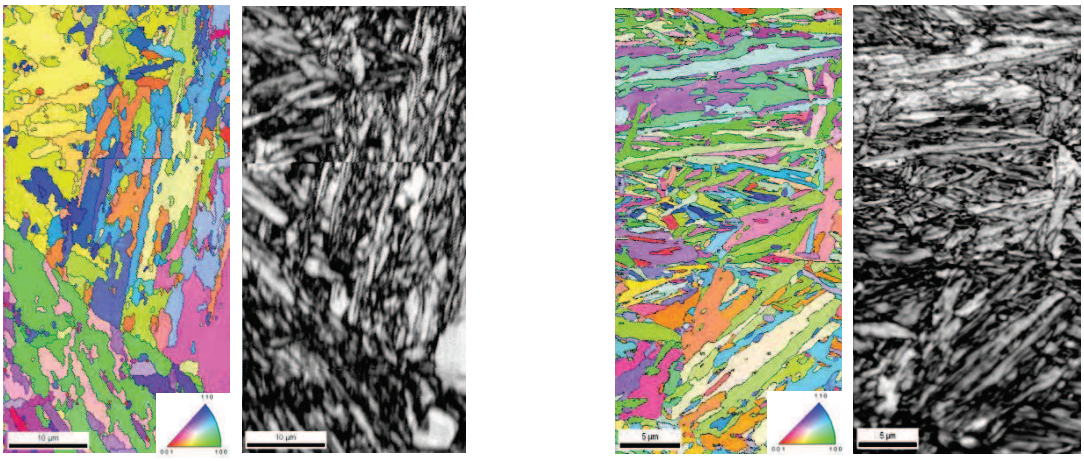
AI-NS *AI-SS*

Figure II.1 - Micrographies optiques des quatre alliages après une attaque chimique au Nital 2% (AM-1 et AM-2) et Béchet-Beaujard (AI-NS et AI-SS).

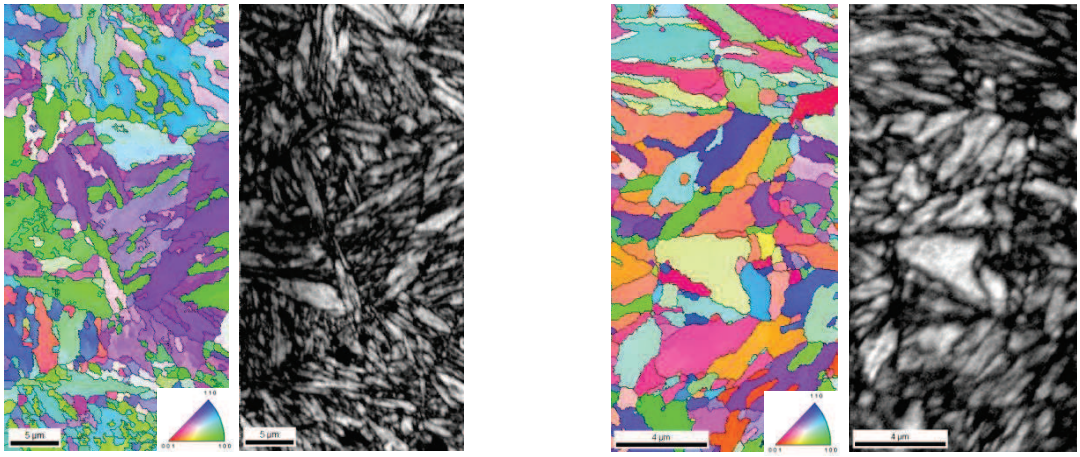
A.5 - Caractérisation de la microstructure par MEB/EBSD

Les figures de pôles inverses (FPI) et les images qualité (reproduction des FPI en niveau de gris) obtenues par EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) caractérisant chacun des alliages sont présentées sur la figure II.2. Les clichés montrent des microstructures martensitiques sous forme de lattes. Il est vérifié que ces éprouvettes ne présentent pas de texture cristallographique. En revanche, il a été mis en évidence une diminution des grains (ou lattes de martensite) indiquant une augmentation de la densité d'interfaces. Au regard des échelles, la diminution de la taille des lattes n'apparait pas si marquée entre les nuances modèles et industrielles. Cependant, la comparaison des clichés EBSD et des images qualité pour les alliages industriels, notamment le VM125SS, permet de mettre en

évidence une microstructure plus fine à l'intérieur de « grains » de même orientation cristallographique. Ceci corrobore l'effet du second traitement thermique sur l'affinement de la microstructure.



AM-1 *AM-2*



AI-NS *AI-SS*

Figure II.2 - Micrographies EBSD des quatre alliages mettant en évidence une diminution des dimensions des lattes de martensite.

Cet affinement suppose que la densité des dislocations géométriquement nécessaires (GND) pour accommoder les désorientations entre les lattes en est significativement modifiée (tableau II.4). Selon la méthode présentée en annexe 6, la fraction des angles de désorientation permet d'accéder à une valeur approchée de la densité de GND, celle-ci dépendant de la nature des interfaces entre deux grains voisins. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.4.

A.6 - Caractérisation de la microstructure par MET

Bien que nous ayons déjà observé des variations de la microstructure entre les quatre alliages aux échelles micrométriques, il semble naturel d'étudier l'échelle des précipités et des dislocations présents dans la matière puisque ces derniers semblent être des « acteurs » importants dans le phénomène de piégeage de l'hydrogène. La microscopie électronique à transmission (MET) permet d'observer les hétérogénéités à une échelle plus « fine ».

A.6.1 - La microstructure

La figure II.3 met en évidence l'organisation de la microstructure martensitique trempée et revenue. Nous retrouvons la hiérarchie schématisée dans les travaux de Kitahara *et al.* **[Kitahara06]** : à l'intérieur d'un ancien grain d'austénite, plusieurs paquets peuvent être observés, eux-mêmes subdivisés en lattes de martensites.

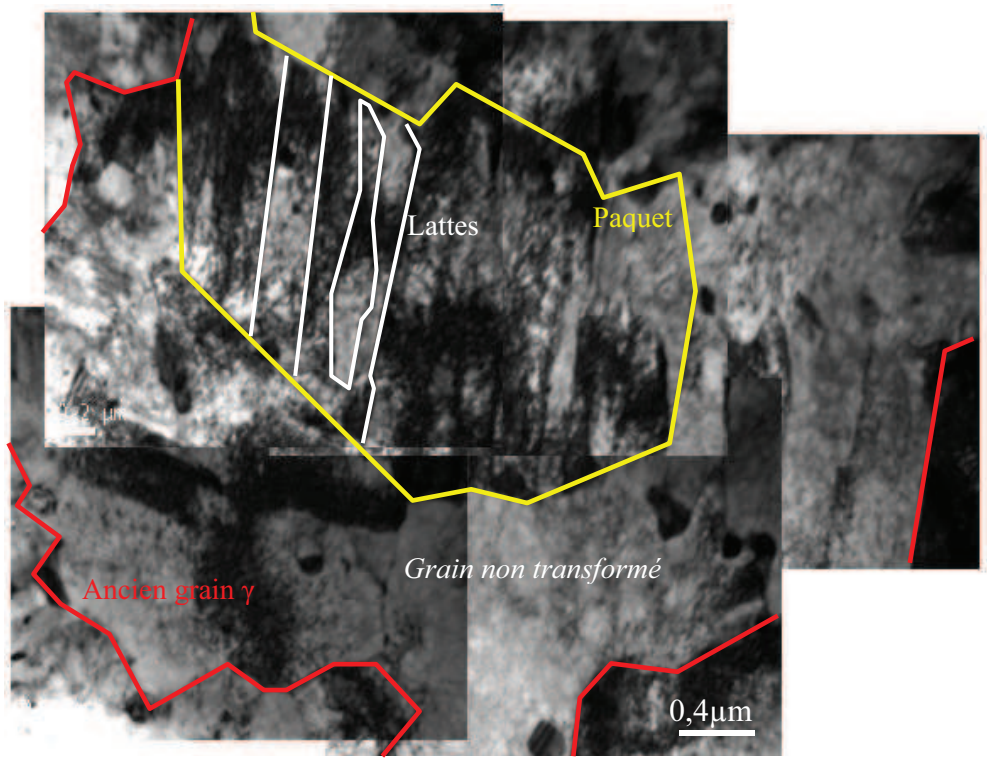
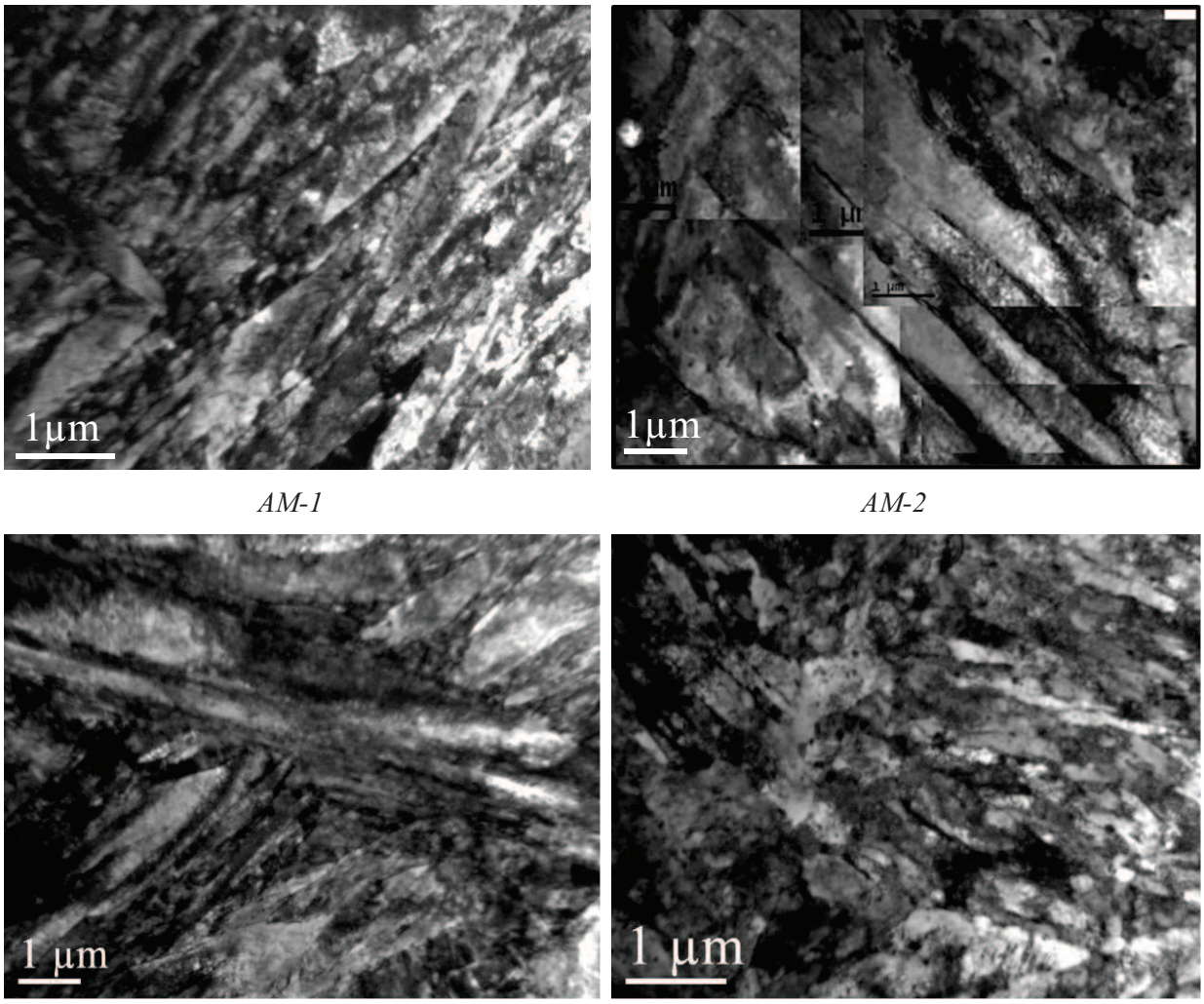


Figure II.3 - Micrographies MET du AM-2 représentant la hiérarchie microstructurale de la martensite.

La figure II.4 illustre les microstructures complexes de la martensite revenue des quatre alliages. Les dimensions des lattes sont équivalentes à 3,2 ± 0,6 µm pour les trois premières nuances (AM-1, AM-2 et AI-NS). En ce qui concerne le AI-SS, nous retrouvons cette microstructure spécifique et plus fine préalablement observée par EBSD. Dans ce cas, une morphologie sous forme de « nano » lattes

(281±66nm × 521±132nm) semble se dessiner. Ces constatations confirment de nouveau l'effet du second traitement thermique sur l'affinement des grains.



AM-1 *AM-2*

AI-NS *AI-SS*

Figure II.4 - Micrographies MET décrivant les variations de microstructure des quatre alliages.

A.6.2 - L'état de la précipitation

Il a été montré dans le chapitre bibliographique que l'état de précipitation a une influence significative sur le piégeage réversible de l'hydrogène, notamment lorsque ceux-ci sont cohérents voire semi-cohérents avec la matrice. Dans le cas des précipités incohérents, le piégeage de l'hydrogène s'avère être irréversible dans les gammes de température étudiées. Bien que l'hydrogène ait tendance à réduire les énergies de surface **[Jarvis01]**, aucun critère d'amorçage de fissures n'est actuellement certifié en regard de la cohérence d'un précipité.

La précipitation est étudiée par un couplage MET-EDS, par l'analyse des clichés de diffraction (annexe 7) et par le logiciel MatCalc® (collaboration avec le Vallourec Research Aulnoye). Dans nos travaux, les aciers modèles étudiés sont des systèmes Fe-C-Cr (AM-1) et Fe-C-Mo (AM-2). Il est donc essentiel de distinguer ces deux systèmes selon l'élément d'alliage considéré. Les résultats sur l'état de précipitation peuvent être mis en relation avec des travaux antérieurs **[Shtansky97, Thomson95, Miyata03, Wei06]**.

Les précipités présents dans le AM-1 (figure II.5) ont été identifiés comme étant exclusivement des Cr_7C_3 de structure hexagonale avec 2,6 ± 0,4 % massique de Cr, un rayon de 8,6 ± 2,1 nm et une fraction volumique de 0,08%. Ce type de précipité a préalablement été défini comme cohérent voire semi-cohérent avec une matrice à base de fer **[Shtansky00]** ce qui est clairement mis en évidence par le clichés de diffraction ; la tâche de diffraction correspondant au précipité (flèche blanche) est située proche de celle de la matrice (figure II-5). Cela suggère qu'une partie de l'hydrogène pourra être piégée par la distorsion élastique générée par le faible désaccord cristallographique δ entre la matrice et le précipité. En appliquant la même approche que celle décrite dans la partie bibliographique (chapitre I, §A.3), le calcul de l'excès de solubilité S_H / S_0 provoqué par ce type de précipité serait de l'ordre de 2,46.

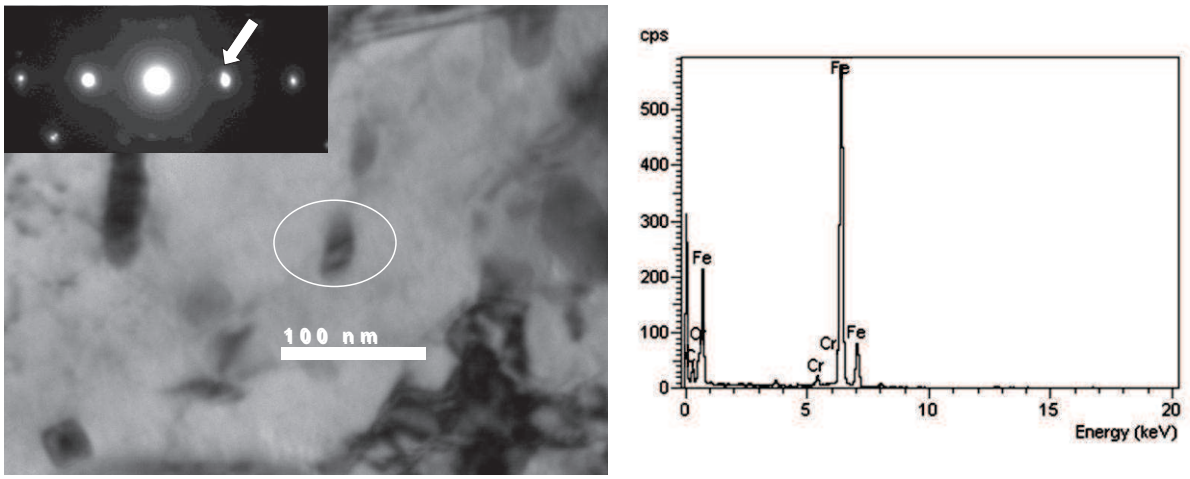


Figure II.5 - Micrographie MET, cliché de diffraction et analyse spectrale (EDX) d'un précipité Cr_7C_3 dans le AM-1.

L'étude du AM-2 révèle l'existence de deux familles de précipités : des carbures τ cubiques (ex: $Fe_{21}Mo_2C_6$) avec 3,1 ± 0,9 % massique de Mo et un rayon de 67,0 ± 11,3 nm et des carbures ξ orthorhombiques (ex: Fe_2MoC) et/ou des carbures η cubiques (ex: M_6C) (figure II.6-a) avec 36,7 ± 14,2 % massique de Mo et un rayon de 10,5 ± 4,5 nm (figure II.6-b).

Les précipités de plus grande dimension tels que les $M_{23}C_6$ ont un taux de désaccord trop important pour être considéré comme cohérent avec la matrice (δ=0,17). Ceci indique que l'interface du précipite ne génère pas de distorsion élastique pouvant causer la ségrégation de l'hydrogène de manière réversible. En revanche, l'écart à la cohérence cristallographique est évalué à δ≈0,039 pour la seconde famille de précipités (carbures ξ orthorhombiques et/ou des carbures η cubiques). La distorsion élastique créée par cette interface précipité/matrice conduirait à un excès de solubilité S_H / S_0 de l'ordre de 4,5. Remarquons que cet excès est supérieur à celui obtenu pour le 35Cr ce qui indique une augmentation de la solubilité avec δ. Ce résultat a été mis en évidence dans les travaux de Miyata *et al.* pour des précipités de type MC **[Miyata03]**.

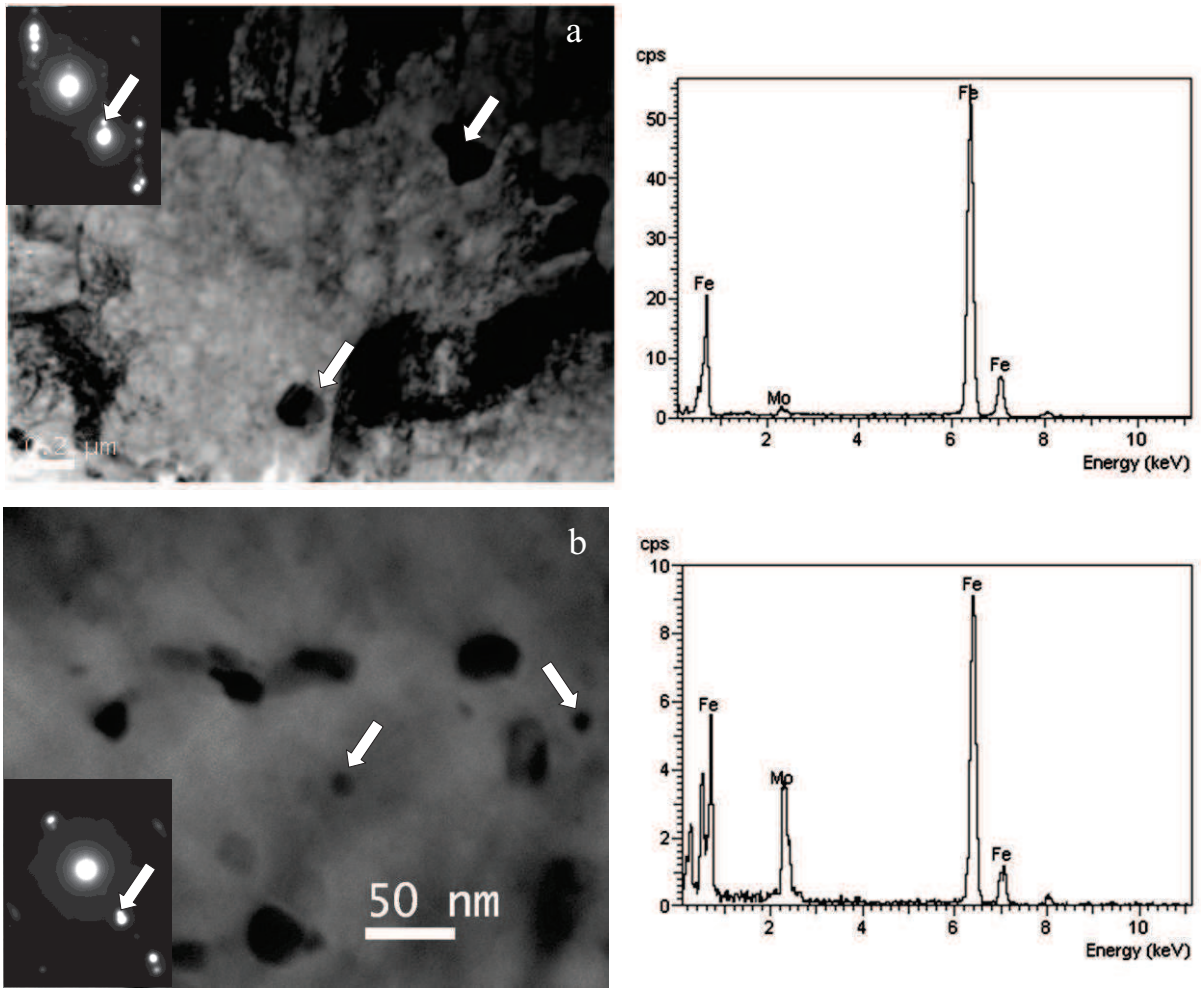
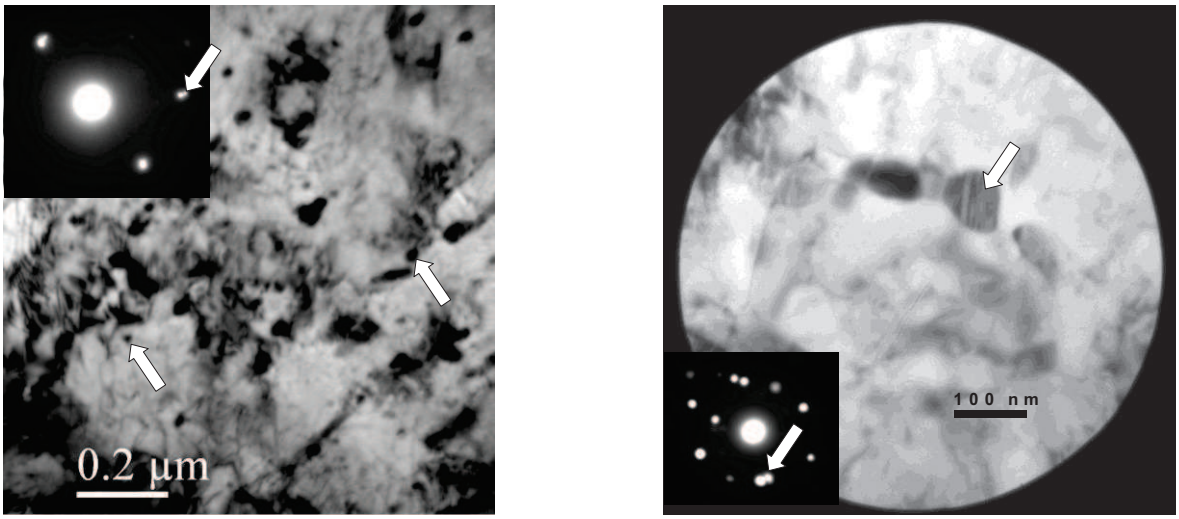


Figure II.6 - Micrographies MET, clichés de diffraction et analyses spectrales (EDX) de carbures τ cubiques (ex: $Fe_{21}Mo_2C_6$) (a) et des carbures ξ orthorhombique (ex: Fe_2MoC) et/ou carbure η cubique (ex: M_6C) (b) dans le AM-2.

Les aciers industriels sont plus complexes en terme de composition chimique rendant les analyses précises des précipités plus délicates à appréhender. Par conséquent, les données disponibles pour les alliages industriels ne concerneront seulement la composition chimique approchée, les dimensions, les

densités et fractions volumiques et le taux de désaccord cristallographique. Afin de compléter ces analyses de caractérisation, le logiciel MatCalc® sera davantage utilisé pour prédire la nature des précipités présents ainsi que toutes les grandeurs permettant de remonter à un excès de solubilité de l'hydrogène.

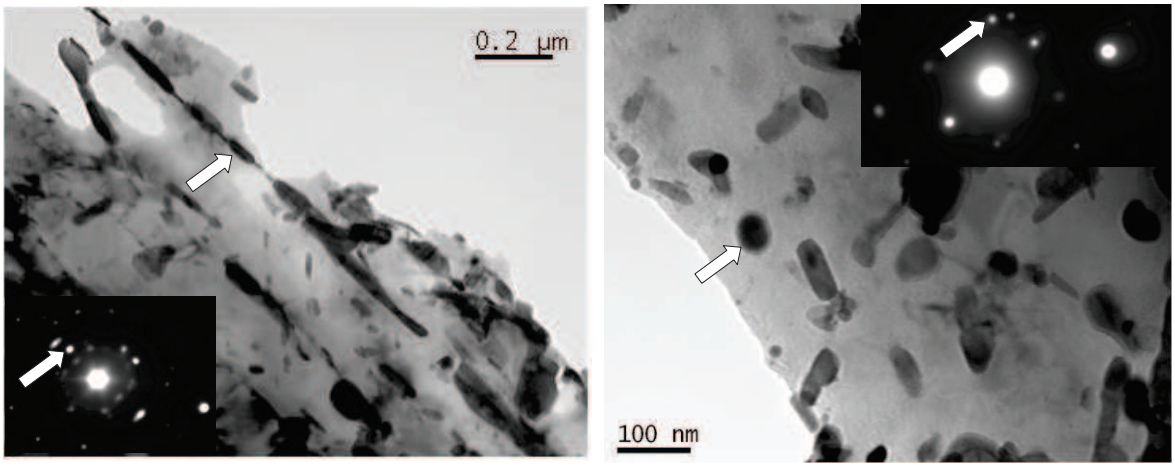
Tout comme pour l'alliage modèle AM-2, l'étude de l'AI-NS montre exclusivement l'existence de deux familles de précipités se caractérisant principalement par leur géométrie. La première famille se définie par un rayon de 10,2 ± 2,6 nm avec $\delta \approx 0{,}027 \pm 0{,}018$ (figure II.7-a) et l'autre famille se caractérise par un rayon de 35,9 ± 2,7 nm avec $\delta \approx 0{,}13 \pm 0{,}03$ (figure II.7-b). Des petits précipités incohérents de rayon proche de 10 nm ont été retrouvés mais ne sont pas représentatifs de l'état de précipitation globale de ce type d'alliage. Contrairement à ce qu'il pourrait être envisagé, les composés intermétalliques formés sont de nature complexe en terme de composition chimique mais celle-ci semble équivalente pour les deux familles. De part la variabilité des éléments d'alliages, les précipités ont une composition faisant intervenir les éléments suivants Fe-C-Cr-Mn-Mo. Cependant la difficulté de quantifier correctement le carbone ne nous permet pas de donner précisément la composition chimique de ces composés. Le logiciel Matcalc a montré la présence de précipités $M_{23}C_6$ et M_7C_3 enrichis Fe-Cr-Mn-Mo mais de plus petite dimensions.
La distorsion élastique créée par l'interface des petits précipités avec la matrice conduirait à un excès de solubilité S_H / S_0 de l'ordre de 2,2, ce qui est du même ordre de grandeur que l'excès obtenu pour l'AM-1. Ceci semble en adéquation avec des taux de désaccord cristallographique δ et des diamètres de précipités équivalents. Remarquons par ailleurs que ces résultats corroborent à nouveau l'effet de la taille des composés et du paramètre δ sur la solubilité de l'hydrogène à l'interface précipité/matrice.



(a) (b)

Figure II.7 - Micrographies MET et clichés de diffraction des précipités cohérents voire semi-cohérents (a) et incohérents (b) présents dans le AI-NS.

Dans le cas du AI-SS, la précipitation semble être dense avec une répartition homogène dans l'ensemble de la microstructure. La densité volumique est d'ailleurs très élevée par rapport aux autres alliages (cf. tableau II.3). Les précipités observés se présentent majoritairement sous une forme semi-cohérente voire incohérente dont le rayon est de l'ordre de 16,4±6,8 nm (figure II.8) indiquant un état stable des précipités **[Mauriès08]**. Des précipités de diamètre inférieur à 10nm et supérieur à 100nm ont été retrouvés mais ne semblent pas représenter l'état de précipitation globale de cet alliage. Le logiciel Matcalc a également montré la présence de précipités M_7C_3 et $M_{23}C_6$ enrichis en Fe-Cr-Mn-Mo. Néanmoins, la fraction volumique des composés intermédiaires (M_7C_3) est plus faible (1,5% contre 5% pour les $M_{23}C_6$) ce qui corrobore nos observations.



(a) (b)

Figure II.8 - Micrographies MET et clichés de diffraction des précipités présents dans le AI-SS.

Le tableau II.3 regroupe les caractéristiques des précipités obtenus pour chacune des nuances. Il intègre également les résultats obtenus par MatCalc®. Nous observons des différences importantes entre la caractérisation par MET et par MatCalc®. Cependant, MatCalc® n'a pas vocation pour le moment de prédire la séquence réelle de précipitation (annexe 7). Les résultats expérimentaux ne sont donc pas à remettre en cause.

Tableau II.3 - Caractéristiques des précipités (en noir : les données déterminées par MET et en rouge les données déterminées par MatCalc®)

	Nature des précipités	***Rayon*** ***nm***	***Densité volumique*** ***μm^{-3}***	***Fraction volumique*** ***%***	***Taux de désaccord δ***	***S_H/S_0***
AM-1	M_7C_3	8,6 ± 2,1	191	0,080	0,026 ± 0,009	2,46
	M_7C_3 ($Cr_{5,6}Fe_{1,4}C_3$)	1,2	-	0,022	-	-
AM-2	Fe_2MoC et/ou M_6C	10,5 ± 4,5	13	0,040	0,039	4,50
	$M_{23}C_6$	67,0 ± 11,3	13	0,040	0,17 ± 0,06	-
	$M_{23}C_6$ ($Fe_{20}Mo_3C_6$)	5	-	8,42	-	-
AI-NS	Fe-C-Cr-Mn-Mo	10,2 ± 2,6	121	0,054	0,027 ± 0,018	2,21
	Fe-C-Cr-Mn-Mo	35,9 ± 2,7	121	0,054	0,13 ± 0,03	-
	$M_{23}C_6$ enrichi en Fe-Cr-Mn-Mo	1,8	-	0,06	-	-
	M_7C_3 enrichi en Fe-Cr-Mn-Mo	1,7	-	0,12	-	-
AI-SS	Fe-C-Cr-Mn-Mo	16,4±6,8	393	0,72	-	-
	$M_{23}C_6$ enrichi en Fe-Cr-Mn-Mo	6	-	5	-	-
	M_7C_3 enrichi en Fe-Cr-Mn-Mo	4,8	-	1,7	-	-

A.6.3 - Les densités de dislocations

Dans le cadre de la fragilisation par l'hydrogène, les mécanismes d'endommagement soulèvent des discussions quant à la diffusion et la ségrégation de l'hydrogène en présence de dislocations, les moteurs de la plasticité. Une dislocation génère une distorsion élastique à son voisinage mais également un désordre local au cœur même de la ligne. Il est admis que le désordre du cœur d'une dislocation est un piège de forte énergie pour l'hydrogène (ΔE_{TL}≈0,5-0,6 eV) alors que la distorsion élastique est un piège de moyenne énergie (ΔE_{TL}≈0,3 eV). De plus, le transport de l'hydrogène vers le « maillon faible » facilité par les dislocations pourrait être à l'origine d'une rupture prématurée, souvent illustré par une perte de ductilité sur des éprouvettes de traction pré-chargées en hydrogène.
Bien que la notion de dislocation géométriquement nécessaire (GND) relative aux joints de grain ait été mentionnée plus haut, les dislocations intra-latte ou ID (ID pour Incidental Dislocations) peuvent également avoir leur importance (figure II-9). Tout comme des grandeurs quantifiables, la densité de dislocations pourra être mise en relation avec les données issues de la perméation électrochimique.

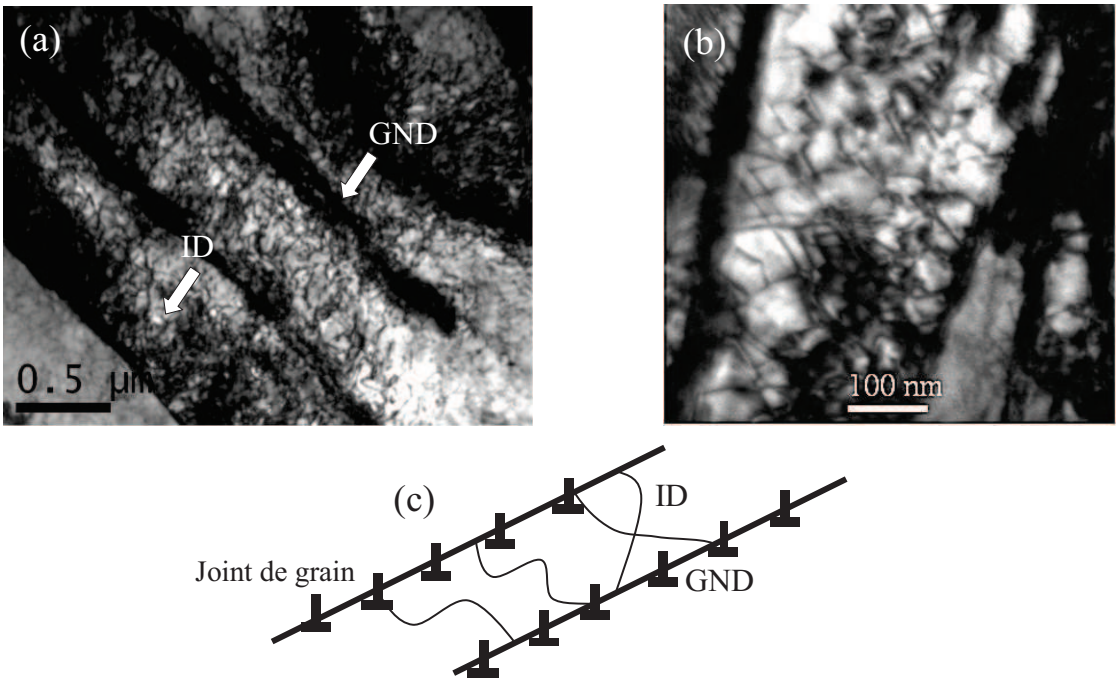


Figure II.9 - Micrographie MET mettant en évidence les dislocations intra-latte dans les cas du AM-2 (a) et du AI-NS (b) et une représentation schématique des dislocations intra-latte et géométriquement nécessaires (c).

Le tableau de synthèse (tableau III.4) regroupe les valeurs des densités de dislocations intra-latte pour les quatre alliages. Les densités de dislocations totales (ID+GND) aboutissent à des ordres de grandeurs cohérentes avec les données disponibles dans la littérature (une densité de dislocations comprise entre $5.10^{13}m^{-2}$ et $1.10^{16}m^{-2}$ **[Pešička03, Pešička04]**). Par ailleurs, des travaux sur les mêmes

alliages modèles ont révélées des grandeurs très proches à partir de diffractogrammes obtenus par DRX [**com. privée]**.

Synthèse sur la caractérisation microstructurale

Une analyse minutieuse de la microstructure des matériaux permet de mettre en évidence les différentes échelles d'hétérogénéités de la microstructure énumérées dans le chapitre bibliographique : l'échelle mésoscopique (les anciens grains austénitiques), l'échelle des lattes (dimensions, désorientations), l'échelle des précipités (densité et nature des précipités), l'échelle des dislocations (densité et type des dislocations). Le tableau II.4 regroupe les caractéristiques des microstructures de chacun des alliages mettant clairement en évidence la diminution de la taille de grains avec une augmentation de la densité d'interfaces et de la densité de dislocations géométriquement nécessaires. Le carbone équivalent ***[Yurioka87]*** *et la somme des éléments d'alliage sont des grandeurs permettant de référer à l'effet des éléments en solution sur la diffusion interstitielle. Remarquons qu'il n'est pas aisé d'établir de connections directes entre ces deux grandeurs avec l'état de précipitation indiquant des effets d'échelles importants entre les échelles microscopique et nanométrique.*

Les caractéristiques microstructurales couplées aux équations théoriques liées à l'élasticité isotrope permettent d'estimer des excès de la solubilité d'hydrogène au niveau des champs élastiques, orientant la réflexion vers un piégeage réversible de ce type d'hétérogénéité. Par ailleurs, le piégeage irréversible pourrait être assuré par les dislocations ou par les précipités incohérents. Ces principaux résultats seront à mettre en regard des différentes grandeurs obtenues par la perméation et la perméation sous contrainte.

Tableau II.4 - Caractéristiques métallurgiques des quatre alliages

Le carbone équivalent est défini selon $CE(\%wt) = C + Si/24 + Mn/6 + Cu/15 + Ni/12 + \left[Cr(1 - 0{,}016\sqrt{Cr} \right]/8 + Mo/4$ ***[Yurioka87]***

	Ancien grain γ	***Densité de précipités***	***Type de précipités***	***Densité d'interfaces***	***Densité de dislocations***			***Carbone équivalent***	***∑ éléments d'alliage***
					ID*	***GND***	***total***		
	µm	*μm^{-3}*		*µm/µm²*		*m^{-2}*		*%wt*	*%wt*
Technique	*OM*	*TEM*	*TEM MatCalc®*	*EBSD*	*TEM*	*EBSD*	*/*		
AM-1	150	191	Cr_7C_6	1,52	$1{,}30.10^{14}$	$1{,}33.10^{14}$	$2{,}63.10^{14}$	0,50	1,85
AM-2	30	13	Fe_2MoC M_6C, $M_{23}C_6$	2,24	$2{,}33.10^{14}$	$1{,}30.10^{14}$	$3{,}63.10^{14}$	0,83	1,95
AI-NS	25	121	$M_{23}C_6$ M_7C_3	3,08	$3{,}49.10^{14}$	$2{,}13.10^{14}$	$5{,}62.10^{14}$	0,64	2,89
AI-SS	8	393	$M_{23}C_6$	4,80	$2{,}82.10^{14}$	$6{,}01.10^{14}$	$8{,}83.10^{14}$	0,81	3,34

B - Le comportement mécanique des aciers

La variabilité de microstructures permet de conférer à chaque alliage des propriétés mécaniques particulières en élasticité et en plasticité. Ces alliages sont conçus pour l'équipement des puits de forage (tubes de cuvelage (« casing »), tubes de production (« tubing »). Ces applications « Oil and Gas » nécessitent des grades à haute limite d'élasticité. Pour cela, ces alliages sont faiblement alliés de carbone afin d'assurer la ductilité à la rupture mais également de molybdène, de chrome, de cuivre en encore de nickel. Les produits sont généralement fournis avec un critère de fiabilité à 80% de la limite d'élasticité $\sigma_{0,2\%}$ ou communément appelée YS (Yield Strength).

L'objectif principal d'une analyse approfondie en matière de comportement mécanique est de définir des contraintes seuils permettant de distinguer plusieurs domaines de comportement associés à l'élasticité (E) et à la plasticité (P). Notons que la transition élasticité/plasticité correspond davantage à la problématique industrielle. La réalisation d'essais de traction et de relaxation des contraintes à déformation constante permettent d'accéder à plusieurs grandeurs tels que : le module d'Young E, la limite d'élasticité à 0,2% de déformation $\sigma_{0,2\%}$, la contrainte maximale avant striction σ_m, la contrainte relaxée σ^* et le volume d'activation apparent V_{app} relatif à des processus thermiquement activés (mobilité des dislocations coins et/ou vis) au sein du matériau.

Par conséquent, l'ensemble de la caractérisation mécanique des quatre alliages permettra de mettre en regard les transitions correspondant à chacun des domaines de comportement mécanique avec les propriétés microstructurales déterminées auparavant.

B.1 - Mode opératoire

B.1.1 - La préparation des échantillons

Avant usinage, les aciers sont sous forme de tôles laminées ou de tronçon de tube à partir desquelles sont prélevées les éprouvettes de traction. Celles-ci sont découpées par électroérosion dans l'épaisseur de la tôle et parallèlement au sens de laminage. L'épaisseur initiale est de 2,5±0,1mm. Les dimensions sont données sur la figure II.10.

Avant tout essais de traction ou de relaxation, les éprouvettes sont polies mécaniquement jusqu'au grade 4000 et sont ensuite nettoyées à l'éthanol puis séchées à l'air ambiant.

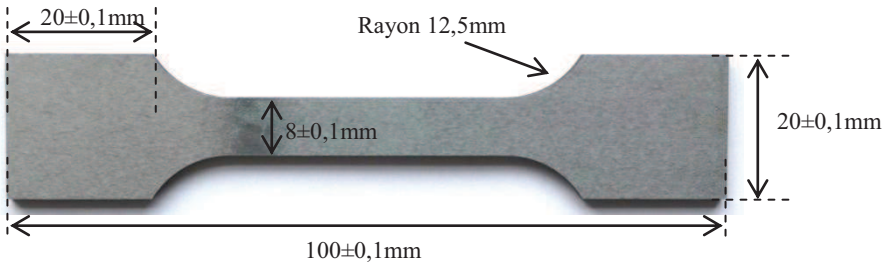


Figure II.10 - Schéma des éprouvettes prismatiques pour les essais mécaniques.

B.1.2 - Le protocole expérimental

Les essais mécaniques sont réalisés sur une machine de fatigue INSTRON de capacité 100kN à une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 10^{-5}\ s^{-1}$. La déformation est mesurée par un extensomètre MTS modèle 632.13F-20 dont la longueur de gauge est de 10mm. Chaque essai de traction simple est effectué deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité.

Un essai de relaxation consiste à mettre en charge un échantillon qui se déforme élastiquement et/ou plastiquement. Sous une contrainte dite « maximale », la déformation totale ε est maintenue constante ($\dot{\varepsilon}$=0) mais la déformation plastique ε_p se poursuit. Nous observons une diminution de la contrainte en fonction du temps mettant en évidence un phénomène de relaxation des contraintes. L'analyse de la reproductibilité des essais de relaxation mise en évidence par la superposition des courbes σ=f(ε) et celles obtenues par traction simple. Dans notre cas, aucun effet d'histoire n'a pas été démontré (comportement différent lors de deux mises en charge successives) permettant ainsi de réaliser plusieurs relaxations sur une même éprouvette.

Ces deux essais mécaniques donnent l'accès aux grandeurs suivantes : la limite d'élasticité à 0,2% de déformation $\sigma_{0,2\%}$, la contrainte maximale σ_m, le module d'Young E, la contrainte relaxée σ* et le volume d'activation V relatif au déplacement des dislocations.

B.2. Les essais de traction

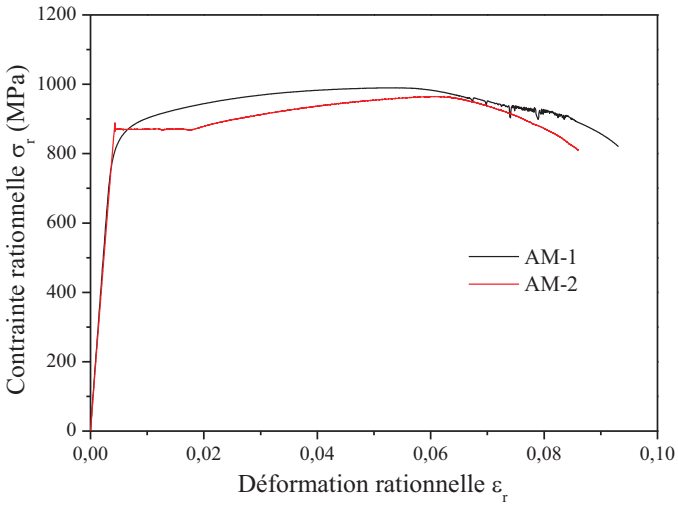
Les courbes représentent l'évolution de la contrainte rationnelle, égale à la charge divisée par l'aire de la section à l'instant t sur laquelle elle est appliquée, en fonction de la déformation rationnelle. Ces deux grandeurs sont exprimées selon :

$$\sigma_r = (1+\varepsilon_c) \times \sigma_c \qquad \text{(II.1-1)}$$

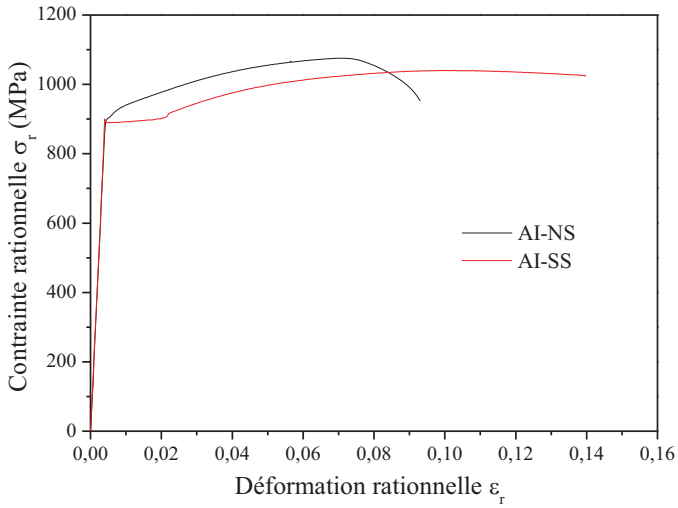
$$\varepsilon_r = ln(1+\varepsilon_c) \qquad \text{(II.2-2)}$$

La figure II.11 représente les courbes de traction et le tableau II.5 regroupe les propriétés issues de leur exploitation. Ces essais préliminaires illustrent l'influence des éléments d'alliage sur les caractéristiques mécaniques des aciers. Les courbes des aciers au molybdène présentent un palier de Piobert-Lüders (AM-2 et AI-SS). Celui-ci correspond à une déformation localisée sous forme d'une ou plusieurs bandes de déformation se propageant le long de l'éprouvette de traction. Ce phénomène se traduit par un crochet de traction suivit d'un palier où la déformation est localisée sur ces bandes. L'origine du crochet de traction est l'ancrage des dislocations par les atomes en solution. Une augmentation de la contrainte permet le désancrage et favorise le déplacement des dislocations. La vitesse de déformation totale étant imposée, il faut que la vitesse de déformation élastique diminue d'où une chute de la contrainte au niveau du crochet. La déformation localisée se poursuit à contrainte constante jusqu'à ce que toutes les bandes de Lüders aient traversé l'éprouvette. La déformation redevient homogène et la contrainte augmente à nouveau. Notons que les analyses en MET ont montré que le molybdène reste en grande partie dans la matrice, ce qui n'est pas le cas pour un acier au chrome. Ainsi, le palier de Piobert-Lüders observé dans les alliages aux molybdènes pourrait être associé à l'interaction des atomes de molybdène avec les dislocations, un phénomène absent pour les alliages au chrome. Bien que l'état de la précipitation soit sensiblement différent d'un alliage à un autre, il semblerait qu'il n'y ait pas un effet significatif sur les propriétés mécaniques. Par exemple, il n'existe pas de relation directe entre la densité de précipités et la limite d'élasticité. Pourtant, de manière générale, les précipités ont un effet durcissant lorsque l'on considère le mécanisme de cisaillement des précipités par les dislocations. Cela signifierait que les précipités retrouvés dans chacun des matériaux soient majoritairement cohérents voire semi-cohérents.

L'affinement du grain et la présence d'une plus forte densité de dislocations semblent jouer un rôle significatif sur la propriété de ductilité. Dans le cas de l'AI-SS, la déformation à rupture avoisine les 15% alors qu'elle se situe autour de 9% pour les trois autres alliages. Ceci dit, cette remarque ne concerne que très peu cette étude puisque cette dernière s'oriente davantage sur la caractérisation du domaine d'élasticité.



(a)



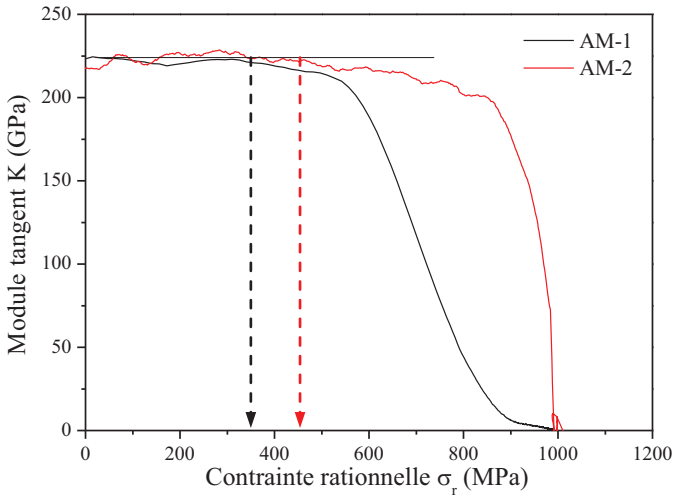
(b)

Figure II.11 –Courbes de traction pour les alliages modèles (a) et pour les alliages industriel (b).

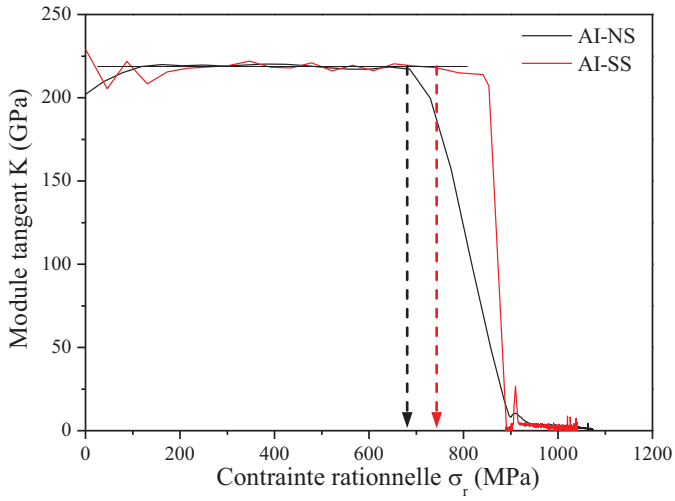
Tableau II.5 - Caractéristiques mécaniques des quatre alliages

	AM-1	AM-2	AI-SS	AI-NS
E (GPa)	215	214	217	216
$\sigma_{0,2\%}$ (MPa et *Ksi*)	860 (*125*)	870 (*126*)	890 (*129*)	910 (*132*)
80% $\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	688	696	712	732
σ_m (MPa)	992	963	1074	1076
ε_r (%)	9,3	8,6	>15	9

Directement obtenue des courbes de traction, l'évolution du module tangent $K = \partial\sigma_c / \partial\varepsilon_c$ montre des modifications de comportement avec la contrainte appliquée (figure II.12). Ceux-ci sont illustrés par une chute du module tangent à partir d'une valeur de contrainte au-delà de laquelle la plasticité apparait (tableau II.6). Notons que cette contrainte seuil est plus faible dans les cas des matériaux modèles suggérant déjà un effet des dimensions des grains et de la densité de dislocations. Cependant, même si cette analyse préliminaire dévoile une première transition, il est impossible d'associer un tel comportement à un mécanisme bien défini. Il s'avère donc indispensable de faire appel à d'autres tests mécaniques expliquant les phénomènes en cause et dans cette optique, les essais de relaxation demeurent des essais pertinents.



(a)



(b)

Figure II.12 –Evolution du module tangent $K=\partial\sigma_r/\partial\varepsilon$ en fonction de la contrainte rationnelle pour les alliages modèles (a) et pour les alliages industriels (b).

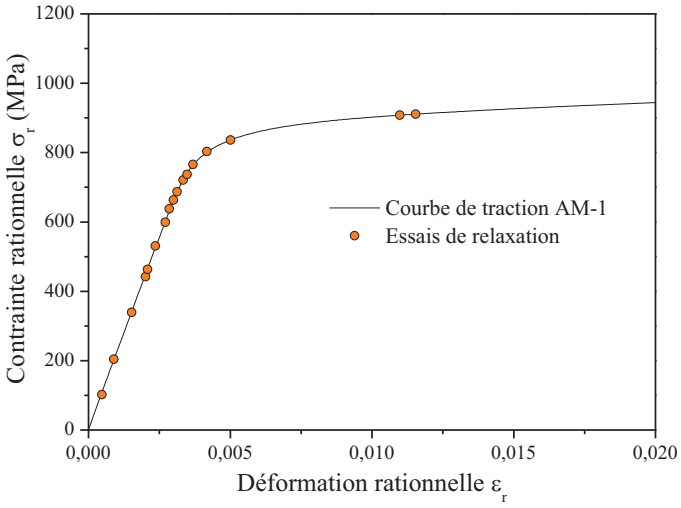
Tableau II.6 - Valeurs des contraintes σ_c correspondant à la transition chute du module tangent K

	AM-1	AM-2	AI-SS	AI-NS
$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	860	870	890	910
σ_C (MPa)	350	450	730	690

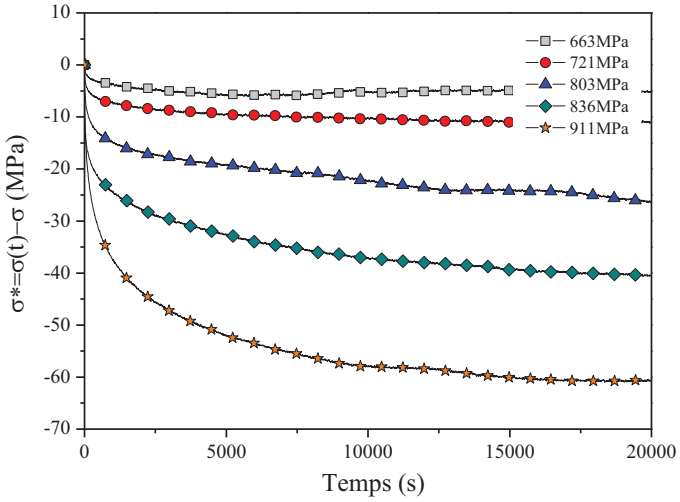
B.3. Les essais de relaxation

Sous l'action d'un champ de contrainte, les mécanismes mis en jeu peuvent aboutir à la détermination de contraintes seuils permettant de distinguer l'élasticité (E), la micro-plasticité (μP) et la plasticité généralisée (P). Lorsqu'une dislocation se déplace sous l'action d'un champ de contrainte, elle se courbe. La densité de dislocations augmente et favorise la déformation plastique. La dislocation revient à sa position initiale lors de la décharge si la contrainte appliquée reste inférieure à la contrainte de désancrage. Au-delà de cette contrainte, c'est le phénomène de plasticité généralisée qui dominera.

Dans l'essai de relaxation, une déformation est imposée puis est maintenue constante au cours du temps. Afin d'accéder à des évolutions de cette contrainte relaxée, plusieurs états de contrainte sont testés tel que le présente la figure II.13-a. La contrainte qui en résulte diminue progressivement au cours du temps en fonction de l'état de déformation imposé (figure II.13-b) et à l'issu de ces essais, la contrainte relaxée σ* et le volume d'activation V peuvent être estimés.



(a)

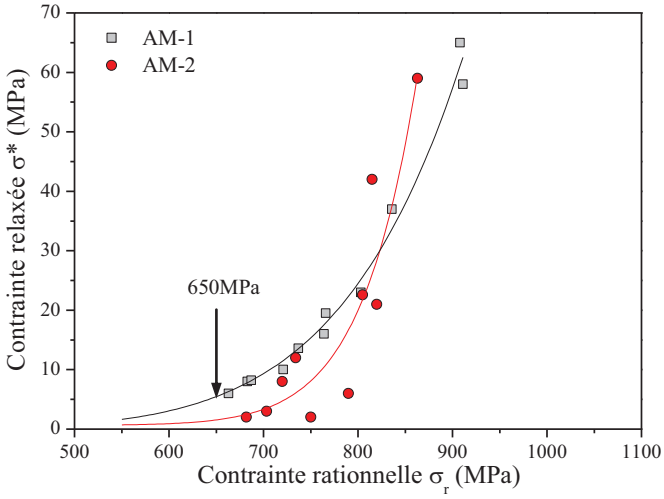


(b)

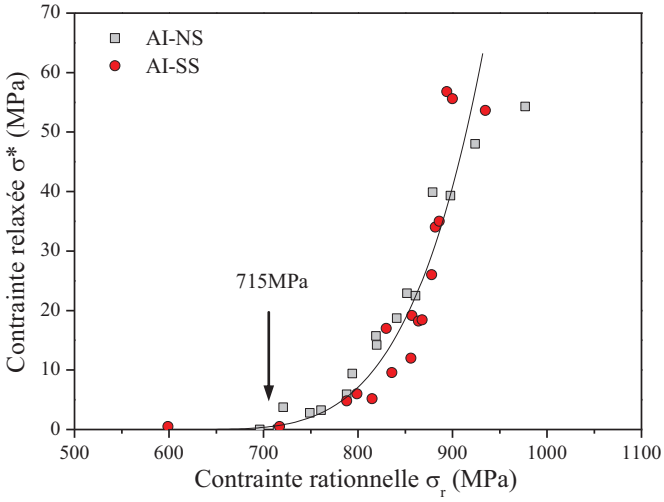
Figure II.13 – Partie initiale de la courbe de traction mettant en évidence les déformations choisies pour les essais de relaxation (a) et l'évolution des contraintes relaxées en fonction du temps et de la contrainte initiale (b) pour le AM-1 à 20°C.

B.3.1. Détermination d'une contrainte seuil par la contrainte relaxée

La figure II.14 illustre l'évolution de la contrainte relaxée en fonction de la contrainte maximale correspondant à la déformation appliquée. Quel que soit l'alliage concerné, il est mis en évidence une contrainte au-delà de laquelle la réversibilité de la déformation n'existe plus. Ceci se traduit par une valeur non négligeable de la contrainte relaxée qui ne cesse d'augmenter avec la contrainte maximale. Celles-ci sont de l'ordre de 650MPa et de 715MPa respectivement pour les alliages modèles et industriels. Ces contraintes de transitions sont sensiblement différentes par rapport à celles estimées par l'évolution du module tangent K, notamment pour les alliages modèles. Ceci démontre la nécessité de faire appel à plusieurs types d'essais mécaniques pour une caractérisation fine du comportement mécanique. Cependant, cette contrainte seuil est plus faible dans les cas des matériaux modèles corroborant un effet des propriétés microstructurales préalablement avancé dans le paragraphe précédent (§B.2).



(a)



(b)

Figure II.14 – Détermination de la contrainte critique σ_c par la contrainte relaxée pour les alliages modèles (a) et pour les alliages industriels (b).

B.3.2. Détermination du volume d'activation V et mise en évidence de la mobilité des deux types de dislocations

1. Généralités d'un processus thermiquement activé **[Cagnon79, Feaugas99]**

L'agitation thermique peut jouer un rôle important en contribuant 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). Cette partie porte sur le franchissement d'obstacles par les dislocations favorisé par l'énergie thermique transmise

par vibrations du réseau cristallin. Ce problème est analogue au passage d'une barrière d'énergie par une dislocation. Ainsi, un processus thermiquement activé est un système complexe reliant la contrainte appliquée σ, la déformation plastique ε, la vitesse de déformation plastique $\dot{\varepsilon}_p$, la température T et le temps t. La contrainte effective σ_{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. La contrainte associée est alors indépendante du sens de parcours de la dislocation. Pour une déformation donnée, cette contrainte est contrôlée par des mécanismes intrinsèques (friction de réseau, interaction de type « arbre de la forêt ») ou extrinsèques (cisaillement des précipités cohérents, mécanisme de contournement d'Orowan pour des précipités incohérents) qui s'opposent au déplacement des dislocations. Les contributions des parties thermiquement activée et athermique sont résumées sur un diagramme décrivant la force appliquée à une dislocation de longueur L en fonction de la distance parcourue par cette même dislocation (figure II.15).

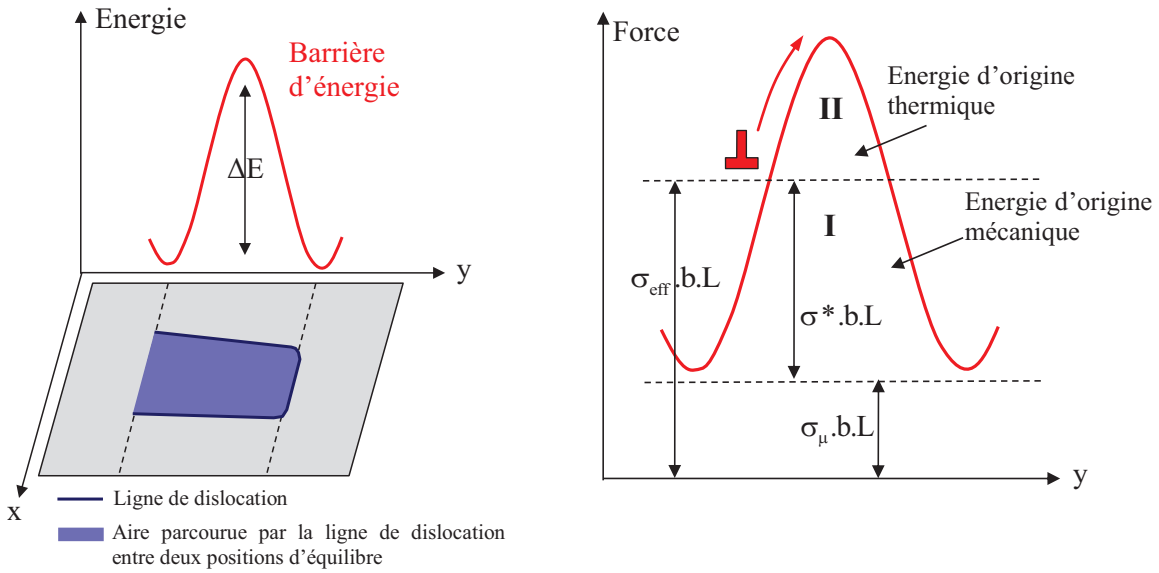


Figure II.15 - Notions de contrainte effective σ_{eff}, des composantes thermique σ et athermique σ_μ pour une dislocation de longueur L en fonction de la distance parcourue par cette dislocation (b le vecteur de Bürgers).*

L'aire sous la courbe représente l'énergie nécessaire au franchissement de l'obstacle par une dislocation. Si la contrainte appliquée σ est inférieure à la composante athermique σ_μ, la dislocation ne peut pas se déplacer. Par contre, si $\sigma > \sigma_\mu$, la part thermiquement activée de la contrainte σ* fournie 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 :

$$s=\frac{\partial\sigma}{\partial Ln\dot{\varepsilon}_p}=\frac{k_BT}{V_{app}} \tag{II.2}$$

Avec σ la contrainte extérieure, $\dot{\varepsilon}_p$ la vitesse de déformation plastique, k_B la constante de Boltzmann, T la température et V_{app} le volume d'activation apparent avec $V_{app}=n.b^3$ où b est la norme du vecteur de Bürgers et n une constante. La vitesse de déformation plastique faisant intervenir le volume d'activation peut se mettre sous la forme **[Kocks75, Caillard03]** :

$$\dot{\varepsilon}_p=\dot{\varepsilon}_0 exp\left(\frac{-\Delta H_0-\sigma^*V}{k_BT}\right) \quad \text{avec} \quad \dot{\varepsilon}_0=\rho v_0 b^2 \tag{II.3}$$

Avec ΔH_0 l'enthalpie du système à T=0K, υ_0 la fréquence de saut d'une dislocation, ρ la densité de dislocations, σ* la contrainte thermiquement activée et $\dot{\varepsilon}_{p_0}$ la vitesse de déformation plastique à T=0K.

Au cours de la déformation plastique, les dislocations mobiles peuvent sortir du cristal, s'accumuler à certains endroits et/ou s'annihiler avec d'autres. Elles ne participent donc plus à la déformation et il est nécessaire d'en créer de nouvelles. Selon la nature du cristal et des dislocations, l'échappement de ces dernières peut dépendre de la longueur entre les deux points d'ancrage L et de l'angle de courbure θ au point d'encrage. A l'origine de l'ancrage, deux types d'obstacles peuvent être relatés : les obstacles forts et les obstacles faibles. Dans l'annexe 8, nous proposons de développer des modèles associés à la mobilité des dislocations coins dans le cadre des processus thermiquement activés pour chaque nature d'obstacle.

2. Théorie du volume d'activation **[Cagnon79, Feaugas99]**

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 σ **[Kocks75, Poirier76, Caillard03]**. 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 (éq. II.2). 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) compris entre 2 et 3 pour les matériaux martensitiques **[Sauzay05, Spätig07, Yin07, Allain10]**. Il est relié par la relation suivante :

$$V=M.k_B.T\left(\frac{\partial Ln\dot{\varepsilon}_p}{\partial\sigma}\right)_{T,microstructure} \quad \text{avec} \quad V=M.V_{app} \tag{II.4}$$

avec σ la contrainte extérieure, $\dot{\varepsilon}_p$ 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 (dans notre cas M=2,5). 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 ε est maintenue constante ($\dot{\varepsilon}=0$) mais la déformation plastique ε_p se poursuit. Nous observons une diminution de la contrainte en fonction du temps mettant en évidence un phénomène de relaxation de contrainte (figure II.16).

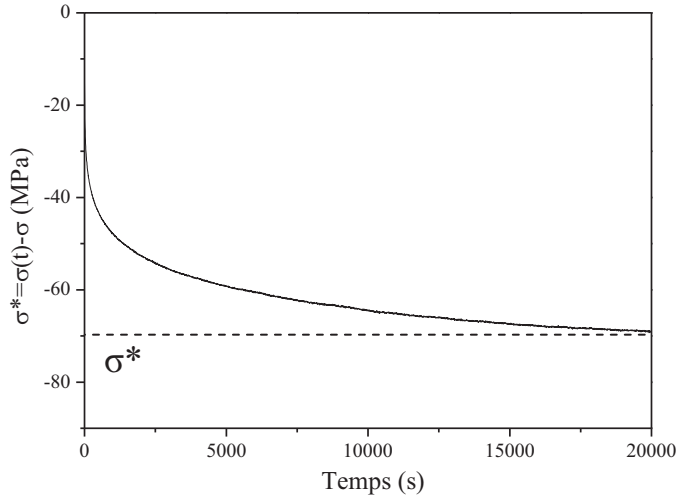


Figure II.16 - Diminution de la contrainte lors d'un essai à déformation totale constante pour l'AM-1 sous une contrainte maximale de 908MPa, T=20°C.

La déformation totale et la vitesse de déformation peuvent être séparées en deux parties selon la relation (II.5) d'où un calcul aisé de la composante plastique.

$$\dot{\varepsilon}=\dot{\varepsilon}_e+\dot{\varepsilon}_p \tag{II.5}$$

avec $\dot{\varepsilon}=0$ car la vitesse de déformation totale est constante lors d'un essai de relaxation, $\dot{\varepsilon}_e$ la vitesse de déformation élastique avec $\dot{\varepsilon}_e=\dot{\sigma}/E$ et le E le module d'Young et $\dot{\varepsilon}_p$ la vitesse de déformation

plastique. La représentation de la vitesse de déformation plastique en fonction de la contrainte (figure II.17) permet de mettre en évidence un ou deux régimes associés à la mobilité des dislocations coins et des dislocations vis (cf. §B.2.2-3). La détermination des volumes d'activations V et des contraintes relaxées σ* donne donc des renseignements cruciaux quant à la nature des dislocations mobiles et aux mécanismes thermiquement actifs.

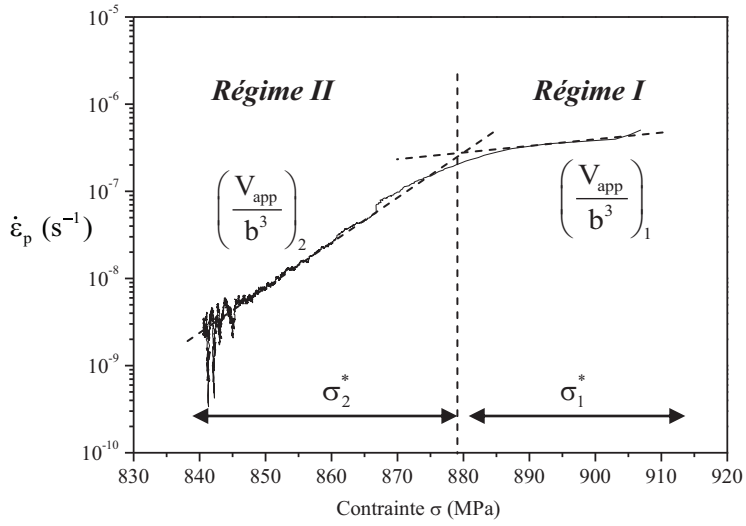


Figure II.17 - Représentation de la vitesse de déformation plastique en fonction de la contrainte pour la détermination du volume d'activation (b étant la norme du vecteur de Burgers) lors d'un essai à déformation totale constante pour l'AM-1 sous une contrainte maximale de 908MPa, T=20°C.

Selon le régime et les mécanismes actifs, il peut exister une relation linéaire entre V et $l/(\sigma^*)^2$ ce qui suggère que le processus thermiquement activé est associé aux ancrages de type « arbre de la forêt » **[Hirth82]**. Ainsi la mobilité des dislocations coins dépend d'une densité d'ancrage définie par la densité totale résiduelle de dislocations présentes dans les lattes de martensite (Incidental dislocations noté ρ_{ID}). L'expression du volume d'activation normalisé est alors de la forme (annexe 8) :

$$\frac{V}{b^3}=\mathrm{K}\left(M.\alpha.\mu.k\right)^2\frac{1}{\sigma^{*2}} \quad \text{avec} \quad K=\frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\tan\theta}\right) \tag{II.6-1}$$

et dans le cas particulier où θ=90° (obstacle fort), l'équation précédente devient :

$$V/b^3=\left(\frac{\pi}{8}\right)\left[M\alpha\mu k\right]^2\left(\sigma^*\right)^{-2} \tag{II.6-2}$$

avec α le coefficient d'interaction élastique (α≈0,3), μ le module de cisaillement, M le facteur de Taylor (M=2,5) et k une constante relative à la distribution des dislocations telle que la distance d'encrage L est donnée par $k/\sqrt{\rho}$.

Dans un autre cas, il peut exister une relation linéaire entre V et $1/\sigma^{*1/2}$ ce qui suggère que le processus thermiquement activé associé à la mobilité des dislocations vis est pilotée par un mécanisme de double décrochement. L'expression du volume d'activation normalisé est donnée comme **[Hirth82, Farenc95, Caillard03, Caillard10]** (annexe 8):

$$V/b^3 = \left[M\mu h^3/(8\pi b^3) \right]^{1/2} \times (\sigma^*)^{-1/2} \quad \text{(II.7)}$$

avec h la distance de saut entre deux positions d'équilibre, μ le module de cisaillement et M la facteur de Taylor (M=2,5).

3. Les résultats expérimentaux

Les évolutions des volumes d'activation de chaque nuance sont représentées sur la figure II.18. La détermination de deux volumes d'activation correspondant aux régimes I (point gris) et II (point rouge) indiquant l'existence de deux mécanismes de plasticité distincts.
La transition entre les deux régimes dépend clairement de la nature de l'alliage. Le tableau II.7 donne les valeurs de contraintes pour lesquelles une transition est observée. Notons que la différenciation est beaucoup moins marquée pour les alliages industriels. Néanmoins la présence de deux transitions évoque l'existence de deux mécanismes liés au déplacement des dislocations bien définis pour les alliages modèles mais quasiment confondus pour les alliages industriels. Il serait possible d'associer ces différences de comportement à l'effet de la taille des grains ; l'augmentation du nombre de joint de grains jouerait le rôle de barrière à la plasticité jusqu'à ce que l'énergie nécessaire au franchissement de cet obstacle par une dislocation soit franchie. Le libre parcours d'une dislocation dans des grains de plus grandes dimensions serait donc plus important et permettrait donc à la dislocation de se désancrer et se déplacer pour de plus faibles valeurs de contraintes.

Tableau II.7 - Valeurs de contraintes de transitions estimées par l'évolution du volume d'activation.

	AM-1	AM-2	AI-NS	AI-SS
$\sigma_{Transition\ 1}$ (MPa)	660	680	750	780
$\sigma_{Transition\ 2}$ (MPa)	710	745	780	810

A partir de ces données brutes, il est possible de mettre en évidence deux mécanismes de comportement pour chaque régime considéré en traçant $\left(V/b^3\right)_1 = f\left(1/\sigma_1^{*2}\right)$ (figure II.19) et $\left(V/b^3\right)_2 = f\left(1/\sigma_2^{*1/2}\right)$ (figure II.20). Il est montré une relation linéaire entre V/b^3 et l/σ^{*2} et une relation linéaire entre V/b^3 et $l/\sigma^{*1/2}$ indépendamment de l'alliage considéré. La connaissance des équations (II.6) et (II.7) corrobore la présence des deux mécanismes. Le volume d'activation lié au régime I est associé aux ancrages de type « arbre de la forêt ». Bien que pour les matériaux c.f.c. la micro-plasticité soit définie comme la courbure réversible des dislocations, dans notre cas celle-ci se caractérise par la mobilité des dislocations coins. Pour le régime II, le processus thermiquement activé, associé à la mobilité des dislocations vis, est piloté par un mécanisme de double décrochement. Par ailleurs, il est possible de déterminer la constante h représentant la distance de saut entre deux positions d'équilibre d'une dislocation vis (figure II.21-a, éq. II.7), et la constante k telle que la distance d'ancrage L est donnée par $k/\sqrt{\rho}$ (figure II.21-b, éq. II.6-b), sous l'hypothèse d'un obstacle fort (θ=90°).

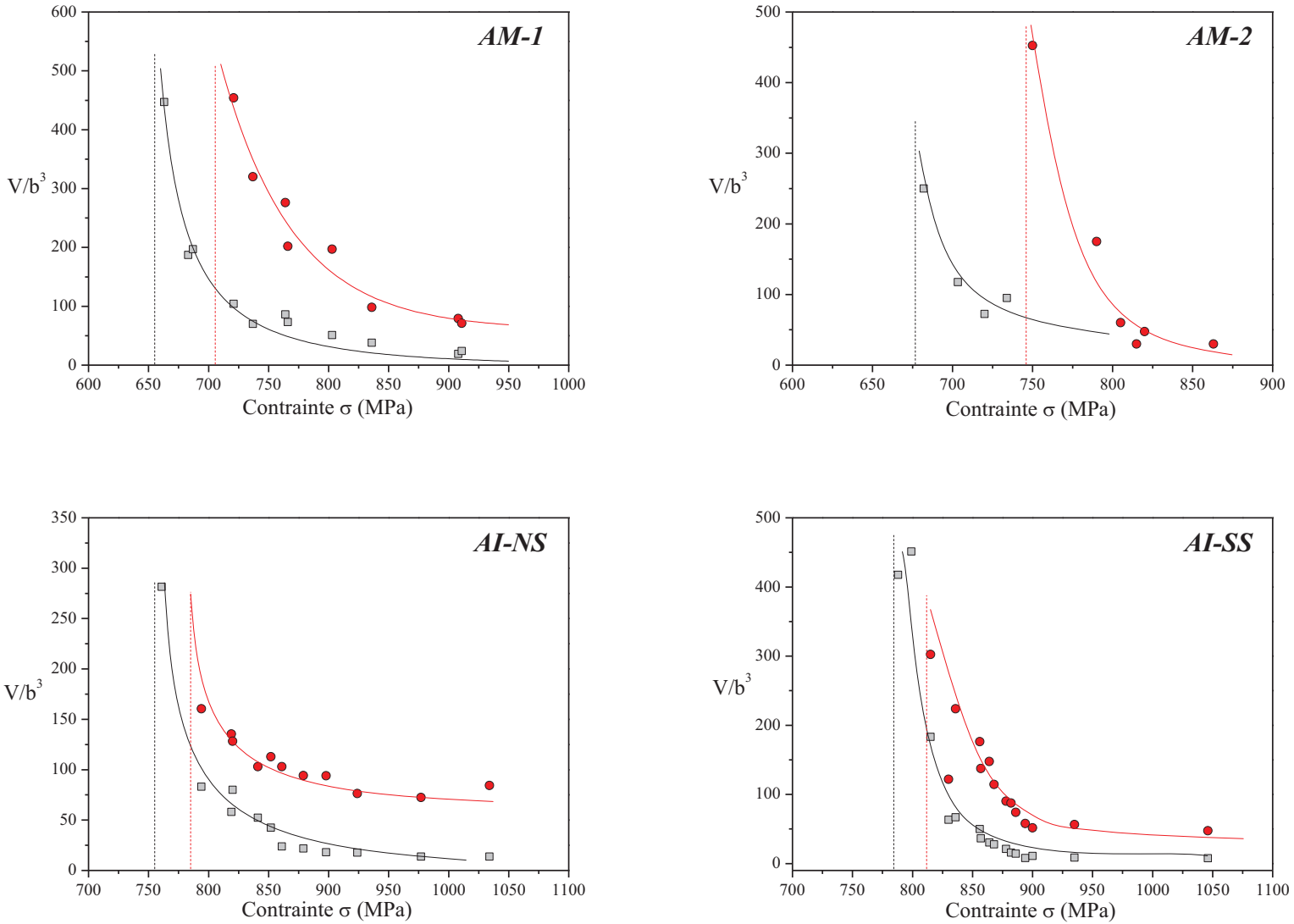


*Figure II.18 - Représentation du volume d'activation normalisé V/b^3 en fonction de la contrainte maximale appliquée, pour le **Régime I** et le **Régime II** (b le vecteur de Bürgers).*

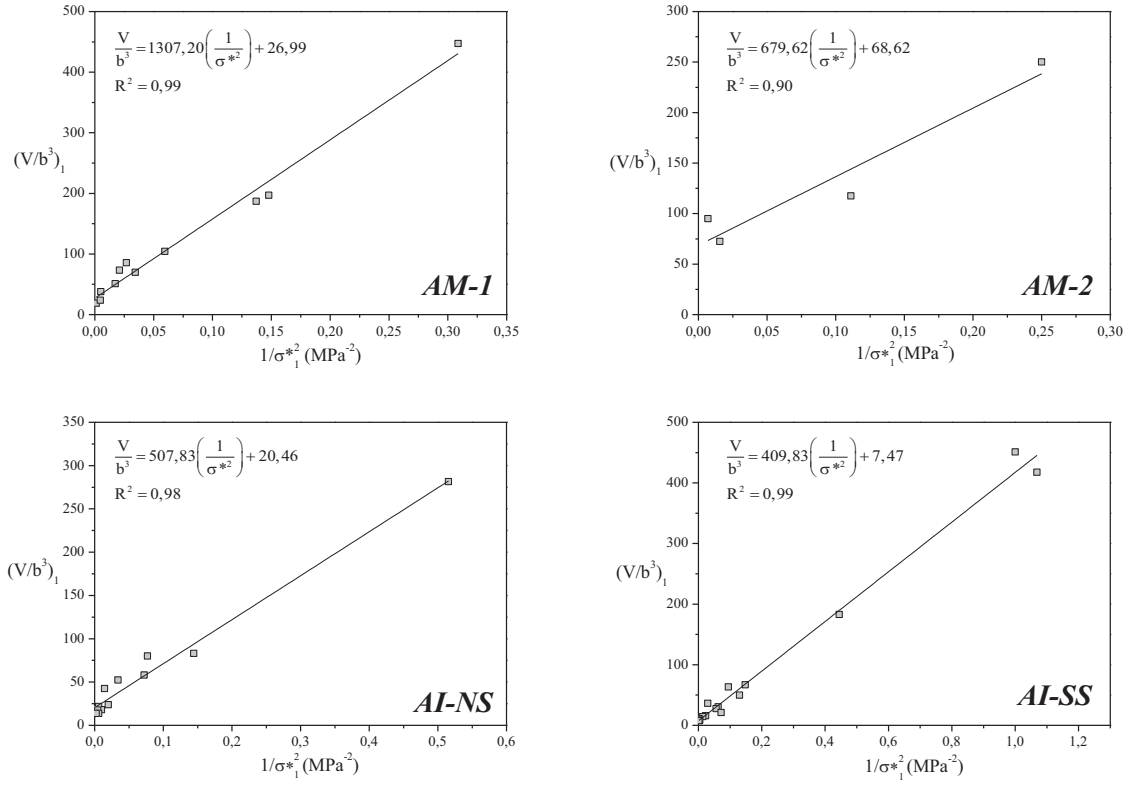


Figure II.19 - Volume d'activation normalisé V/b^3 avec $1/\sigma^{*2}$ du ***Régime I***.

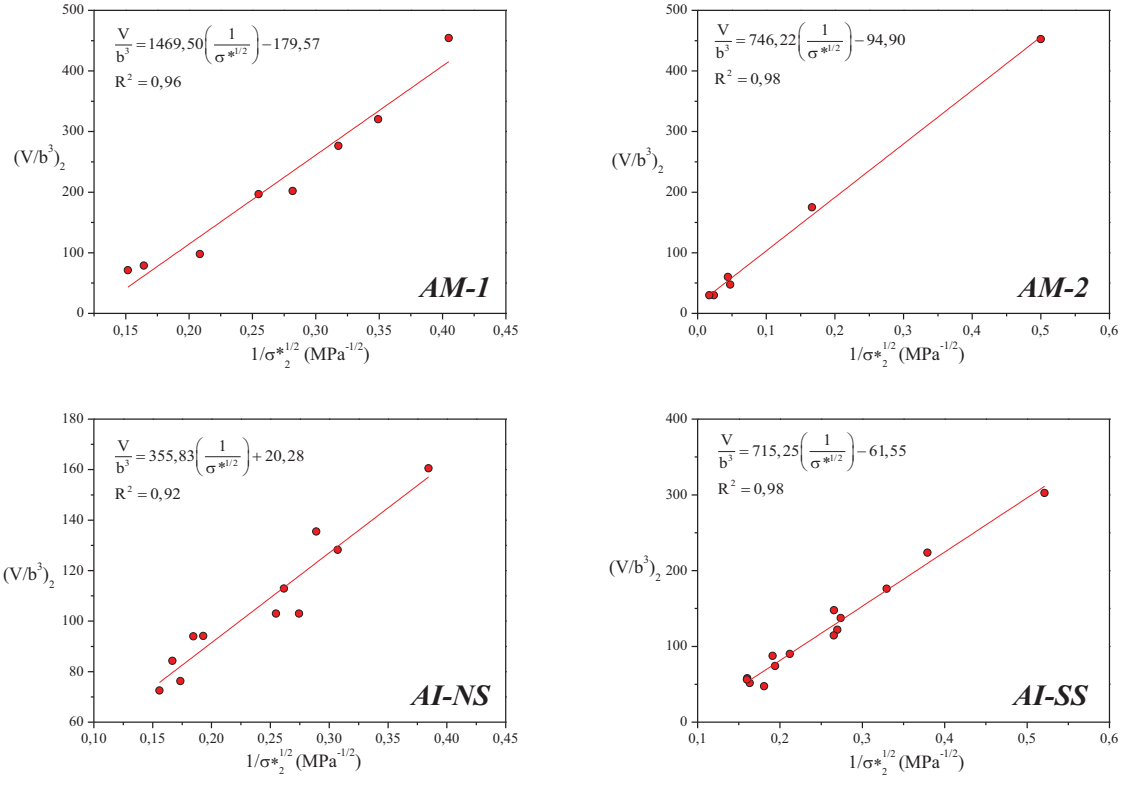


Figure II.20 - Volume d'activation normalisé V/b^3 avec $1/\sigma^{*1/2}$ du ***Régime II***.

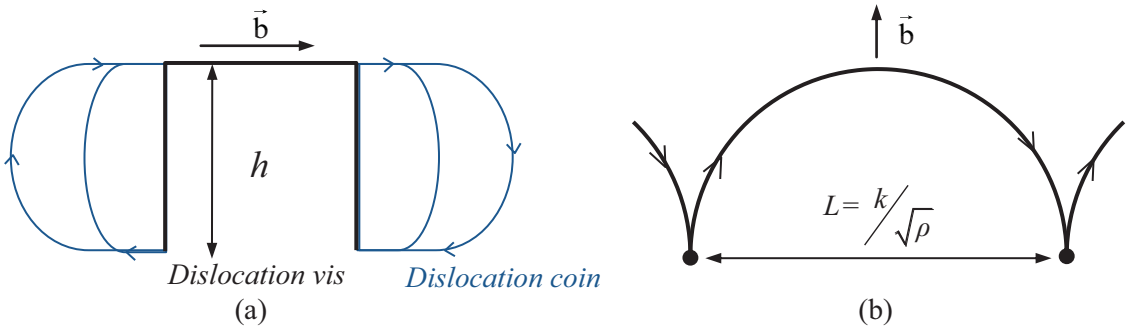


Figure II.21 – Emergence d'une dislocation coin à partir d'une dislocation vis sous l'action d'un champ mécanique.

Le tableau II.8 présente les valeurs extrêmes des deux transitions déterminées sur les quatre microstructures analysées ainsi que les constantes k, h et L calculées à partir des équations (II.6) et (II.7). Une dépendance de ces trois constantes en fonction de l'alliage est révélée. La contrainte maximale à appliquer pour le désancrage d'une dislocation coin est une fonction de $1/L$ ($\sigma_c=\alpha\mu b\sqrt{\rho}$ avec $\sqrt{\rho}=k/L$) **[Friedel64, Hull84, Caillard03]**. Par conséquent, la grandeur L indique que la contrainte à l'émission des dislocations sera plus faible pour le 35Cr. Ce constat semble se vérifier expérimentalement.

Néanmoins, les résultats expérimentaux ont conduit à des valeurs de k et donc des distances d'ancrage L trop petites (L < nm). Or le modèle utilisé est celui pour lequel les dislocations sont ancrées sur des obstacles forts (θ=90°, annexe 8). Ainsi, ce modèle ne semble pas être adapté aux alliages étudiés et les valeurs obtenues seraient davantage liées à une situation où θ<90° (annexe 8).

Tableau II.8 – Evolution de la constante k et de la distance de saut h entre deux positions d'équilibre d'une dislocation vis.

	AM-1	AM-2	AI-SS	AI-NS
$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	860	870	890	910
$\sigma_{E/\mu P}$ (MPa)	350 (41% $\sigma_{0,2\%}$)	450 (52% $\sigma_{0,2\%}$)	750 (84% $\sigma_{0,2\%}$)	690 (76% $\sigma_{0,2\%}$)
$\sigma_{\mu P/P}$ (MPa)	720 (84% $\sigma_{0,2\%}$)	800 (92% $\sigma_{0,2\%}$)	810 (91% $\sigma_{0,2\%}$)	780 (86% $\sigma_{0,2\%}$)
ρ_{ID} (m^{-2})	$1,30.10^{14}$	$2,33x10^{14}$	$2,82.10^{14}$	$3,49.10^{14}$
h (nm)	1,6	0,96	0,99	0,62
$k.10^{-4}$	9,3	7,06	5,2	5.77
L (nm)	0,082	0,046	0,031	0,028

Synthèse sur le comportement mécanique

L'objectif de ces essais mécaniques est de quantifier le ou les contraintes critiques permettant de différencier les domaines de comportement mécanique : les domaines d'élasticité, de micro-plasticité et de plasticité généralisée. Les deux derniers domaines sont associés respectivement à des processus liés à l'émission et au déplacement des dislocations coins et vis.

Selon les techniques utilisées pour déterminer ces contraintes seuils, chaque domaine peut être représenté sur la courbe de traction des alliages considérés avec des superpositions de domaine associées aux incertitudes de ces techniques (figure II.23). D'un point de vue purement expérimental, l'évolution du module tangent K obtenu à partir d'une simple courbe de traction semble, dans certain cas, plus sensible aux premières modifications du comportement mécanique. En effet, une diminution de K est observable pour des états de contraintes plus faibles que ceux obtenus par les autres techniques.

Le tableau II.8 présente les valeurs extrêmes des deux transitions déterminées sur ces deux types de microstructure. D'après ces résultats, la transition élasticité/micro-plasticité interviendrait avant le critère de 80% de la limité d'élasticité suggérant ainsi une modification de l'état métallurgique de l'alliage par la mobilité et la création de dislocations coins. Or, l'hydrogène à tendance à se placer sur le cœur et/ou dans le champ de contrainte hydrostatique associé à la dislocation coin ***[Taketomi08]****. 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 micro-plasticité est reliée à la mobilité des dislocations coins. Or, les premières dislocations mobiles sont les dislocations intra-lattes (Incidental dislocations). Ainsi, le passage de l'élasticité à la micro-plasticité provoqué par le déplacement de ces dislocations permettrait de trainer une partie des défauts ponctuels tels que les lacunes vers les joints de grains. Ce phénomène de restauration de la microstructure induirait, par conséquent, un autre mécanisme de diffusion 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 (chapitre I, §A.5) pouvant être des sites hautement énergétiques favorables au piégeage de l'hydrogène* ***[Nagumo99, Sakaki06]****.*

L'existence de ces trois comportements interroge sur l'effet de chacun sur la diffusion et la ségrégation de l'hydrogène. De ce fait, nous proposons dans le chapitre V d'étudier l'influence d'un état mécanique sur cette diffusion et ce piégeage par l'intermédiaire d'un essai de perméation sous contrainte in-situ permettant d'établir une caractérisation d'un matériau lorsque celui-ci est contraint.

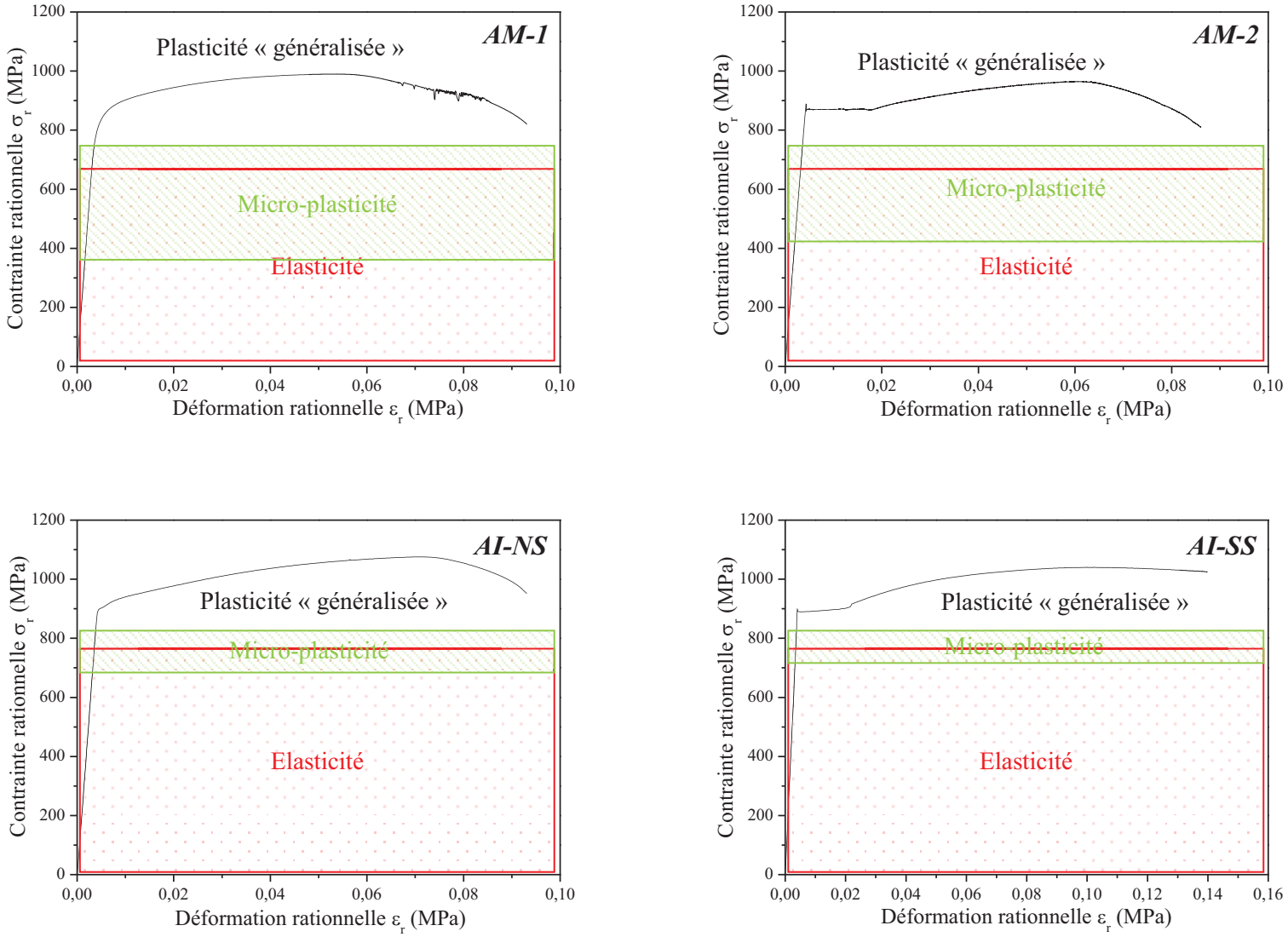


Figure II.23 – Représentation des domaines d'élasticité, de micro-plasticité et de plasticité généralisée pour les quatre alliages considérés.

CHAPITRE III

Démarche expérimentale mise en place pour la perméation électrochimique

Sommaire - Chapitre III

A - Mode opératoire 108

A.1 - La préparation des échantillons 108

A.2 - Le montage expérimental 108

A.3 - La procédure expérimentale d'un essai de perméation électrochimique 110

B - Influence de la densité de courant cathodique et de la température 112

B.1 - Détermination des conditions de polarisation 112

B.2 - Influence de la densité de courant cathodique et de la température : les données brutes 115

C - Calcul des paramètres caractérisant le matériau vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène 118

C.1 - Le coefficient de diffusion apparent D_{app} et la concentration d'hydrogène en sub-surface C_{0app} 118

C.2 - Estimation des concentrations C_L, C_{Tr} et C_{Tir} 122

C.3 - Détermination du coefficient de diffusion interstitiel D_L 124

C.4 - Détermination du nombre de sites de piégeage N_T 129

C.5 - Détermination des énergies liées à la diffusion ΔE_L et E_a, de piégeage ΔE_{TL} et du nombre de sites interstitiels N_L 130

Synthèse 137

Démarche expérimentale mise en place pour la perméation électrochimique

Le chapitre bibliographique à permis de définir la perméation électrochimique comme une technique appropriée afin de caractériser l'interaction hydrogène/métal. Toutefois, sa simplicité de mise en œuvre n'implique pas un choix arbitraire des conditions expérimentales (solution, condition de polarisation, épaisseur de membrane, préparation de surface…) et une facilité de l'exploitation des résultats. Néanmoins, la technique de perméation offre la possibilité d'accéder à de nombreux paramètres physiques tels que le coefficient de diffusion interstitiel, les concentrations des différentes espèces d'hydrogènes dans la membrane, les énergies de diffusion et de piégeage, les nombres de sites interstitiels et de piégeage, des grandeurs souvent oubliées par les utilisateurs de la perméation électrochimique. Pourtant, la détermination de ces grandeurs semble essentielle afin de mettre en regard les résultats de la perméation avec les caractéristiques microstructurales.

Avant de discuter de l'influence de la microstructure sur le transport de l'hydrogène au sein de la membrane, il nous parait nécessaire de décrire de manière détaillée les différents modèles de diffusion et de piégeage de l'hydrogène issus de la littérature afin d'établir un protocole expérimental nous permettant d'accéder au maximum de données physiques. Au terme de ce chapitre, nous établirons un protocole d'interprétation des données brutes issues d'un essai de perméation électrochimique. La méthodologie mise en œuvre sera illustrée par un dépouillement des courbes obtenues sur l'alliage modèle AM-2 **[Frappart10]**.

A - Mode opératoire

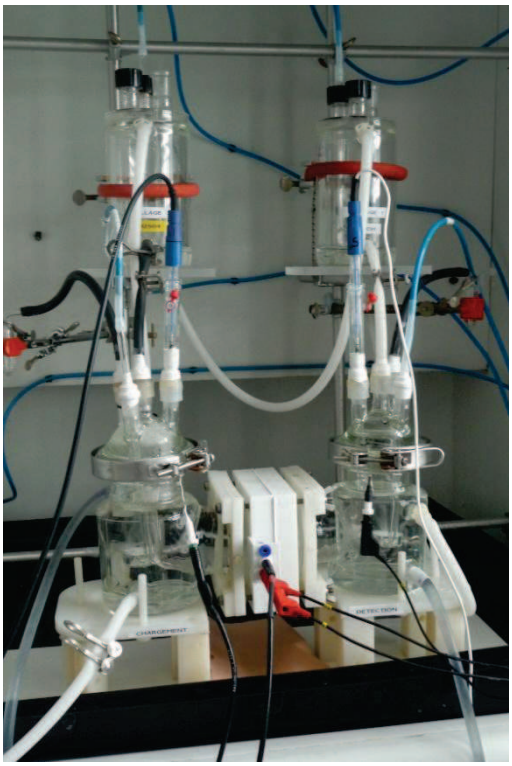
A.1 - La préparation des échantillons

Les éprouvettes de perméation sont découpées par électroérosion dans l'épaisseur de la tôle et parallèlement au sens de laminage. Les échantillons sont des pastilles de 25mm de circonférence pour la perméation statique ou des éprouvettes prismatiques pour la perméation sous contrainte et de 1,2mm d'épaisseur initiale (plans détaillés dans l'annexe 9, §A.1). Après un polissage mécanique jusqu'au grade 4000 sur chaque face, l'épaisseur finale est de l'ordre de 1,1mm. Notons que le dernier grade est réalisé moins de cinq minutes avant le début d'un essai de perméation.

A.2 - Le montage expérimental

Le montage de perméation (figure III.1) est composé de deux compartiments thermostatés grâce à un thermocryostat LAUDA, d'électrodes de référence au sulfate saturé ESS ($Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$), de contre-électrodes en platine, d'un galvanostat Radiometer PGP201 pour la polarisation de la face de chargement et un potentiostat Autolab PGSTAT302N pour la polarisation de la face de détection. L'échantillon est positionné dans un porte-échantillon en téflon dont l'ouverture est de 2cm de diamètre soit une surface active de 3,14cm^2. L'étanchéité est assurée par un film de silicone d'un millimètre d'épaisseur ne réagissant pas aux solutions acide et alcaline. La connexion électrique est effectuée par un fil de platine et la résistance issue de ce montage est inférieure à 0,3Ω. Les électrodes de référence sont placées dans des allonges de Luggin remplies de solution saturée de sulfate de potassium et sont situées à 4cm de l'électrode de travail. Les contre-électrodes sont positionnées à moins de 2cm de l'électrode de travail. Le galvanostat pour la polarisation cathodique est mis en masse flottante afin que les deux potentiostats ne soient pas mis en « compétition » lors de la double polarisation de l'échantillon. La figure III.1-b présente de manière schématique le dispositif de perméation réalisé dans cette étude.

L'électrolyte de chargement est une solution de 1mol/L d'acide sulfurique H_2SO_4. Elle est préparée à partir d'une solution commerciale concentrée à 97% de pureté. L'électrolyte de détection est une solution de 0,1mol/L de soude NaOH obtenue à partir de granulés commerciaux. Ces deux produits de base sont dilués dans de l'eau Milli-Q^{TM} de résistivité 18,2 MΩ.cm. Avant un essai électrochimique, chaque solution est désaérée par un flux d'argon sous une pression de 1,2 bar pendant 45 minutes.



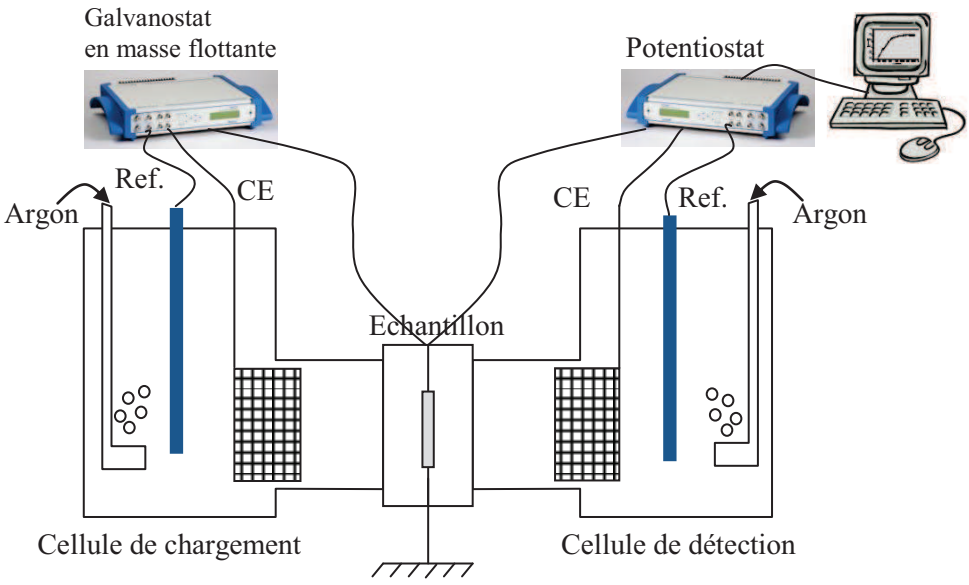


Figure III.1 - Montage expérimental et schéma simplifié de la perméation électrochimique.

A.3 - La procédure expérimentale d'un essai de perméation électrochimique

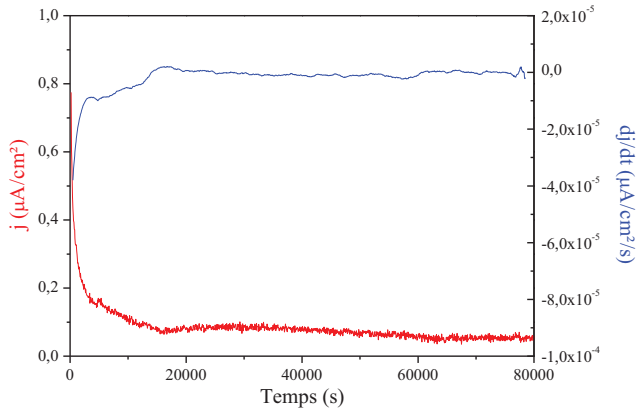
L'algorithme permettant de procéder à un essai de perméation électrochimique est décrit par la figure 3 dans l'annexe 9 (§A.3).

Les réacteurs de désaération sont remplis avec les solutions d'analyse. Dans un premier temps, seule la solution de soude 0,1 mol/L est désaérée par un flux d'argon à 1,2 bar pendant 45 minutes (étape 1). Pendant cette période, l'opération de préparation de surface est mise en œuvre (étape 2). Une fois que l'échantillon est prêt, celui-ci est placé dans le porte-échantillon puis est positionné entre les deux cellules (étape 3). Lorsque la durée de désaération est suffisante, la solution de soude est versée dans le compartiment de détection. La face de détection est polarisée au potentiel de passivation (+300mV/ESH) pendant environ 24 heures afin d'obtenir un courant résiduel constant (« ligne de base ») inférieur à 0,1µA.cm^{-2} (étape 4, figure III.2-a). Pendant ce temps, la cellule de chargement est saturée en argon afin d'éviter des évolutions de la surface de chargement.

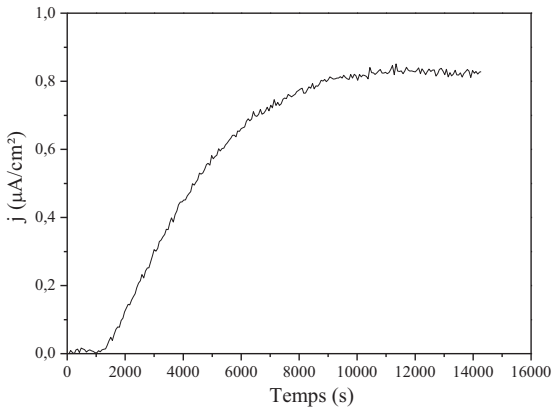
Avant de procéder à l'étape de chargement, la solution d'acide sulfurique est désaérée dans le réacteur de désaération par un flux d'argon à 1,2 bar pendant 45 minutes (étape 5). Ensuite, la cellule de chargement est remplie par la solution d'hydrogénation. La face de chargement est alors polarisée de manière galvanostatique tandis que la face de détection est toujours polarisée au même potentiel. Il est observé une augmentation du courant de détection correspondant à l'oxydation des atomes d'hydrogène ayant traversés la membrane. Cette étape de chargement est enregistrée jusqu'à obtenir un régime dit stationnaire pour lequel la densité de courant sera désignée comme j_{max} (étape 6, figure III.2-b).

Une fois ce régime stationnaire atteint, la cellule de chargement est vidée, la polarisation de cette face est stoppée et la désaération par l'argon est prolongée dans ce compartiment. Nous observons ainsi la désorption de l'hydrogène par une diminution progressive de la densité de courant du côté de détection (étape 7, figure III.2-c).

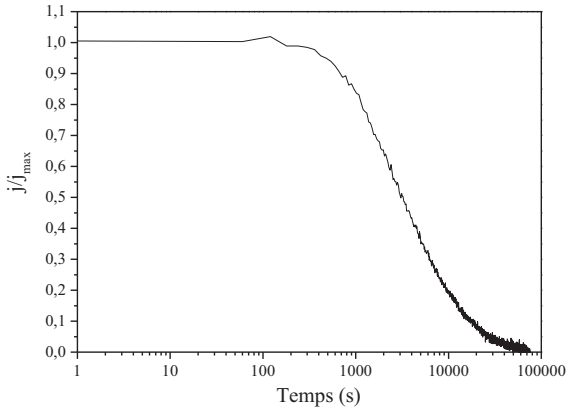
L'essai est définitivement terminé lorsque la densité de courant atteint une valeur égale à celle de passivation issue de l'étape 4 ou lorsque celle-ci est constante. La polarisation de la face de détection est alors stoppée et la cellule de détection est vidangée.



(a)



(b)



(c) (c)

Figure III.2 - Les étapes d'un essai de perméation électrochimique : (a) passivation de la face de détection (« ligne de base »), (b) étape de chargement (transitoire croissant) et (c) étape de désorption (transitoire décroissant)

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les conditions de polarisation (densité de courant de chargement) et la température des solutions vont varier afin d'appliquer les modèles de diffusion et de piégeage disponibles dans la littérature (annexe 2, §B). Ceci a pour objectif de questionner les possibilités expérimentales que nous offre la technique de perméation électrochimique et de choisir de bons paramètres expérimentaux pour la continuité de l'étude.

B - Influence de la densité de courant cathodique et de la température

B.1 - Détermination des conditions de polarisation

Afin d'optimiser les conditions de polarisation, il est nécessaire de déterminer la réactivité de l'électrode de travail dans chacune des solutions. Des essais de polarisation potentiodynamique sont effectués à partir du potentiel d'abandon jusqu'à un potentiel final tel qu'il est décrit dans le tableau III.1. La vitesse de balayage est suffisamment faible pour préserver les conditions quasi-stationnaires lors de la polarisation. Les échantillons sont enrobées dans une résine de type MECAPREX MA2 de façon à réaliser le polissage mécanique et la caractérisation électrochimique. Cet enrobage est résistant aux deux solutions d'analyses.

Tableau III.1 - Conditions expérimentales pour la réalisation des courbes de polarisation potentiodynamique.

	Vitesse de balayage (mV/s)	E_i (mV/E_{ab})	E_f (mV/E_{ab})
Cellule de chargement 1mol/L H_2SO_4	0,5	0	-800
Cellule de détection 0,1mol/L NaOH	0,5	0	+1000

B.1.1 - Essai potentiodynamique en milieu acide sulfurique (compartiment de chargement)

Les courbes de polarisation cathodique des aciers obtenues en milieu H_2SO_4 1mol/L décrivent les réactions électrochimiques ayant lieu lors de la polarisation. Ces dernières correspondent aux Réactions de l'Evolution de l'Hydrogène REH (figure III.4): une étape d'adsorption électrochimique de Volmer suivie des réactions de désorption électrochimique ou chimique aux potentiels plus élevés (réactions d'Heyrovsky et de Tafel). Nous distinguons deux domaines de potentiels, où les évolutions semi-logarithmiques semblent linéaires, un premier pour des potentiels cathodiques inférieurs à -400mV/ESH, et un deuxième domaine pour des potentiels cathodiques supérieurs à -750mV/ESH. Ces deux domaines se distinguent par des valeurs de pentes $(\partial \ln|j| / \partial E)_T$ constantes, apparaissant alors

sous la forme d'un palier dans la représentation $\partial \ln|j| / \partial E_T = f(E)$. La valeur est différente d'un domaine à un autre traduisant ainsi des mécanismes réactionnels différents. Les évolutions de la pente et du taux de recouvrement de la surface en hydrogène θ en fonction du potentiel à 20°C sont représentées sur la figure III.5. Il apparait que pour le premier palier, pour des potentiels compris entre -200 et -400mV/ESH, le taux de recouvrement de l'hydrogène est inférieur à 0,2. Le deuxième palier, pour des potentiels supérieurs à -750mV/ESH, correspond à des taux de recouvrement supérieurs à 0,9. Les équations (6) et (10) de l'annexe 5 montrent que lorsque θ est faible (θ≈0 et 1-θ≈1), le comportement global est régi par l'étape d'adsorption de Volmer conduisant à $\left(\partial ln|j| / \partial E\right)_T \approx b_V$ =constante. De la même façon, les équations (7) et (12) de l'annexe 5 montrent que lorsque θ est élevé (θ≈1 et 1-θ≈0), le comportement global est régi par l'étape de désorption de Heyrovsky conduisant à $\left(\partial ln|j| / \partial E\right)_T \approx b_H$ =constante.

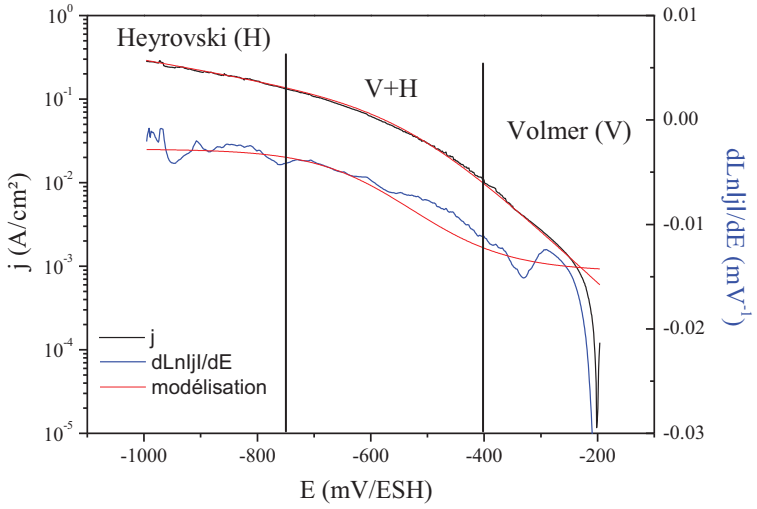


Figure III.4 - Evolutions de la densité de courant cathodique j et de la pente de la courbe de polarisation $\left(\partial ln|j| / \partial E\right)_T$ *en fonction du potentiel E dans 1mol/L* H_2SO_4 *sur le AM-2 à 20°C et de surface exposée 1cm².*

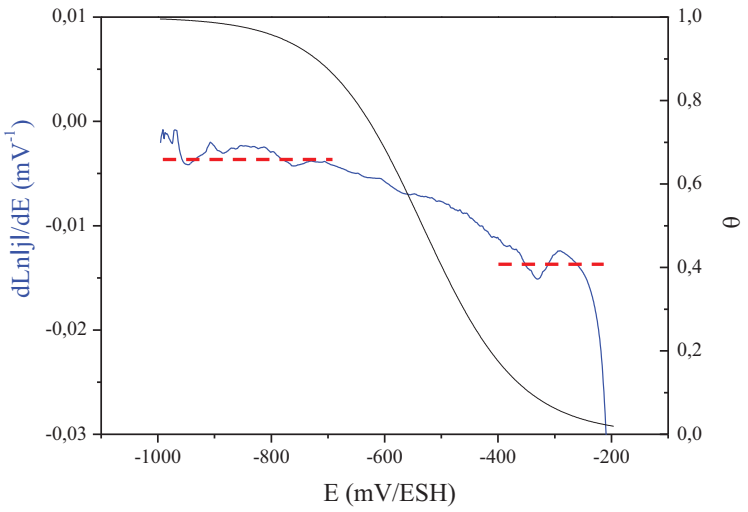


Figure III.5 - Evolutions de la pente de la courbe de polarisation $\left(\partial ln|j|/\partial E\right)_T$ *et du taux de recouvrement θ de l'hydrogène sur le AM-2 à 20°C en fonction du potentiel E.*

La simulation des courbes expérimentales consiste à déterminer les paramètres $\{k_i, b_i\}$ qui permettent de superposer au mieux les courbes expérimentales et calculées. Cette approche a largement été détaillée dans le cadre de la thèse de Hafida El Alami **[ElAlami07]** sur des échantillons de nickel polycristallin et sera, à notre tour, très utile dans la discussion de l'effet de l'épaisseur de la membrane ainsi que l'effet des conditions de polarisation cathodique sur la face d'entrée de la membrane.
A l'issu de ces résultats, il apparait judicieux d'explorer les différentes gammes de courant relatives à chacun des domaines. C'est pourquoi, la face de chargement sera polarisée de manière galvanostatique, sur une large gamme de densités de courant variant de 5 à 200mA/cm^2, correspondant ainsi à des variations importantes du taux de recouvrement de la surface en hydrogène lors des essais de perméation électrochimique.

B.1.2 - Essai potentiodynamique en milieu basique (compartiment de détection)

Telle qu'il a été suggéré dans la veille bibliographique, une solution alcaline à base de soude (NaOH) de concentration 0,1 mol/L est généralement utilisée dans le compartiment de détection. Ceci permet d'abaisser le potentiel d'oxydation de l'hydrogène et de rendre négligeable les cinétiques de dissolution de la membrane étudiée.
La figure III.6 présente l'évolution de la densité de courant anodique et de la pente en fonction du potentiel. Il apparait un domaine de passivité pour des potentiels anodiques supérieurs à 200mV/ESH conduisant à une quasi-stationnarité des cinétiques réactionnelles, ceci étant mis en évidence par une pente $\left(\partial ln|j|/\partial E\right)_T$ constante et proche de zéro. A partir de cette courbe de polarisation, un potentiel

de +300mV/ESH (soit -358mV/ESS) a été retenu comme condition de polarisation sur la face de détection de la membrane. Par ailleurs, pour des questions de reproductibilité, ce potentiel est imposé par rapport à l'électrode de référence et non par rapport au potentiel d'abandon.

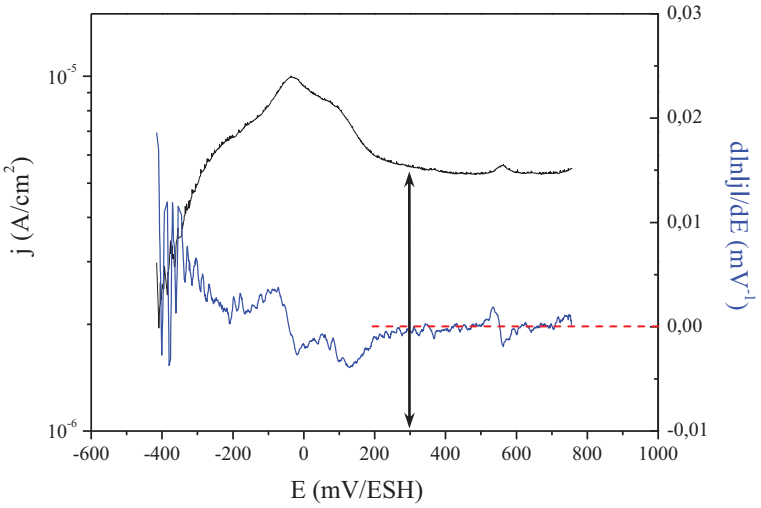
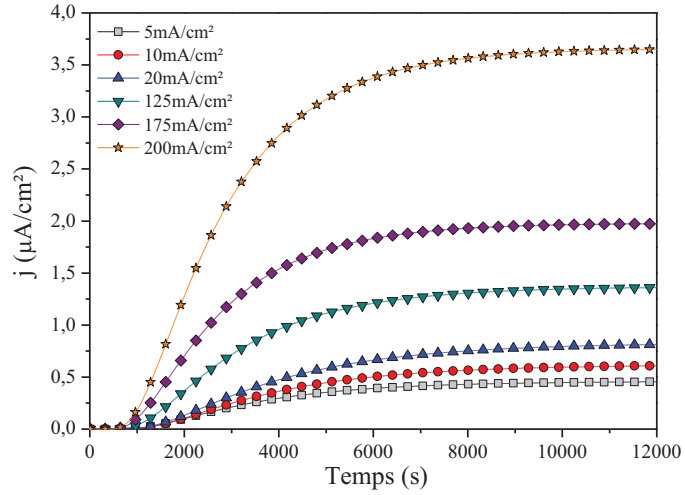


Figure III.6 - Evolutions de la densité de courant anodique j et de la pente de la courbe de polarisation ($\left(\partial ln|j|/\partial E\right)_T$) *en fonction du potentiel E dans 0,1mol/L NaOH sur le AM-2 à 20°C et de surface exposée 1cm².*

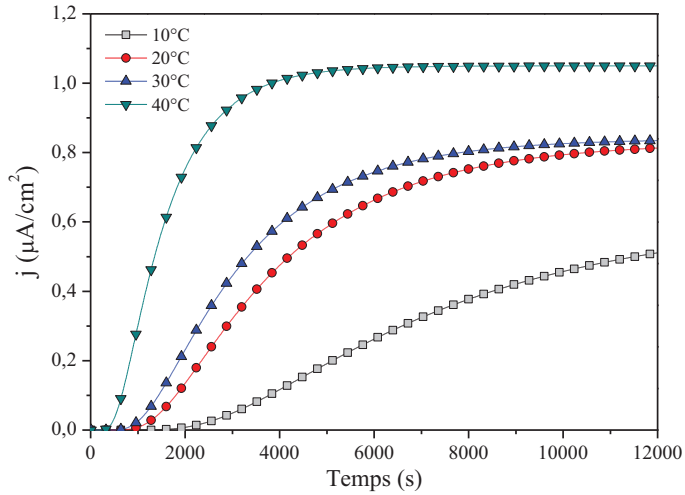
La polarisation anodique en mode potentiostatique va forcer le métal à se passiver par la création d'un film d'oxyde à sa surface conduisant alors une diminution du courant au cours du temps. Des travaux antérieurs ont démontré que pour ce type de substrat et par polarisation anodique dans une solution de 0,1mol/L de NaOH, le film formé est composé d'une très fine couche de magnétite F_3O_4 suivie d'une couche plus épaisse d'hématite Fe_2O_3 avec des épaisseurs finales comprises entre 1,5 et 6 nm **[Tison83, Song90, Bruzzoni92, Bruzzoni94, Ryan99]**.

B.2 - Influence de la densité de courant cathodique et de la température : les données brutes

Les essais de perméation électrochimique sont réalisés pour des densités de courant de chargement et des températures variables. Les figures III.7-a et III.7-b montrent respectivement des exemples de l'influence de la densité de courant de chargement et de la température sur le « flux » de perméation dans le cas de l'alliage AM-2. Comme il est classiquement exposé dans la littérature **[Parvathavarthini99 Addach05, Charca07]**, le temps de sortie (« breakthrough time ») diminue et le courant en régime stationnaire augmente en fonction de ces deux paramètres. Ces observations indiquent des cinétiques de diffusion plus élevées et des concentrations d'hydrogène en sub-surface plus importantes.



(a)

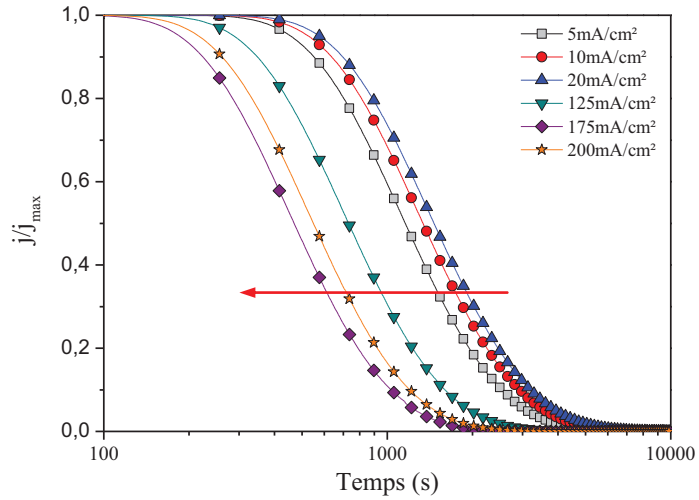


(b)

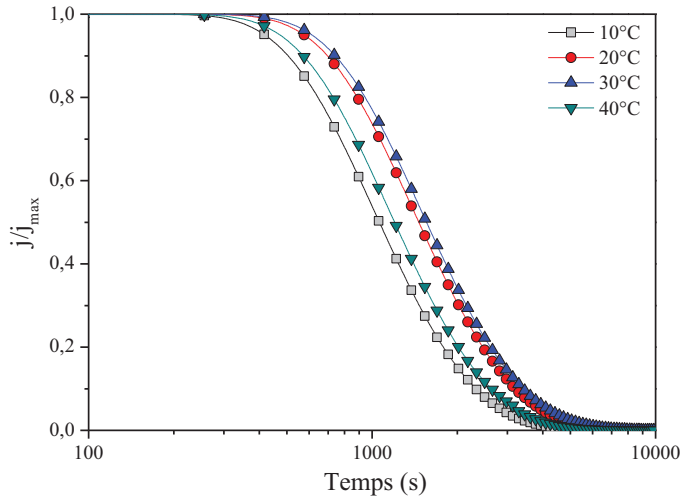
Figure III.7 - Evolution de la densité de courant de détection lors d'essais de perméation électrochimique dans les cas d'une variation des densités de courant de chargement (T=20°C) (a) ou de température (j_{ch}=20mA/cm²) (b) pour le AM-2.

Ces courbes brutes offrent la possibilité de calculer le coefficient de diffusion apparent D_{app} et la concentration en sub-surface apparente C_{0app} comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Cependant la connaissance du coefficient de diffusion et de la concentration en sub-surface ne permet pas d'identifier les trois espèces d'hydrogène pouvant coexister au sein du matériau : l'hydrogène interstitiel C_L, l'hydrogène piégé réversiblement C_{Tr} et irréversiblement C_{Tir}. Or, un des objectifs de ce travail est de mettre en évidence le ou les sites de piégeage préférentiel de l'hydrogène. Par conséquent, l'étude de la diffusion et de la ségrégation de l'hydrogène impose de déterminer les concentrations en hydrogène interstitiels et piégés de manière réversible et irréversible. Dans ces conditions, nous avons opté dans un premier temps pour des essais de désorption électrochimique qui

consistent à mesurer le courant d'oxydation lorsque la polarisation cathodique de la face d'entrée est stoppée (figure III.8). Soulignons que la densité de courant de chargement semble favoriser la vitesse de désorption de l'hydrogène (figure III.9-a) ce qui, par conséquent, augmenterait le coefficient de diffusion apparent. L'effet de la température apparaît être plus modéré (figure III.8-b).



(a)



(b)

Figure III.8 - Evolution de la densité de courant de détection lors de l'étape de désorption électrochimique dans les cas d'une variation des densités de courant de chargement (T=20°C) (a) ou de température (j_{ch}=20mA/cm²) (b) pour le AM-2.

Ces quelques exemples mettent en avant certains effets sur les différentes données expérimentales déduites des essais de perméation causés par une modification des paramètres expérimentaux. Ces variations de protocole permettraient d'accéder à des données physiques caractérisant un matériau vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène : le coefficient de diffusion interstitiel D_L, les énergies de diffusion E_a et de piégeage ΔE_{TL}, les nombres de sites interstitiels N_L et de piégeages N_T.

Ainsi dans la suite de ce chapitre, nous proposons une série d'étapes conduisant à la détermination quantitative de chacune de ces grandeurs.

C - Calcul des paramètres caractérisant le matériau vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène

C.1 - Le coefficient de diffusion apparent D_{app} et la concentration d'hydrogène en sub-surface C_{0app}

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène peut être calculé par l'intermédiaire de solutions analytiques des équations de Fick, avec des conditions aux limites appropriées:

$$D_{app} = \frac{e^2}{M.t_T} \qquad \text{(III.1)}$$

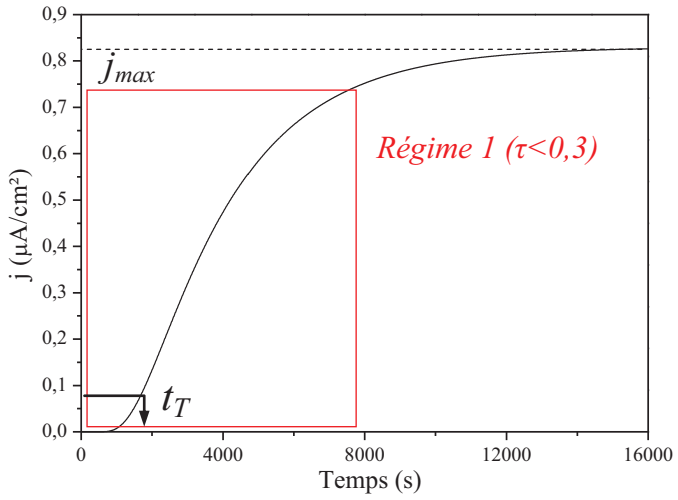
où M est une constante qui dépend du temps t_T sur la courbe de perméation croissante (M=25 pour 1% j_{max}, M=15,3 pour 10% j_{max}, M=6 pour 63% j_{max}, figure III.9-a). Basée sur la première partie du transitoire croissant (Régime 1), une nouvelle méthode a été développée afin de déterminer le coefficient de diffusion apparent. Elle permettrait de s'affranchir d'éventuelles évolutions de surface pendant la période de chargement pouvant avoir un effet sur les conditions stationnaires. L'équation donnée dans le tableau I.7 $j/j_{max} = 2/\sqrt{\pi\tau} \times exp(-1/4\tau)$ traduit l'évolution du courant en fonction du temps pour la condition C_0=constante et pour τ<0,3 (avec $\tau = Dt/e$). Un développement mathématique permet d'obtenir une équation dépendante du temps, de l'épaisseur de la membrane et du coefficient de diffusion apparent (éq. III.2). L'exigence expérimentale est d'obtenir une bonne reproductibilité de ces résultats. Ainsi, l'ajustement de la courbe expérimentale avec la courbe théorique du Régime 1 donnée par l'équation (III.2) donne une valeur du coefficient de diffusion apparent (figure III.9-b). En revanche, celle-ci n'est valide que dans un domaine pour lequel τ<0,3 (soit une valeur spécifique du temps t) imposant ainsi une bonne simulation de la courbe expérimentale jusqu'à ce temps critique. Au-delà, la bonne superposition des courbes n'est pas indispensable.

$$\frac{\partial Ln|j|}{\partial t} = -\frac{1}{2t} + \frac{e^2}{4D_{app}^2 t^2} \qquad \text{(III.2)}$$

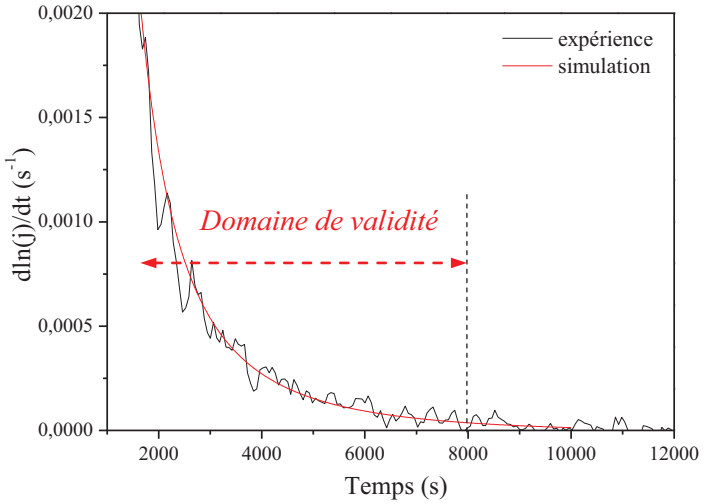
Lorsque le régime stationnaire est atteint, la concentration apparente d'hydrogène en subsurface C_{0app} (ppm massique) peut être déterminée par:

$$C_{0app} = \frac{j_{max} e}{D_{app}} \frac{M_H}{F \rho_{Fe}} \quad \text{(III.3)}$$

avec j_{max} la densité de courant de permeation en régime permanent (A/m²), e l'épaisseur de la membrane (m), F la constante de Faraday (96485 C/mol), M_H la masse molaire de l'hydrogène et ρ_{Fe} la masse volumique du fer ($7{,}87.10^6$ g/m^3).



(a)



(b)

Figure III.9 - Détermination du coefficient de diffusion apparent à partir du transitoire croissant par les temps caractéristiques t_i (a) et par le Régime 1 (b).

Chaque méthode offre la possibilité de déterminer un coefficient de diffusion apparent. Intuitivement, nous pourrions imaginer que ces techniques de calcul seraient sensibles aux évolutions de la concentration en hydrogène absorbé mais également aux modifications de surface provoquées par le chargement cathodique prolongé. Or, la figure III.10 met en évidence une relation linéaire entre les différentes techniques de calcul du coefficient de diffusion apparent. Une pente très proche de 1 est obtenue et signifie que le coefficient de diffusion apparent reste du même ordre de grandeur quelle que soit la technique utilisée. Par conséquent, les phénomènes pouvant survenir lors de l'étape de chargement peuvent être négligeable vis-à-vis du calcul du coefficient de diffusion apparent. Toutefois, la méthode du « Régime 1 » sera celle présentée dans les prochains résultats puisqu'elle permet de déterminer un coefficient de diffusion apparent sur une large gamme de temps contrairement aux trois autres méthodes qui ne considèrent qu'un temps spécifique de la courbe de perméation.

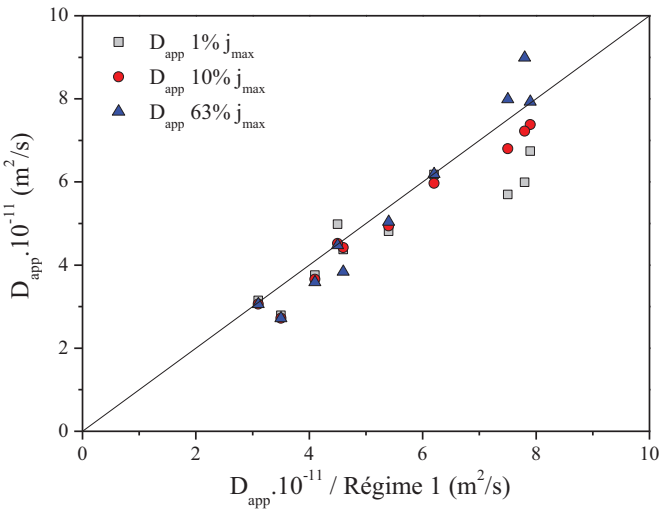
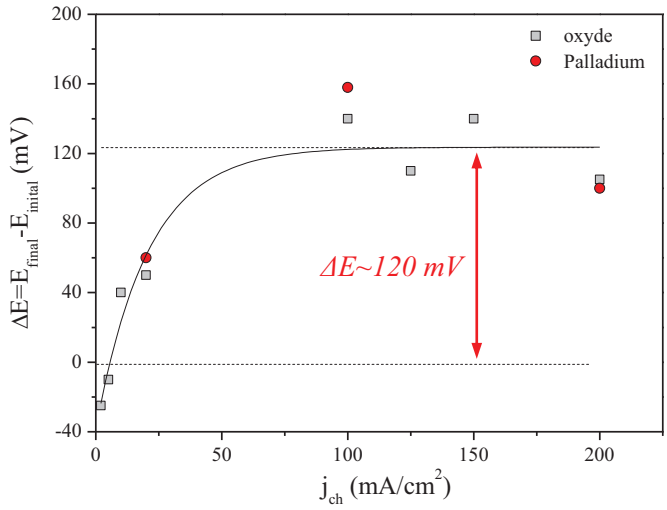


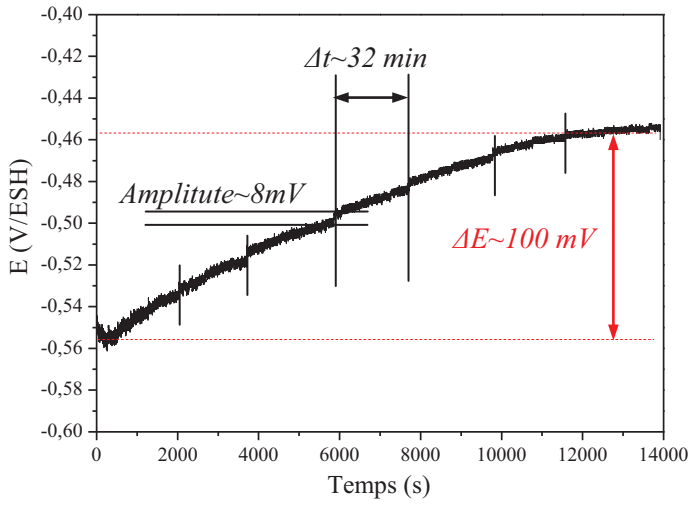
Figure III.10 - Corrélation des trois méthodes de calcul du coefficient de diffusion apparent dans le cas où la membrane est oxydée sur la surface de détection.

De telles régularités dans la détermination du coefficient de diffusion apparent peuvent être interprétées par l'évolution du potentiel de la face de chargement. L'introduction de la solution de chargement désaérée dans le compartiment cathodique permet de polariser de manière galvanostatique la face de chargement. La mesure du potentiel de la surface de chargement en fonction de la densité de courant de chargement (figure III.11-a) et du temps (figure III.11-b) permet de mettre en évidence une élévation du potentiel d'environ 100mV et ceci pour tous les aciers. L'absorption de l'hydrogène en sub-surface suggère une modification de sa structure électronique influant les cinétiques de réaction. Ce phénomène semble être plus prononcé lorsque le taux de recouvrement de l'hydrogène en surface est plus élevé (figure III.11-a).

Lors de l'essai de perméation sous polarisation cathodique (figure III.11-b), il existe une compétition entre le flux d'absorption de l'hydrogène conduisant à l'augmentation du potentiel et le flux de désorption induisant sa décroissance. L'équilibre permettrait d'atteindre une valeur maximale du potentiel **[Catonné11]**. Par ailleurs, notons la présence d'instabilités périodiques du potentiel (amplitude~8mV, période~32min) pouvant être les conséquences d'une accumulation de contraintes dans le matériau suivi d'un phénomène de relaxation et/ou d'un phénomène de réorganisation de la sub-surface **[Catonné11]**. Malgré ces constatations, le calcul du coefficient de diffusion apparent demeure identique pendant la période de chargement rendant négligeable tous les événements liés à l'évolution du potentiel de la surface d'entrée.



(a)



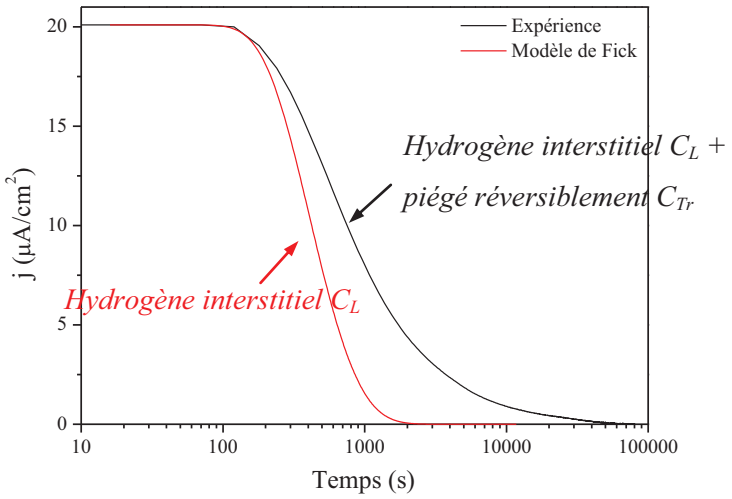
(b)

Figure III.11 - Evolution du potentiel de la face d'entrée au cours de l'étape de chargement pour le AM-2 à différentes densités de courant de chargement (a) et dans le cas du AI-SS sous j_{ch}=20mA/cm2 et 20°C (b).

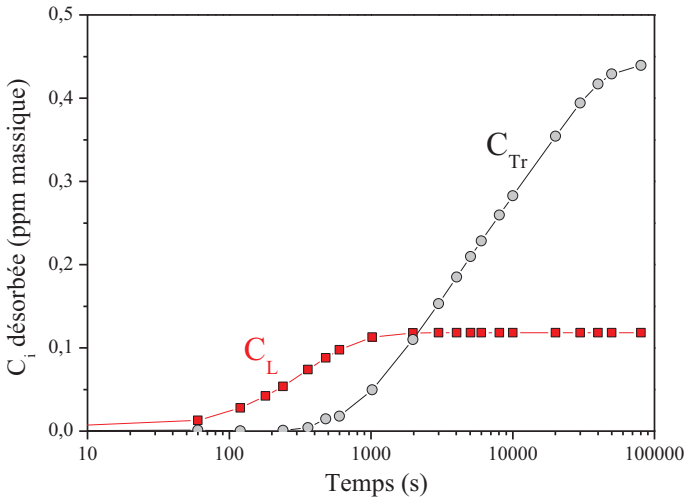
C.2 - Estimation des concentrations C_L, C_{Tr} et C_{Tir}

L'arrêt du chargement cathodique permet d'obtenir le transitoire décroissant qui dépend du phénomène de dé-piégeage de l'hydrogène. L'analyse de ce transitoire permet de déterminer les concentrations d'hydrogène interstitiel C_L et d'hydrogène piégé réversiblement C_{Tr} selon une méthode proposée par Zakrowczymski *et al.* **[Zackrowzymski06]**. Celle-ci consiste à modéliser le début de la courbe de désorption par un modèle issu de la résolution des lois de Fick (éq. III.4 **[McBreen66]**) pour lequel la condition limite suppose que la concentration en sub-surface est constante. Or, ce modèle présume que la membrane est complètement dépourvue de sites de piégeage indiquant que l'aire située sous la courbe de désorption théorique correspond à la concentration d'hydrogène interstitiel C_L. Par ailleurs, le transitoire décroissant expérimental est sensible à toutes les espèces ayant la capacité de diffuser hors de la membrane métallique. L'hydrogène piégé réversiblement est en permanence en équilibre avec l'hydrogène diffusant par les sites interstitiels. C'est pourquoi, à une température donnée, l'hydrogène piégé réversiblement peut quitter son site et être désorbé. En tenant compte de ces considérations, la courbe de désorption expérimentale correspondrait à la somme de l'hydrogène diffusible C_L et de l'hydrogène piégé réversiblement C_{Tr}. La figure III.12 montre l'étape de désorption expérimentale de l'hydrogène, la courbe théorique (figure III.12-a) mais également les évolutions des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé réversiblement au cours du temps (figure III.12-b). Cette dernière illustrerait le fait que l'hydrogène interstitiel se désorbe en premier d'où une cinétique de désorption supérieure (figure III.12-a).

$$\frac{j}{j_{max}} = 1 - \frac{2e}{\sqrt{\pi D_{app} t}} \sum_{n=0}^{\infty} exp\left[- \frac{(2n+1)^2 e^2}{4 D_{app} t} \right] \qquad \text{(III.4)}$$



(a)



(b)

Figure III.12 - Détermination des concentrations en hydrogène interstitiel C_L et piégé réversiblement C_{Tr} (a) et leur évolution au cours du temps (b) lors de l'étape de désorption électrochimique de l'hydrogène (exemple d'une membrane de AM-2 revêtue de palladium après un chargement cathodique à 20mA/cm² et à 20°C).

A l'issu de la modélisation, le calcul des aires sous chacune des courbes permet de remonter aux concentrations des espèces d'hydrogènes considérées. Ces aires A_i, exprimée en A.s/m², peuvent être recalculées en ppm massique selon l'équation III.5:

$$C_i = A_i \frac{M_H}{eF\rho_{Fe}} \qquad \text{(III.5)}$$

avec e l'épaisseur de la membrane (m), F la constante de Faraday, M_H la masse molaire de l'hydrogène et ρ_{Fe} la masse volumique du fer ($7{,}87.10^6 g/m^3$). Désormais, l'aire entre la courbe théorique et la courbe expérimentale correspond à la quantité d'hydrogène piégé réversiblement.

Finalement, il est possible d'estimer la quantité d'hydrogène piégé irréversiblement par l'équation (III.6). Deux approches sont nécessaires selon l'utilisation ou non d'un dépôt de palladium sur la face détection. Dans le cas d'un film de palladium sur la face de détection, la concentration d'hydrogène n'est pas homogène dans la membrane et correspond exactement au profil linéaire répondant au modèle de Fick et peut être approximée par $C \approx C_{0app}/2$. Dans le cas d'un film d'oxyde sur la face de détection, la concentration d'hydrogène est homogène dans la membrane et peut être approximée par $C \approx C_{0app}$. En effet, le film d'oxyde en surface possède un coefficient de diffusion de l'hydrogène

pouvant varier de 10^{-16} m^2/s **[Sukhotin85]**, 10^{-18} m^2/s **[Tison83]** voire 10^{-21} m^2/s **[Bruzzoni92]** selon la nature et l'évolution du film. Ainsi, ce dernier jouerait le rôle de barrière vis-à-vis de la diffusion provoquant une convergence de la concentration à l'interface métal/oxyde vers la valeur de la concentration en sub-surface **[Manolatos89, Casanova96, Jérôme03, Addach06, Bouhattate09]**. Ces constats se vérifient aisément par modélisation par éléments finis (MEF). Dans la cadre de la thèse d'E. Legrand effectuée au sein du LEMMA, les profils de concentrations de l'hydrogène au régime stationnaire ont été révélés dans les cas où la membrane est revêtue d'un film de palladium ou d'un film d'oxyde comme l'indique la figure III.13 **[Legrand10]**.

$$C_{Tir} = C - C_L - C_{Tr} \qquad \text{(III.6)}$$

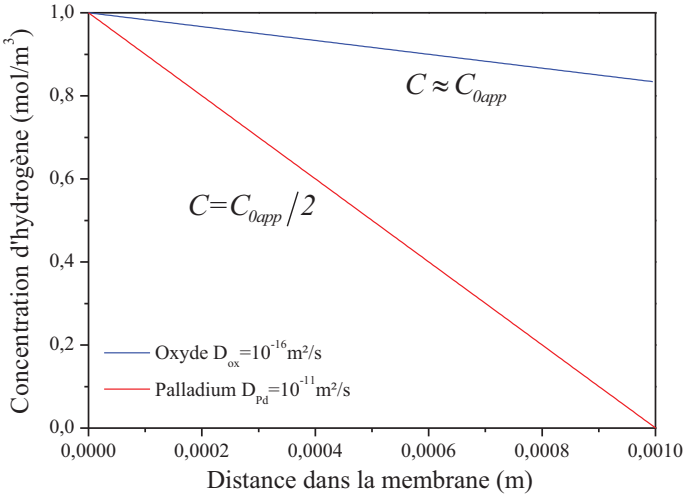


Figure III.13 - Modélisation par ComSol Multiphysics du profil de concentration de l'hydrogène dans le cas d'une membrane simple (sans piégeage) revêtue d'un film de palladium ou d'un film d'oxyde pour une concentration d'entrée C_0=1mol/m³ (soit 7,87ppm massique) et une membrane d'épaisseur 1mm.

C.3 - Détermination du coefficient de diffusion interstitiel D_L

C.3.1 - Les modèles de piégeage

Les travaux initiés par McNabb et Foster dans les années 60 **[McNabb63]** et développé par la suite par Oriani **[Oriani70]** et plus récemment par Krom **[Krom00]** ont permis d'aboutir à un modèle de piégeage à partir d'approches cinétiques **[McNabb63, Krom00]** ou statistiques **[Oriani70, Kirchheim82]**. Lorsque l'hydrogène peut être piégé, il convient de distinguer la concentration d'hydrogène diffusible C_L et la concentration piégée C_T avec $C=C_L+C_T$. Selon les modèles de piégeage, les équations de Fick peuvent être modifiées afin de tenir compte du phénomène de piégeage dont le développement est proposé dans l'annexe 2. L'expression du coefficient de diffusion apparent,

celui mesuré lors d'un essai de perméation électrochimique par exemple, peut être exprimée par l'équation (III.7) faisant ainsi intervenir les quantités d'hydrogène interstitiel C_L et piégé C_T. En définitive, la diffusion de l'hydrogène est régie par quatre équations d'écrivant l'évolution de C_L, C_T et C :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_{app} \Delta C_L = 0 \quad \text{et} \quad D_{app} = \frac{D_L}{1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}} \tag{III.7}$$

$$D_{app} = \frac{D_L}{1 + \frac{C_T (1 - C_T / N_T)}{C_L}} \tag{III.8}$$

$$C_T = \frac{N_T}{1 + \frac{N_L}{K_T C_L}} \text{ avec } K_T = exp\left[\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right] \quad \text{pour } \theta_L << 1 \text{ et } N_T << N_L \tag{III.9}$$

$$C = C_L + C_T \tag{III.10}$$

avec C_L la concentration en hydrogène interstitiel, C_T la concentration totale d'hydrogène piégé (avec $C_T = C_{Tr} + C_{Tir}$), N_T le nombre de sites de piégeage, N_L le nombre de sites interstitiels, K_T une constante reliée à l'énergie de piégeage ΔE_T et k_B la constante de Boltzmann.

C.3.2 - Evolution de D_{app} en fonction de C_{0app}

A l'issu des résultats bruts de perméation électrochimique, nous calculons les valeurs des coefficients de diffusion apparents ainsi que les concentrations d'hydrogène en sub-surface. L'évolution de D_{app} en fonction de $C = C_{0app}$, illustrée sur le figure III.14, révèle deux domaines avec un maximum de $7{,}4 \times 10^{-11}$ m²/s pour une concentration apparente d'environ 0,5 ppm massique en hydrogène. L'augmentation de D_{app} serait liée à une compétition entre les processus de diffusion et de piégeage (domaine I). Dans le domaine II, un état d'équilibre est atteint indiquant ainsi que la grandeur $\partial C_T / \partial C_L$ est constante (éq. III.7). De ce fait, les deux espèces participant à la diffusion au sein de la membrane sont les hydrogène interstitiels et piégés réversiblement, l'hydrogène piégé irréversiblement n'ayant plus d'influence significative sur la valeur du coefficient de diffusion apparent. C'est pourquoi la saturation correspondrait au coefficient de diffusion « réel » D de l'hydrogène dans cet alliage (domaine II), mais aucunement au coefficient de diffusion interstitiel D_L.

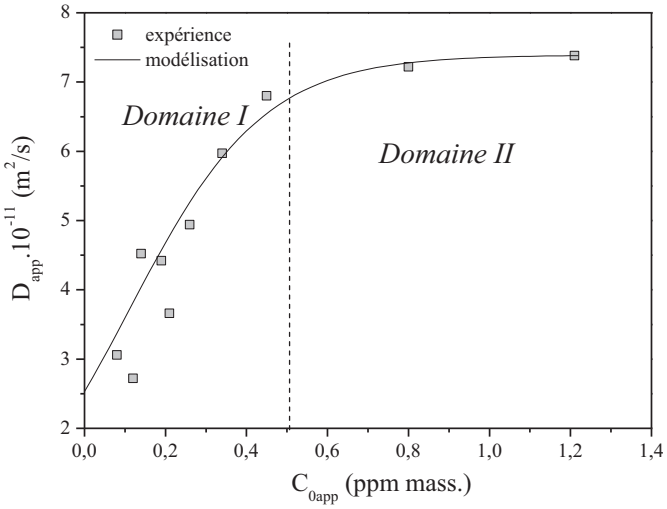
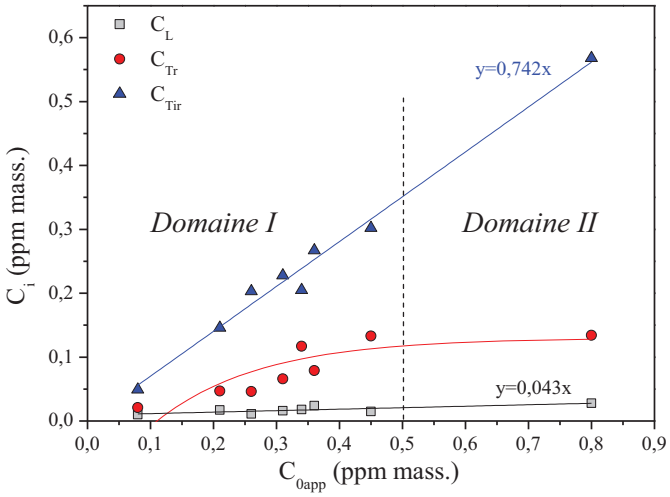


Figure III.14 - Evolution du coefficient de diffusion apparent en fonction de la concentration dans la membrane pour T=20°C.

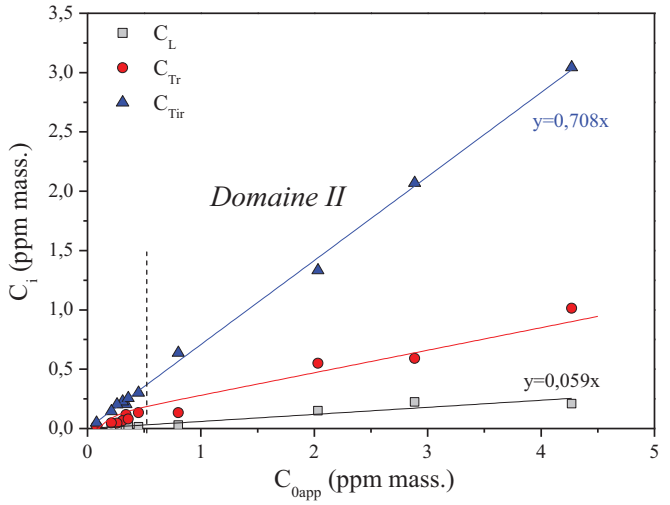
Puisqu'il semblerait, d'après l'équation (III.7), que le coefficient de diffusion apparent évolue en fonction des concentrations des différentes espèces d'hydrogène où $D_{app} = f(\partial C_T / \partial C_L)$, la représentation de l'évolution de chacune des quantités apparait essentiel afin d'estimer le coefficient de diffusion interstitiel D_L.

C.3.3 - Evolution de C_L, C_{Tr} et C_{Tir} en fonction de C_{0app}

L'analyse des étapes de désorption permet de mettre en relation les concentrations des espèces d'hydrogène en fonction de la concentration C_{0app} (figure III.15). Dans le cas présent, il est mis en évidence des évolutions linéaires des concentrations d'hydrogène interstitiel et piégé irréversiblement avec la concentration dans la membrane, alors que la quantité d'hydrogène piégé réversiblement augmente dans le domaine I puis atteint une valeur constante dans le domaine II. Notons que ces domaines correspondent à ceux déterminés pour l'évolution de $D_{app}=f(C_{0app})$ (figure III.14). Ces résultats montrent une dépendance spécifique des concentrations d'hydrogène avec C_{0app}. Cette spécificité sera d'ailleurs observée pour tous les alliages étudiés (cf. chapitre IV, §C).



(a) **Oxyde**



(b) **Palladium**

Figure III.15 - Evolution des concentrations en hydrogène interstitiel, piégé réversiblement et irréversiblement en fonction de la concentration en sub-surface à T=20°C dans les cas d'une membrane de AM-2 où celle-ci est revêtue d'un film d'oxyde (a) ou de palladium (b).

Les modèles de piégeage définissent le coefficient de diffusion apparent comme étant $D_{app}=D_L/\left(1+\partial C_T/\partial C_L\right)$ **[Oriani70, Krom00]**. En considérant les précédentes évolutions (figures III.14 et III.15), une approche phénoménologique permet de déduire des expressions de C_L, C_{Tir} et C_{Tr} en fonction de C ($C \approx C_{0app}$) dans les cas où la membrane est revêtue d'un film d'oxyde (figure III.15-a) ou de palladium (figure III.15-b) :

$$C_L = a_L \times C \quad \text{(III.11-1)}$$

$$C_{Tir} = a_{Tir} \times C \quad \text{(III.11-2)}$$

$$C_{Tr} = b_{Tr}\left[1\text{-}exp\left(\text{-}c_{Tr}\left(C\text{-}C_{0T}\right)\right)\right] \quad \text{(oxyde)} \quad \text{(III.11-3)}$$

$$C_{Tr} = a_{Tr} \times C + b_{Tr}\left[1\text{-}exp\left(\text{-}c_{Tr}\left(C\text{-}C_{0T}\right)\right)\right] \quad \text{(palladium)} \quad \text{(III.11-4)}$$

avec a_L, a_{Tr}, a_{Tir}, b_{Tr}, c_{Tr} des constantes et C_{0T} est supposé être la concentration résiduelle d'hydrogène préalablement présente dans le membrane avant l'entrée artificielle de l'hydrogène. Les dérivées par rapport à la concentration moyenne dans la membrane peuvent être écrites selon :

$$\frac{\partial C_L}{\partial C} = a_L \quad \text{(III.12-1)}$$

$$\frac{\partial C_{Tir}}{\partial C} = a_{Tir} \quad \text{(III.12-2)}$$

$$\frac{\partial C_{Tr}}{\partial C} = b_{Tr} c_{Tr} exp\left[\text{-}c_{Tr}\left(C\text{-}C_{0T}\right)\right] \quad \text{(oxyde)} \quad \text{(III.12-3)}$$

$$\frac{\partial C_{Tr}}{\partial C} = a_{Tr} + b_{Tr} c_{Tr} exp\left[\text{-}c_{Tr}\left(C\text{-}C_{0T}\right)\right] \quad \text{(palladium)} \quad \text{(III.12-4)}$$

Sachant que $C_T = C_{Tr} + C_{Tir}$ il est possible d'exprimer $\partial C_T / \partial C = \partial C_{Tr} / \partial C + \partial C_{Tir} / \partial C$. Ainsi, la modélisation des points expérimentaux de la figure III.14 est réalisable puisque l'évolution du terme $\partial C_T / \partial C_L$ est alors connue pour chaque valeur de la concentration moyenne dans la membrane C. A titre d'exemple, les précédents résultats conduisent à une valeur du coefficient de diffusion interstitiel $D_L = 1{,}35.10^{-9}$ m²/s. Cet ordre de grandeur correspondrait exactement aux prévisions de la littérature exposées au §C.1.7 du chapitre bibliographique concernant les alliages martensitiques ($D_{Lmartensite} \approx 10^{-9}$ m²/s). Cette bonne concordance avec la bibliographie semble conforter notre approche phénoménologique qui permet d'estimer le coefficient de diffusion interstitiel.

Dans la continuité des précédentes remarques, la figure III.16 illustre les évolutions des dérivées partielles de l'hydrogène piégé par rapport à l'hydrogène interstitiel. Par comparaison avec la figure III.14, ce diagramme montre que le coefficient de diffusion apparent semble être contrôlé par les deux espèces piégées (C_{Tr} et C_{Tir}) dans le domaine I et seulement par l'hydrogène piégé irréversiblement dans le domaine II.

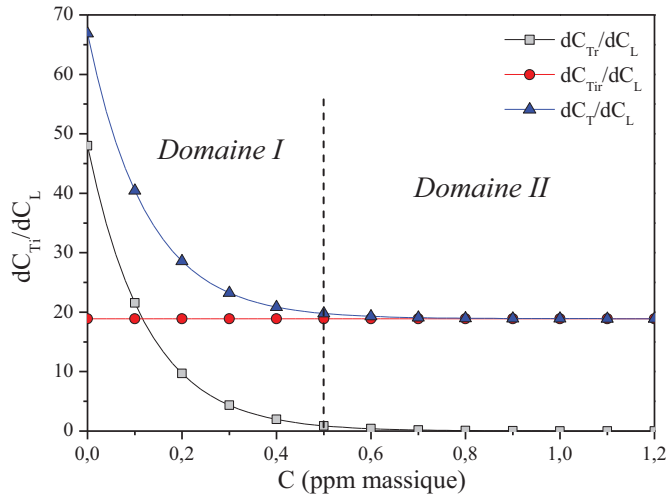


Figure III.16 - Evolutions des dérivées partielles $\frac{\partial C_T}{\partial C_L}$ *en fonction de la concentration moyenne C dans la membrane.*

C.4 - Détermination du nombre de sites de piégeage N_T

Le nombre de sites de piégeage N_T, généralement exprimé en m^{-3}, correspond à une quantité moyenne de sites ayant la capacité de piéger l'hydrogène dans le matériau étudié. En partant du principe que le matériau est une « boite noire », il nous est impossible de faire la distinction entre les pièges catalogués de réversible ou d'irréversible. L'approche proposée ici est basée sur les travaux de Kumnick et Johnson **[Kumnick80]** et inspirée du formalisme du piégeage de McNabb et Foster **[McNabb63]**. Elle permet d'estimer le nombre de sites de piégeage N_T en reliant la concentration moyenne C dans la membrane au temps de sortie expérimental de l'hydrogène t_i (figure III.9-a) selon (cf. annexe 2, §D) :

$$\frac{t_i}{t_L} - 1 = \frac{3N_T}{C} \qquad \text{(III.13)}$$

avec t_L le temps de sortie de l'hydrogène d'une membrane sans piège où $t_L = e^2 / M.D_L$, t_i le temps de sortie expérimental, N_T le nombre de sites de piégeage et C la concentration moyenne d'hydrogène dans la membrane. La démonstration de cette équation est donnée en annexe 2 et la figure III.17 illustre la méthode permettant de déterminer N_T.

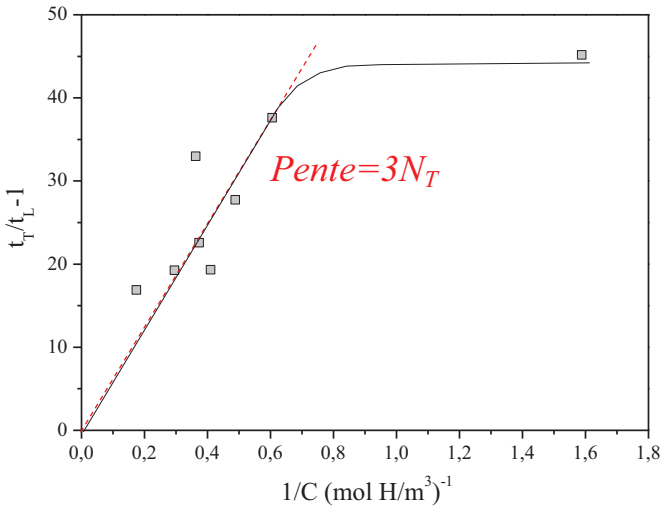
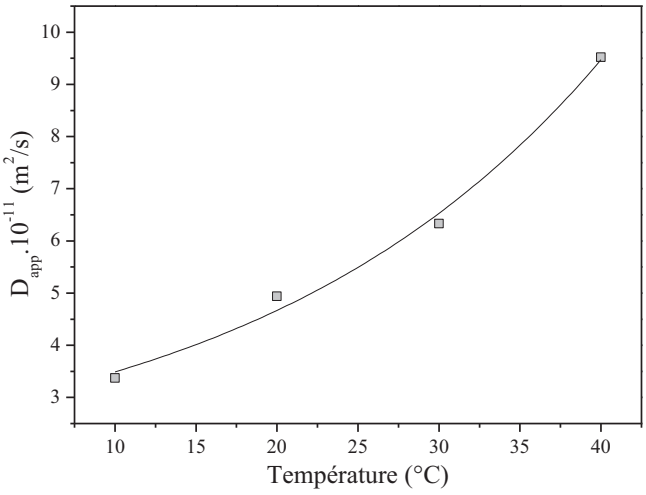


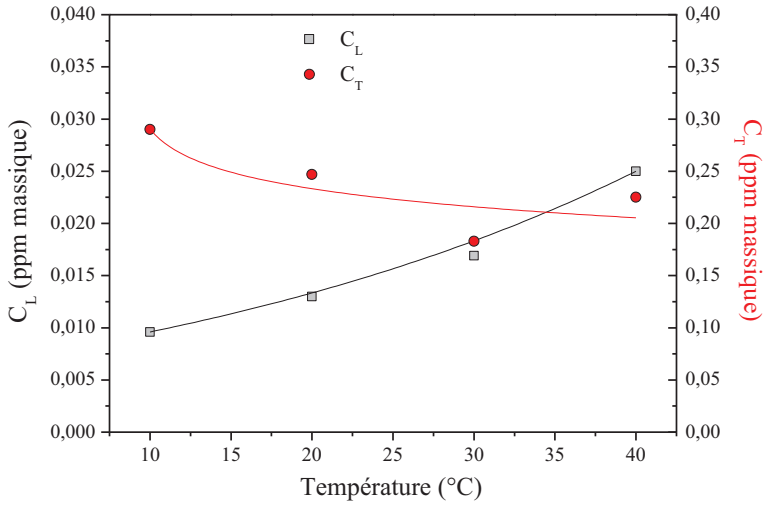
Figure III.17 - Illustration de l'évolution de t_T/t_L-1 en fonction de l'inverse de la concentration moyenne d'hydrogène dans la membrane C dans l'objectif de déterminer N_T.

C.5 - Détermination des énergies liées à la diffusion ΔE_L et E_a, au piégeage ΔE_{TL} et du nombre de sites interstitiels N_L

L'influence de la variation de température est généralement utilisée afin de déterminer l'énergie d'activation de la diffusion E_a. Expérimentalement, une élévation de la température se traduit par une augmentation du coefficient de diffusion apparent et du courant en régime stationnaire comme peuvent le présenter les figures III.7-b et III.18-a. Par ailleurs, la figure III.18-b met en évidence que l'apport d'énergie thermique influence les concentrations en hydrogène interstitiel et en hydrogène piégé. Selon les modèles disponibles dans la littérature, la technique de perméation semble adaptée pour déterminer différent paramètres physiques caractérisant les phénomènes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène au sein des matériaux: l'énergie associée à la diffusion E_a, à la barrière énergétique entre deux sites interstitiels ΔE_L, à l'énergie de piégeage ΔE_{TL} et à la densité de sites interstitiels N_L.



(a)



(b)

Figure III.18 - Evolutions du coefficient de diffusion apparent (a) et des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé (b) en fonction de la température pour le AM-2 sous $j_{ch}=20mA/cm^2$.

C.5.1 - Détermination de l'énergie d'activation de la diffusion E_a et du facteur pré-exponentiel D_0

Les évolutions des coefficients de diffusion apparent et interstitiel sont des fonctions de la température et suivent une loi de type Arrhénius tel que :

$$D_{app}=D_{0app}\,exp\left(-\frac{E_a}{k_BT}\right) \quad \text{(III.14-1)}$$

$$\text{et } D_L=D_0 exp\left(-\frac{\Delta E_L}{k_BT}\right) \quad \text{(III.14-2)}$$

avec D_{0app} et D_0 les facteurs pré-exponentiels relatifs à la fréquence de saut entre deux sites interstitiels, E_a l'énergie d'activation de la diffusion, ΔE_L la barrière énergétique entre deux sites interstitiels, k_B la constante de Boltzmann et T la température. La représentation du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température permet d'accéder à l'énergie d'activation de la diffusion E_a (figure III.19). Dans le cas du AM-2, cette énergie vaut 0,26eV (cf. chapitre IV, §B.2.2)

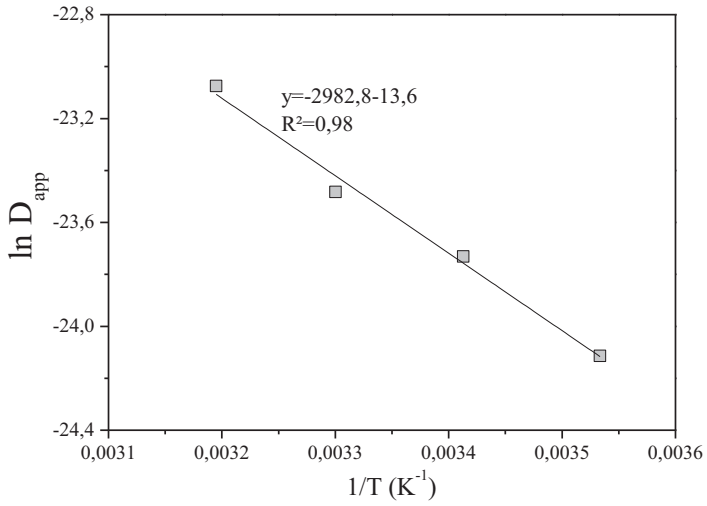


Figure III.19 - Evolution de Ln(D_{app}) en fonction de l'inverse de la température T pour la détermination de l'énergie d'activation de la diffusion E_a.

Da manière analogue, la concentration en hydrogène interstitiel peut être associée à un processus thermiquement activé puisque la solubilité est généralement traduite par $C_L=K\sqrt{P_{H_2}}\,exp\left(-\Delta E_L/k_BT\right)$ **[Fukai04]**. En d'autres termes, la représentation du logarithme de C_L en fonction de l'inverse de la température permet de déterminer la barrière énergétique ΔE_L associée au passage d'un hydrogène d'un site interstitiel à un autre. La figure III.20 représente cette évolution et la barrière d'énergie est

estimée à 0,24eV soit une valeur non différenciable de l'énergie d'activation de la diffusion E_a. Il est maintenant connu que l'hydrogène diffuse de site tétraédrique en site tétraédrique (T-T) dans le fer α **[Hirth80, Jiang04]**, ce qui n'est pas le cas des cristaux c.f.c comme le nickel par exemple pour lesquels la diffusion fait intervenir les sites octaédriques et tétraédriques (O-T-O où E_a~0,46eV) **[Wimmer06]**. Il n'est donc pas surprenant de retrouver les mêmes ordres de grandeurs entre l'énergie d'activation de la diffusion E_a et la barrière énergétique ΔE_L.

De plus, dans l'expression $D_{app}=D_{0app}exp(-E_a/k_BT)$, le facteur pré-exponentiel D_{0app} est une grandeur apparente pouvant être décrite par le modèle de piégeage (éq. III.7). Celle-ci serait caractérisée par les concentrations en hydrogène interstitiel et piégé (éq. III.8), cette dernière étant elle-même dépendante d'une énergie de piégeage (éq. III.9). Par conséquent, cette énergie de piégeage ne viendra pas perturber l'énergie d'activation de la diffusion.

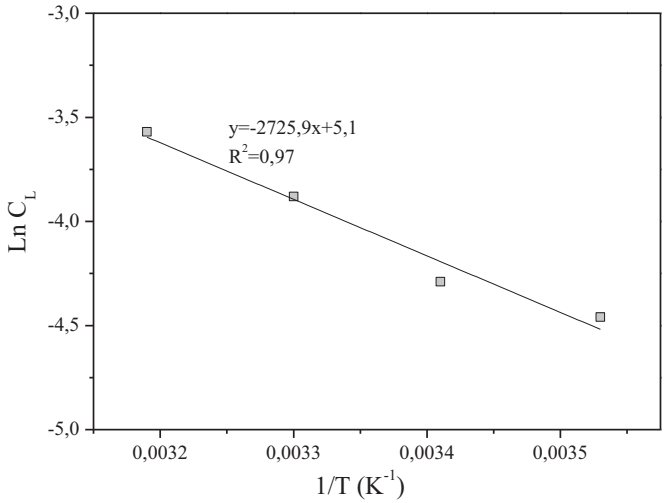


Figure III.20 - Evolution du logarithme de la concentration en hydrogène interstitiel C_L en fonction de l'inverse de la température T pour la détermination de l'énergie de la diffusion interstitielle ΔE_L (ici C_L est en ppm massique).

Comme les énergies d'activation de la diffusion et de la diffusion interstitielle sont équivalentes (éq. III.14), il est possible d'estimer le facteur pré-exponentiel D_0 d'une membrane exempt de sites de piégeage (éq. III.15). Sachant que certains éléments d'alliage occupent des sites interstitiels du réseau cristallin, il serait envisageable de mettre en regard cette grandeur D_0 avec la présence ou non des éléments d'addition.

$$D_0=\frac{D_{0app}\times D_{L(20°C)}}{D_{app(20°C)}} \qquad \text{(III.15)}$$

C.5.2 - Détermination de l'énergie de piégeage ΔE_{TL} et du nombre de sites interstitiels N_L

Les modèles de piégeage existant permettent de mettre en relation les concentrations d'hydrogène interstitiel et piégé avec l'énergie du puits de potentiel ΔE_T (figure I.12) caractérisant l'énergie à fournir pour revenir au même état énergétique qu'un site interstitiel. Dans les modèles proposés par Oriani et Krom **[Oriani70, Krom00]**, cette barrière énergétique peut être déterminée à partir de l'équation (III.16) (annexe 2):

$$\frac{1}{\theta_L}\left(\frac{\theta_T}{1-\theta_T}\right)=exp\left(\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right) \qquad \text{(III.16)}$$

avec θ_L le taux d'occupation des sites interstitiels où $\theta_L = C_L / N_L$ avec N_L de l'ordre de $5{,}1.10^{29}$ m^{-3} **[Krom00]**, θ_T le taux d'occupation des sites de piégeage où $\theta_T = C_T / N_T$ avec N_T de l'ordre de 5.10^{19} à 5.10^{25} **[Krom00]** selon la nature de l'alliage considéré. Ainsi, l'équation (III.16) peut être réécrite en fonction de C_L, C_T, N_L et N_T (éq.III.17). La représentation du logarithme du rapport C_T/C_L en fonction de l'inverse de la température permet ainsi d'accéder à l'énergie du puits de potentiel ΔE_T (figure III.21). Par ailleurs, notons que dans la majorité des cas, N_T est supérieur à C_T (ici $N_T \approx 10^{25}$ m^{-3} et $C_T \approx 10^{24}$ m^{-3}) ce qui permet alors de déterminer approximativement le nombre de sites interstitiels N_L par la valeur de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire obtenue sur la courbe $\ln(C_T/C_L) = f(1/T)$. A titre d'exemple, les résultats présentés ci-dessous conduisent à une densité de sites interstitiels $N_L \approx 1{,}45.10^{29}$ m^{-3}, une valeur qui est inférieure à celle prévue dans le fer α mais suggérant ainsi une influence des éléments d'alliage en solution (annexe 2).

$$ln\left(\frac{C_T}{C_L}\right)=-ln\left(\frac{N_L}{N_T-C_T}\right)+\frac{\Delta E_T}{k_B T} \qquad \text{(III.17)}$$

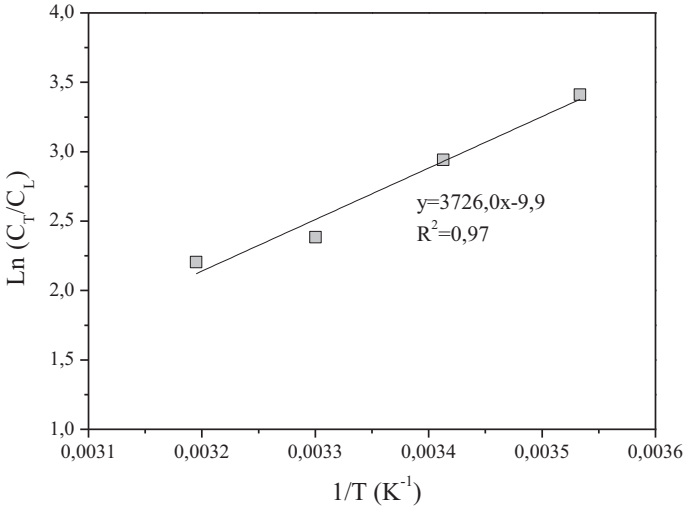


Figure III.21 - Evolution de $Ln(C_T/C_L)$ en fonction de l'inverse de la température T pour la détermination de l'énergie de piégeage ΔE_T.

La concentration totale d'hydrogène piégé C_T peut être déconvoluée selon les concentrations en hydrogène piégé réversiblement et irréversiblement comme $C_T=C_{Tr}+C_{Tir}$. Par analogie avec l'équation (III.17), il pourrait être envisagé de déterminer les énergies associées à chacun des sites de piégeage en représentant $Ln(C_{Ti}/C_L)$ en fonction de 1/T (figure III.22). A titre d'exemple, les énergies liées au piégeage réversible et irréversibles sont respectivement proches de 0,32±0,04eV et de 0,64±0,11eV pour les quatre aciers étudiés. Ces ordres de grandeurs sont en accord avec les données de la littérature pour les différents types d'hétérogénéités retrouvées dans ce type microstructure **[Wei05, Ramunni06, Wang07, Matsumoto09, Counts10]**.

Cependant, la notion de réversibilité est très dépendante de la température et les concentrations en sont par conséquent très sensibles. Par exemple, un piège irréversible à 10°C pourrait devenir réversible à 40°C sans pour autant modifier la concentration totale d'hydrogène piégé. Les dispersions observées, notamment pour la concentration en hydrogène piégé réversiblement, indiquent que la technique de perméation électrochimique ne semble pas adaptée pour appréhender précisément les moyennes énergies. Autrement dit, les résultats issus de la perméation électrochimique ne seraient qu'une réponse globale du mécanisme de plus forte énergie. C'est pourquoi, la méthode d'interprétation décrite ici ne sera pas développée davantage dans la suite du manuscrit.

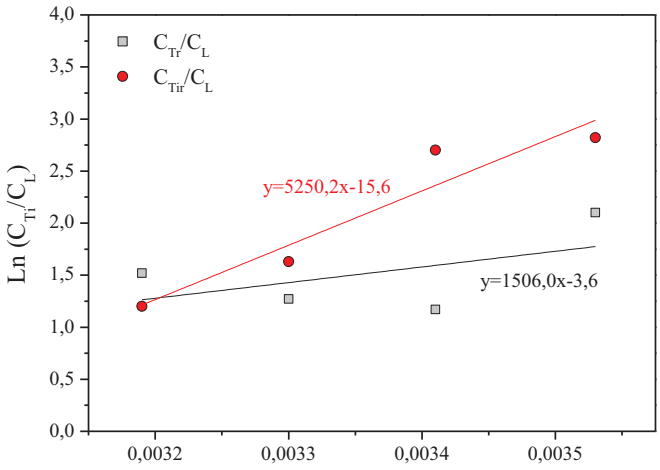
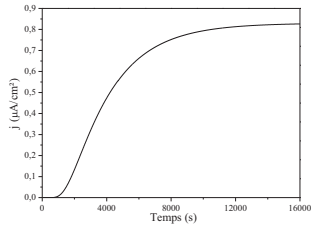


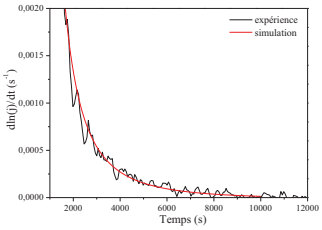
Figure III.22 - Evolution de $Ln(C_{Ti}/C_L)$ en fonction de l'inverse de la température T pour la détermination des moyennes et fortes énergies associées respectivement aux sites de piégeage réversible et irréversible pour le AM-2.

Synthèse

Rappelons que l'objectif principal de ce travail est de mettre en relation les caractéristiques de la microstructure avec des propriétés de diffusion et de piégeage de l'hydrogène afin qu'à terme, un modèle d'endommagement soit proposé. Basée sur la technique de perméation électrochimique, une partie du travail a concerné la mise en place d'un protocole expérimental et d'une structuration rigoureuse de l'analyse des résultats, elle-même reliée à des modèles cinétiques ou thermodynamiques issus de la littérature. Les cinq étapes résumées ci-après offrent la possibilité de déterminer des grandeurs physiques dans le but d'aider à la compréhension des mécanismes d'interaction de l'hydrogène avec les matériaux. Afin de mener une comparaison des alliages ou de conduire une réflexion concernant les effets de surface (oxyde ou palladium), cette approche d'exploitation des résultats a été minutieusement reproduite pour chaque cas.

DIFFUSION APPARENTE



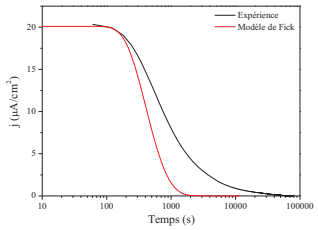


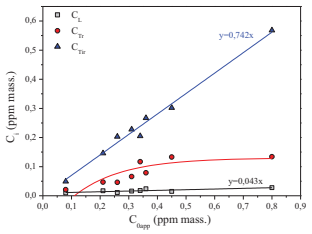
D_{app}, C_{0app}

$\bar{C} = \alpha C_{0app}$ avec $\alpha \in [0{,}5\ ;1]$

t_i

HYDROGENE INTERSTITIEL ET PIEGE

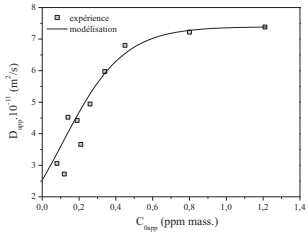


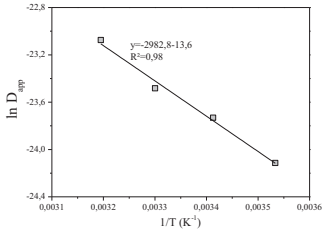


C_L, C_{Tr}, C_{Tir}

$\partial C_T / \partial C_L$

DIFFUSION INTERSTITIELLE



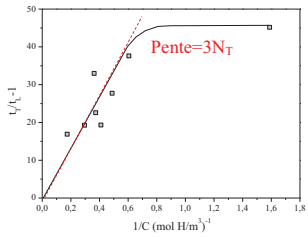


D_L, D_{0app}, D_0

E_a

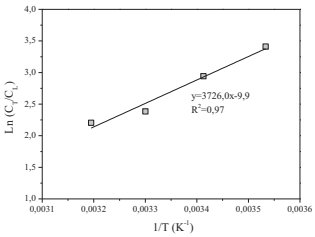
$D_{app} = D_L / \left[1 + \left(\partial C_T / \partial C_L\right)\right]$

NOMBRE DE SITES DE PIEGEAGE



N_T

ENERGIE DE PIEGEAGE ET NOMBRE DE SITES INTERSTITIELS



ΔE_T, N_L

CHAPITRE IV

Rôles de l’épaisseur, de la surface et de la microstructure

Sommaire - Chapitre IV

A - Rôle de l'épaisseur de la membrane 142

A.1 - Evolution du flux en régime « stationnaire » en fonction de l'épaisseur et de la densité de courant de chargement à partir d'analyses expérimentales 142

Synthèse sur le rôle de l'épaisseur 149

B - Rôle d'un film superficiel en surface de détection et du mode de chargement..... 150

B.1 - Caractéristique du dépôt de Palladium 150

B.2 - Influence des conditions de chargement..... 152

Synthèse sur le rôle d'un film superficiel et du type de chargement 167

C - Rôle de la microstructure 169

C.1 - Rôle de la microstructure sur le coefficient de diffusion apparent et la concentration moyenne 170

C.2 - Détermination des énergies de diffusion, de piégeage et le nombre de sites interstitiels..... 174

Synthèse sur le rôle de la microstructure 180

D - Corrélation entre la technique de perméation électrochimique et le dosage par la spectroscopie de désorption thermique 182

D.1 - La préparation des échantillons et le protocole expérimental 182

D.2 - Corrélation entre l'hydrogène piégé irréversiblement déterminé par perméation et par désorption thermique..... 184

D.3 - Evaluation de la concentration maximale 186

D.4 - Détermination des énergies de piégeage ΔE_{TL} 187

Synthèse sur la corrélation entre la technique de perméation électrochimique et le dosage par la spectroscopie de désorption thermique 190

Rôles de l'épaisseur, de la surface et de la microstructure

La partie précédente nous a permis de montrer que la technique de perméation offrait la possibilité de déterminer des données physiques caractérisant les interactions de l'hydrogène avec le métal. L'analyse de l'influence de la microstructure permettrait d'établir des connections entre les spécificités microstructurales et les données physiques obtenues à l'issu des essais de perméation électrochimique. Cette démarche conduirait à définir le ou les sites de ségrégation préférentielle pour l'hydrogène dans le cas des aciers martensitiques revenus, une étape nécessaire afin d'aborder la fragilisation par l'hydrogène.

Les résultats de la littérature mis en avant dans le premier chapitre de ce mémoire ont montré que la géométrie (notamment à travers l'épaisseur de la membrane) et la présence de films superficiels ont des conséquences importantes sur les données extraites des essais de perméation (interprétations erronées et/ou fortuites). C'est pourquoi une meilleure compréhension des phénomènes nécessite des conditions expérimentales optimisées de manière à obtenir des caractéristiques de « cœur » et non de surface. Avant de discuter des conséquences d'une variabilité de microstructures, il apparait essentiel de conduire des réflexions concernant l'épaisseur de la membrane sur la mesure du coefficient de diffusion (cœur ? surface ?) mais également de l'influence de l'état de surface de la face de détection (film d'oxyde ou de palladium). De plus, une étude comparative entre un chargement sous une pression partielle d'H_2S (réalisé au Vallourec Research Aulnoye) et un chargement cathodique sera menée afin d'explorer des éventuelles complémentarités et cohérences entre ces deux situations de chargement.

Une étude comparative des quatre alliages sera également exposée afin d'approcher une problématique plus industrielle concernant la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les aciers martensitiques revenus. En complément et dans le but de déterminer les énergies de piégeage de chaque nature de sites mis en jeu dans le phénomène de ségrégation de l'hydrogène, nous utiliserons la thermo-désorption (TDS) afin de faire le lien avec les résultats issus de la perméation électrochimique. A l'issu des ces travaux, nous reviendrons de nouveau sur la notion de « maillon faible », l'origine possible de l'endommagement.

A - Rôle de l'épaisseur de la membrane

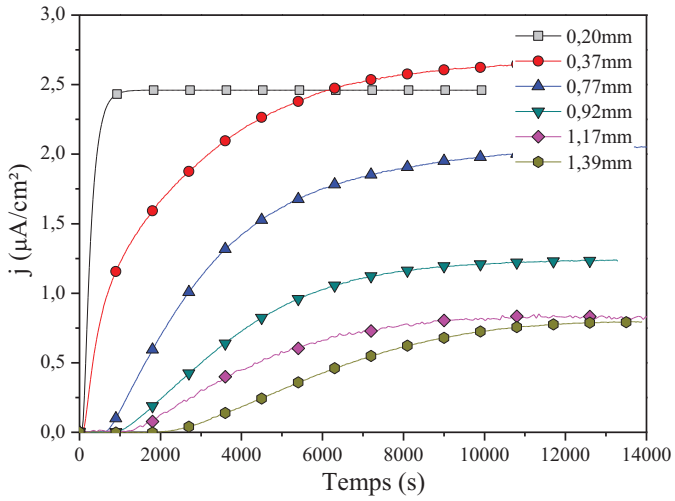
A.1 - Evolution du flux en régime « stationnaire » en fonction de l'épaisseur et de la densité de courant de chargement à partir d'analyses expérimentales

Dans l'annexe 5, le développement des formalismes liés aux Réactions d'Evolution et d'Absorption de l'Hydrogène (REH et RAH) ont permis de mettre en relation le flux en régime stationnaire avec la densité de courant de chargement par l'intermédiaire du taux de recouvrement lors d'un essai de perméation électrochimique selon :

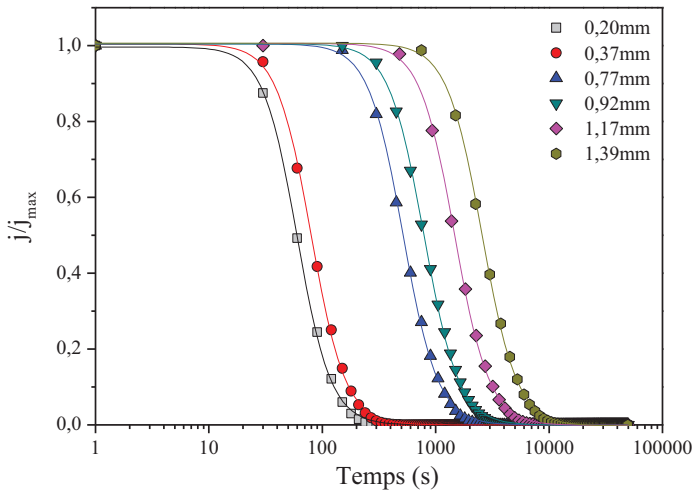
$$J_{max} = \frac{j_{max}}{\mathrm{F}} = \left[\frac{K_{abs}}{1+\theta\left(\frac{e}{DC_{max}}\right)\left(K_{abs}\text{-}K_{des}\right)+\left(\frac{e}{DC_{max}}\right)K_{des}} \right]\theta \qquad \text{(I.16)}$$

avec e l'épaisseur de la membrane, K_{abs} la constante cinétique de l'étape d'absorption, K_{des} la constante cinétique de l'étape de désorption, θ le taux de recouvrement, D le coefficient de diffusion et C_{max} la solubilité maximale. Cette approche expérimentale réalisée sur l'alliage modèle AM-2 consiste à étudier l'influence des densités de courant de chargement ainsi que l'épaisseur de la membrane de manière à déterminer les cinétiques d'absorption K_{abs} et de désorption K_{des} de l'hydrogène. Cette approche permet de distinguer les cinétiques pouvant être contrôlées par l'absorption et/ou par la diffusion. Les travaux les plus aboutis de J.L. Crolet **[Crolet01]** avait défini les notions de membranes « mince » ou « épaisse ». Pourtant, la distinction entre les deux situations ne s'avère pas être bien définie. C'est pourquoi, au terme de l'analyse de nos résultats en regard de l'approche cinétique décrite dans l'annexe 5, une épaisseur critique sera définie permettant de distinguer des phénomènes de surface de ceux du cœur de la membrane. Ceci semble primordial pour la caractérisation du matériau vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène à cœur.

Dans un premier temps, la figure IV.1 représente les courbes de chargement et de désorption brutes issues des essais de perméation électrochimique. Nous observons une accélération des cinétiques de diffusion en chargement et en désorption (temps de sortie plus faible, figure IV.1-b). De plus, le flux de perméation en régime permanent augmente avec la diminution de l'épaisseur. Notons que pour les faibles épaisseurs, les valeurs de flux maximales sont très proches, même si leur évolution diffère dans la zone du transitoire.



(a)

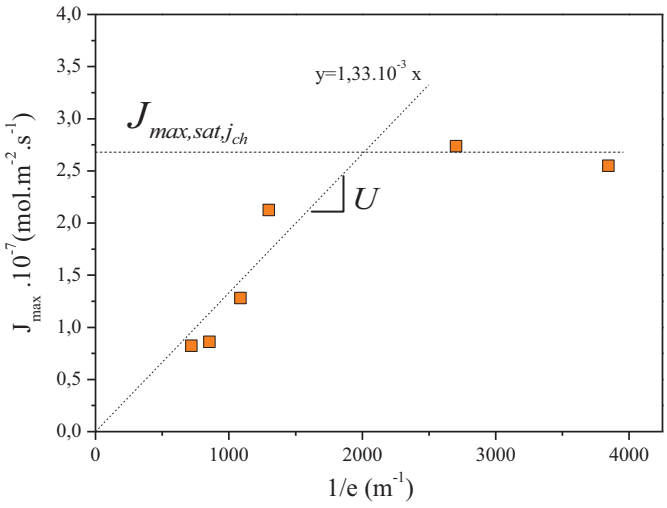


(b)

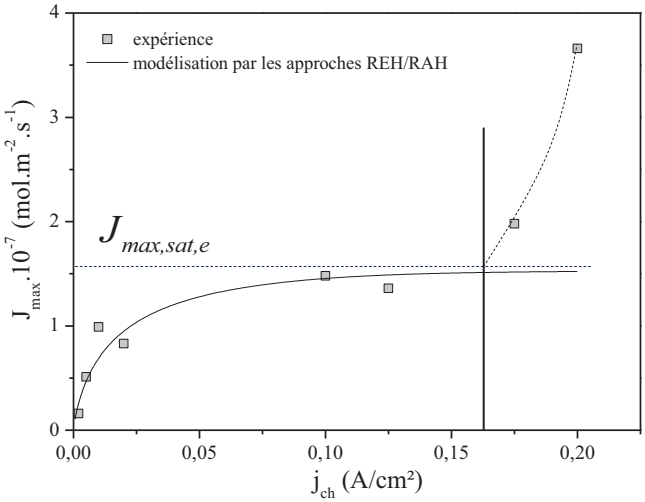
Figure IV.1 - Courbes de chargement (a) et de désorption (b) en fonction de l'épaisseur de la membrane de AM-2, sous chargement cathodique à 20mA/cm², 20°C.

La figure IV.2-a illustre l'évolution du flux en régime permanent J_{max} en fonction de l'inverse de l'épaisseur dans le cas d'une membrane revêtue d'un film d'oxyde sur la face de sortie et en présence du phénomène de piégeage. Une évolution linéaire du flux pour des épaisseurs plus importantes suivi d'une stagnation pour les plus faibles épaisseurs sont observées. La partie linéaire correspond à l'équation $J_{max}=\left(C_{0app}D_{app}\right)/e$ où $C_{0app}D_{app}=1{,}33.10^{-10}\,\mathrm{mol/m^3/s^1}$. Soulignons que la transition est obtenue pour une épaisseur de l'ordre de 0,5mm ce qui semble en accord avec la littérature (figure I.21).

La figure IV.2-b représente l'évolution du flux en régime permanent J_{max} en fonction de la densité de courant de chargement j_{ch}. Une augmentation est observée suivi d'une saturation à $J_{max,sat,e}$ et enfin, un nouvel accroissement est observée pour des densités de courant supérieures à 160mA/cm². Les approches cinétiques par les modèles REH et RAH (annexe 5, éq. I.16) ont permis de modéliser les points expérimentaux jusqu'à une densité de courant critique de l'ordre de 160mA/cm^2. Ainsi, la combinaison de ces deux formalismes permet de prévoir le flux en régime stationnaire lorsque les conditions de chargement se situent dans le domaine de Volmer et le transitoire Volmer/Heyrovsky. Une fois le domaine de Heyrovsky atteint, le dégagement d'hydrogène semble trop important et affecte les mécanismes réactionnels de surface d'où un écart avec le modèle. Ceci indique que des chargements importants (ici j_{ch}>160mA/cm²) ne permettent pas de contrôler de manière optimale les mécanismes d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène induisant des complications d'interprétation dans le cas d'études fondamentales pour lesquelles le contrôle des réactions est indispensable. Par ailleurs, cette simulation à partir de l'équation (I.16) offre la possibilité d'estimer les constantes cinétiques d'absorption K_{abs} et de désorption K_{des} respectivement de l'ordre de 1,2.10^{-6} mol/m^2/s^1 et 2,3.10^{-7} mol/m^2/s^1 et la solubilité maximale proche de C_{max}=5,0 mol/m^3.



(a)



(b)

Figure IV.2 - Influence de l'épaisseur pour j_{ch}=20mA/cm² (a) et de la densité de courant cathodique de chargement pour une épaisseur de 1mm (b) sur le flux stationnnaire de perméation à 20°C pour l'alliage AM-2.

Maintenant, il s'agit de déterminer les cinétiques d'absorption et de désorption ainsi que la solubilité maximale C_{max} directement à partir des courbes expérimentales $J_{max}=f(1/e)$ et $J_{max}=f(j_{ch})$. L'étude de l'influence de l'épaisseur est réalisée pour une densité de courant de chargement de 20mA/cm² soit dans le domaine d'évolution de J_{max} en fonction de j_{ch} (figure IV.2-b), et au début du transitoire Heyrovsky+Volmer de la courbe de polarisation (figure III.5). Dans le cas où J_{max} est égale à une constante $J_{max,sat,j_{ch}}$ quelle que soit la valeur de l'épaisseur, nous imposons $e/DC_{max} \ll 1$ et ainsi (cf. éq. I.19) :

$$J_{max,sat,j_{ch}}=K_{abs}.\theta \qquad \text{(IV.1)}$$

Pour une densité de courant de chargement de 20mA/cm², le taux de recouvrement est estimé à 0,27 (figure III.5). Nous obtenons donc $K_{abs}=1{,}01.10^{-6}$ mol/m^2/s^1. En revanche, si J_{max} évolue en fonction de l'épaisseur (soit la pente de la figure IV.2-a), nous avons $e/DC_{max} \gg 1$, d'où (cf. éq. I.18) :

$$J_{max}=\left(\frac{K_{abs}}{K_{des}}\right)DC_{max}\theta\frac{1}{e} \qquad \text{(IV.2)}$$

Ainsi, la pente de la figure IV.2-a, appelée $U=1{,}33.10^{-10}$mol/m^2/s^1, permet de poser :

$$\frac{K_{des}}{DC_{max}}=\frac{K_{abs}\theta}{U}=V \qquad \text{(IV.3)}$$

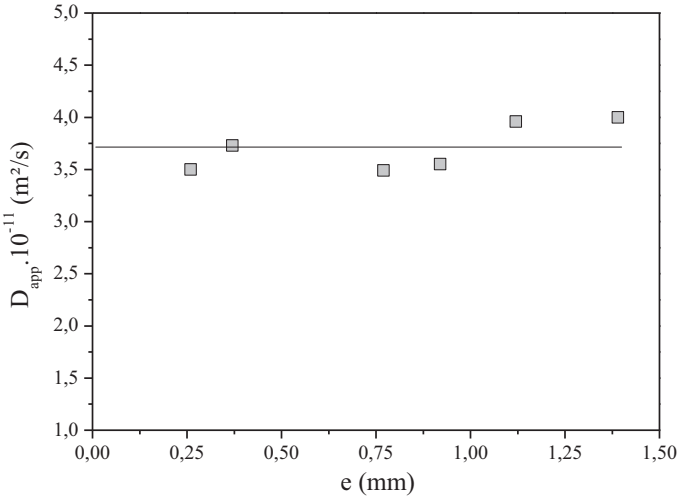
Lorsque l'épaisseur est constante et que $J_{max}=J_{max,sat,e}$ (figure IV.2-b), le flux en régime permanent J_{max} ne dépend plus du taux de recouvrement θ. D'après l'équation (I.16), cela suppose que $\theta\left(e/DC_{max}\right)\left(K_{abs}\text{-}K_{des}\right)\gg 1+\left(e/DC_{max}\right)K_{des}$ d'où une expression de $J_{max,sat,e}$:

$$J_{max,sat,e}=\frac{K_{abs}}{\frac{e}{DC_{max}}(K_{abs}\text{-}K_{des})} \qquad \text{(IV.4)}$$

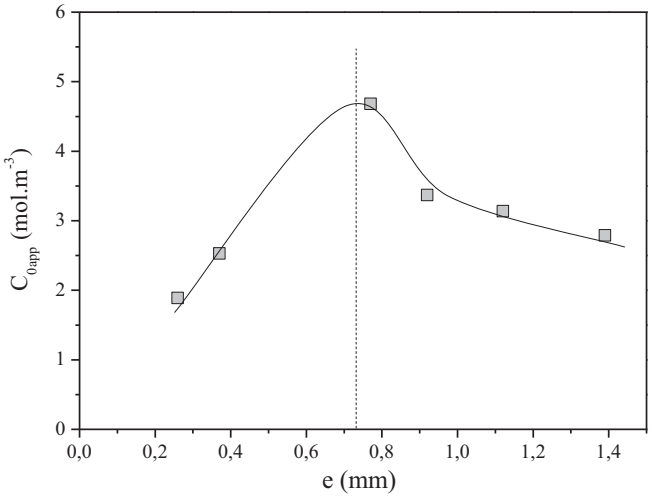
En combinant les équations (IV.3) et (IV.4), $K_{des}/\left(K_{abs}\text{-}K_{des}\right)=J_{max,sat,e}Ve/K_{abs}=W$ = 0,44 d'où la détermination de K_{des} (équation IV.5). Nous obtenons $K_{des}=3{,}12.10^{-7}$ mol/m^2/s^1.

$$K_{des}=K_{abs}\left(\frac{W}{1+W}\right) \qquad \text{(IV.5)}$$

Enfin, il est possible d'estimer la solubilité maximale C_{max} de l'hydrogène dans notre matériau à partir de l'équation (IV.3), pour une valeur de $J_{max,sat.e}=1{,}4.10^{-7}$ mol.m^{-2}.s^{-1} et un coefficient de diffusion apparent $D_{app}=3{,}75.10^{-11}$ m²/s (figure IV.3-a). Ce dernier est constant en fonction de l'épaisseur, ce qui est en accord avec les travaux préliminaires menés au sein du LEMMA par E. Legrand **[Legrand10]** à partir de la modélisation par éléments finis (MEF), dans le cas d'un acier martensitique revenu et revêtu d'un film d'oxyde. La solubilité maximale C_{max} est estimée à 4,04 mol/m^3 soit environ 0,6 ppm massique (figure IV.3-b). L'évolution de C_{0app} en fonction de l'épaisseur donne une valeur maximale à environ 4,50 mol/m^3 ce qui est du même ordre de grandeur que celle obtenue par le calcul. Par ailleurs, il est intéressant de constater une augmentation de C_{0app} pour e<0,75mm suivie d'une diminution pour de plus fortes épaisseurs. Dans le cadre de la veille bibliographique, nous avions observé un comportement similaire pour des membranes de fer α palladiées, oxydées et dopées ou seulement oxydées (figure I.19). En d'autres termes, l'effet de l'épaisseur de la membrane semble être similaire quel que soit l'état de surface considéré. Dans tous les cas, il apparaît important de rester très prudent en évoquant l'influence de l'épaisseur car cela demeure discutable en l'état.



(a)



(b)

Figure IV.3 - Evolutions du coefficient de diffusion apparent D_{app} (a) et de la concentration en sub-surface C_{0app} (b) en fonction de l'épaisseur d'une membrane de AM-2, sous chargement cathodique à 20mA/cm² et à 20°C.

Le tableau IV.1 ci-dessous regroupe les résultats des constantes cinétiques obtenues par les différentes techniques (approches cinétique et expérimentale). Le bon accord des résultats confirment les hypothèses réalisées pour simplifier le modèle combiné REH/RAH dans le cadre de l'approche expérimentale.

Tableau IV.1 - Valeurs des constantes cinétiques et de la solubilité maximale déterminées à partir d'une approche cinétique (REH et RAH) et expérimentale (effet de l'épaisseur).

	Modélisation REH + RAH $J_{max}=f(j_{ch})$	***Effet de l'épaisseur*** $J_{max}=f(1/e)$ ***et*** $J_{max}=f(j_{ch})$
K_{abs} $(mol/m^2/s)$	$1{,}20.10^{-6}$	$1{,}01.10^{-6}$
K_{des} $(mol/m^2/s)$	$2{,}30.10^{-7}$	$3{,}12.10^{-7}$
C_{max} (mol/m^3)	5,0	4,04

La détermination de ces grandeurs caractéristiques permettent d'appréhender les mécanismes contrôlant la cinétique liés à un essai de perméation par l'hydrogène sous chargement cathodique. Nous avons mis en évidence que l'épaisseur de la membrane et les conditions expérimentales de chargement ont une influence significative sur le flux en régime stationnaire. Désormais, il est possible de différencier les effets de surface des effets de cœur. Nous avions préalablement défini des domaines pour lesquelles la cinétique est contrôlée par l'absorption $K_{des} \ll D_{app}C_{max}/e$ ou contrôlée par la diffusion $K_{des} \gg D_{app}C_{max}/e$. Par conséquent, il suffit de représenter $D_{app}C_{max}/e$ et K_{des} en fonction de l'épaisseur e, ce que montre la figure IV.4. Pour des épaisseurs e<0,75mm, les essais de perméation réalisés sont représentatifs de phénomènes de surface puisque la cinétique est contrôlée par l'absorption. Pour de plus fortes épaisseurs, les essais de perméation permettent la caractérisation du comportement en diffusion de l'hydrogène au cœur du matériau puisque la cinétique est contrôlée par la diffusion.

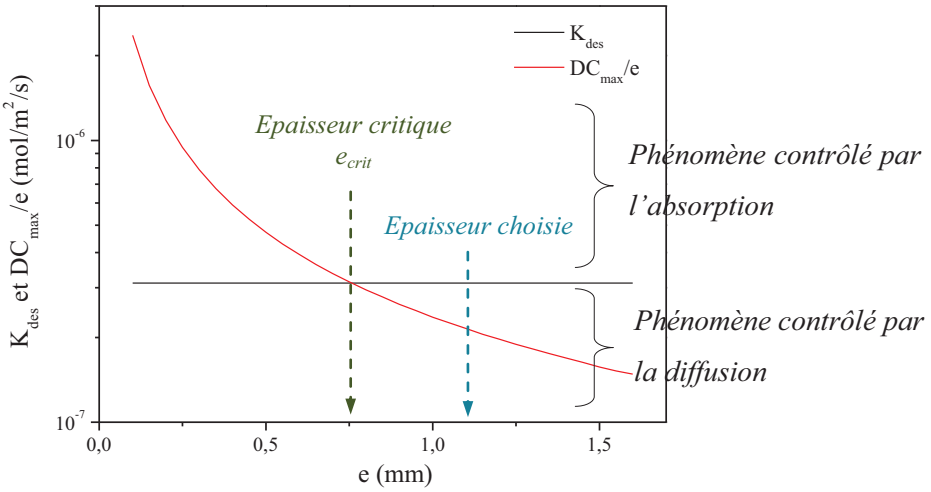


Figure IV.4 - Mise en évidence des processus caractéristiques des phénomènes de surface ou de cœur en suivant les évolutions de $D_{app}C_{max}/e$ et de K_{des} en fonction de l'épaisseur de la membrane.

Synthèse sur le rôle de l'épaisseur

*Afin d'apporter de nouveaux éléments quant aux théories concernant l'effet de l'épaisseur (membrane « épaisse », membrane « mince ») **[Wach66, Dillard70, Crolet01]**, il était essentiel de développer les aspects fondamentaux liés à la REH et RAH pour comprendre les cinétiques réactionnelles de surface. D'après nos résultats issus de la perméation électrochimique, ces notions de membranes « minces » et « épaisses » peuvent être rediscutées sous les termes de phénomènes contrôlés par la désorption (surface) ou par la diffusion (cœur) lorsque la membrane est oxydée en sortie. En effet, la combinaison des équations des mécanismes de la REH et RAH avec l'exploitation des données expérimentales a abouti à la détermination d'une épaisseur critique e_{crit} de l'ordre de 0,75mm au-delà de laquelle les mécanismes étudiés sont différents. Pour des épaisseurs inférieures à e_{crit}, les phénomènes de surface seront prépondérants. Dans le cas contraire ($e>e_{crit}$), l'effet du piégeage est dominant ce qui implique une cinétique contrôlée par la diffusion d'où l'étude du cœur de notre matériau. Pour appuyer ces constatations, il serait judicieux de regarder l'effet de l'épaisseur sur une membrane revêtue d'un dépôt de palladium. Certains travaux, notamment ceux de M. Jérôme et P. Manolatos **[Jérôme03]**, ont montré une relation linéaire entre le flux en régime permanent et l'inverse de l'épaisseur sur un fer-α revêtu de palladium ce qui justifierai l'impact du film d'oxyde.*

En ce qui concerne nos travaux en perméation (influence des densités de courant de chargement et de la température), les échantillons ont une épaisseur finale d'environ 1,1mm. Dans le cadre de la compréhension des phénomènes de diffusion et de piégeage au cœur du matériau, le choix d'une membrane d'épaisseur $e>e_{crit}$ était donc indispensable.

B - Rôle d'un film superficiel en surface de détection et du mode de chargement

Les procédures expérimentales de nombreux travaux font appel à l'utilisation ou non d'un dépôt de palladium sur la face de sortie dont les principaux arguments soulevés par les auteurs est d'empêcher la formation du film d'oxyde et/ou pour catalyser la réaction d'oxydation de l'hydrogène en limitant la recombinaison et la formation de bulles de H_2. Outre les différences observées sur la courbe de perméation et sur le flux en régime stationnaire, nous proposons dans la suite de ce chapitre de s'intéresser à l'étude complète de l'alliage modèle AM-2 telle qu'elle est décrite dans le chapitre précédent lorsque celui-ci est revêtu d'un oxyde ou d'un film de palladium déposé par PVD magnétron (Magnetron Physical Vapour Deposition) ou par électrodéposition selon la procédure de Manolatos *et al.* **[Manolatos95]**. Notons que le cas où cet alliage est oxydé a déjà fait l'objet du chapitre III et c'est pourquoi, cette partie ne sera consacrée qu'à la comparaison directe du rôle du film superficiel.

De plus, des études réalisées au VRA sur le même alliage concernent des chargements sous des pressions partielles d'H_2S. Par conséquent, cela offre la possibilité d'établir une comparaison entre un chargement par l'H_2S (réalisé au Vallourec Research Aulnoye) et un chargement cathodique afin d'explorer d'éventuelles complémentarités et cohérences entre ces deux méthodes de chargement. Notons que ces travaux ont fait l'objet d'une présentation au congrès NACE 2011 **[Thébault11]**.

B.1 - Caractéristiques du dépôt de Palladium

B.1.1 - Elaboration du dépôt

La solubilité et la mobilité très élevée de l'hydrogène dans le réseau c.f.c du palladium ainsi que la faible réactivité chimique de ce métal font que le couple Pd/H_2 reste un système modèle pour les études de diffusion de l'hydrogène. Etant un métal noble, le palladium ne présente pas de dissolution au contact de la solution électrolytique utilisée. Le dépôt de palladium a été souvent adopté sur les pastilles de perméation pour éviter les problèmes de « passivation » du fer du côté de détection et pour catalyser la réaction d'oxydation de l'hydrogène en limitant la recombinaison et la formation de bulles de H_2 (cf. chapitre I).

Le dépôt de palladium est réalisé par PVD magnétron suite à un décapage ionique au LERMPS de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM), supervisé par le Professeur A. Billard, responsable des dépôts en phase vapeur. L'électro-dépôt de palladium est réalisé au VRA par F. Thébault, ingénieur de recherches au service SCC (Stress Cracking Corrosion). Les caractéristiques de chacune des procédures sont données dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 - Description des dépôts de palladium obtenus par EB-PVD ou par électro-dépôt.

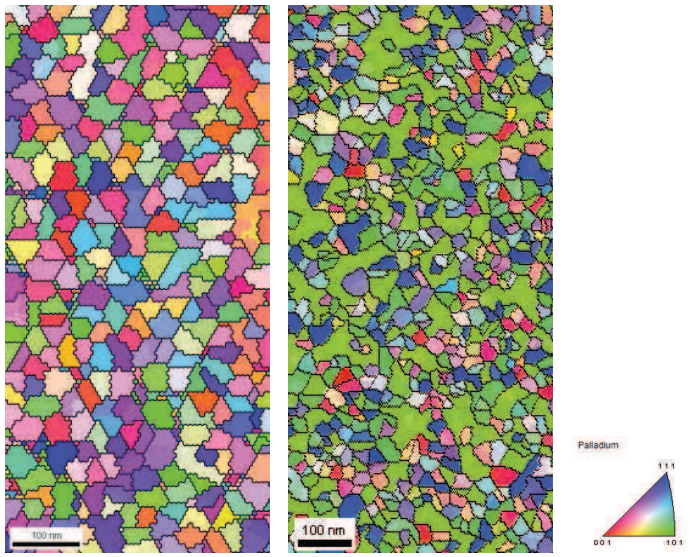
	LERMPS	***VRA***
Polissage mécanique	4000	1200
Décapage	Ionique	Acide chloridrique
Type de dépôt	PVD magnétron	Electro-dépôt
Solution	/	NH_4OH (28%)+$PdCl_2$ (5g/L)
Paramètre	/	-2mA/cm^2
Epaisseur (nm)	200-400	300
Lieu de l'étude	LEMMA	VRA

B.1.2 - Propriétés du dépôt

La couche de palladium a été analysée par MEB/EBSD (Figure IV.5). Nous retiendrons que ce dépôt présente une nano structure conduisant à une densité d'interfaces (joint de grains) de l'ordre de 64±25µm/µm^2, soit vingt fois plus importante que celle du substrat (~3µm/µm² cf. tableau II.4). A l'issu de cette analyse, la densité de dislocations géométriquement nécessaires GND a été déterminée selon une méthode proposée par Pešička *et al.* **[Pešička03, Pešička04]**, pour des angles de désorientation θ inférieurs à 5° (annexe 6). Le tableau IV.3 présente les caractéristiques de chacun des dépôts. Il s'avère que selon le type de revêtement effectué, les densités de dislocations sont équivalentes à 1,2.10^{15}m^{-2} représentant ainsi une multiplication d'un facteur 4,8 de la concentration totale de dislocations par rapport au substrat (ρ=2,63.10^{14} m^{-2}).

Notons également un affinement des grains dans le cas de l'électro-dépôt sur une surface polie mécaniquement jusqu'au grade 1200. La microstructure fine obtenue par électrodéposition est relative à une contribution marquée de la vitesse de germination par rapport à la vitesse de croissance du dépôt, dépendant fortement de l'absorption d'espèce (ions hydroxyde OH^-, hydrogène, impuretés…) à la surface des germes. Ces espèces pourraient inhiber la croissance des germes et favoriseraient alors des germes de faibles dimensions **[Godon10]**. Des analyses complémentaires de composition permettraient une meilleure compréhension de l'origine de l'affinement de la microstructure et par la suite, de l'impact de l'état métallurgique du dépôt sur le processus de diffusion de l'hydrogène.

Les résultats relatifs aux essais de perméation décrit ci-après (rôle de la densité de courant de chargement et température) seront réalisés sur des membranes préparées de manière à obtenir trois états de la surface de détection (oxyde, palladium PVD magnétron ou électro-déposé)



(a) (b)

Figure IV.5 – Micrographies EBSD du dépôt de palladium obtenu par PVD magnétron (a) et par électrodéposition (b).

Tableau IV.3 -Caractéristiques des dépôts de palladium obtenus par électrodéposition ou par EB-PVD.

	Diamètre grains (nm)	***Densité d'interfaces ($\mu m/\mu m^2$)***	***$\rho_{dislocation}$ .10^{15} GNB (m^{-2})***
Dépôt palladium PVD magnétron	45 ± 20	46	1,25 ± 0,66
Dépôt palladium électro-déposé	30 ± 14	82	1,21

B.2 - Influence des conditions de chargement

Dans cette partie, nous proposons d'étudier le comportement de la membrane avec un dépôt de palladium sur la surface de détection lorsque celle-ci est soumise à chargement cathodique ou un chargement par H_2S. L'objectif principal est de discuter du rôle d'un dépôt de palladium sur les données extraites par perméation électrochimique. Ainsi, il apparait judicieux d'étudier l'influence des conditions de chargement (j_{ch}, température) mais également le type de chargement (polarisation cathodique, H_2S).

Dans la cadre d'une étude complémentaire réalisée au VRA, plusieurs solutions ont été testées pour réaliser des essais de perméation sous chargement d'H_2S (tableau IV.4). Outre le rôle du dépôt de palladium, nous serons donc en mesure de mettre en évidence l'effet du type de chargement et quelles en sont les conséquences sur la mesure des grandeurs expérimentales.

Tableau IV.4 - Liste des solutions utilisées pour l'étude de l'influence des conditions de chargement.

	Solution	***pH_2S***	***pH avant saturation en H_2S***
LEMMA	1M H_2SO_4 (polarisation cathodique)	/	/
VRA	NACE Solution A (5 % wt. NaCl + 0,5% wt. CH_3COOH + eau distillée)	1 bar	2,7
	EFC16 (5 % wt. NaCl + 0,4 wt. CH_3COONa + eau distillée)	1 bar	7
			9,1
			10,7
			11,5
		0,03 bar	3,5
			10,5

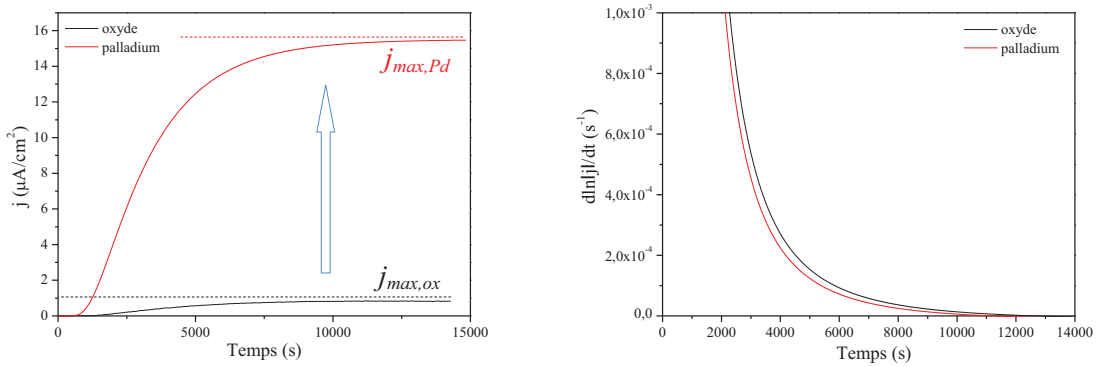
B.2.1 - Effet sur les données expérimentales : D_{app}, C_{0app}, C_L, C_{Tr} et C_{Tir}

1- Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration

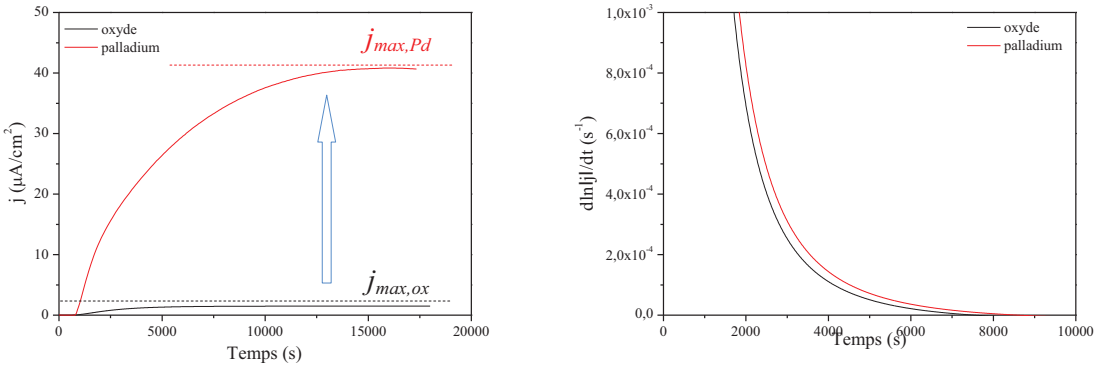
Dans le chapitre III, nous avions mis en évidence que l'évolution de D_{app} en fonction de C présente deux domaines avec un maximum de $7{,}4 \times 10^{-11}$ m²/s. L'augmentation de D_{app} serait liée à une compétition entre les processus de diffusion et de piégeage suivi d'un état d'équilibre lorsque $\partial C_T / \partial C_L$ est constant. L'approche qui va suivre permettrait de mettre en évidence un comportement similaire quels que soient l'état de la surface de détection et le type de chargement.

Les essais de perméation électrochimique ont été réalisés sous trois densités de courant de chargement (20, 100 et 200 mA/cm²) à 20°C afin de comparer ces essais avec ceux obtenus sans le dépôt de palladium. La figure IV.6 illustre un exemple d'évolution du transitoire de perméation. L'utilisation du palladium permet d'obtenir des densités de courant de perméation beaucoup plus élevées, ce qui est cohérent avec les données de la littérature. En revanche, les cinétiques de diffusion représentées par l'évolution de $\partial ln|j|/\partial t$ (chapitre I, §C.1) sont quasiment similaires pour toutes les densités de courant indiquant une cinétique de diffusion identique indépendante de l'état de surface. Dans ces conditions, seule la concentration moyenne d'hydrogène C dans la membrane semble être modifiée

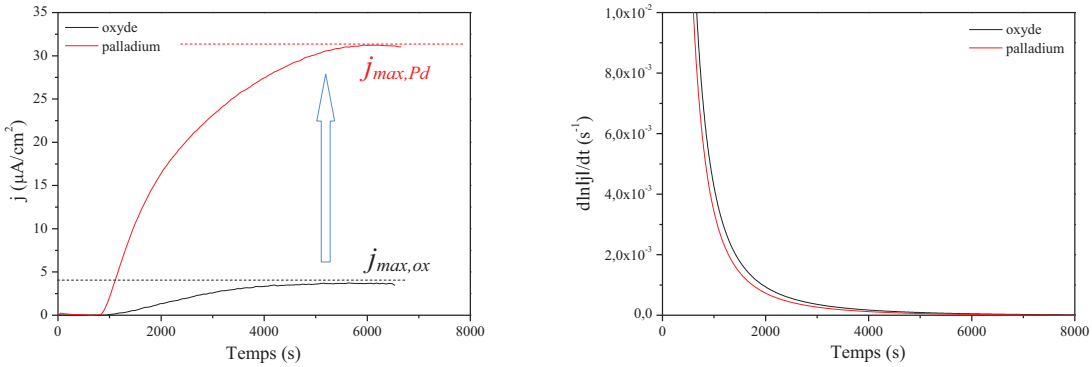
(flux maximal plus élevé dans le cas de la membrane avec un dépôt de palladium). En effet, les résultats présentés dans le tableau IV.5 indiquent une augmentation de la concentration en sub-surface sans laisser apparaitre de différences notoires au niveau des coefficients de diffusion apparents. Ces quelques résultats montrent que l'utilisation d'un dépôt de palladium pourrait être discutable si l'unique objectif est de déterminer un coefficient de diffusion. En revanche, lorsqu'il s'agit d'une étude de l'endommagement, la concentration d'hydrogène ne peut plus être écartée puisque la connaissance d'une concentration critique au-delà de laquelle se produit le dommage semble être un paramètre décisif pour évaluer la résistance du matériau vis-à-vis de la FPH **[Kim08]**.



(a) **20 mA/cm²** (Volmer)



(b) **100 mA/cm²** (Volmer+Heyrovsky)



(c) **200 mA/cm²** (Heyrovsky)

Figure IV.6 - Exemples de l'influence du dépôt de palladium sur la face de détection comparé à un film d'oxyde, sur le flux de perméation et sur dln|j|/dt pour le AM-2 pour trois densités de courant de chargement dans 1M H_2SO_4 à 20°C.

Tableau IV.5 - Résultats expérimentaux en perméation électrochimique sous chargement cathodique avec et sans un dépôt de palladium sur la face détection.

	Oxyde			***Palladium***		
Densité de courant (mA/cm²)	j_{max} (µA/cm²)	C_{0app} (ppm mass.)	$D_{app}.10^{-11}$ (m²/s)	j_{max} (µA/cm²)	C_{0app} (ppm mass.)	$D_{app}.10^{-11}$ (m²/s)
20	0,81	0,26	4,94	15,5	4,07	5,67
100	1,48	0,31	6.96	40,8	8,54	7,15
200	3,65	0,80	7,91	31,3	6,03	7,66

L'utilisation du dépôt de palladium permet d'obtenir des concentrations d'hydrogène plus élevées qu'avec un oxyde sur la face de détection. Ce constat fait encore l'office de nombreuses discussions. Le fait que l'oxyde de fer n'évite vraisemblablement pas la recombinaison de H en H_2 est discuté dans la littérature et a été illustré par M. Jérôme **[Jérôme03]** avec une membrane semi-palladiée pour laquelle de nombreuses bulles de H_2 seraient visibles sur la partie non palladiée. Néanmoins, cette résultat laisse dubitatif puisqu'il faudrait imaginer une concentration importante d'hydrogène conduisant à la recombinaison sous forme de dihydrogène H_2. Si nous raisonnons en regard des mécanismes de REH et RAH, nous nous apercevons que la concentration C_{0app} dépend des constantes K_{abs}, K_{des}, du taux de recouvrement et du coefficient de diffusion (cf. annexe 5, équation 27). Ainsi, nous proposons une nouvelle interprétation pour laquelle la concentration d'entrée est influencée par la couche de sortie. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde étant plus faible que celui dans le palladium, un profil de concentration plus « écrasé » est obtenu (J=-DΔC). Par conséquent, le

passage de l'interface acier/oxyde deviendrait l'étape limitante du processus globale. Une concentration constante C_1 à cette interface serait caractérisée par de nouvelles constantes cinétiques, limitant le transport de l'hydrogène jusqu'à cette interface et donc l'absorption sous la surface d'entrée. Les fractions d'hydrogène absorbé et désorbé seraient susceptibles d'évoluer entre les deux situations. C'est pourquoi en terme de concentration, les données extraites seraient considérées fiables quel que soit l'état de surface de la face de détection.

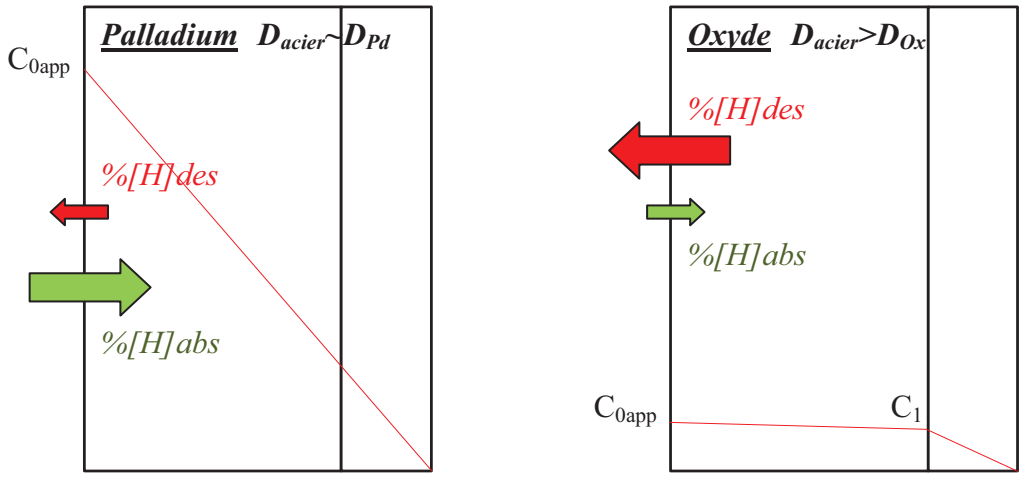


Figure IV.7 - Profil de concentration dans une membrane métallique revêtue d'un film de palladium (a) ou d'un film d'oxyde (b).

L'évolution de D_{app} en fonction de C (figure IV.8) semble dévoiler une continuité avec les résultats obtenus avec l'oxyde lorsque le coefficient de diffusion et par conséquent $\partial C_T / \partial C_L$ sont constants. Soulignons également un décalage de la courbe vers la droite indiquant une augmentation de la concentration dans le système acier/palladium. Cette élévation de concentration pourrait être attribuée à un piégeage non négligeable à l'interface acier/palladium **[Brass94]** mais également au niveau des dislocations géométriquement nécessaires présentes dans la couche de palladium. Notons également la capacité d'un chargement cathodique à atteindre des niveaux de concentrations et de coefficients de diffusion apparents égalant un chargement H_2S. C'est pourquoi ces observations soulèvent des interrogations quant à l'utilisation d'une telle solution de chargement pour l'étude de la diffusion de l'hydrogène. De plus, les effets de la couche de sulfure de fer formée lors d'un chargement H_2S ne sont pas très bien contrôlés (cinétique de formation, nature (mackinawite, pyrite, greigite) **[Bourdoiseau08, Bourdoiseau10]**, épaisseur, influence sur les cinétiques d'absorption de l'hydrogène...) lors d'un essai de perméation mise à part l'effet "poison" de l'H_2S.

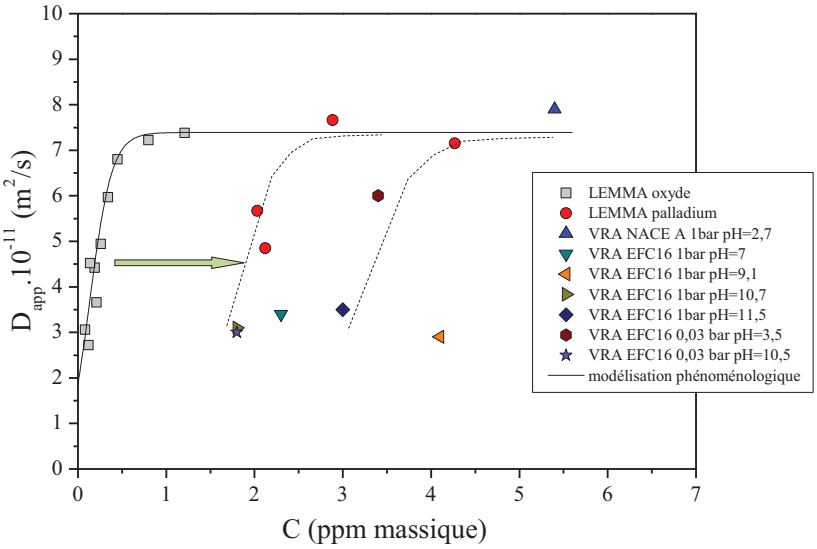


Figure IV.8 - Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de la concentration moyenne d'hydrogène C d'une membrane revêtue ou non d'un dépôt de palladium et avec une variabilité du mode de chargement.

2- Evolution des différentes natures de concentration de l'hydrogène

L'analyse des essais de désorption électrochimique (chapitre III, §C.2) ont permis d'accéder aux trois natures d'hydrogènes : l'hydrogène interstitiel C_L, piégé réversiblement C_{Tr} et piégé irréversiblement C_{Tir}. La figure IV.9 décrit les évolutions de chacune des concentrations en fonction de la concentration moyenne d'hydrogène dans la membrane. Les résultats expérimentaux avec le dépôt de palladium et les différents modes de chargement (H_2S, polarisation cathodique) montrent une continuité avec ceux obtenus avec l'oxyde. Les concentrations en hydrogène diffusible et en hydrogène piégé irréversiblement augmentent de manière linéaire avec C. Néanmoins, la concentration en hydrogène réversible augmente exponentiellement dans un premier domaine (C<0,5ppm massique) puis atteint une valeur stationnaire ($\partial C_{Tr}/\partial C = a_{Tr}$) pour des concentrations plus élevées. Pour rappel, l'approche phénoménologique avait permis d'établir une relation exponentielle pour la concentration en hydrogène réversible et des relations linéaires pour les concentrations en hydrogène interstitiel et piégé irréversiblement avec la concentration moyenne dans la membrane (chapitre III, §C.3.3).

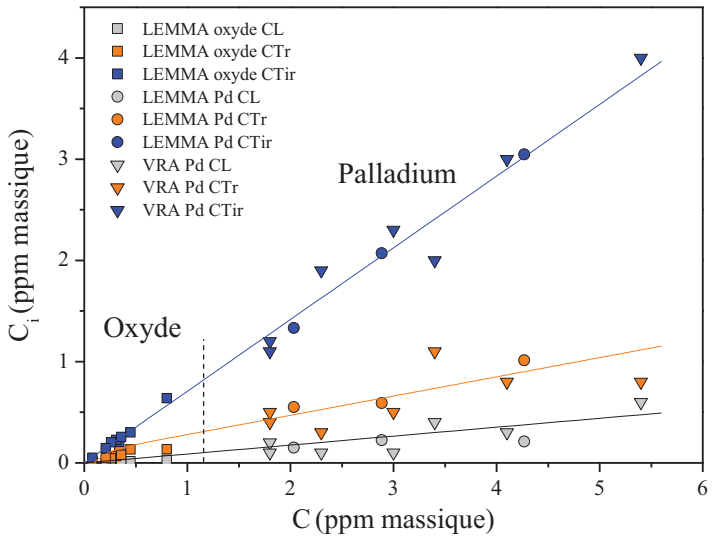


Figure IV.9 - Evolution des concentrations en hydrogène interstitiel, piégé réversiblement et irréversiblement en fonction de la concentration moyenne d'hydrogène C avec et sans dépôt de palladium.

Nous avions proposé une approche phénoménologique permettant de déduire des expressions de C_L, C_{Tir} et C_{Tr} en fonction de C dans les cas où la membrane est revêtue d'un film d'oxyde (figure III.14-a) ou de palladium (figures III.14-b et IV.9). Cette analyse conduit aux coefficients a_L, a_{Tr}, a_{Tir}, b_{Tr}, c_{Tr} et C_{0T} qui est supposé être la concentration résiduelle d'hydrogène (chapitre III, §C.3.3). Ces coefficients, regroupés dans le tableau IV.6, ne diffèrent que très peu en fonction de l'état de surface de la face de sortie. Ceci indique une bonne continuité des grandeurs entre l'utilisation d'un dépôt de palladium ou un film d'oxyde. Finalement, cette étude phénoménologique a permis de modéliser les points expérimentaux relatifs à la saturation du coefficient de diffusion apparent en fonction de la concentration C (figures III.13 et IV.8) avec une valeur du coefficient de diffusion interstitiel de $D_L=1{,}35.10^{-9}m^2/s$. Cet ordre de grandeur correspondrait aux prévisions de la littérature concernant les alliages martensitiques ($D_{Lmartensite}\approx10^{-9}$ m²/s, figure I.22).

Tableau IV.6 - Valeurs des constantes associées aux relations phénoménologiques, extraites des résultats expérimentaux en perméation électrochimique avec et sans un dépôt de palladium sur la face détection.

		Oxyde	***Palladium***
$C_L=a_L\times C$	a_L	0,043	0,060
$C_{Tir}=a_{Tir}\times C$	a_{Tir}	0,74	0,71
Oxyde :	a_{Tr}	/	0,19
$C_{Tr}=b_{Tr}\left[1\text{-}exp\left(-c_{Tr}\left(C\text{-}C_{0T}\right)\right)\right]$	b_{Tr}	0,11	0,11
	c_{Tr}	8	8
Palladium :			
$C_{Tr}=a_{Tr}\times C+b_{Tr}\left[1\text{-}exp\left(-c_{Tr}\left(C\text{-}C_{0T}\right)\right)\right]$	C_{0T}	0,12	0,12
D_L (m^2/s)	/	$1{,}35.10^{-9}$	

Ces résultats semblent montrer que le dépôt de palladium a pour rôle d'augmenter la concentration moyenne dans le matériau sans pour autant modifier les coefficients de diffusion apparents par rapport à la membrane oxydée. Or, l'oxyde a un coefficient de diffusion bien inférieur à celui du substrat. Ceci indique que la mesure du coefficient de diffusion ne semble pas être affectée par l'état de la surface de sortie mais correspondrait à celui du cœur du matériau comme nous l'avions suggéré lors de l'étude de l'épaisseur de la membrane. Par ailleurs, le dépôt de palladium conduit à des concentrations plus élevées mais en continuité des résultats obtenus avec un film d'oxyde. Cela suggère que le dépôt de palladium pourrait avoir la capacité de piéger davantage d'hydrogène grâce à sa nanostructure. En se basant sur les travaux obtenus par chargement cathodique et en utilisant la méthode de Kumnick et Johnson **[Kumnick80]**, il est possible d'estimer le nombre de sites de piégeage N_T correspondant aux deux situations (palladium et oxyde). La figure IV.10 représente $t_T / t_L - 1$ en fonction de 1/C avec t_L le temps de sortie de l'hydrogène d'une membrane sans piège où $t_L=e^2/M.D_L$ et t_T le temps de sortie expérimental (cf. chapitre III, §C.4). L'augmentation de la pente indique un accroissement du nombre de sites de piégeage estimé à $1{,}11.10^{25}m^{-3}$ et $7{,}22.10^{25}m^{-3}$ respectivement pour la membrane oxydée et la membrane revêtue de palladium. Par ailleurs, cette pente est 6,5 fois supérieure à celle déterminée pour l'alliage « oxydé ». Nous avions montré que la densité de dislocation est multipliée par 4,8 en présence d'un film de palladium par rapport au substrat, suggérant l'existence d'autres sites de piégeage générés par ce revêtement. Dans ce cas, l'interface palladium/métal pourrait également jouer le rôle de zone préférentielle de ségrégation de l'hydrogène **[Brass94]**.

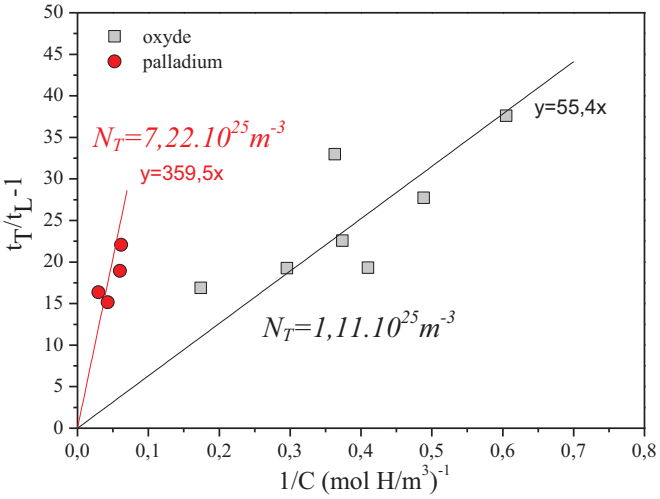


Figure IV.10 - Détermination du nombre de sites de piégeage N_T en suivant t_T/t_L-1 en fonction de l'inverse de la concentration C.

Finalement, le milieu et les conditions de chargement sont également à l'origine de la quantité d'hydrogène absorbé (modification des cinétiques d'absorption). Cela semble d'autant plus vrai que diverses conditions expérimentales permettent d'obtenir des valeurs similaires de D_{app}, C_{0app}, C_L et C_T. Cependant, la sévérité du milieu (NACE A 100% H_2S par exemple) peut surement conduire à des résultats bien différents en terme de concentration d'hydrogène piégé dû à un possible endommagement interne.

3- Evolution du coefficient de diffusion apparent de désorption

Cette partie ne concerne que les essais réalisés par chargement cathodique avec et sans dépôt de palladium. L'arrêt du chargement cathodique permet d'obtenir le transitoire décroissant qui dépend du phénomène de dé-piégeage de l'hydrogène. L'analyse consiste à modéliser le début de la courbe de désorption par un modèle de Fick pour lequel la membrane est supposée dépourvue de sites de piégeage. Par ailleurs, le transitoire décroissant expérimental est sensible à toutes les espèces ayant la capacité de diffuser hors de la membrane métallique : l'hydrogène interstitiel et l'hydrogène piégé réversiblement. Or, la modélisation de la courbe de désorption expérimentale suppose que l'hydrogène interstitiel possède la cinétique dominante de désorption d'où un coefficient de diffusion plus élevé que celui du chargement : celui-ci est noté $D_{des,app}$ et il est calculé pour un temps correspondant à 90% du j_{max} lors de l'étape de désorption.

La figure IV.11 représente l'évolution des coefficients de diffusion apparents lors des étapes de chargement D_{app} et de désorption $D_{des,app}$. Chaque courbe présente deux domaines avec des maximums à $7,4.10^{-11}$m²/s et $3,2.10^{-10}$m²/s pour D_{app} et $D_{des,app}$ respectivement. Ces deux domaines se distinguent

pour une concentration apparente d'environ 0,5 ppm massique. Soulignons également que les valeurs de $D_{des.app}$ suivent une bonne continuité avec celles déterminées en présence de l'oxyde ce qui est en adéquation avec les précédents résultats.

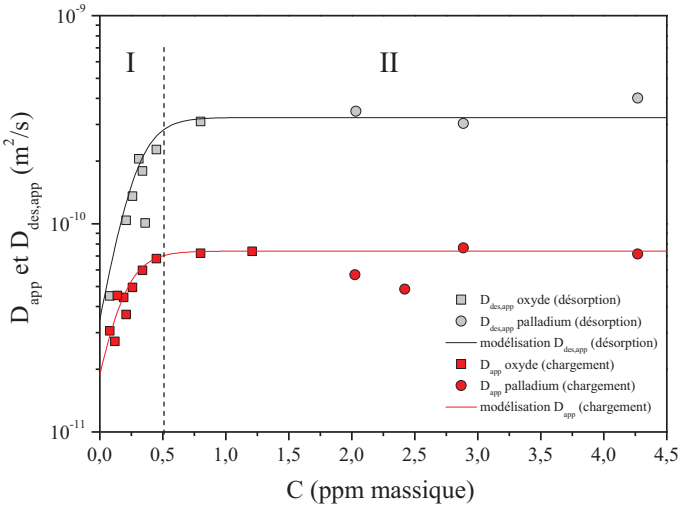


Figure IV.11 - Evolution du coefficient de diffusion apparent de désorption $D_{des,app}$ et de chargement D_{app} en fonction de la concentration moyenne d'hydrogène dans la membrane C sous chargement cathodique avec et sans dépôt de palladium.

L'augmentation de D_{app} dans le domaine I est liée à une compétition entre la diffusion et le piégeage. Durant l'étape de chargement, le modèle de piégeage est défini selon $D_{app}=D_L/\left(1+\partial C_T/\partial C_L\right)$ et les pièges irréversibles et réversibles se remplissent en fonction du temps jusqu'a atteindre un état stationnaire pour lequel $\partial C_T/\partial C_L$ =constante (domaine II). Par conséquent, la diffusion de l'hydrogène ne peut être discutée sans prendre en compte le phénomène de piégeage dans les aciers, dont la microstructure demeure complexe. Le résultat marquant est la plus forte valeur du coefficient de diffusion $D_{des,app}$ lors de la désorption. Etant donné que l'hydrogène interstitiel possède une mobilité plus importante que celui piégé réversiblement et que le piégeage irréversible n'a plus d'effet, il s'avère intuitif d'obtenir des valeurs de coefficient de désorption plus importantes. En effet, la courbe de désorption résulte de l'oxydation de l'hydrogène interstitiel et piégé réversiblement. La participation des sites irréversibles est négligeable aux températures considérées et donc $\partial C_{Tir}/\partial C_L \approx 0$. Lors de la désorption, le modèle de piégeage peut alors être exprimé uniquement en fonction des espèces diffusibles :

$$D_{des,app}=\frac{D_L}{1+\dfrac{\partial C_{Tr}}{\partial C_L}} \qquad \text{(IV.1)}$$

En utilisant l'approche phénoménologique décrite dans le chapitre précédent et en gardant les mêmes valeurs de constantes du tableau IV.6, la modélisation de $D_{des,app}$ se rapproche convenablement des points expérimentaux. Ce résultat confirme que seules les espèces diffusibles (hydrogène interstitiel et piégé réversiblement) ont la capacité de désorber hors de la membrane (figure IV.12). Le calcul du coefficient de diffusion apparent $D_{des,app}$ issu de l'étape de désorption ne peut pas être directement assimilé au coefficient de diffusion interstitiel réel D_L puisque le terme $\partial C_{Tr}/\partial C_L$ vient « perturber » la diffusion interstitielle (cf. figure III.12-b).

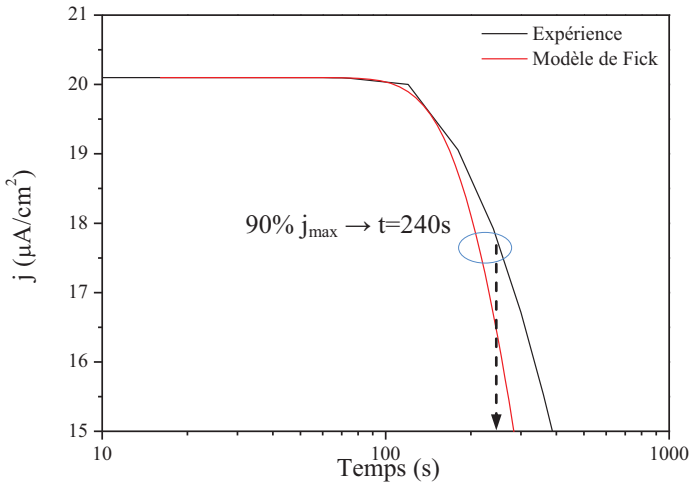


Figure IV.12 - Portion du début des courbes de désorption expérimentale et théorique mettant en évidence la participation de l'hydrogène piégé réversiblement lors du calcul du coefficient de diffusion apparent (exemple d'une membrane de AM-2 revêtue de palladium après un chargement cathodique à 20mA/cm² et à 20°C).

B.2.2 - Influence de la température

Les tests de perméation électrochimique sont réalisés pour quatre températures (10, 20, 30 et 40°C) à une densité de courant de chargement constante afin d'évaluer les énergies de diffusion, de piégeage et la densité de sites interstitiels (chapitre III, §C.5). La densité de courant choisie est 20mA/cm² qui se situe directement dans le domaine I (IV.10) pour lequel le phénomène de piégeage intervient de manière significative et que $\partial C_T/\partial C_L$ n'a pas encore atteint une valeur constante. Ainsi, le choix de cette densité de courant suppose que la réponse du piégeage est plus marquée lorsque les concentrations d'hydrogène piégé réversiblement et irréversiblement évoluent constamment.

Ces essais en température ont pour objectifs d'accéder aux énergies d'activation de la diffusion E_a et aussi aux énergies de piégeage ΔE_{TL}. A l'issu de ce travail, nous serions à même de prévoir le site de piégeage majoritaire au sein du matériau en comparaison avec les ordres de grandeur issues de la littérature (tableau I.6).

1- Détermination de l'énergie d'activation de la diffusion E_a

Dans un premier temps, l'évolution du coefficient de diffusion apparent en fonction de la température permet de déterminer l'énergie d'activation de la diffusion E_a, si bien sûr cette tendance suit une loi d'Arrhenius classique. Le tableau IV.7 montre l'influence de la température sur le coefficient de diffusion apparent et la concentration moyenne dans la membrane, lorsque celle-ci est revêtue d'un film d'oxyde ou de palladium en face de détection. Comme il est classiquement obtenu dans la littérature, le coefficient de diffusion apparent augmente avec la température. Toutefois, aucune évolution de la concentration ne semble être mise en évidence.

Tableau IV.7 - Effet de la température sur le coefficient de diffusion apparent et la concentration moyenne.

	Oxyde		***Palladium***	
Température (°C)	$D_{app}.10^{-11}$ (m^2/s)	C (ppm mass.)	$D_{app}.10^{-11}$ (m^2/s)	C (ppm mass.)
10	3,37	0,30	3,09	3,05
20	4,94	0,26	4,68	2,07
30	6,33	0,20	6,27	0,86
40	9,52	0,25	8,85	0,51

La figure IV.13 montre une évolution linéaire entre le logarithme du coefficient de diffusion apparent et l'inverse de la température indiquant ainsi une loi de type Arrhenius ($D_{app}=D_{0app}exp(-E_a/k_BT)$) permettant de déterminer l'énergie d'activation de diffusion. Notons également la superposition des points expérimentaux pour une membrane oxydée ou revêtue d'un dépôt de palladium confirmant que l'état de la surface de détection n'a aucun effet sur les cinétiques de diffusion et donc sur les énergies d'activation.

Dans les deux cas, l'énergie obtenue est voisine de 0,26eV. Il a été reporté des valeurs de E_a=0,20eV pour un fer pur Armco **[Addach05]** à E_a=0,36eV pour un acier martensitique trempée **[Esteban07]**, ou E_a=0,35eV pour de la martensite trempée et revenue **[Wei05]**. Par conséquent, s'il existe une différence entre les systèmes, la détermination de l'énergie d'activation de diffusion ne semble pas assez sensible pour les distinguer. Ceci confirme les précédentes données expérimentales pour lesquelles le coefficient de diffusion apparent ne varie pas, quel que soit le film superficiel.

Par ailleurs, le terme pré-exponentiel D_{0app} est relatif à un coefficient de diffusion. Ainsi, il est raisonnable d'affirmer que D_{0app} dépend fortement des conditions de chargement, et par conséquent des quantités en hydrogène diffusible et piégé. En définitive, D_{0app} est une valeur apparente qui dépend des concentrations d'hydrogène moyenne, diffusible et piégé. Ceci suggère que des variations de C_{0app} influeront sur le D_{0app}. La valeur de D_{0app} est légèrement plus faible dans le cas de la membrane revêtue

de palladium. De nouveau, ceci pourrait corroborer le phénomène de piège par le film de palladium (interface et dislocations) conduisant à une diminution de la fréquence de saut de l'hydrogène.

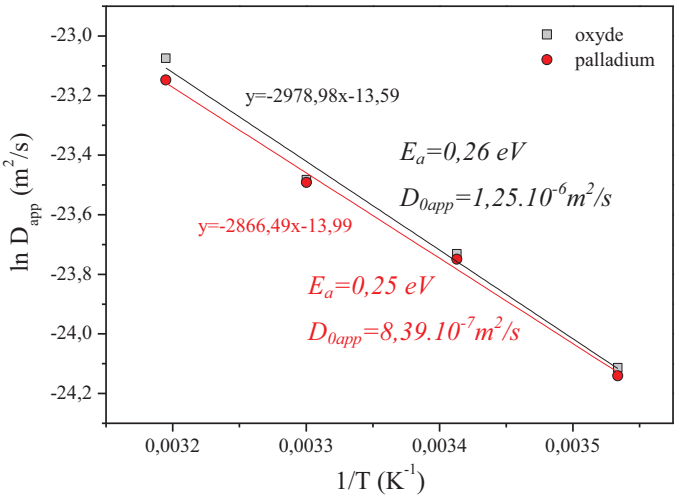


Figure IV.13 – Evolution du logarithme du coefficient de diffusion apparent en fonction de l'inverse de la température ajustée avec une loi d'Arrhenius sous chargement cathodique pour une membrane oxydée ou revêtue de palladium.

2- Détermination de l'énergie de piégeage ΔE_{TL} et du nombre de sites interstitiels N_L

Les essais de perméation électrochimique et de désorption ont été réalisés afin d'accéder à la barrière énergétique associée au piégeage ΔE_T avec et sans le dépôt de palladium sur la face de détection. Le tableau IV.8 regroupe les valeurs expérimentales des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé (réversiblement et irréversiblement) en fonction de la température pour chaque cas d'étude.

Avec l'augmentation de la température, la concentration en hydrogène interstitiel C_L évolue dans des sens opposés lorsque la membrane est oxydée ou palladiée. Pourtant, il semblerait raisonnable de penser que, comme dans le cas de la pastille oxydée, la solubilité augmente avec la température généralement traduit par $C_L = K\sqrt{P_{H_2}}\exp\left(-\Delta E_L / k_B T\right)$ **[Fukai04]** (cf. chapitre I). Or, pour un échantillon revêtu d'un film de palladium, les évolutions ne semblent pas suivre cette loi. La raison du désaccord entre les données expérimentales et la relation empirique reste à ce jour inexpliquée, mais la diversité des natures des sites de piégeage présent dans les films de palladium semble un paramètre influant.

Quant à elle, la concentration totale d'hydrogène piégé C_T diminue avec la température dévoilant le processus thermiquement activé du phénomène de dépiégeage. En effet, l'augmentation de l'agitation thermique engendrée par l'élévation de la température permettrait à une quantité d'hydrogène piégé à faible température (10°C) de quitter ces sites à plus haute température (40°C).

Tableau IV.8 - Effet de la température sur les concentrations en hydrogène interstitiel C_L et totalement piégé C_T.

	Oxyde		***Palladium***	
Température (°C)	C_L (ppm mass.)	C_T (ppm mass.)	C_L (ppm mass.)	C_T (ppm mass.)
10	0,0096	0,290	0,1753	2,870
20	0,0130	0,247	0,1502	1,915
30	0,0169	0,183	0,1003	0,760
40	0,0250	0,225	0,0713	0,434

Dans les modèles de piégeage **[Oriani70, Krom00]**, la barrière énergétique peut être déterminée à partir de l'équation $ln(C_T/C_L)=-ln\left[N_L/(N_T-C_T)\right]+(\Delta E_T/k_BT)$ (cf. chapitre III, équation III.17). La figure IV.14 décrit l'évolution de $ln(C_T/C_L)$ en fonction de l'inverse de la température. La barrière d'énergie ΔE_T obtenue est à additionner avec l'énergie d'activation de la diffusion E_a afin de déterminer l'énergie totale du piège considéré ($\Delta E_{TL}=E_a+\Delta E_T$, figure I.12). Ainsi, l'énergie de piégeage est comprise entre 0,51 et 0,58eV et n'est représentative que du piège majoritaire présent dans la membrane. En effet, la perméation électrochimique ne fournit qu'une information globale de notre « boite noire ». Elle ne permet pas d'accéder précisément aux plus faibles énergies associées aux sites interstitiels et de piégeage réversible (cf. chapitre III, §C.5.2) comme pourrait le permettre la spectroscopie de désorption thermique. Cette gamme d'énergie pourrait convenir au piégeage au cœur des dislocations. Dans la littérature, l'énergie associée au piégeage de l'hydrogène au cœur d'une dislocation est estimée à $\Delta E_{TL(\text{cœur de la dislocation})}$=0,45 à 0,62eV **[Parvathavarthini01, Thomas02, Matsumoto09]** ce qui apparaît être en bon accord avec les résultats expérimentaux. Bien que basée sur les caractéristiques microstructurales de la membrane et des résultats de la bibliographie, cette conclusion n'est qu'une supposition puisque, en terme d'énergie, il est impossible de différencier un piégeage de forte énergie d'un cœur de dislocation ou d'une lacune (chapitre I, §B.3.2). Cependant, il existe des modèles géométriques permettant de relier le nombre de sites de piégeage N_T avec la densité de dislocation totale ρ **[Mine10]** ce qui nous permettrait d'éliminer l'un des deux sites. Ainsi, la variabilité de microstructure et de densité de dislocations à notre disposition nécessite d'être analysée afin de confirmer l'hypothèse d'un piégeage préférentiel par les dislocations (cf. chapitre IV, C.2).

Finalement, pour des valeurs de N_T préalablement estimées (figure IV.10), la valeur de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire obtenue sur la courbe $\ln(C_T/C_L)=f(1/T)$ permet de déterminer le nombre de sites interstitiels N_L (équation III.17). Les résultats présentés ci-dessous conduisent à une concentration de sites interstitiels $N_L \approx 1{,}45.10^{29} m^{-3}$ et $2{,}47.10^{29} m^{-3}$ pour respectivement la membrane oxydée et revêtue d'un film de palladium. Ces valeurs suggèrent que le palladium apporte une légère quantité de sites interstitiels. Malgré cela, le coefficient de diffusion n'est pas modifié par la présence

du film de palladium et la continuité des résultats entre les systèmes acier/oxyde et acier/palladium confirme le peu d'impact du nombre de sites interstitiels.

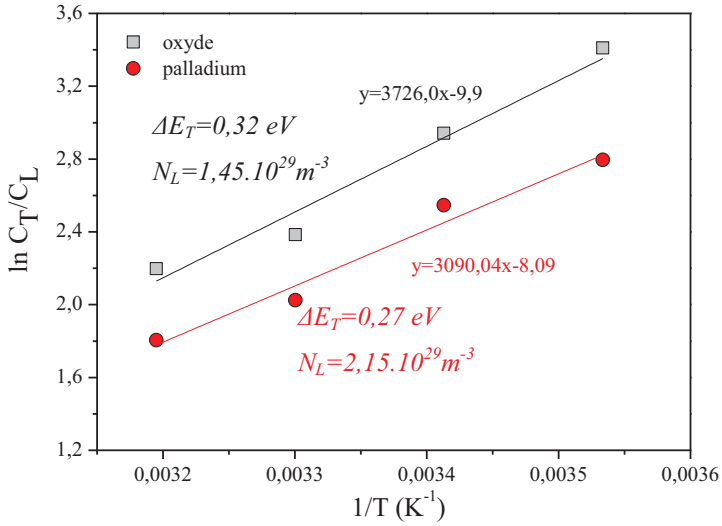


Figure IV.14 – Evolution de ln(C_T/C_L) en fonction de l'inverse de la température T pour la détermination de l'énergie de piégeage ΔE_T pour une membrane de AM-2 oxydée ou revêtue de palladium,

Synthèse sur le rôle d'un film superficiel et du type de chargement

Nous proposions d'étudier l'influence de l'état de surface de détection par comparaison d'une membrane oxydée et palladiée. En effet, de nombreux auteurs utilisant la perméation électrochimique emploient un revêtement de palladium supposé éviter la formation du film d'oxyde et garantissant l'oxydation totale de l'hydrogène ayant diffusé à travers la membrane. Or trop peu de travaux ont démontré les effets de ce dépôt, qu'il soit réalisé par électrodéposition ou par PVD. Grâce à la méthodologie expérimentale décrite dans le chapitre III, nous avons cherché à déterminer les paramètres physiques caractérisant la diffusion et le piégeage dans les systèmes acier/oxyde et acier/palladium.

Pour des conditions de chargement similaires, le dépôt de palladium électro-déposé ou obtenu par PVD n'a aucun effet sur le coefficient de diffusion apparent. Ceci est confirmé par l'étude en température pour laquelle les valeurs de coefficients de diffusion apparents et les énergies d'activation de la diffusion sont similaires. Par ailleurs, l'utilisation du dépôt offre la possibilité d'atteindre des niveaux de concentration d'hydrogène dans le matériau plus élevées mais toujours dans la continuité des résultats obtenus avec un film d'oxyde. En effet, les constantes des différentes équations de l'approche phénoménologique (modélisation de D_{app} en fonction de C à partir des évolutions de C_L, C_{Tr} et C_{Tir}) ont permis d'établir de bonnes adéquations quel que soit l'état de surface de la face détection. Outre l'effet catalytique de la réaction d'oxydation de l'hydrogène en limitant la recombinaison et la formation de bulles de dihydrogène ***[Manolatos95, Jérôme03, Gabrielli06]****, l'augmentation du nombre de sites de piégeage N_T et par conséquent l'élévation de la concentration C pour le couple acier/palladium permet de suggérer un piégeage de l'hydrogène à l'interface acier/palladium ou directement au sein de la couche de palladium. Ceci pourrait paraître gênant lorsqu'il s'agit d'estimer une concentration critique conduisant à l'endommagement. Prenons l'exemple de l'alliage modèle étudié ci-dessus, la concentration maximale admissible par la microstructure serait plutôt proche de 2 ppm massique (cf. partie concernant la spectroscopie de désorption thermique) soit deux fois moins que celle estimée avec un dépôt de palladium par la technique de perméation électrochimique. En conclusion, la détermination d'un coefficient de diffusion apparent et des énergies de diffusion et de piégeage par la technique de perméation ne nécessite pas l'usage d'un dépôt de palladium puisque les grandeurs estimées sont équivalentes. En revanche, son utilisation semblerait conduire à des concentrations d'hydrogène C, des quantités de sites de piégeage N_T et de sites interstitiels N_L erronées par les caractéristiques morphologiques du dépôt de palladium.*

Enfin, les études réalisées en collaboration avec le VRA sur le même alliage ont offert la possibilité d'établir une comparaison entre un chargement par l'H_2S et un chargement cathodique. Il a été démontré une continuité des grandeurs puisque les conditions expérimentales testées (variabilité de pressions partielles d'H_2S, de solutions et de pH) ont abouti à des valeurs similaires de D_{app}, C_{0app}, C_L et C_T. C'est pourquoi, dans les conditions évaluées, l'analogie entre un chargement cathodique et un chargement par l'H_2S peut être effectuée. Néanmoins, la concentration d'hydrogène piégé dépendra de la sévérité du milieu. En effet, les fortes concentrations d'hydrogène absorbées pourraient provoquer un endommagement interne (phénomène de décohésion intergranulaire, micro-fissure…) à l'origine d'une brutale augmentation de la concentration dans la membrane. Par ailleurs, les effets de la couche de sulfure de fer formée lors d'un chargement H_2S ne sont pas très bien contrôlés rendant ainsi le chargement sous polarisation cathodique plus en adéquation avec les études de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène (contrôle des cinétiques d'adsorption, d'absorption par les formalismes de REH/RAH, contrôle de la surface d'entrée par le suivi du potentiel en fonction du cours du temps…).

C - Rôle de la microstructure

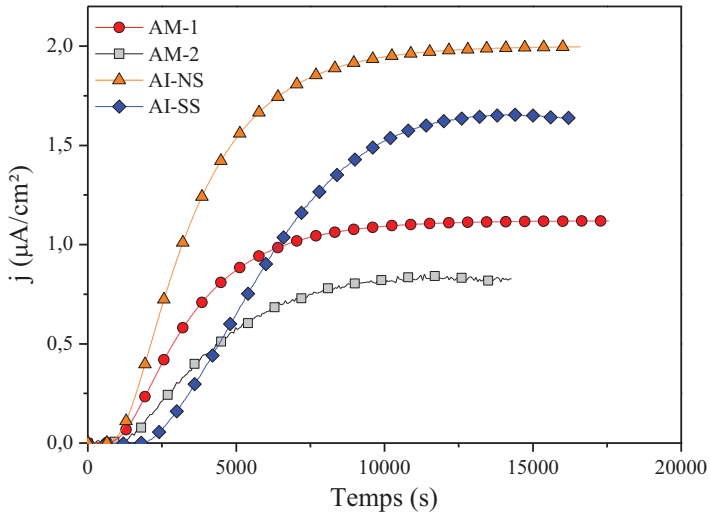
Les deux parties précédentes ont établies des conditions expérimentales pour l'étude de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène (épaisseur de la membrane e>0,75mm, pas de dépôt de palladium). Une fois ces étapes terminées, l'utilisation de la perméation électrochimique peut être mis en œuvre afin de distinguer des matériaux en fonction de la nature de leur microstructure. Dans le cadre de notre étude, nous disposons de quatre alliages caractérisés par des compositions chimiques et des microstructures bien distinctes, notamment en matière de densités de dislocations, de précipités et d'éléments d'alliages. Il a été mis en évidence que la présence d'échelles d'hétérogénéités mésoscopiques peut être expliquée par cette variabilité d'hétérogénéités microscopiques et/ou nanométriques. Etant potentiellement des pièges de l'hydrogène, ces sites peuvent être hautement (0,5/0,6 eV) ou faiblement énergétiques (0,3/0,4 eV). Cependant, en terme d'énergie, il est impossible de pouvoir distinguer le piégeage par une distorsion élastique associée à une dislocation ou à celle d'un précipité. Il est également impossible de différencier un piégeage de forte énergie d'un cœur de dislocation ou d'une lacune.

C'est pourquoi nous proposons de caractériser les quatre alliages de manière à extraire les données physiques obtenues par les essais de perméation électrochimique mais également en y associant des modèles de piégeage ou des modèles phénoménologiques. Rappelons qu'afin de comparer les alliages, la méthode d'interprétation des résultats décrite au chapitre III a minutieusement été reproduite. Cette démarche conduirait à mettre en relation directe ces éléments avec les caractéristiques de chaque microstructure et de définir le ou les sites de ségrégation préférentielle pour l'hydrogène dans le cas des aciers martensitiques revenus et de réintégrer la notion de « maillon faible », l'origine possible de l'endommagement.

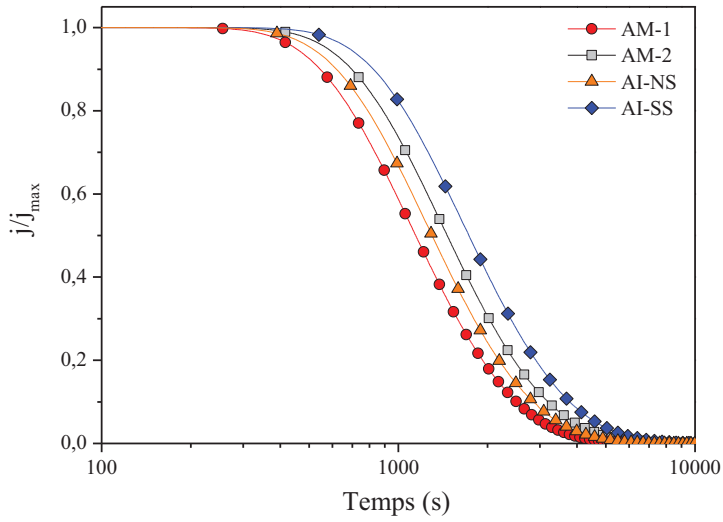
Pour réaliser ce travail, l'influence des densités de courant de chargement sera préalablement présentée (pour T=20°C), suivie de celle de la température (pour j_{ch}=20mA/cm^2). Au terme de ces analyses, la synthèse aura pour but de mettre en regard les grandeurs caractéristiques liée à la perméation avec les caractéristiques de la microstructure.

C.1 - Rôle de la microstructure sur le coefficient de diffusion apparent et la concentration moyenne

Pour débuter ce travail, la figure IV.15 illustre les courbes de perméation et de désorption pour les quatre alliages sous une condition de chargement donnée. Evidemment, il est impossible d'en tirer des conclusions hâtives mais remarquons déjà que les courbes sont marquées par des variabilités de microstructure. Dès à présent et avant de discuter des évolutions de D_{app} ou C, ces indications révèlent des différences de comportement vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène.



(a)



(b)

Figure IV.15 – Evolution de la densité de courant de détection lors du chargement (a) et de la désorption (b) sous une polarisation cathodique de 20mA/cm² à 20°C.

Tout comme il fut développé dans le chapitre III, une variation de la densité de courant de chargement va aboutir à l'obtention d'une gamme de concentration C qui pourra être reliée au coefficient de diffusion apparent. L'évolution de D_{app} en fonction de $C = C_{0app}$ est illustrée sur le figure IV.16 pour chacun des alliages. L'approche phénoménologique a permis d'estimer le coefficient de diffusion interstitiel D_L pour les quatre nuances. Celui-ci est compris entre $1{,}1.10^{-9}$ et $1{,}4.10^{-9}$ m^2/s (tableau IV.9) et est en très bonne adéquation avec les données de la littérature sur les aciers martensitiques. En revanche, la faible variation de ce paramètre ne nous permet pas d'y associer un quelconque effet des éléments d'alliages.

Notons que la tendance semble être identique quel que soit l'alliage étudié, avec une augmentation dans un premier domaine (I) pour lequel $\partial C_T / \partial C_L$ évolue et une stagnation dans un second domaine (II) pour lequel $\partial C_T / \partial C_L$ est constant. Expérimentalement et sans dépôt de palladium, il a été impossible d'atteindre des concentrations plus élevées que celles représentées par la transition entre les domaines II et III, même pour des densités de courant atteignant $200 mA/cm^2$. Cela suppose l'existence d'une concentration seuil au-delà de laquelle l'endommagement serait envisageable. Effectivement, sur la figure I.22 du chapitre bibliographique, les évolutions de D_{app} en fonction de C_{0app} pour le fer α et des aciers martensitiques ont révélé des courbes en « cloche ». La chute de D_{app} pouvait être associée au piégeage et à la saturation du matériau en hydrogène aux fortes valeurs de C_{0app}. Ce phénomène conduirait à un endommagent interne du matériau (cloquage, micro-fissuration…).

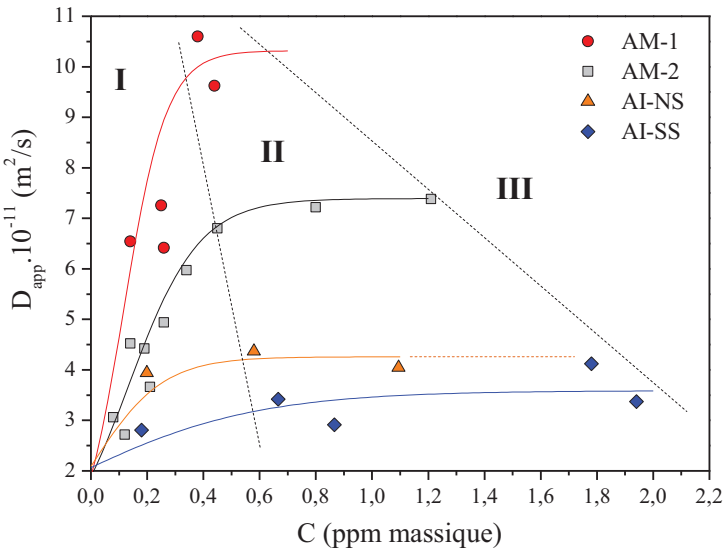
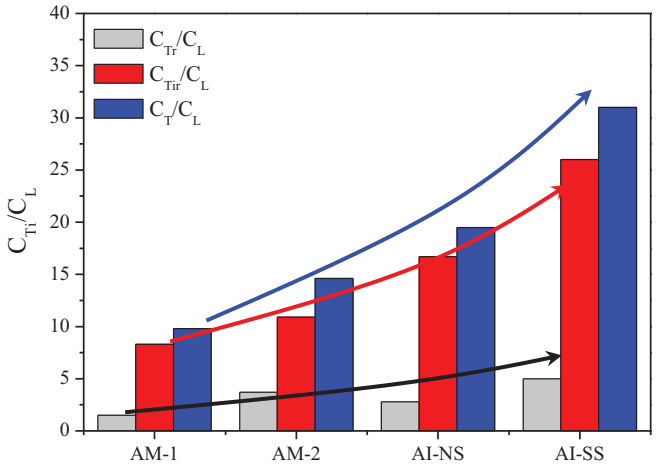


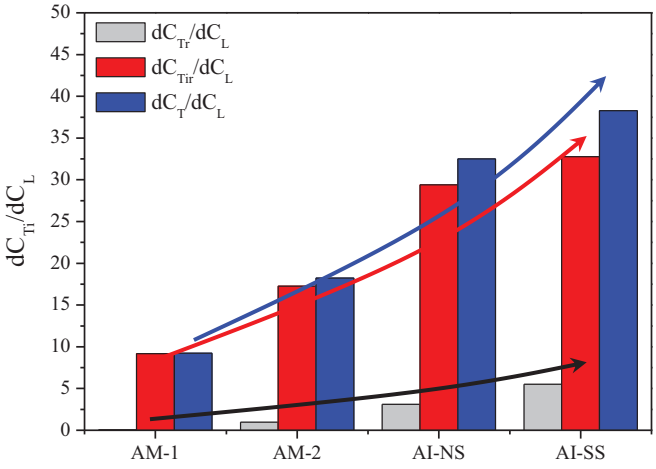
Figure IV.16 - Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de la concentration moyenne d'hydrogène C pour chaque alliage d'étude.

Un constat général se dégage des précédentes tendances: un faible coefficient de diffusion apparent est associé à une concentration moyenne importante (AI-SS) alors qu'un coefficient de diffusion apparent

plus élevé serait lié à une concentration admissible plus faible (AM-1). Selon les modèles de piégeage (chapitre III, §C.3), le coefficient de diffusion apparent est définie selon $D_{app}=D_L/\left(1+\partial C_T/\partial C_L\right)$. La figure IV.17-a montre les évolutions des rapports des concentrations C_T, C_{Tr} et C_{Tir} par rapport à C_L et la figure IV.17-b représente les évolutions des dérivées des concentrations C_T, C_{Tr} et C_{Tir} par rapport à C_L pour une concentration moyenne en hydrogène dans le domaine (II). Ici C est pris à 0,6 ppm massique (cf. annexe 10). Par ces histogrammes, nous montrons que la part d'hydrogène piégé réversiblement et irréversiblement augmente selon le même classement des alliages de la figure IV.16 : la croissance de $\partial C_T/\partial C_L$ (figure IV.17-b) conduit à une diminution du coefficient de diffusion apparent D_{app}.



(a)



(b)

Figure IV.17 - Evolutions des rapports des concentrations C_T, C_{Tr} et C_{Tir} par rapport à C_L (a) et des dérivées des concentrations C_T, C_{Tr} et C_{Tir} par rapport à C_L (b) pour une concentration C≈0,6ppm massique(tous les résultats expérimentaux en annexe 10) .

D'une autre manière, le résultat de la figure IV.16 est à rapprocher de l'évolution du nombre de sites de piégeage N_T au sein de chaque matériau. En effet, la représentation de t_T/t_L-1 en fonction de l'inverse de la concentration C (figure IV.18) révèle une augmentation de la pente (égale à $3N_T$) entre l'alliage modèle AM-1 et la nuance industrielle AI-SS. Les valeurs croissantes de N_T (tableau IV.9) sont mises en regard d'un affinement de la microstructure clairement confirmé par une augmentation de la densité d'interfaces, de la densité de dislocations totale (chapitre II) et au final, par une concentration d'hydrogène piégé plus importante (figure IV.17-a).

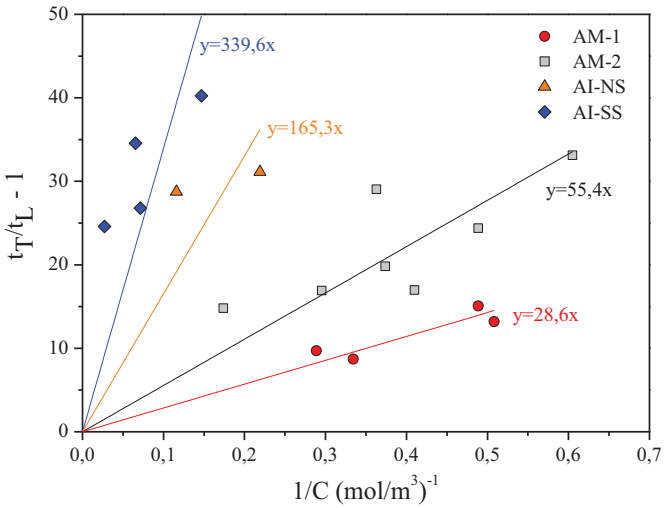
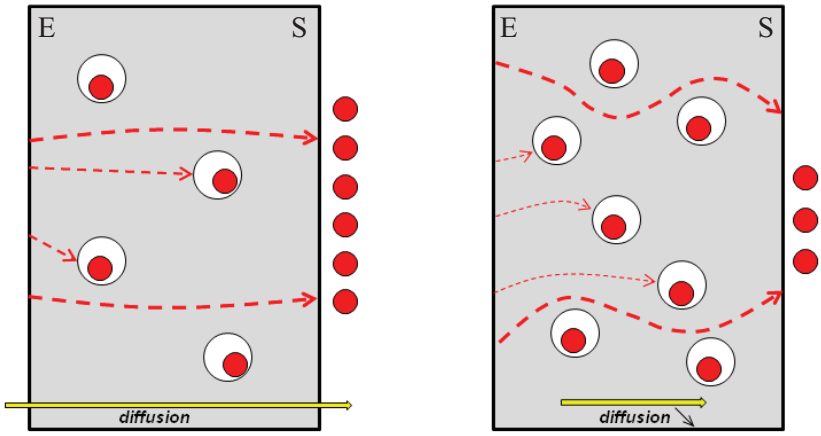


Figure IV.18 - Détermination du nombre de sites de piégeage N_T en suivant t_T/t_L-1 en fonction de l'inverse de la concentration C pour tous les alliages étudiés.

La figure IV.19 illustre schématiquement les phénomènes observés lorsqu'une membrane a peu (figure IV.19-a) ou plus (figure IV.19-b) de sites de piégeage. Pour une même concentration d'atomes d'hydrogène (ici, dix ronds rouges), nous remarquons que les atomes diffusent de manière directe vers la face de détection dans le cas d'une membrane peu piégeante. Dans le cas contraire, les chemins pour atteindre la sortie semblent plus tortueux (figure IV.19-b). Par ailleurs, notons que la concentration piégée est plus élevée en présence d'une densité plus importante de pièges. L'équilibre entre l'hydrogène interstitiel et piégé peut être défini par des constantes cinétiques de piégeage (k_{LT}) et de dépiégeage (k_{TL}). Or, la barrière d'énergie à franchir pour désorber l'hydrogène piégé est plus grande ($k_{LT}<k_{TL}$) ce qui indique que la probabilité de mobilité de l'hydrogène est diminuée en présence de sites de ségrégation. Autrement dit, l'augmentation du nombre de sites de piégeage va induire une augmentation de la concentration dans la membrane ralentissant les cinétiques de diffusion.



(a) (b)

Figure IV.19 - Représentation schématique des phénomènes de diffusion et de piégeage dans les cas ou la membrane possède peu (a) ou beaucoup (b) de sites de piégeage (E : entrée, S : sortie).

C.2 - Détermination des énergies de diffusion, de piégeage et le nombre de sites interstitiels

Tel qu'il est explicité dans la procédure d'interprétation des données brutes des courbes de perméation et de désorption, une étude en température a permis d'accéder aux énergies d'activation de la diffusion, de piégeage et le nombre de sites interstitiels. L'objectif est de mettre en relation les valeurs des énergies avec les éléments caractéristiques de la microstructure et de définir le site de ségrégation préférentielle pour l'hydrogène.

La figure IV.20 montre une évolution linéaire entre le logarithme du coefficient de diffusion apparent et l'inverse de la température indiquant ainsi une loi de type Arrhenius. Cette évolution permet de déterminer l'énergie d'activation de la diffusion. Bien que les alliages différent en terme de composition chimique, les évolutions linéaires sont toutes parallèles les unes aux autres informant que les cinétiques de diffusion et donc les énergies d'activation sont similaires. Dans tous les cas, l'énergie obtenue est voisine de 0,26eV (tableau IV.9). Or ici, il existe des différences importantes entre les systèmes et c'est pourquoi, l'énergie d'activation de la diffusion ne peut pas être considérée comme un critère judicieux pour la comparaison de nuances de même microstructure.

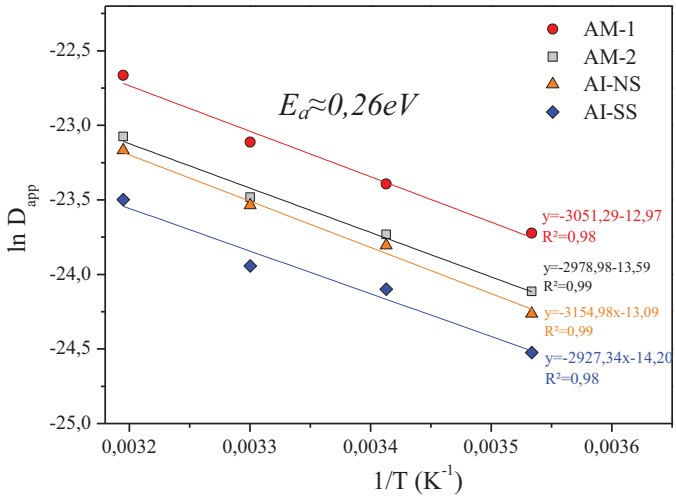


Figure IV.20 – Evolution du coefficient du logarithme du coefficient de diffusion apparent en fonction de l'inverse de la température pour la comparaison de la microstructure.

Les modèles de piégeage existant sont particulièrement adaptés pour l'évaluation de la barrière énergétique ΔE_T caractérisant l'énergie à fournir pour revenir au même état énergétique qu'un site interstitiel. La barrière d'énergie ΔE_T obtenue est à additionner avec l'énergie d'activation de la diffusion E_a afin de déterminer l'énergie totale du piège considéré. Ainsi, l'énergie de piégeage est comprise entre 0,46 et 0,61eV (figure IV.21, tableau IV.9). Tout comme nous l'avions suggéré lors de l'étude d'une membrane revêtue d'un dépôt de palladium, le piégeage préférentiel dans chacun des alliages pourrait se localiser sur le cœur des dislocations puisque d'après l'étude bibliographique, l'existence des dislocations permettrait de rapprocher leur énergie (0,5/0,6eV) à celles des multiples interfaces (joints de grain, de latte et de paquet) présentes dans la microstructure martensitiques (figure I.5).

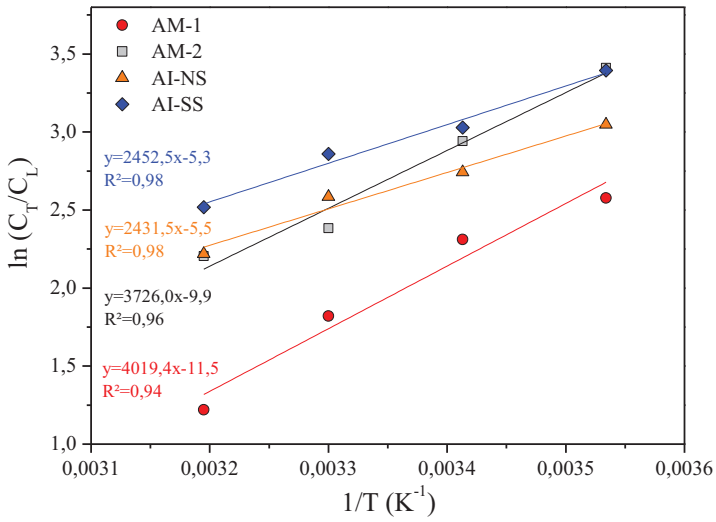


Figure IV.21 – Evolution de $ln(C_T/C_L)$ en fonction de l'inverse de la température T pour la détermination de l'énergie de piégeage ΔE_T pour la comparaison de la microstructure.

L'estimation du nombre de sites interstitiels met en évidence une diminution de plus d'une décade sur la valeur de N_L entre les alliages modèles et ceux industriels (figure IV.22). Bien que les éléments d'alliages en solution d'insertion n'interfèrent pas sur la valeur du coefficient de diffusion interstitiel D_L ni sur l'énergie d'activation de la diffusion E_a, il semblerait que dans le cas présent, leur présence influe sur le nombre de sites interstitiels. Ce résultat soulève des interrogations sur l'effet direct des éléments d'addition sur la diffusion. A priori, la diminution de N_L n'entraine pas de modification notable vis-à-vis de la diffusion pour les aciers peu alliés. En revanche, lorsque l'on augmente la teneur en éléments d'alliage, le coefficient de diffusion apparent a tendance à diminuer de deux voire trois décades comme pour les aciers martensitiques inoxydables ($D_{app}=10^{-13}$ - 10^{-14} m^2/s) **[Olden08]** ou les aciers inoxydables duplex ($D_{app}=10^{-14}$ - $10^{-15} m^2/s$) **[Turnbull95, Luu02]**.

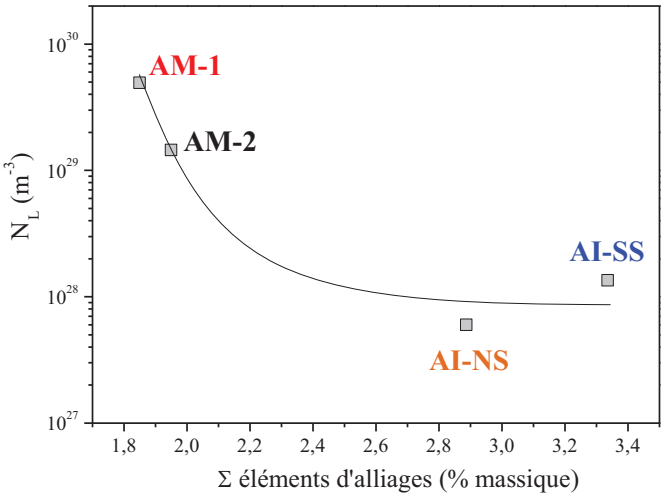


Figure IV.22 – Effet des éléments d'alliage sur l'évolution du nombre de sites interstitiels en considérant les quatre aciers étudiés.

Bien que les éléments d'alliages n'aient pas un effet direct sur les processus de diffusion, ils vont cependant avoir un rôle indirect sur le phénomène de piégeage. Par exemple, la figure IV.23 montre une décroissance du coefficient de diffusion apparent en fonction du carbone équivalent utilisé pour évaluer la dureté d'un alliage faiblement allié **[Yurioka87]**. Il n'est donc pas envisagé un effet direct des éléments d'addition puisque, comme nous l'avions décrit ci-dessus, ils ne modifient pas les cinétiques de diffusion dans ce type de microstructure. Des travaux conduits par Hinotani *et al.* **[Hinotani85]** ont démontré que l'augmentation du taux carbone (30 à 100 ppm massique) provoquait une augmentation de N_T d'un facteur 4. Ainsi, l'augmentation du taux carbone va générer une distorsion supplémentaire de la maille contrebalancée par la création de dislocations. Or nous avons démontré que l'augmentation du nombre de sites de piégeage provoquera une diminution du coefficient de diffusion apparent, ce qui est observé sur la figure IV.16.

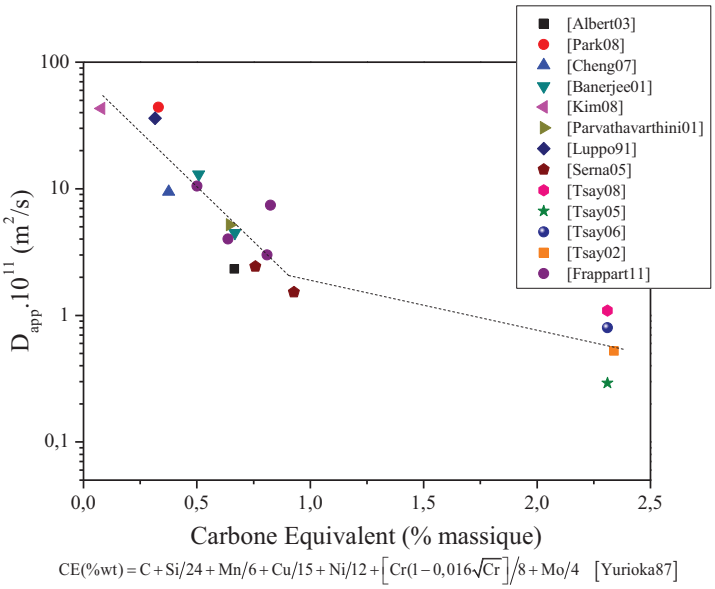


Figure IV.23 – Evolution du coefficient de diffusion apparent en fonction d'un carbone équivalent.

Les dislocations sont supposées être les sites de piégeage préférentiel bien que les informations obtenues ci-dessus ne le confirment pas complètement. Cependant, il existe des modèles géométriques permettant de relier le nombre de sites de piégeage N_T avec la densité de dislocation totale ρ en tenant compte de la densité d'interfaces L_{gb} (gb pour « grain boundary ») ou la densité de dislocations ρ **[Mine10]**:

$$N_T = L_{gb} \alpha b N_L \quad \text{(IV.2)}$$

$$N_T = \pi b^2 \rho N_L \quad \text{(IV.3)}$$

avec α une constante relative à la dimension d'un joint de grain (ici α=10), b le vecteur de Bürgers et N_L le nombre de sites interstitiels théorique (N_L=5,1.$10^{29}$$m^{-3}$ pour le fer α). La représentation du N_T expérimental conduit à une évolution linéaire avec la densité de dislocations totale témoignant d'une dépendance marquée entre ces deux grandeurs (figure IV.24). Les modèles utilisés présentent les mêmes évolutions et des ordres de grandeurs équivalents par rapport à l'expérience, sachant que N_T peut varier de 10^{23} à 10^{26} m^{-3} **[Bouraoui74, Kumnick80, Lan92, Hagi94]**. Finalement, la connaissance des énergies de piégeage combinée à la modélisation du nombre de sites indique de manière convainquante que ce sont les dislocations qui représentent le site de piégeage préférentiel pour l'hydrogène. En poussant la réflexion, le modèle lié à la densité d'interfaces L_{gb} permet de mieux simuler les points expérimentaux suggérant ainsi que ce sont les dislocations géométriquement nécessaires qui seraient les sites de ségrégation privilégiés. Ceci serait en accord avec les faciès de

rupture de type intergranulaire généralement présentés suite au phénomène de fragilisation par l'hydrogène.

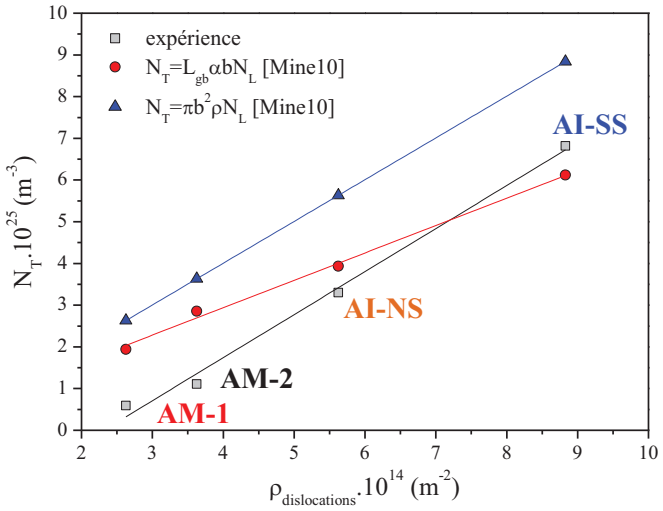


Figure IV.24 – Effet de la densité de dislocations sur l'évolution du nombre de sites de piégeage en considérant les quatre aciers étudiés.

Synthèse sur le rôle de la microstructure

La tenue aux différents mécanismes de la fragilisation par l'hydrogène débute par l'élaboration de matériaux présentant des caractéristiques microstructurales pouvant répondre à cette demande. En particulier dans le domaine du pétrole pour lequel, les matériaux sont soumis à des conditions d'hydrogénation particulièrement agressives. Afin d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes de diffusion et de ségrégation de l'hydrogène dans les métaux, nous avons développé une méthodologie permettant de caractériser tout type de microstructure.

Dans le cadre de ces travaux de thèse et en collaboration directe avec le centre de recherche Vallourec, l'étude s'est portée sur quatre nuances de composition chimique et de microstructure variables. De ce fait, la caractérisation microstructurale a révélé des quantités (densité de dislocations, d'interfaces, de précipités…) pouvant être corrélées avec les données physiques obtenues par la technique de perméation électrochimique (tableau IV.9). En effet, les précédents résultats ont mis en évidence que l'augmentation du nombre de sites de piégeage va induire une augmentation de la concentration en hydrogène dans la membrane ralentissant les cinétiques de diffusion, ceci engendré par un affinement de la microstructure.

Par ailleurs, l'association de la gamme d'énergie de piégeage (0,46-0,61eV) estimée avec des modèles reliant la densité de pièges N_T aux densités d'interfaces ou de dislocations a permis de définir les dislocations intergranulaires comme le site de piégeage préférentiel pour l'hydrogène. Ainsi, le joint de grain deviendrait le « maillon faible » de la structure. Ne serait-il pas judicieux de diminuer la taille des grains afin de limiter la décohésion des grains (modèle HEDE pour hydrogen-enhanced decohesion) pour une même concentration d'hydrogène ? Ceci permettrait de répartir de manière plus homogène l'hydrogène absorbé dans la structure et ainsi de limiter la ségrégation localisée.

Finalement, les éléments d'alliage n'apparaissent pas avoir d'effet sur la diffusion interstitiel. En revanche, ils semblent avoir un effet indirect sur le piégeage de l'hydrogène comme a pu le démontrer une étude sur la carbone ***[Hinotani85]****.*

Tableau IV.9 - Caractéristiques intrinsèques des quatre alliages vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène.

	AM-1	***AM-2***	***AI-NS***	**AI-SS**
$D_L.10^{-9}$ *(m²/s)*	1,10	1,35	1,40	1,20
E_a *(eV)*	0,26	0,26	0,27	0,25
ΔE_T *(eV)*	0,35	0,32	0,21	0,21
ΔE_{TL} *(eV)*	0,61	0,58	0,48	0,46
$N_T.10^{25}$ *(m^{-3})*	0,59	1,11	3,30	6,82
$N_L.10^{29}$ *(m^{-3})*	4,93	1,45	0,06	0,12
$\rho.10^{14}$ *(m^{-2})*	2,63	3,63	5,62	8,83
$\sum$ *e.a (% mass.)*	1,85	1,95	2,89	3,34
C.E. (% mass.)	0,50	0,83	0,64	0,81

$$CE(\%wt) = C + Si/24 + Mn/6 + Cu/15 + Ni/12 + \left[Cr(1 - 0,016\sqrt{Cr}\right]/8 + Mo/4 \quad [\text{Yurioka87}]$$

D - Corrélation entre la technique de perméation électrochimique et le dosage par la spectroscopie de désorption thermique

L'ensemble des résultats présentés démontre la nécessité de coupler les méthodes expérimentales et la modélisation. Bien que nous ayons contribué à la compréhension du phénomène de ségrégation de l'hydrogène, il reste cependant des interrogations récurrentes concernant la fragilisation par l'hydrogène: les sites de piégeage et leur réversibilité ? Existe t-il un critère d'endommagement ? etc… Le premier aspect peut être approché expérimentalement par la technique de perméation électrochimique. La perméation électrochimique ne fournit qu'une information globale de l'échantillon qui, rappelons-le, est considéré comme une boîte noire avec des données d'entrée et de sortie. Dans le cas présent, la spectroscopie de désorption thermique est envisagée de manière complémentaire afin d'exploiter au maximum les caractéristiques microstructurales du matériau et de valider les méthodologies d'analyse. En effet, ces dernières, permettant de déterminer les concentrations d'hydrogène piégé au cœur de matériau, nécessitent d'être validées par le dosage de l'hydrogène des pastilles de perméation grâce à un analyseur d'hydrogène.
Par ailleurs, la perméation électrochimique ne permet pas d'accéder aux plus faibles énergies associées aux sites interstitiels et de piégeage réversible comme pourrait le permettre la spectroscopie de désorption thermique. C'est pourquoi nous proposons de réaliser des spectres de désorption sur des échantillons pré-chargés en hydrogène dans l'optique de déterminer ces énergies de piégeage et de valider également la méthode d'estimation de cette grandeur obtenue par perméation.

D.1 - La préparation des échantillons et le protocole expérimental

L'échantillon utilisé ici est l'alliage modèle AM-2 puisqu'il a préalablement fait l'objet d'analyses détaillées (chapitre III, chapitre IV §A et B). Ces essais de spectroscopie de désorption thermique sont réalisés par un analyseur d'hydrogène HORIBA EMGA-621W et la mesure est effectuée par catharométrie (variation de résistance électrique par un pont de Wheatstone). Le descriptif de la procédure de calibration est exposé dans l'annexe 11.

D.1.1 - Dosage complet

Une partie des dosages a été effectuée directement sur les pastilles de perméation revêtues ou non de palladium et d'autres provenant d'un chargement en H_2S. Ces dernières sont découpées au massicot afin d'éviter toute élévation de température pouvant conduire à une désorption de l'hydrogène piégé irréversiblement. Chaque éprouvette est polie mécaniquement jusqu'au grade 4000 puis rincée à l'acétone dans un bain à ultra-sons. Le temps de transfert entre la préparation de surface et le dosage est de l'ordre de 5 minutes. Cette première procédure permettra de comparer les concentrations

d'hydrogène piégé irréversiblement déterminées par l'analyse des courbes de perméation et par la désorption thermique.

D'autres éprouvettes ont été usinées par électroérosion dans l'épaisseur de la tôle afin de réaliser des éprouvettes de même dimension pour la réalisation de chargements cathodiques (10x4x4mm). Celles-ci sont polies mécaniquement sur chaque face jusqu'au grade 4000 puis sont enrobées dans une résine MECAPREX MA2 de façon à réaliser le chargement cathodique sur une seule face. Les autres faces sont protégées par un verni LACOMIT. Ces échantillons sont soumis à une polarisation cathodique de 100mA/cm² dans une solution d'acide sulfurique 1 mol/L. Plusieurs temps de chargement sont évalués (de 0 à 72h) afin d'atteindre une concentration d'hydrogène maximale dans le matériau. Lorsque le chargement cathodique est terminé, l'échantillon est désenrobé puis la face de chargement est à nouveau polie afin d'enlever les impuretés de la surface exposée. L'échantillon est ensuite rincé à l'acétone dans un bain à ultra-sons. Cette procédure nécessite environ cinq minutes induisant à une perte d'une partie de l'hydrogène diffusible de l'ordre de 7% (déduit des courbes de perméation).

D.1.2 - Dosage avec une rampe en température

Les éprouvettes utilisées sont celles découpées par électroérosion. Elles ont subi la même préparation décrite dans le paragraphe précédent. Elles sont chargées par polarisation cathodique à 100mA/cm² pendant 24 heures (temps optimal pour la saturation de l'échantillon en hydrogène, §D.2). Tout comme la littérature, une rampe en température de 0 à 2000°C est réalisée afin d'accéder aux énergies de piégeage. Plusieurs vitesses de montée en température sont nécessaires (de 60 à 380 K/min) puisque l'énergie de piégeage montre une dépendance avec cette vitesse de balayage.

A l'issu d'une rampe en température, un spectre de désorption thermique est obtenu dont un exemple est donné sur le figure IV.25. Selon *R. Kirchheim*, la répartition des énergies pour un hydrogène dans une matrice métallique suit une distribution type Gaussienne centrée autour d'une valeur maximale E_{TL} **[Kirchheim82, Kirchheim88]**. Ainsi, il apparait que le spectre doit être modélisé par une somme de distributions de Gauss, chacune centrée autour d'une température maximale T_{pi}. Correspondant à une vitesse de rampe, chaque spectre permettra de déterminer les T_{Pi} et de les relier aux énergies de piégeage ΔE_{TLi} par la relation (IV.4). La simulation du spectre expérimental est réalisée par le logiciel Origin 8 grâce à la fonction « fit multi-peaks ». Cette application permet d'accéder aux températures maximales T_{Pi} relatives à la désorption de l'hydrogène d'un site spécifique de piégeage (cf. annexe 11 pour plus de détails sur le modèle).

$$\frac{\partial ln\left(\varphi/T_p^2\right)}{\partial\left(1/T_p\right)} = -\frac{E_{TL}}{R} \qquad \text{(IV.4)}$$

avec φ la vitesse de rampe, T_P la température reliée au maximum des pics du spectre de désorption et ΔE_{TL} l'énergie de piégeage.

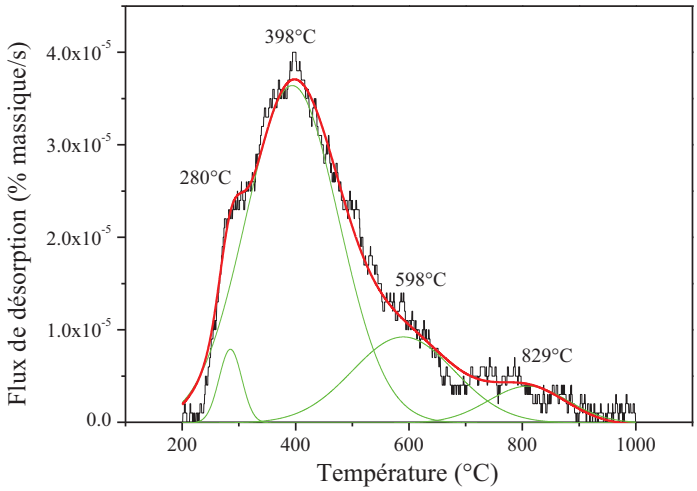


Figure IV.25 - Spectre de désorption thermique et sa modélisation sur le AM-2 chargé cathodiquement à 100mA/cm² pendant 24h et pour une vitesse de balayage de 114 K/min.

D.2 - Corrélation entre l'hydrogène piégé irréversiblement déterminé par perméation et par désorption thermique

L'objectif de cette approche est de valider la méthodologie expérimentale permettant de déterminer les concentrations d'hydrogène piégé de manière irréversible à partir d'essais de perméation électrochimique. Pour cela, nous avons réalisé les dosages sur les éprouvettes de perméation de tout type (oxydée, revêtue de palladium, chargée cathodiquement ou par H_2S). Les dosages ayant été réalisés longtemps après les tests de perméation électrochimique, il n'était possible de déterminer que l'hydrogène piégé irréversiblement. La figure IV.26 représente la corrélation entre les concentrations C_{Tir} déterminées par les deux techniques expérimentales. Dans le cadre de la thèse de A. Oudriss **[Oudriss11]**, des résultats basés sur le nickel mono et poly-cristallin ont permis de compléter les points expérimentaux obtenus sur l'acier martensitique revenu. Une bonne corrélation entre les valeurs est obtenue, quel que soit le matériau considéré. Ainsi, par ce travail expérimental, nous validons la méthodologie d'interprétation des courbes de perméation et de désorption.

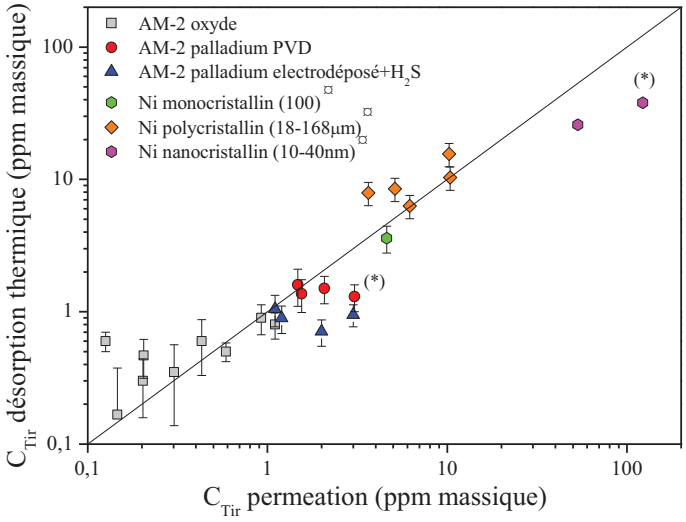


Figure IV.26 - Corrélation entre l'hydrogène piégé irréversiblement déterminé par perméation électrochimique et par désorption thermique pour l'alliage AM-2 (¤ ***[Oudriss11]****).*

Remarquons tout de même quelques écarts pour des chargements importants, localisés par (*) sur la figure IV.26. La répartition des énergies pour un hydrogène dans une matrice métallique suit une distribution type Gaussienne centrée autour d'une valeur maximale E_{TL}. Associées à cette répartition gaussienne des énergies, les probabilités de dépiégeage $p(\Delta E_{TL})$ caractérisent les pièges réversibles et irréversibles dont un chevauchement est mis en évidence sur une gamme d'énergie **[Kirchheim82, Kirchheim88]** (figure IV.27). Dans cette zone particulière, la réversibilité du piège considéré s'avère délicate à évaluer (mi-réversible ? mi-irréversible ?) indiquant que l'hydrogène piégé à ce niveau aura davantage de difficulté à être désorbé. L'unique solution est de laisser plus de temps à l'hydrogène réversiblement piégé pour favoriser la désorption. Or, la détermination des concentrations d'hydrogène est réalisée directement à partir des courbes de désorption électrochimique. De fait, il semblerait qu'une sous-estimation de la concentration en hydrogène réversible soit réalisée au profit de la concentration en hydrogène irréversible. Les dosages ayant été réalisés longtemps après les essais de perméation électrochimique, la quantité restante pourrait avoir désorbée pendant cette période pour laquelle l'échantillon est resté à la température ambiante. Toutefois, tous les résultats présentés auparavant ne sont pas remis en question puisque le phénomène observé ici ne semble se produire que pour des concentrations importantes d'hydrogène, obtenues avec un dépôt de palladium ou sur le nickel nanocristallin.

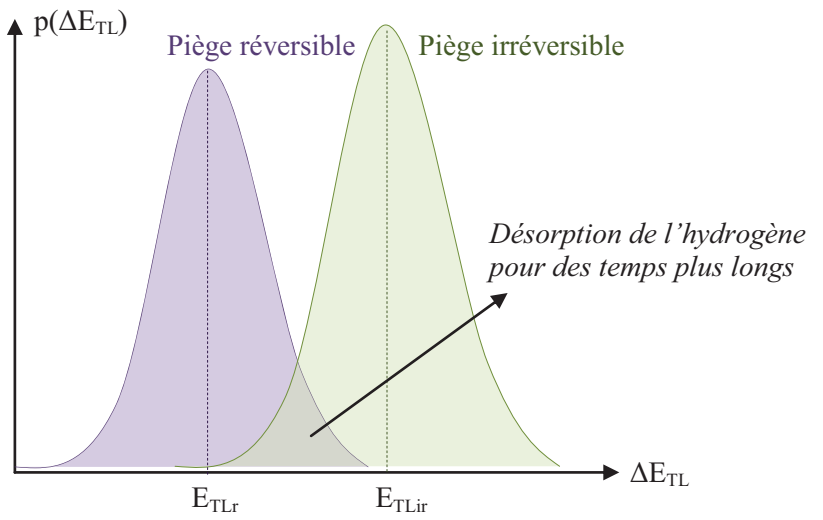


Figure IV.27 - Représentation schématique des probabilités de dépiégeage $p(\Delta E_{TL})$ en fonction de l'énergie de piégeage afin de mettre en évidence l'effet cinétique du phénomène de dépiégeage.

D.3 - Evaluation de la concentration maximale

La figure IV.28 présente l'évolution de la concentration totale d'hydrogène déterminée par désorption thermique en fonction du temps de chargement. Nous observons une augmentation de la concentration pour des temps inférieurs à 24 heures puis une stabilisation au-delà de 24 heures. La concentration d'hydrogène admissible pour l'échantillon AM-2 s'avère tendre vers 2 ppm massique, ce qui est habituellement obtenu pour des aciers à haute limite d'élasticité **[Banerjee01, Li09, Kittel10]**. Pour information, les essais de perméation effectués pour un chargement cathodique à 100mA/cm² ont donné un C_{0app} de l'ordre de 0,30 ppm massique pour un régime stationnaire atteint au bout de quatre heures. Ceci semble en bon accord avec l'évolution de la concentration dosée en fonction du temps.
Ce résultat permet de définir 24 heures comme le temps optimal pour le chargement des échantillons avant de réaliser les rampes en température.

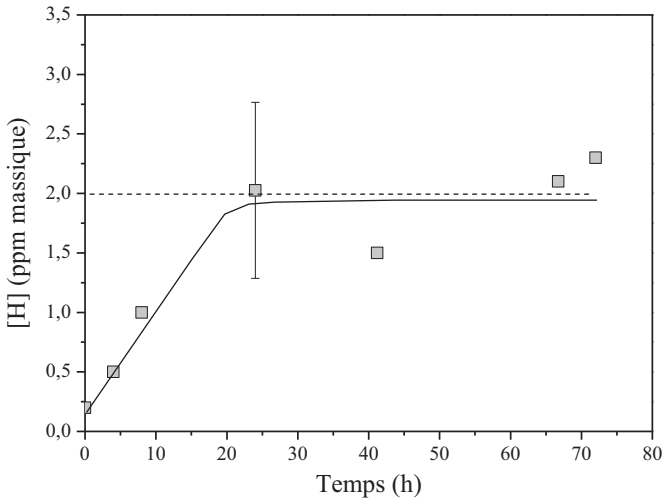


Figure IV.28 - Evaluation de la concentration d'hydrogène en fonction du temps de chargement pour l'alliage AM-2.

D.4 - Détermination des énergies de piégeage ΔE_{TL}

Les spectres de désorption thermique ont été enregistrés pour des vitesses de balayage de 114 à 380K/min. La figure IV.29 illustre chacun des pics obtenus par la TDS. Pour une vitesse de rampe donnée, nous observons une succession de pics dont le maximum correspondrait à une température précise. Un déplacement des maximums des pics de désorption avec l'augmentation de la vitesse de rampe est observé. Nous remarquons que les pics sont déplacés vers la droite indiquant ainsi la dépendance de la cinétique de désorption avec la vitesse de la rampe en température comme le traduit l'équation (IV.4). Ce constat a déjà été observé dans le cadre d'étude sur le fer pur **[Choo82]** ou sur des structures plus complexes tels que des aciers bas carbone **[Ramunni06]**, le couple ferrite/perlite **[Takai02]**, des aciers duplex inoxydables **[Dabah10]**.

Dans le cas l'alliage AM-2, le spectre est simulé par la somme de quatre Gaussiennes permettant d'accéder à l'énergie d'activation des pièges ΔE_{TL} à partir des évolutions linéaires reliant $\ln\left(\varphi/T_p^2\right)$ et $1/T_P$ (figure IV.30). Le tableau IV.10 regroupe les valeurs des énergies d'activation associées à chaque pic. Nous obtenons des énergies de piégeage de faibles amplitudes de l'ordre de 0,12 eV en moyenne (sur T_{P1} et T_{P2}), suivi d'une énergie de moyenne amplitude de 0,27 eV puis d'une énergie de forte amplitude de 0,54 eV. La technique de perméation électrochimique a permis d'estimer l'énergie de piégeage en suivant l'évolution de $\ln\left(C_T/C_L\right)$ en fonction de 1/T (chapitre IV, §B.2.2). La valeur obtenue est proche de 0,58 eV ce qui est en bon accord avec celle calculée à l'issu des essais de désorption thermique (0,54 eV). Ceci corrobore le fait que la technique de perméation électrochimique ne permet de mesurer que la réponse du site le plus important en terme d'énergie. Cette démarche témoigne de la complémentarité des deux techniques.

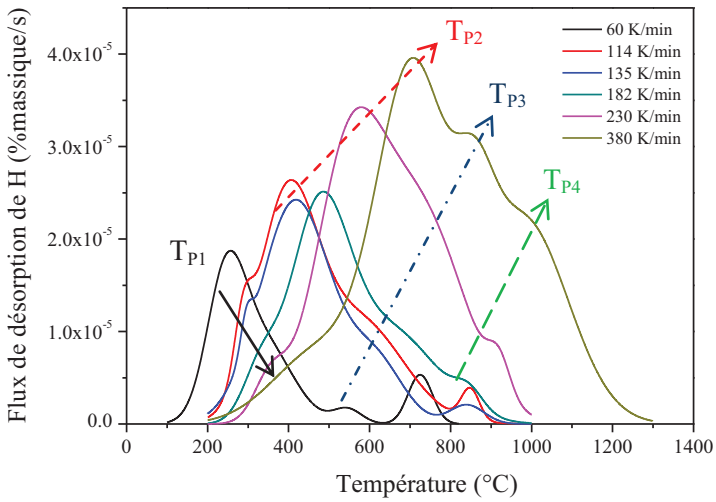


Figure IV.29 - Spectres de désorption thermique en fonction de la vitesse de balayage φ pour l'alliage AM-2.

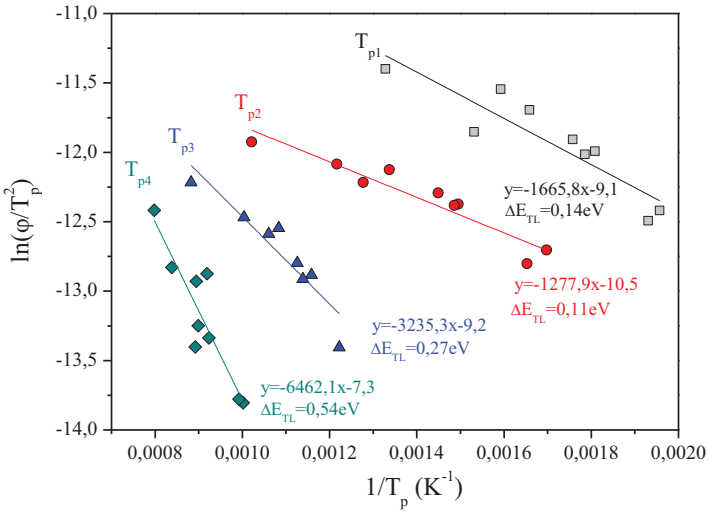


Figure IV.30 - Détermination expérimentale des énergies d'activation ΔE_{TL} pour pour l'alliage AM-2.

Tableau IV.10 - Valeurs des énergies d'activation ΔE_{TL}

	T_{P1}	T_{P2}	T_{P3}	T_{P4}
ΔE_{TL} (eV)	0,14	0,11	0,27	0,54

Les énergies pouvant être confrontées sont celles provenant de l'étude du fer α (figure I.23-a) et d'un acier martensitique revenu (figure I.23-b). Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de Ramunni *et al.* sur des aciers très bas carbone **[Ramunni06]** (0,13, 0,24 et 0,50eV) et proches de ceux de Wang

et al. **[Wang07]** sans certifier les sites mis en jeu. Dans le cadre de nos travaux, après comparaison de l'évolution de N_T avec la densité de dislocations et des modèles proposés par Mine *et al.* **[Mine10]**, nous avions mis en évidence que le site préférentiel de la ségrégation de l'hydrogène au sein de la structure martensitique trempée et revenue est le cœur des dislocations **[Frappart10]**. Ainsi, les fortes énergies (0,54 eV) correspondraient donc au piégeage au cœur des dislocations.

Par ailleurs, le piégeage réversible, de l'ordre de 0,30 eV, consisterait à une ségrégation sur le champ élastique des précipités cohérents voire semi-cohérents ou des dislocations **[Frappart10[2]]**. Ainsi, les moyennes énergies (0,27 eV) seraient à mettre en relation avec le champ élastique généré par ces deux hétérogénéités. De plus, nous avions montré par perméation que l'énergie d'activation de la diffusion E_a pour chaque alliage est égale à 0,26eV (figure IV.20) indiquant que le piégeage réversible aurait une influence majeure dans la diffusion de l'hydrogène, ce qui a été démontré lors de l'étape de désorption électrochimique (figures IV.11 et IV.12) et par les divers travaux de la littérature (tableau I.8).

Selon Wang *et al.* **[Wang07]** et les travaux en calcul *ab-initio* de Jiang *et al.* **[Jiang04]**, les plus faibles énergies seraient attribuées à l'hydrogène localisé au niveau des sites interstitiels. Néanmoins, nous avons mis en évidence deux énergies bien distinctes (0,10 et 0,14 eV) suggérant l'existence de deux sites de faible énergie. Les travaux en dynamique moléculaire de W.A. Counts *et al.* **[Counts10]** ont montré que la barrière énergétique pour la diffusion interstitielle de l'hydrogène en présence d'atome de carbone est incrémentée de 0,09eV. Les atomes de molybdène n'ont aucune influence sur la barrière énergétique. Ainsi, nos résultats supposeraient la différenciation entre deux natures de sites interstitiels caractérisés par des barrières énergétiques liées à la présence ou non de carbone.

Synthèse sur la corrélation entre la technique de perméation électrochimique et le dosage par la spectroscopie de désorption thermique

De manière à s'assurer de procédure d'interprétation des résultats de perméation, la spectroscopie de désorption thermique a été mise en œuvre. Celle-ci a permis de vérifier la technique de calcul de la concentration en hydrogène piégé irréversiblement quel que soit le matériau étudié. Même si quelques écarts ont été observés, ceux-ci ne concernent pas les autres résultats présentés dans ce mémoire puisque, de manière générale, les études sont réalisées sur des membranes oxydées et pour des densités de courant de chargement moins élevées (20mA/cm^2 pour les études en température, l'influence d'un état de contrainte). De plus, la réalisation de la spectroscopie de désorption thermique justifie la présence de trois types de sites de diffusion ou de piégeage de l'hydrogène pour ce type de microstructure: les sites interstitiels (0,1-0,2eV), les sites de piégeage réversible (0,3eV) et les sites de piégeages irréversibles (0,5-0,6eV). La valeur de l'énergie caractérisant un piégeage fort est analogue à celle déduite des essais de perméation confirmant de nouveau la bonne approche de l'interprétation des courbes de perméation, de désorption et l'utilisation des modèles de piégeage.

Cette technique soulève malheureusement des interrogations quant à la stabilité de l'échantillon lorsque celui-ci est soumis à des températures pouvant aller jusqu'à 1200°C. Dès lors que celui-ci subit une augmentation de température, de nombreuses transformations de phase ont déjà eu lieue, notamment à des températures aussi élevées. Malgré cela, les relations linéaires reliant $\ln\left(\varphi/T_p^2\right)$ *et* $1/T_p$*, les valeurs des énergies (TDS et perméation) et les références avec la littérature indiquent une surprenante fiabilité dans les interprétations même si l'effet des modifications microstructurales reste inexpliqué. Des analyses par DSC (Differential Scanning Calorimetry) offriraient la possibilité de conduire une réflexion sur l'état du matériau lorsque celui-ci subit une rampe en température avec de fortes vitesses de balayage.*

CHAPITRE V

Influence d’un état mécanique sur la diffusion, la solubilité et le piégeage de l'hydrogène

Sommaire - Chapitre V

A - La perméation électrochimique sous contrainte imposée 195

A.1 - La préparation des échantillons 195

A.2 - Le montage expérimental 195

A.3 - La procédure expérimentale d'un essai de perméation électrochimique sous un état mécanique imposé 197

B - Influence d'un état de contrainte imposé 197

B.1 - Comportement générale des courbes de perméation électrochimique 198

B.2 - Influence d'une déformation sur le coefficient de diffusion apparent D_{app} 200

B.3 - Influence d'une déformation sur la concentration en hydrogène interstitiel C_L 202

B.4 - Influence d'une déformation sur la concentration en hydrogène piégé réversiblement C_{Tr} ... 207

B.5 - Influence d'une déformation sur la concentration en hydrogène piégé irréversiblement C_{Tir} 210

C - Effet d'un état mécanique sur les énergies d'activation 215

Synthèse sur le rôle d'un état de contrainte sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène .. 220

Influence de la déformation sur la diffusion, la solubilité et le piégeage de l'hydrogène

La fragilisation par l'hydrogène (FPH) est responsable de la rupture prématurée de structures métalliques dans un environnement agressif (H_2S dans l'industrie pétrolière) ou dû à des phénomènes physico-chimiques (décharge cathodique causée par une surprotection cathodique par exemple). Ces dégradations sont liées à l'adsorption en surface puis à l'absorption et au piégeage de l'hydrogène dans le matériau. L'interaction entre les processus de diffusion et de ségrégation de l'hydrogène est un élément déterminant dans la compréhension des processus d'endommagement associés à l'hydrogène. Lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte mécanique et à un milieu agressif, l'action conjuguée de ces deux paramètres peut conduire à des effets de synergies. De manière générale, l'hydrogène à tendance à fragiliser l'acier conduisant une réduction de sa ductilité ou à une rupture par quasi-clivage ou de type intergranulaire. En revanche, les mécanismes d'endommagement semblent encore soulever des interrogations quant à la ségrégation et/ou le transport de l'hydrogène par les dislocations sur les aspects différés de la rupture. En particulier dans les conditions de service pour lesquelles les aciers martensitiques revenus sont régulièrement sollicités dans un domaine d'élasticité ($\sigma < 80\% \ \sigma_{0,2\%}$) correspondant à l'activation de processus physiques associés à la « micro-plasticité » (mobilité des dislocations coins, restauration d'un pré-écrouissage) qui peuvent interagir avec l'hydrogène.

Le chapitre II a permis de mettre en évidence l'existence de trois domaines de comportement mécanique associés à l'élasticité, à la micro-plasticité et à la plasticité généralisée lorsque le matériau est sollicité dans un domaine de 0 à 85% de la limite d'élasticité. Le chapitre IV a montré que la microstructure influait sur la diffusivité et la solubilité de l'hydrogène, notamment avec la présence de dislocations qui semblerait être des sites de piégeage préférentiel pour l'hydrogène. La mobilité des dislocations étant le moteur de la plasticité, qu'en est-il de l'effet de la déformation sur la diffusion, la solubilité et le piégeage de l'hydrogène ? Certains travaux soulignent le fait que le coefficient de diffusion reste constant et que la solubilité de l'hydrogène augmente dans le domaine d'élasticité confirmant la théorie thermodynamique des corps contraints. Selon cette dernière, la relation déduite de l'expression du potentiel chimique est la suivante : $Ln\left(C/C_0\right)=\left(\sigma_m \bar{V}_H /RT\right)$ où σ_m est la pression hydrostatique et $\bar{V}_H$ est le volume partiel de l'hydrogène. Les métaux purs tels que le nickel ou le fer α ont généralement fait l'objet de l'étude de la déformation sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. De ce fait, la gamme de contraintes hydrostatiques reste généralement inférieure à 50MPa. Dans le cas des aciers martensitiques revenus, les limites d'élasticité sont plus élevées d'où des pressions hydrostatiques importantes. Sans prévoir de réelles différences de comportement avec les métaux modèles, la génération de pressions hydrostatiques très élevées permettrait de montrer un effet sur les concentrations en hydrogène interstitiel et piégé et de "valider" l'équation

$Ln\left(C/C_0\right)=\left(\sigma_m \bar{V}_H /RT\right)$ sur ce type d'acier à haute limite d'élasticité. Par ailleurs, la présence de dislocations ou de lacunes résiduelles soulève une réflexion quant à leur influence sur la diffusion, la solubilité et le piégeage dans le domaine d'élasticité mais également dans le domaine de plasticité.

Dans ce chapitre, nous proposons de mettre en évidence les évolutions du coefficient de diffusion apparent et des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé lorsque le matériau est soumis à une déformation élastique et plastique. Pour cela, il s'agit d'étudier chacun des domaines de comportement mécanique par l'intermédiaire d'un montage original de perméation électrochimique *in-situ*. Afin de mettre en avant l'effet de la taille des anciens grains austénitiques, nous étudieront les matériaux qui présentent des tailles de grains minimales et maximales à savoir l'alliage modèle AM-2 et l'alliage industriel AI-SS. A l'issu du chapitre IV, aucun critère fiable n'a permis de distinguer deux aciers vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène. Or, l'un des objectifs de ce travail est de démontrer la capacité de la perméation électrochimique à différencier un matériau dit Sour Service (capable de résister à un environnement gazeux chargé d'H_2S) d'un matériau non Sour Service. C'est pourquoi, l'étude des deux nuances industrielles AI-NS (Non Sour Service) et AI-SS (Sour Service) s'impose d'elle-même. En parallèle de ces travaux, des essais de perméation sous anneaux de contrainte sont effectués au Vallourec Research Aulnoye (VRA) sur les alliages industriels AI-NS et AI-SS d'où la possibilité d'effectuer une comparaison directe entre les deux procédures expérimentales.
Une seconde partie concerne une étude en température dans le domaine d'élasticité. Celle-ci permettrait de mettre en évidence le rôle de la pression hydrostatique sur les différentes énergies d'activations.
Notons finalement que l'effet des défauts de surface générés par la déformation sur la réactivité des surfaces ne sera pas étudié ici. Des travaux ont déjà été amorcés sur des poly-cristaux de nickel lors de la thèse de Hafida El Alami **[El Alami07]** et développés actuellement lors de la thèse de Choukri Lekbir **[Lekbir11]**. Bien que les matériaux présentent des cristallographies différentes (c.f.c pour le nickel et t.c pour les aciers étudiés), les mécanismes d'émergence de dislocations créant des défauts géométriques sont comparables. Cependant, les déformations peuvent atteindre 50% dans le cas du nickel ce qui est bien plus élevé que celles étudiées ici (≤2%).

A - La perméation électrochimique sous contrainte imposée

A.1 - La préparation des échantillons

Les éprouvettes prismatiques de perméation sont découpées par électroérosion dans l'épaisseur de la tôle et parallèlement au sens de laminage. L'épaisseur initiale est de 1,2±0,1mm. Avant les essais de traction ou de relaxation, les éprouvettes sont polies mécaniquement jusqu'au grade 4000. Elles sont nettoyées à l'éthanol puis séchées à l'air ambiant. Les dimensions sont données dans l'annexe 8 (§B.1).

A.2 - Le montage expérimental

La figure V.1 schématise le dispositif de perméation utilisé dans cette étude (figure V.1). Les essais de perméation sous contrainte imposée ont été réalisés sur une machine de fatigue INSTRON de capacité 100kN. Le montage de perméation est composée de deux compartiments thermostatés par un thermocryostat LAUDA RK8 CS, d'électrodes de référence au sulfate saturé ESS ($Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$), de contre-électrodes en platine, de potentiostats Radiometer PGP201 pour la polarisation des faces de chargement et de détection couplé au logiciel Voltalab 21 pour l'acquisition des données. L'échantillon est positionné dans un porte-échantillon en téflon dont l'ouverture est de 2 cm de diamètre soit une surface active de 3,14 cm^2. L'étanchéité est assurée par un film de silicone d'un millimètre d'épaisseur. La connexion électrique est directement effectuée sur le mors de la machine de fatigue et la résistance de ce montage est inférieure à 0,3Ω. Les électrodes de référence sont placées dans des allonges de Luggin remplies de solution saturée de sulfate de potassium et sont située à 6 cm de l'électrode de travail. Les contre-électrodes sont positionnées à moins de 6 cm de l'électrode de travail.

Les électrolytes utilisés sont les mêmes que ceux de la perméation électrochimique en statique (chapitre III, §A.2). De plus, des études réalisées au VRA sur les alliages AI-NS et AI-SS en perméation sous anneau de contrainte concernent des chargements sous des pressions partielles d'H_2S (Solution NACE A, 5 % NaCl + 0.5 % CH_3COOH, pH 2,6-2,8, 1 bar H_2S) avec un dépôt de palladium sur la face de détection.

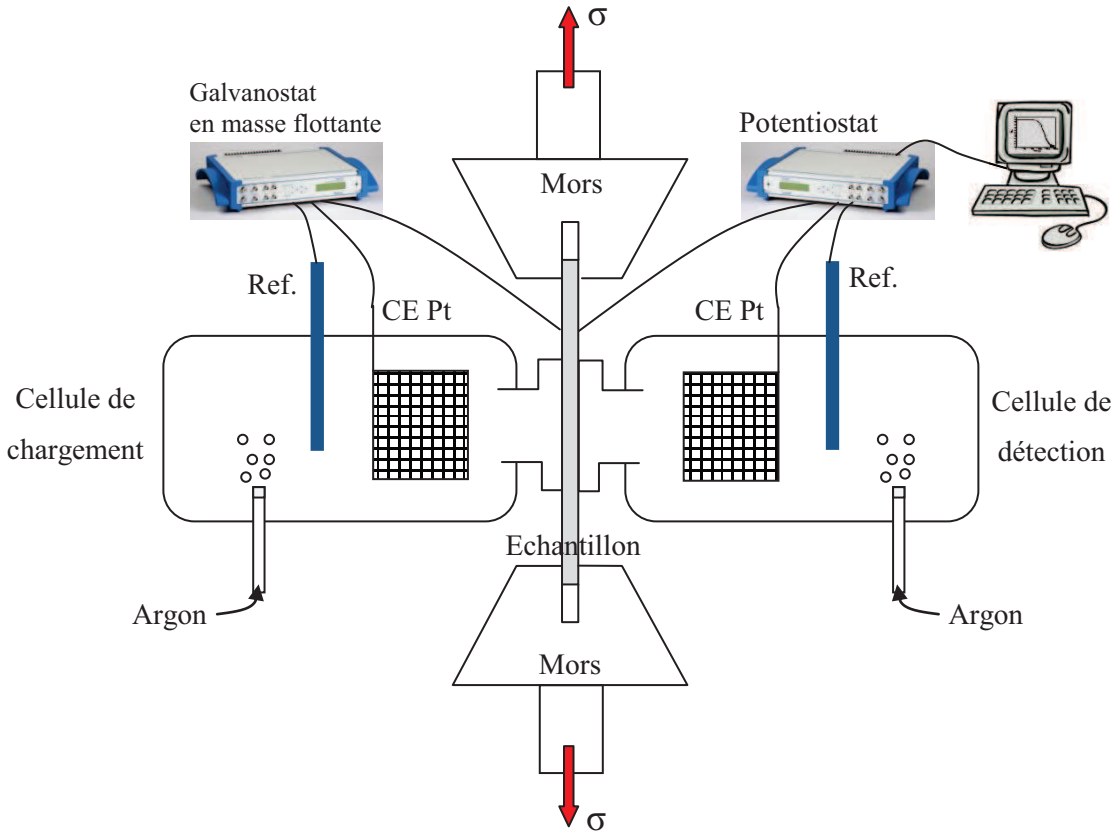


Figure V.1 - Montage expérimental et schéma simplifié de la perméation électrochimique in-situ sous un état de contrainte.

A.3 - La procédure expérimentale d'un essai de perméation électrochimique sous un état mécanique imposé

Les phénomènes de diffusion et de ségrégation de l'hydrogène sont étudiés pour plusieurs contraintes correspondant à des pourcentages de la limite d'élasticité $\sigma_{0,2\%}$ (ou YS pour Yield Strength). L'annexe 8 (§B.3) présente un algorithme permettant de procéder à un essai de perméation électrochimique sous contrainte. Les étapes sont similaires à celles de la perméation électrochimique en statique (annexe 8, §A.3). Cependant, une étape vient s'ajouter à la procédure de perméation. Elle consiste à imposer l'état mécanique sous une vitesse de déformation de $\dot{\varepsilon} = 10^{-5}\ s^{-1}$. En se basant sur les essais mécaniques décrits dans le chapitre II, la contrainte est imposée sans utilisation de l'extensomètre. Une fois la contrainte atteinte, le porte-échantillon et les deux compartiments thermostatés sont placés sur l'éprouvette en moins de dix minutes (Etape 4). La production d'hydrogène est assurée par une polarisation cathodique à 20mA/cm² sous une température de 20°C.

B - Influence d'un état de contrainte imposé

Dans cette partie, il s'agit d'analyser le rôle de la contrainte sur trois matériaux martensitiques revenus de compositions et de microstructures distinctes. Le premier est la nuance modèle AM-1 qui présente la microstructure la plus grossière (figure II.1). Les deux autres correspondent aux alliages industriels AI-SS et AI-NS de microstructure plus fine.

Rappelons que l'acier AM-1 est considéré comme modèle grâce à sa composition chimique simplifiée et ses échelles d'hétérogénéités contrôlées. Donc, la démarche expérimentale présentée ici sera davantage détaillée sur ce matériau. Par exemple, la figure V.2 illustre le début de la courbe de traction ainsi que les contraintes appliquées lors des essais de perméation sous contrainte. Sur cette figure sont rappelés les domaines de comportement mécanique : les domaines d'élasticité, de micro-plasticité et de plasticité généralisée. A la fin du chapitre II, nous nous interrogions sur l'effet de chacun sur la diffusion et la ségrégation de l'hydrogène. C'est pourquoi nous proposons de mettre en évidence l'influence d'un état mécanique sur le coefficient de diffusion apparent et les concentrations en hydrogène interstitiel et piégé.

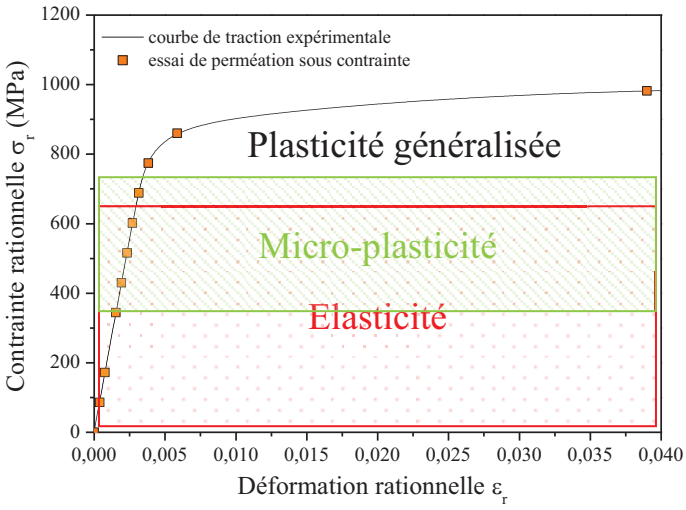


Figure V.2 – Courbe de traction expérimentale et les contraintes appliquées en perméation sous contrainte concernant l'alliage modèle AM-1.

B.1 - Comportement générale des courbes de perméation électrochimique

Les essais de perméation électrochimique sont effectués pour différents états de contrainte dans le domaine d'élasticité, de micro-plasticité et de plasticité généralisée comme le présente la figure V.3. Ces résultats démontrent que le courant en régime stationnaire augmente dans les domaines d'élasticité et de micro-plasticité. De plus, un accroissement du temps de sortie relatif à une diminution de la cinétique de diffusion dans le domaine de plasticité généralisée est observé. La désorption semble être moins affectée dans les deux premiers domaines de comportement. En fonction de la contrainte appliquée, la diminution progressive des cinétiques de diffusion et de désorption (décalage des courbes vers des temps plus importants) indiquerait un effet barrière lié à la multiplication de la densité de dislocations.

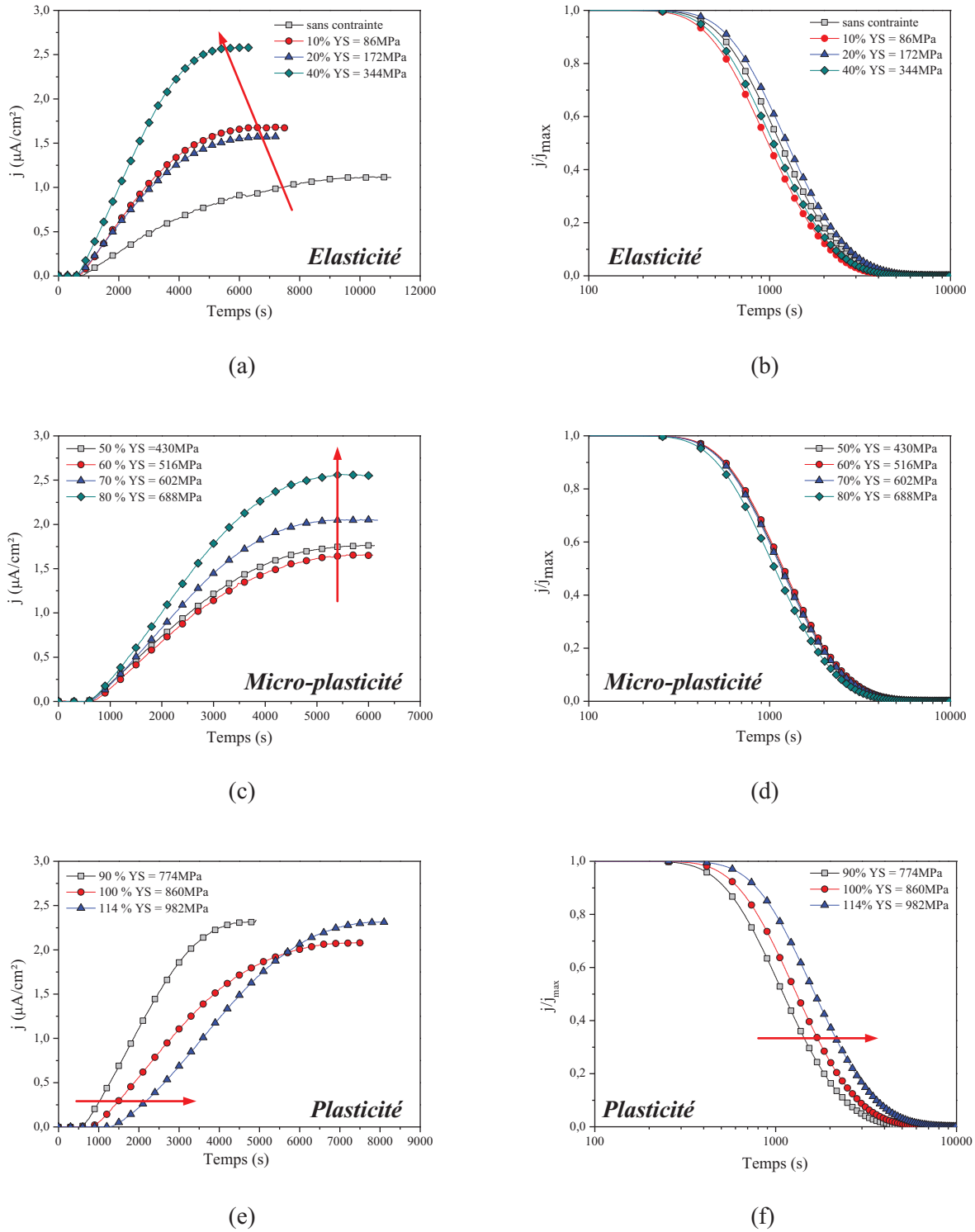


Figure V.3 – Etapes de perméation et de désorption électrochimiques pour l'élasticité (a,b), la micro-plasticité(c,d) et la plasticité généralisée (e,f) pour l'alliage modèle AM-1 sous j_{ch}=20mA/cm² et T=20°.

B.2 - Influence d'une déformation sur le coefficient de diffusion apparent D_{app}

L'analyse de chacune des courbes de chargement permet d'extraire le coefficient de diffusion apparent et la concentration moyenne et de les mettre en regard de la contrainte appliquée lors de l'essai de perméation *in-situ* (figure V.4). Le coefficient de diffusion apparent reste constant en-dessous de 750MPa puis décline rapidement. Cette contrainte seuil correspondrait définitivement à la transition entre la micro-plasticité et la plasticité (tableau II.8).

La concentration moyenne augmente de manière exponentielle jusqu'à 350-400 MPa puis une chute est obtenue. La contrainte pour laquelle est observée cette réduction de concentration semble être associée à la transition entre l'élasticité et la micro-plasticité. Par la suite, cette concentration augmente progressivement avec la contrainte appliquée dans les domaines de micro-plasticité et de plasticité. Notons tout de même un gap vers 750MPa moins bien défini que le premier. Cette concentration, qui est une mesure globale de la concentration totale dans la membrane, est abusivement utilisée dans la littérature pour se référer à la solubilité, normalement réservée pour la concentration en hydrogène interstitiel **[San Marchi07]**. Or, lors de l'étape de chargement, la détermination de C (pour rappel $C \approx C_{0app}$ dans le cas d'une membrane oxydée) ne permet pas de distinguer directement entre l'hydrogène interstitiel et piégé. C'est pourquoi il n'est pas surprenant de ne pas trouver de corrélation directe entre C et D_{app}, excepté dans le domaine de plasticité généralisée.

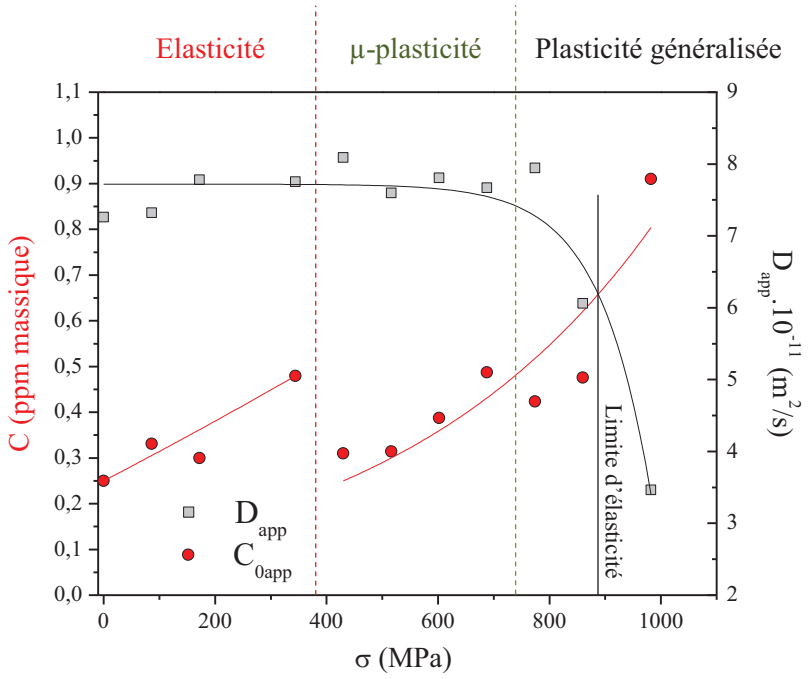


Figure V.4 - Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} et de la concentration moyenne C en fonction de la contrainte appliquée σ dans le cas du AM-1 sous $j_{ch}=20mA/cm^2$ et T=20°C.

Concernant le coefficient de diffusion apparent, celui-ci n'évolue pas dans le domaine d'élasticité ($\sigma<\sigma_{0,2\%}$). Cette constance peut être approchée par les modèles de piégeage **[McNabb63, Oriani70, Krom00]**. Généralement, le modèle définie le coefficient de diffusion apparent comme une fonction de les concentrations en hydrogène interstitiel et piégé selon la relation suivante : $D_{app}=D_L/(1+\partial C_T/\partial C_L)$. En conséquence, la valeur constante du coefficient de diffusion apparent suggère que $\partial C_T/\partial C_L$ n'évolue pas dans cette gamme de contraintes, sous l'hypothèse que D_L ne dépend pas de la contrainte.

Ces résultats confirment également les données de la littérature sur le fait que le coefficient de diffusion reste constant et que la concentration en hydrogène est surement reliée à la contrainte selon une relation du type $Ln(C/C_0)=(\sigma_m \bar{V}_H/RT)$ dans le domaine d'élasticité **[Wried70, Bockris71, Hwang94]**. Par ailleurs, la diminution du coefficient de diffusion et l'augmentation de la concentration dans le domaine de plasticité corroboreraient le rôle des dislocations sur le piégeage de l'hydrogène **[Huang03]**. Autrement dit, l'excès du nombre de sites de piégeage engendré par la multiplication des dislocations provoque une concentration dans la membrane plus élevée ralentissant ainsi les cinétiques de diffusion (chapitre IV, §C.1). Dans le cas du fer α, de fortes déformations plastiques induisent un nombre de sites de piégeage variant de 5.10^{20} à $1{,}8.10^{23} m^{-3}$ **[Kumnick80]**.

Néanmoins, les évolutions de la concentration totale et du coefficient de diffusion apparent ne permettent pas d'indiquer quel est le type de site responsable de telles modifications (site interstitiel, site de piégeage réversible ou irréversible ?). Il semblerait donc judicieux de représenter les concentrations en hydrogène interstitiel et piégé en fonction de la contrainte. Ceci permettrait de mettre en évidence l'effet de la variation du comportement mécanique responsable des changements de propriétés vis-à-vis de la diffusion.

La figure V.5 présente les évolutions du coefficient de diffusion apparent en fonction de la contrainte pour chacune des nuances étudiées (figure V.5). Notons que le coefficient de diffusion demeure constant dans le domaine d'élasticité au sens de l'ingénieur ($\sigma<\sigma_{0,2\%}$) et que le classement des matériaux obtenu dans le chapitre précédent est respecté (chapitre IV, figure IV.16). Par comparaison avec l'alliage modèle, la transition entre la micro-plasticité et la plasticité semble être atteinte par le AI-NS et le AI-SS sans provoquer une chute du coefficient de diffusion.

L'affinement de la microstructure et donc l'augmentation de défauts cristallins (dislocations intra ou inter lattes) pourrait être à l'origine de cette stabilité de comportement pour lequel la diminution de la taille des grains retarde la mobilité des dislocations. Malheureusement et dû à des éprouvettes très fines, des problèmes de concentrations de contraintes ont empêché d'obtenir des états de contraintes atteignant le domaine de plasticité généralisée. Dans le reste de l'analyse, nous travaillerons dans les domaines d'élasticité et de micro-plasticité qui s'avèrent être les domaines de comportement mécanique privilégiés dans le cadre d'une application industrielle type « Oil & Gaz ».

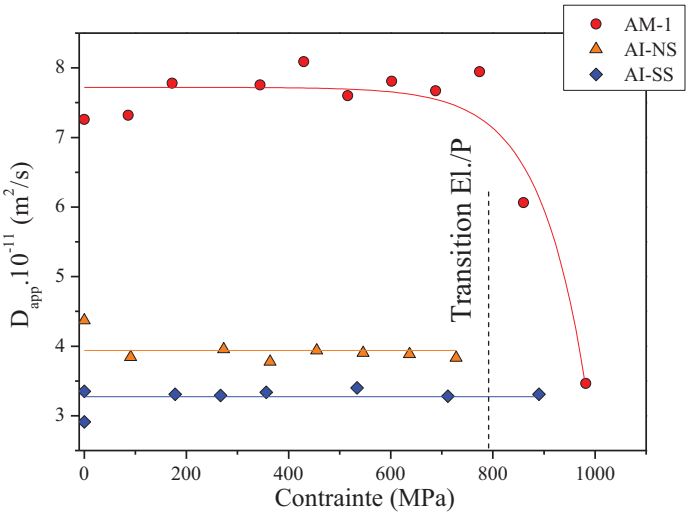


Figure V.5 - Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de la contrainte appliquée σ pour les trois alliages étudiés avec $j_{ch}=20mA/cm^2$ et T=20°C.

B.3 - Influence d'une déformation sur la concentration en hydrogène interstitiel C_L

L'étape de désorption électrochimique permet d'accéder aux trois natures d'hydrogène. Dans ce paragraphe, nous nous concentrons sur l'hydrogène interstitiel qui, d'après la théorie [**De Kazincsy55, Beck66, Wriedt70, Bockris71, Kirchheim86, Hwang94]**, dépend de la pression hydrostatique ($\sigma_m=\sigma/3$). Effectivement, la concentration d'hydrogène interstitiel C_L augmente avec la contrainte appliquée dans les régimes I et II (Figure V.6). Un saut dans le profil de concentration est observé aux environs de 400MPa suggérant un changement de comportement mécanique pouvant être lié à l'échappement des dislocations coins, le phénomène caractérisant la micro-plasticité.

La concentration en hydrogène interstitiel évolue de manière exponentielle quel que soit le régime considéré (régimes I ou II) d'où l'expression générique de la solubilité dépendante de la pression hydrostatique :

$$\frac{C_L}{C_{L0}} = \exp\left(\frac{\sigma_m \times \bar{V}}{RT}\right) \qquad \text{(V.1)}$$

avec C_L la concentration lors d'un essai sous contrainte, C_{L0} la concentration sans contrainte, σ_m la contrainte hydrostatique, R la constante des gaz parfaits et T la température. Cette équation introduit le terme $\bar{V}$ relatif au volume partiel molaire de l'hydrogène (distorsion de la maille cristallin sous l'effet de l'insertion d'un hydrogène dans un site tétraédrique) et donc au volume du site associé à la

diffusion interstitielle de l'hydrogène. Le volume partiel molaire de l'hydrogène est égal à $\bar{V}_H = 2.10^{-6} m^3 / mol$ **[Sturges69, Hirth80, Hwang94]** et, pris comme référence, permettra d'être comparé au volume $\bar{V}$ déduit des évolutions expérimentales (figure V.6). La comparaison de ces deux grandeurs conduirait à appréhender la nature de la diffusion de l'hydrogène au niveau des sites interstitiels : une diffusion purement ($\bar{V} \approx \bar{V}_H$) ou « partiellement » interstitielle ($\bar{V} > \bar{V}_H$) ?

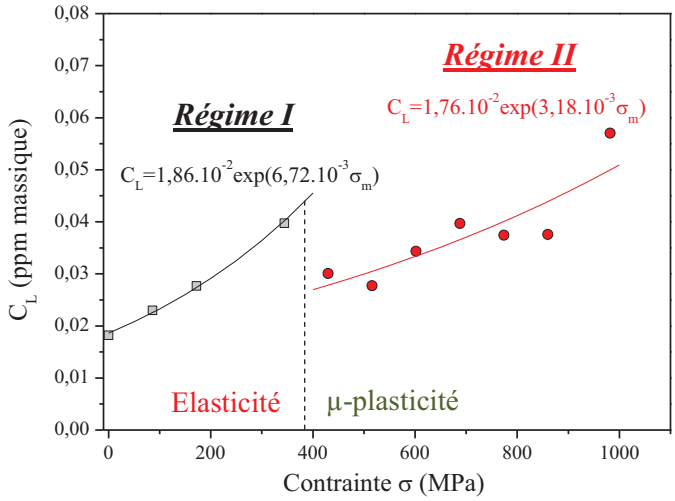


Figure V.6 - Evolution de la concentration interstitielle en hydrogène C_L en fonction de la contrainte appliquée pour l'alliage modèle AM-1 sous j_{ch}=20mA/cm² et T=20°C.

En résumé, la contrainte appliquée augmente le flux en régime stationnaire et au final, la concentration en hydrogène interstitiel. Lorsqu'un métal est sujet à une distorsion élastique, il peut accepter une plus grande quantité d'hydrogène interstitiel du à l'élargissement des sites interstitiels disponibles pour la diffusion **[Bockris71]**. Ainsi, la solubilité peut être reliée à la pression hydrostatique par la relation (V.1). Les deux modélisations exponentielles associées à chacun des régimes permettent de déterminer une valeur du volume molaire $\bar{V}$ impliqué dans la diffusion de l'hydrogène.

Dans le premier régime associé au domaine d'élasticité, $\bar{V} = 16,3.10^{-6} m^3 / mol$. Si le site considéré est une sphère de rayon r, alors le rayon déduit du volume molaire obtenu est de r≈0,19nm. Le volume molaire partiel de l'hydrogène dans le fer α étant de 2.10^{-6} m^3/mol, le précédent résultat suppose l'intervention d'un nouveau site lié à la diffusion interstitielle. En effet, le rayon d'un site tétraédrique ou encore octaédrique est environ dix fois plus petit (r_{Tetra}≈ 0,036nm et r_{octa} ≈ 0,019nm) ce qui considère l'existence d'un autre mécanisme de diffusion. De plus, la valeur du rayon expérimental est à rapprocher de celui d'un atome de fer, de l'ordre de 0,14nm. Par déduction, le mécanisme de diffusion mis en jeu serait un couplage entre les sites interstitiels et les lacunes non restaurées lors du traitement thermique. Une représentation schématique du phénomène montre une succession d'atomes avec un défaut ponctuel au centre (figure V.7). Afin de minimiser l'énergie de cohésion, les autres

atomes de fer vont se déplacer vers cet espace vide créant ainsi un excès de distorsion à proximité de la lacune. L'espace créé engendrera un volume du site interstitiel plus conséquent d'où une augmentation de la concentration en hydrogène interstitiel.

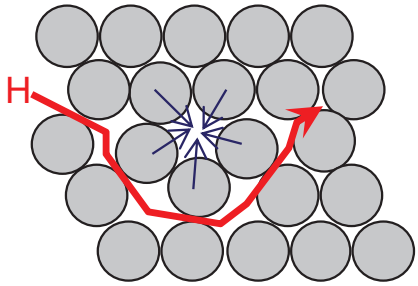


Figure V.7 - Représentation schématique du mécanisme de diffusion faisant intervenir un couplage site interstitiel et lacune.

Dans le second régime, $\bar{V}$ est égal à $7{,}7.10^{-6}$ m^3/mol qui est plus élevé que 2.10^{-6} m^3/mol mais inférieur à celui déterminé pour le domaine d'élasticité. Dans le domaine de micro-plasticité ou de plasticité généralisée, l'évolution de la concentration en hydrogène interstitiel indique un retour vers une diffusion interstitielle classique pour laquelle le rôle des lacunes est réduit. Des deux précédentes remarques, le passage de l'élasticité à la micro-plasticité peut conduire à une restauration partielle du matériau en réduisant la concentration de lacunes d'où un mécanisme de diffusion se dirigeant vers une diffusion purement interstitielle (figure V.8).

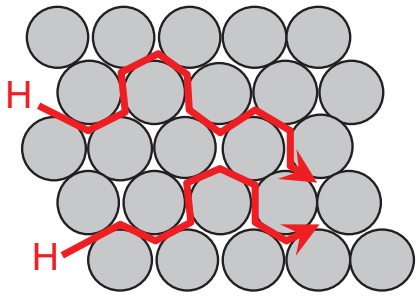


Figure V.8 - Représentation schématique du mécanisme de diffusion purement interstitielle.

La différence entre ces deux régimes peut être expliquée par l'annihilation d'une densité de lacunes. Nous pourrions alors estimer cette concentration restaurée par la comparaison des deux termes pré-exponentiels des régimes I et II relatifs à la concentration interstitielle sans contrainte C_{L0}. Cette densité s'élève à $4{,}7.10^{21} m^{-3}$ représentant $2{,}7.10^{-7}$ lacunes par atome de fer dans notre acier (dans le cas du AM-1, at.%Fe=$2{,}07.10^{28}$). Cet ordre de grandeur est en accord avec des travaux antérieurs effectués sur le fer pur **[Carr04, Sakaki06]** (chapitre I, §A.5). En conclusion, la présence de lacunes, issues du

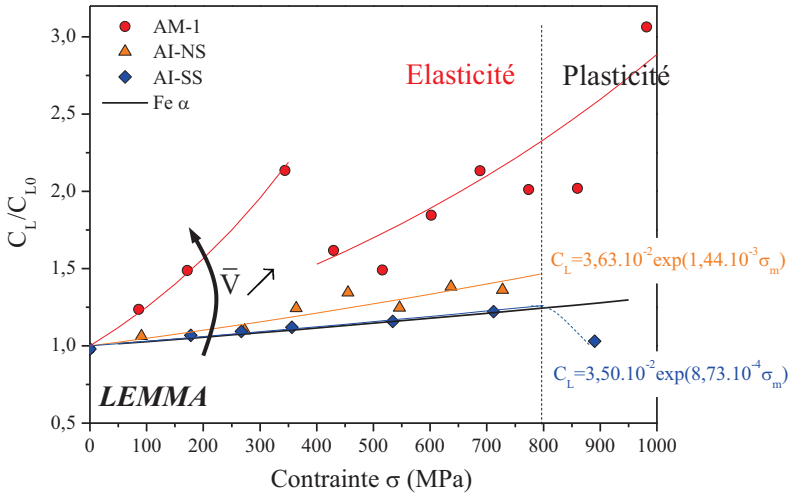
procédé de fabrication, favoriseraient la solubilité dans le domaine d'élasticité et la plasticité offrirait l'opportunité de restaurer en partie la microstructure (annihilation des lacunes).

Les évolutions de la concentration en hydrogène interstitiel en fonction de la contrainte pour chacun des alliages industriels sont présentées sur la figure V.9. Remarquons de nouveau une augmentation de type exponentiel pour les deux nuances sur environ 800MPa soit la gamme de contrainte correspondant au domaine d'élasticité. Notons que le domaine de micro-plasticité n'est pas marquée pour ces deux matériaux puisque d'après les caractérisations mécaniques (chapitre II, §B.3.2), ce domaine ne représenterait qu'un intervalle de 30MPa. La technique de perméation ne permettrait sans doute pas de détecter une signature significative de ce comportement. C'est pourquoi la transition observée autour de 800MPa est directement associée au passage de l'élasticité à la plasticité. Au-delà, nous retrouvons le gap de concentration C_L pouvant être expliqué par une restauration du système (notamment pour l'alliage AI-SS).

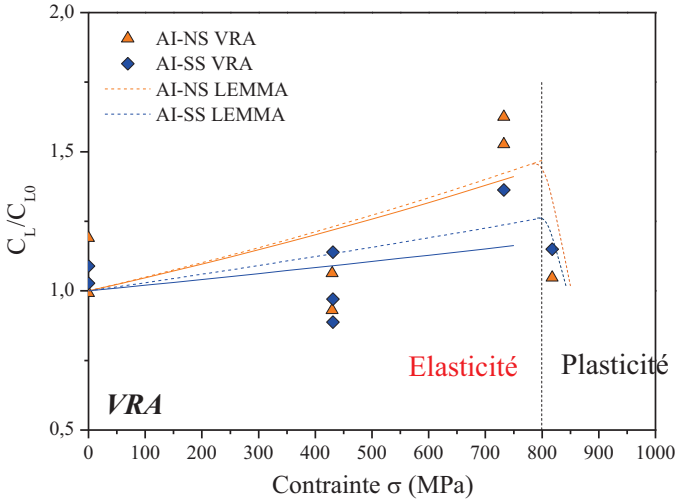
Comme précédemment, la solubilité peut être reliée à la pression hydrostatique par la relation (V.1) et les deux modélisations exponentielles associées à chacun des régimes permettent de déterminer une valeur du volume molaire $\overline{V}$ impliqué dans la diffusion de l'hydrogène. Mise à part les préparations de surface et le mode de chargement, les ordres de grandeurs de volumes sont équivalents (tableau V.1) selon l'alliage considéré et très proche de 2.10^{-6} m^3/mol soit le volume partiel molaire de l'hydrogène dans le fer α sans défauts cristallins. Par conséquent, la restauration du système lors du procédé de fabrication des nuances industrielles aurait permis d'éliminer une grande partie des lacunes résiduelles. Cela suppose également qu'il existe une autre hétérogénéité capable de se restaurer lors de la mobilité des dislocations au-delà de 800MPa.

Tableau V.1 - Valeurs du volume molaire $\overline{V}$ (m^3/mol) impliqué dans la diffusion de l'hydrogène dans les cas des études réalisées au LEMMA et au VRA.

	AM-1	AI-NS	AI-SS
Δσ pour déterminer $\overline{V}$ (MPa)	400	728 / 732	713 / 732
LEMMA	$16,30.10^{-6}$	$3,51.10^{-6}$	$2,13.10^{-6}$
VRA	/	$3,36.10^{-6}$	$1,47.10^{-6}$



(a)



(b)

Figure V.9 - Evolution de la concentration en hydrogène interstitiel normalisée C_L/C_{L0} en fonction de la contrainte appliquée pour les études réalisées au LEMMA (a) et au VRA (b).

Il apparait tout de même que les légères différences entre les concentrations en hydrogène interstitiel (figure V.9-a) et le coefficient de diffusion apparent (figure V.5) entre les AI-NS et AI-SS soulèvent une réflexion sur la notion de diffusion privilégiée pour des solubilités plus élevées. Ces deux paramètres permettraient-ils de distinguer un acier Sour Service d'un acier non Sour Service ?

B.4 - Influence d'une déformation sur la concentration en hydrogène piégé réversiblement C_{Tr}

La contrainte n'affecte pas seulement la solubilité C_L mais également la concentration en hydrogène piégé de manière réversible C_{Tr}, dans le cas de la nuance modèle AM-1. Celle-ci augmente de manière exponentielle avec la contrainte dans une gamme de 0 à 400 MPa au-delà de laquelle nous rentrons dans le domaine de micro-plasticité (figure V.10).

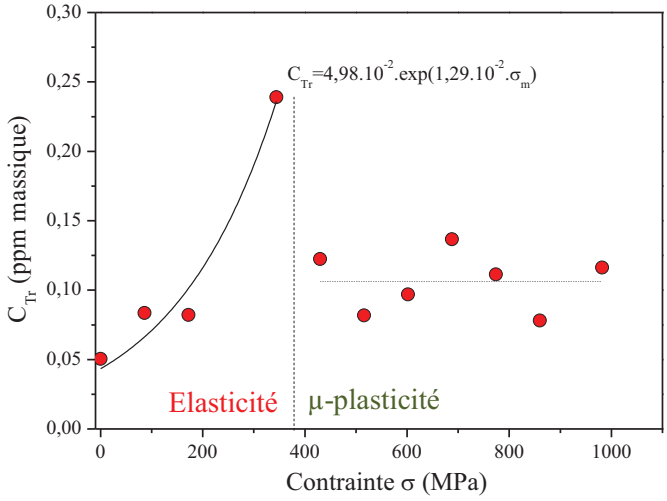


Figure V.10 - Evolution de la concentration en hydrogène piégé réversiblement C_{Tr} en fonction de la contrainte appliquée pour le AM-1 sous 20mA/cm² et T=20°C.

Selon cette dépendance avec la pression hydrostatique σ_m, il apparaît judicieux d'utiliser une formule dérivée de l'équation (V.1) et pouvant s'écrire selon :

$$\frac{C_{Tr}}{C_{Tr_0}} = exp\left(\frac{\sigma_m \bar{V}_{Tr}}{RT}\right) \qquad (V.2)$$

Dans le cas présent, le volume molaire $\bar{V}_{Tr}$ serait associé au site moyennement énergétique généralement de l'ordre de 0,3eV **[Choo82, Thomas02, Matsumoto09]**. Cela suppose que ce paramètre est différent de celui estimé à partir de l'évolution de la concentration en hydrogène interstitiel. L'analyse conduit à un volume de l'ordre de $\bar{V}_{Tr}=3{,}14.10^{-5}m^3/mol$ d'où un rayon du site considéré r=0,23nm (dans le cas d'une hétérogénéité sphérique). Cette grandeur n'est pas inconnue puisqu'elle se rapprocherait de la norme du vecteur de Bürgers dans les matériaux c.c. (où $b=(a/2)[111]=a\sqrt{3}/2$ avec a=0,28nm). Par conséquent, il semble que la distorsion élastique générée par les dislocations coins ou la distorsion du réseau à l'interface matrice/précipité soit à

l'origine du piégeage réversible en accord avec des travaux ultérieurs **[Choo82, Thomas02, Wei05]**. Cependant, la distinction entre ces deux hétérogénéités piégeantes ne parait pas évidente à ce stade de l'interprétation, pour des contraintes inférieures à 400MPa. Néanmoins, au-delà de la transition élasticité-micro-plasticité, notons un état quasi stationnaire de C_{Tr} avec l'augmentation de la contrainte (σ>400MPa). Or, le phénomène de micro-plasticité est caractérisé par la mobilité et la multiplication des dislocations coins suivi des dislocations vis dans le domaine de plasticité généralisée. Si la concentration en hydrogène piégé réversiblement était sensible au champ élastique généré par la dislocation coin, nous pourrions nous attendre à une augmentation dans les domaines de micro-plasticité et de plasticité généralisée, ce qui n'est pourtant pas le cas.

Par déduction, les dislocations coins ne semblent pas être le site de piégeage réversible préférentiel de l'hydrogène dans la gamme de contraintes explorée. Cela suggère un piégeage réversible au niveau de la distorsion élastique autour des précipités cohérents et/ou semi-cohérents en accord avec l'énergie de piégeage proche de 0,3eV. De plus, le saut de concentration observé à 400MPa présume d'une relaxation des contraintes élastiques causée par la multiplication des dislocations à proximité du précipité. Ce phénomène provoque alors une diminution de la concentration C_{Tr}. Ce problème serait analogue à l'évolution de l'état de précipitation vers des systèmes incohérents (figure V.11). Dans les aciers au chrome, la séquence de précipitation essentiellement rencontrées dans la littérature est $M_{2.4}C \rightarrow M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$, résumé dans les travaux de synthèse de S. Mauriès **[Mauriès08]**. Or, les caractérisations et les calculs cinétiques obtenus par MatCal® ont révélé des précipités plutôt cohérents voire semi-cohérents avec la matrice, de type M_7C_3. Ce composé n'est pas l'état stable des carbures généralement rencontrés dans ce type de matériaux. C'est pourquoi, nous nous retrouvons dans la configuration intermédiaire entre (a) et (b) pour laquelle la distorsion élastique est plus importante autour d'un précipité cohérent ou semi-cohérent par rapport à un précipité incohérent.

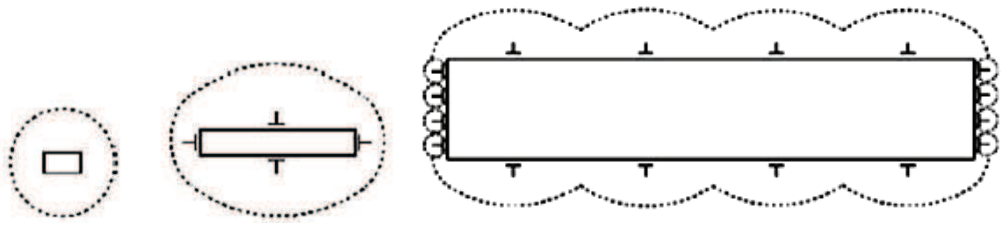
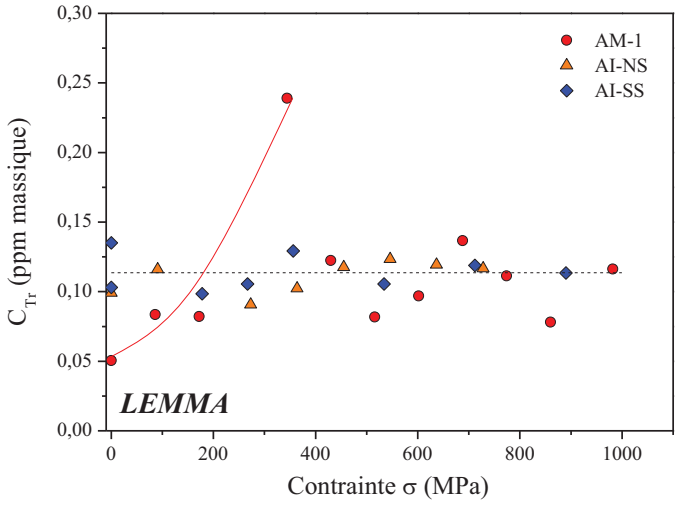


Figure V.11 - Représentation schématique de la cohérence des précipités. (a) Cohérent, (b) semi-cohérent avec une taux de désaccord cristallographique légèrement accommodé par les dislocations et (c) semi-cohérents avec une taux de désaccord cristallographique fortement accommodé par les dislocations dont les extrémités sont pratiquement incohérentes (pas de distorsion élastique) ***[Wei06]***.

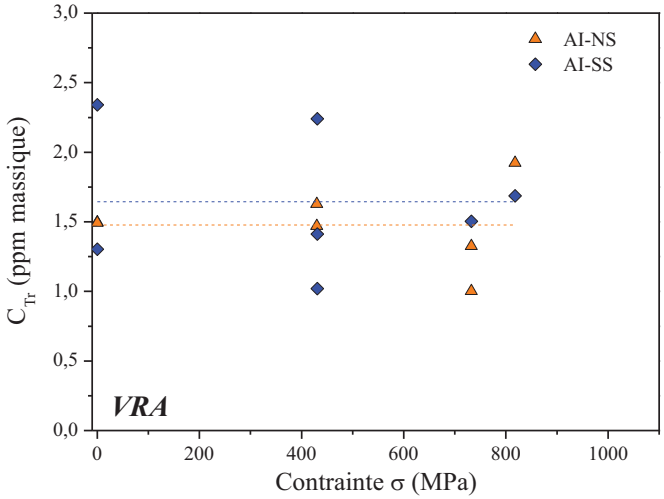
D'après les précédents résultats sur l'alliage modèle AM-1, la concentration en hydrogène piégé réversiblement serait sensible au champ élastique provoqué l'état de la précipitation (« misfit », rayon du précipité…). Le champ élastique a également montré une dépendance avec la pression hydrostatique, notamment dans le domaine d'élasticité. Dans le cas des alliages industriels, la figure V.12 montre que la concentration en hydrogène piégé réversiblement est constante avec la contrainte. Par conséquent, le piégeage réversible ne semble pas être affecté par la pression hydrostatique.

Selon les résultats de l'état de la précipitation des alliages industriels (tableau II.3), il existerait deux familles de précipités se caractérisant par leur géométrie et leur composition chimique (M_7C_3 et $M_{23}C_6$). D'après la figure V.12, les alliages industriels seraient davantage constitués de précipités semi-cohérents. La constance de C_{Tr} avec la contrainte suggère alors une compétition entre la distorsion élastique générée par la pression hydrostatique et son accommodation par les dislocations (figure V.II-c).

Finalement, le coefficient de diffusion apparent reste constant dans les domaines d'élasticité et de micro-plasticité (figure V.5). Ainsi le piégeage réversible ne semble pas être responsable de la diminution du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène, notamment dans le cas de l'alliage modèle AM-1.



(a)



(b)

Figure V.12 - Evolution de la concentration en hydrogène piégé réversiblement C_{Tr} en fonction de la contrainte appliquée pour les études réalisées au LEMMA (a) et au VRA (b).

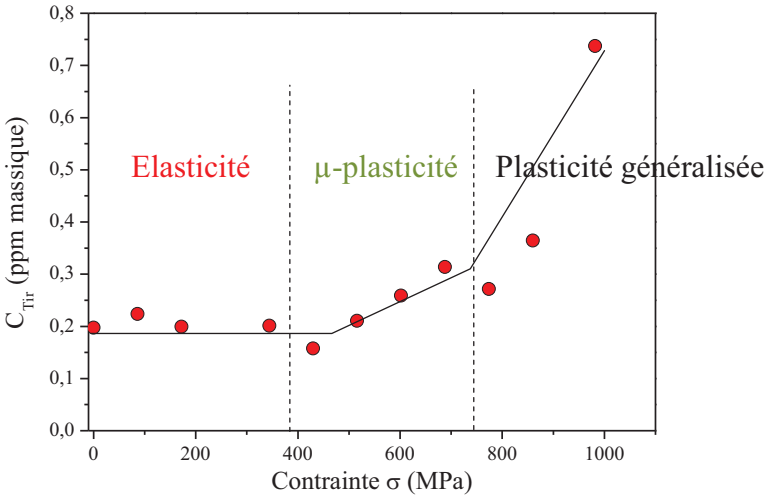
B.5 - Influence d'une déformation sur la concentration en hydrogène piégé irréversiblement C_{Tir}

A une température donnée, les hétérogénéités microstructurales sont potentiellement des pièges réversibles mais aussi des pièges irréversibles de l'hydrogène. Le meilleur exemple est la dislocation pour laquelle la distorsion élastique et le cœur de la dislocation ont respectivement pour énergie 0,3 et 0,5-0,6 eV. Cette remarque souligne que le cœur d'une dislocation joue le rôle de site de piégeage irréversible comme le montre des calculs par dynamique moléculaire **[Taketomi08]** et la technique de micro-print avec une accumulation d'hydrogène aux joints de grains **[Luppo91, Katano01, Ohmisawa03]**. Les faibles désorientations entre les grains est accommodée par les dislocations géométriquement nécessaires « GNB's » fournissant ainsi une quantité de sites de piégeage supplémentaire.

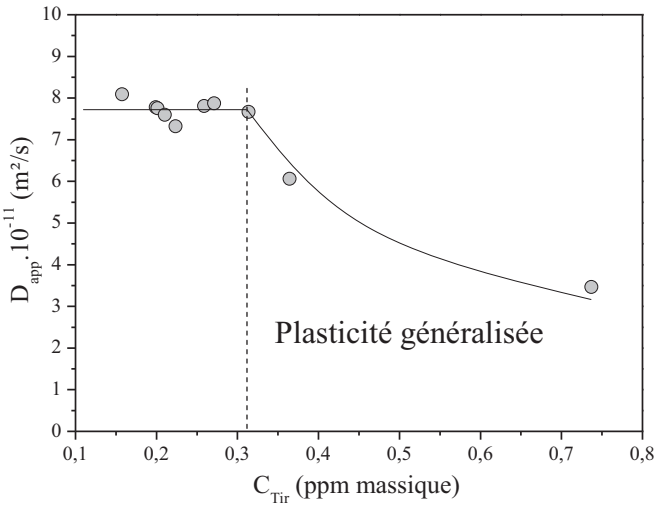
Lorsque la nuance modèle AM-1 est soumise à un état mécanique, la concentration reste constante dans le domaine d'élasticité (σ<400MPa) puis augmente de manière différente dépendant de l'activation des dislocations coins et/ou vis (figure V.13-a). Les transitions élasticité/micro-plasticité (350-400MPa) et micro-plasticité/plasticité généralisée (720MPa) observées ici correspondent parfaitement à celles déduites des essais mécaniques.

La concentration en hydrogène piégé irréversiblement semble moins affectée par la multiplication des dislocations coins que les dislocations vis. Le processus thermiquement activé associé à la mobilité des dislocations vis est pilotée par un mécanisme de double décrochement provoquant l'échappement

de deux nouvelles dislocations coins d'où un accroissement important du nombre de sites de piégeage N_T et une diminution du coefficient de diffusion (figure V.13-b).



(a)



(b)

Figure V.13 - Evolutions de la concentration en hydrogène piégé irréversiblement C_{Tir} (a) et des du coefficient de diffusion apparent en fonction de C_{Tir} (b) pour le AM-1 sous $j_{ch}=20mA/cm^2$ et T=20°C.

Ces résultats indiquent un piégeage de forte énergie au niveau du cœur des dislocations (0,5-0,6eV) et peuvent être modélisés par une approche du modèle d'Oriani **[McNabb63, Oriani70, Krom00]**.

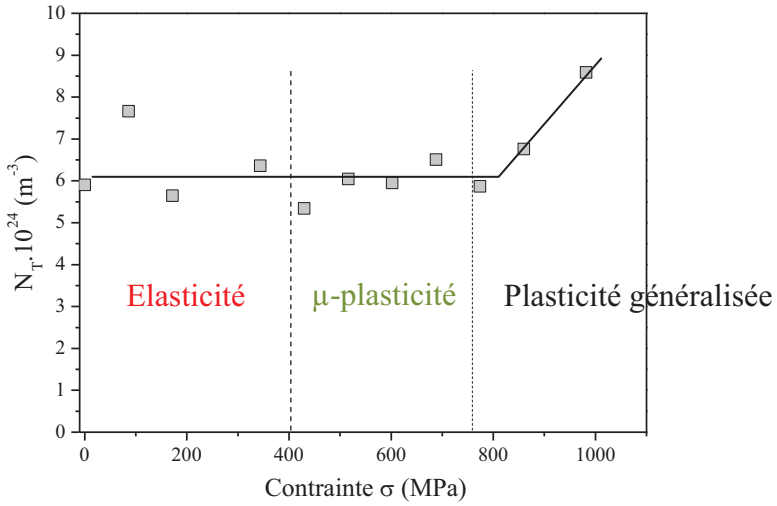
$$C_T = \frac{N_T}{1 + \frac{N_L}{K_T C_L}} \tag{V.3}$$

Dans le cas où le taux d'occupation des sites de piégeage est faible ($C_T/N_T<1$), il est permis d'écrire une expression approximée du nombre de sites de piégeage N_T **[Krom00]** :

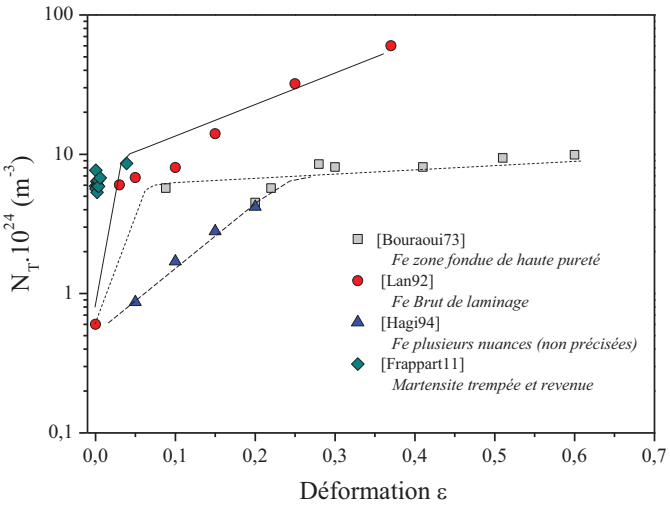
$$N_T = \frac{N_L C_T}{K_T C_L} \text{ avec } K_T = exp\left(\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right) \tag{V.4}$$

où N_L est le nombre de sites interstitiels ($4{,}93.10^{29} m^{-3}$), ΔE_T est la barrière d'énergie du piège (0,35eV), k_B la constante de Boltzmann, T la température. Notons que les grandeurs N_L et ΔE_T sont déduites directement de l'analyse des essais de la perméation électrochimique en statique (chapitre IV, §C). La figure V.14-a montre que N_T n'évolue pas dans les domaines d'élasticité et de micro-plasticité, en accord avec les précédents résultats. Néanmoins, N_T augmente lorsque l'état de contrainte dépasse la contrainte seuil relative à la transition micro-plasticité et plasticité généralisée.

Cette constatation suggère que la création et la multiplication de dislocations accroissent le nombre de sites de piégeage potentiel ce qui a déjà été mis en évidence pour différentes natures de fer-α (zone fondue, brut de laminage…) **[Bouraoui73, Lan92, Hagi94]** tel qu'il est illustré sur la figure V.14-b. Dans le cas des données expérimentales de Lan *et al.* **[Lan92]**, le nombre de sites de piégeage est estimé selon $N_T = \pi b^2 \rho N_L$ **[Mine10]** avec b la norme du vecteur de Bürgers (0,25nm), ρ la densité de dislocations et N_L le nombre de sites interstitiels pour le fer α pur ($N_L=5{,}1.10^{29} m^{-3}$ **[Krom00]**). Cependant, les dislocations coins ne semblent pas avoir d'influence sur le coefficient de diffusion apparent en dessous de 750MPa ce qui suggère une compétition entre le transport et le piégeage de l'hydrogène par les dislocations coins.



(a)



(b)

Figure V.14 - Densité de sites de piégeage N_T en fonction de la contrainte appliquée (a) et de la déformation (b) pour l'alliage modèle AM-1.

A ce stade, l'effet respectif de chaque nature d'hydrogène (C_L, C_{Tr}, C_{Tir}) sur les phénomènes de diffusion et de piégeage peut être mis en évidence par les évolutions des rapports de C_{Tir}/C_L et C_{Tr}/C_L en fonction de la contrainte. La figure V.15 démontre l'influence importante de la concentration en hydrogène interstitiel C_L dans le domaine d'élasticité (σ<400MPa) puisque C_{Tir}/C_L diminue. En revanche son effet est moindre lorsque l'on considère la concentration en hydrogène piégé réversiblement puisque C_{Tr}/C_L augmente. Au-delà de 400MPa, la concentration en hydrogène piégé irréversiblement a plus d'influence lorsqu'œuvre la plasticité, ce qui confirme les précédents résultats (figure V.13). Par ailleurs, la diminution lente et progressive de C_{Tr}/C_L confirme également les

évolutions respectives de chaque espèce dans les domaines de micro-plasticité et de plasticité généralisée (C_{Tr} quasi constant et augmentation de C_L).

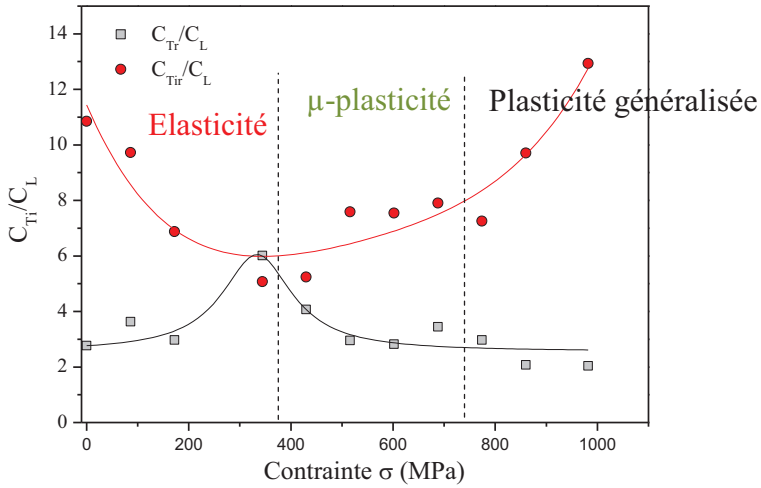
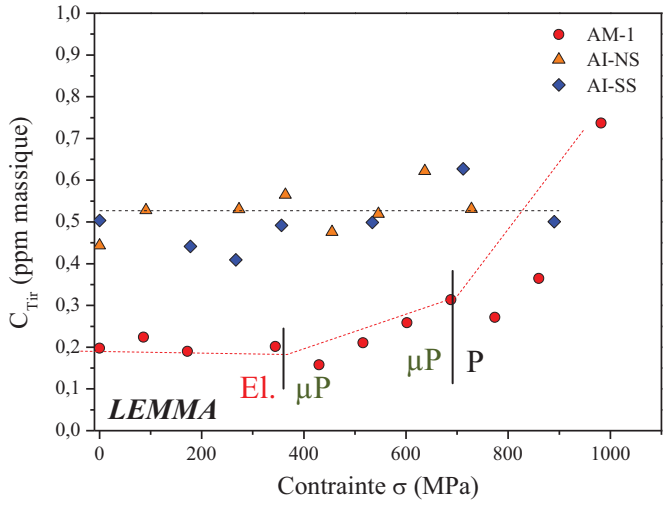


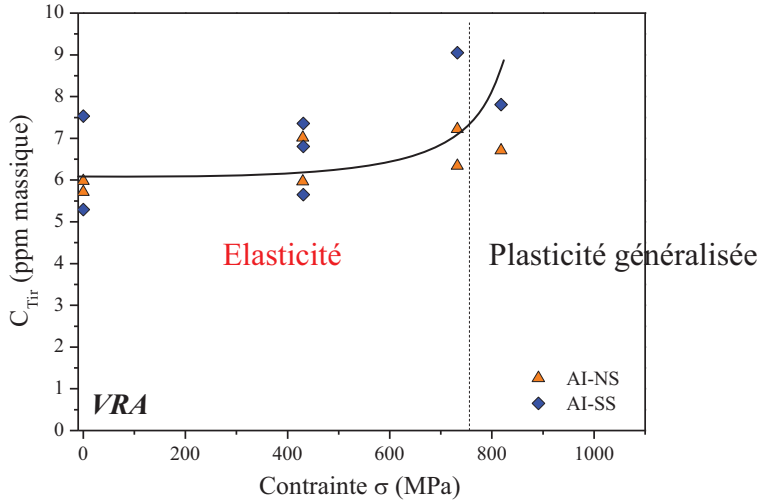
Figure 15 - Evolutions des rapports C_{Tir}/C_L et C_{Tr}/C_L en fonction de la contrainte appliquée pour le AM-1 sous j_{ch}=20mA/cm² et T=20°C.

En ce qui concerne les alliages industriels, la concentration en hydrogène piégé irréversiblement est constante en fonction de la contrainte à 0,53 ppm massique, quel que soit le matériau considéré et les conditions de chargement mises en œuvre (figures V.16-a et b). Bien que celle-ci ne soit pas clairement marquée, nous pourrions imaginer une légère augmentation de la concentration vers 750-800MPa pour le AI-SS ayant fait l'objet de l'étude du VRA, ceci pouvant correspondre à la transition entre l'élasticité et la plasticité (figure V.16-b).

Notons de nouveau que le domaine de micro-plasticité n'est pas mis en évidence pour les matériaux industriels puisque ce domaine ne représenterait qu'un intervalle de 30MPa (chapitre II, §B.3.2).



(a)



(b)

Figure V.16 - Evolution de la concentration en hydrogène piégé irréversiblement C_{Tir} en fonction de la contrainte appliquée pour les études réalisées au LEMMA (a) et au VRA (b).

C - Effet d'un état mécanique sur les énergies d'activation

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'effet de chaque comportement mécanique sur la diffusion et la ségrégation de l'hydrogène. Or, nous avions omis d'étudier l'influence de l'état mécanique sur les énergies d'activation de la diffusion et de piégeage.

Une étude en température est réalisée afin de mettre en évidence le rôle d'un état mécanique sur les différentes énergies d'activations. Cette approche pourrait être appliquée à chaque domaine de comportement mécanique mais le travail préliminaire présenté ici ne concerne que le domaine d'élasticité. Nous travaillons dans le domaine d'élasticité (voire de micro-plasticité) qui est le domaine d'utilisation des structures pour une application industrielle.

L'alliage modèle AM-2 à fait l'objet d'une étude détaillée par la perméation électrochimique (chapitre III, chapitre IV, §A et B) mais aussi par la technique de désorption thermique (chapitre IV, §D). Les énergies de piégeage sont bien connues et c'est pourquoi le AM-2 s'avère être un bon candidat pour ce travail. L'échantillon est soumis à une contrainte correspondant à 50% de la limite d'élasticité soit 435MPa (figure V.17). Les tests de perméation électrochimique sont réalisés pour quatre températures (10, 20, 30 et 40°C) à une densité de courant de chargement constante (20mA/cm^2) afin d'évaluer les énergies de diffusion et de piégeage.

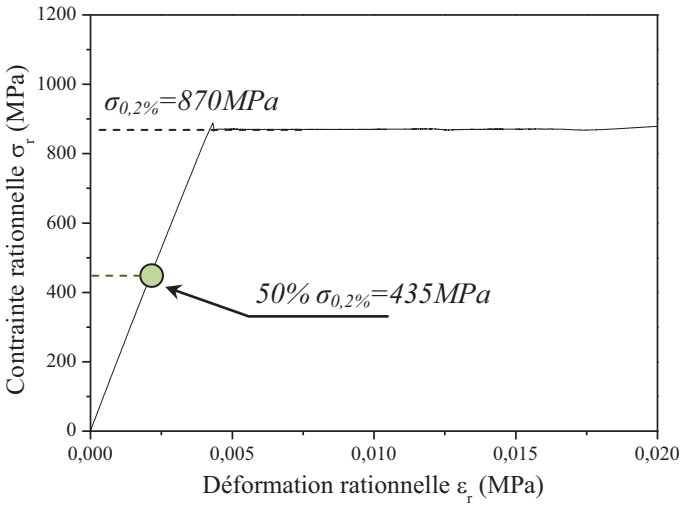


Figure V.17 - Début de la courbe de traction pour l'alliage modèle AM-2.

La figure V.18 représente deux courbes de perméation lorsque l'échantillon est contraint ou non pour une température de 20°C. Celle-ci montre l'effet de la pression hydrostatique sur le flux en régime stationnaire. Comme nous l'avions obtenu sur la figure V.3 dans le domaine d'élasticité et de micro-plasticité, cela suggère que la concentration d'hydrogène interstitiel C_L augmente avec la contrainte. De manière générale, la figure V.19 montre ce constat pour les trois autres températures.

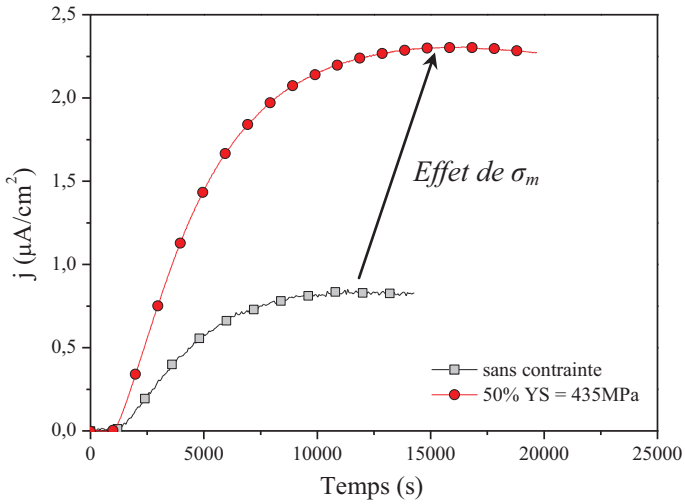
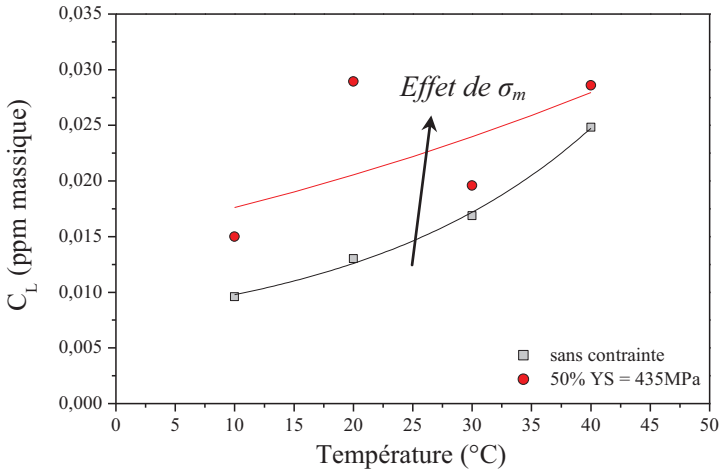


Figure V.18 – Mise en évidence de l'effet de la contrainte sur la courbe de perméation lorsque le AM-2 est soumis à une contrainte de 50% $\sigma_{0,2\%}$ sous $j_{ch}=20mA/cm^2$ et T=20°C.

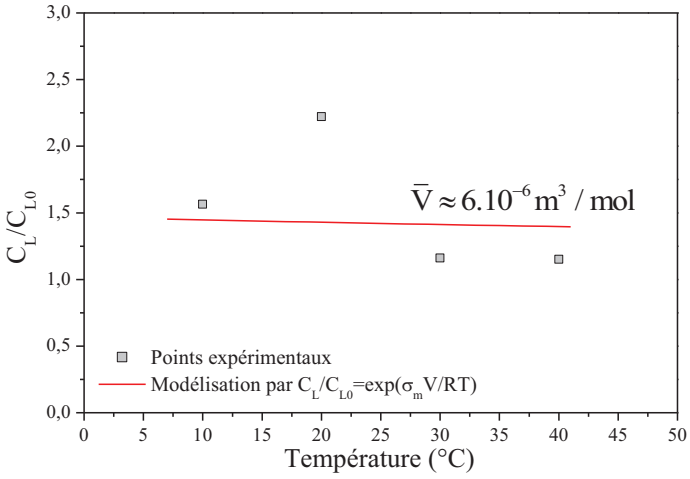
A partir de ces données, il est possible d'estimer le volume $\bar{V}$ associé à la diffusion interstitielle en traçant C_L/C_{L0} (C_{L0} étant les valeurs de C_L pour le matériau non contraint et à la température

correspondante) et le modèle $C_L/C_{L0}=exp(\sigma_m \bar{V}/RT)$. Le volume déterminé est de l'ordre de 6.10^{-6} m^3/mol ce qui semble en accord avec les précédents résultats (tableau V.1).

Cependant, les dispersions obtenues pour l'éprouvette contrainte indiqueraient une forte sensibilité de la concentration en hydrogène interstitiel à l'état mécanique et à la température.



(a)



(b)

Figure V.19 – Evolution de la concentration en hydrogène interstitiel C_L pour une contrainte de 50% $\sigma_{0,2\%}$ sous $j_{ch}=20mA/cm^2$ et T=20°C (a) et estimation approximative du volume $\bar{V}$ associé à la diffusion interstitielle (b).

C.1 - Effet sur l'énergie d'activation de la diffusion E_a

La figure IV.20 montre une évolution linéaire entre le logarithme du coefficient de diffusion apparent et l'inverse de la température indiquant ainsi une loi de type Arrhenius permettant de déterminer l'énergie d'activation de la diffusion E_a. La superposition des points expérimentaux pour une membrane contrainte ou non indique que l'état mécanique imposé dans le domaine d'élasticité n'a pas d'effet sur les cinétiques de diffusion et donc sur les énergies d'activation de la diffusion. D'ailleurs, les énergies d'activation obtenues sont équivalentes (0,27±0,01 eV).

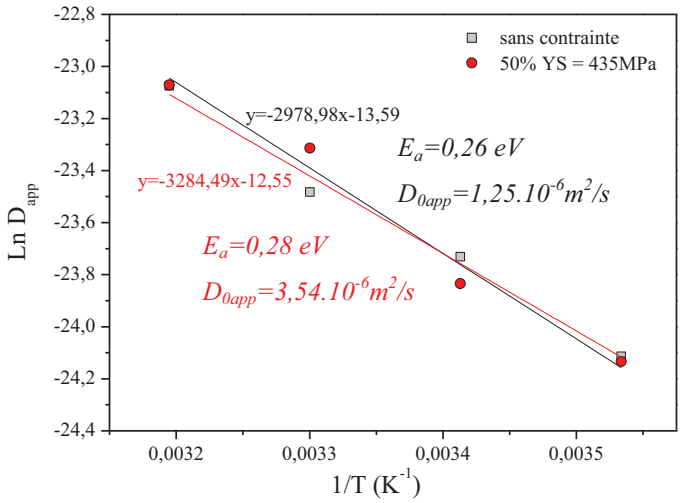


Figure V.20 – Evolution du logarithme du coefficient de diffusion apparent en fonction de l'inverse de la température sous j_{ch}=20mA/cm2 et T=20°C pour une contrainte de 50% $\sigma_{0,2\%}$.

C.2 - Effet sur l'énergie d'activation de piégeage E_{TL}

La barrière énergétique peut être déterminée à partir de l'équation $ln(C_T/C_L)=-ln\left[N_L/(N_T-C_T)\right]+(\Delta E_T/k_BT)$ (équation III.17). La figure V.21 décrit l'évolution de $ln(C_T/C_L)$ en fonction de l'inverse de la température. La barrière d'énergie ΔE_T obtenue est à additionner avec l'énergie d'activation de la diffusion E_a afin de déterminer l'énergie totale du piège considéré ($\Delta E_{TL}=E_a+\Delta E_T$, figure I.12). L'énergie de piégeage calculée est de 0,55 et 0,58eV pour respectivement la membrane contrainte et non contrainte. Les ordres de grandeurs sont similaires et en accord avec les résultats de la spectroscopie de désorption thermique (chapitre IV, §D.4).

Ainsi, la contrainte appliquée dans le domaine d'élasticité n'est pas responsable des modifications associées à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène.

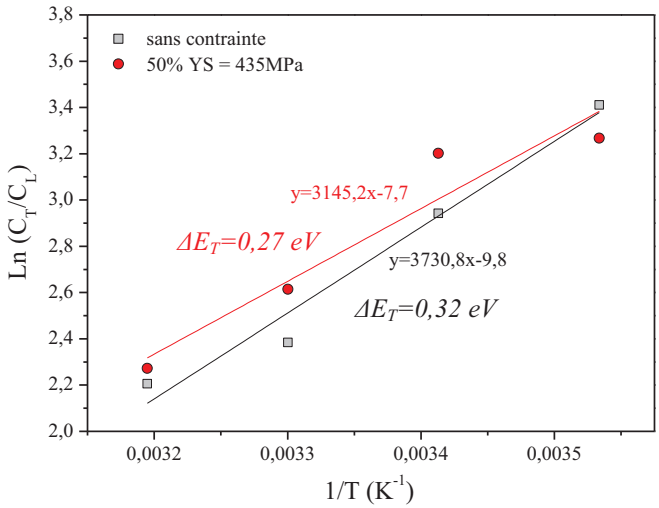


Figure V.21 – Evolution de $Ln(C_T/C_L)$ en fonction de l'inverse de la température T pour la détermination de l'énergie de piégeage ΔE_T sous j_{ch}=20mA/cm2 et T=20°C pour une contrainte de 50% $\sigma_{0,2\%}$.

Synthèse sur le rôle d'un état de contrainte sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène

Dans le cadre de la corrosion sous contrainte et plus particulièrement de la fragilisation par l'hydrogène, les aspects mécaniques doivent être pris en compte puisqu'ils jouent un rôle important dans les mécanismes d'endommagement associés à l'hydrogène. Dans cette partie, nous proposions d'étudier l'évolution du coefficient de diffusion apparent et des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé lorsque le matériau est soumis à une déformation élastique et plastique. Pour cela, il s'agit d'étudier chacun des domaines de comportement mécanique par l'intermédiaire d'un montage de perméation électrochimique in-situ sur un matériau modèle (AM-1) et deux matériaux industriels (AI-NS et AI-SS) dont l'un est qualifié de « Sour Service » (SS).

Pour rappel, les essais mécaniques ont mis en évidence l'existence de trois domaines de comportement mécanique associés à l'élasticité, à la micro-plasticité et à la plasticité généralisée lorsque le matériau est sollicité dans un domaine de 0 à 85% de la limité d'élasticité. La micro-plasticité et la plasticité généralisée sont associées à des processus thermiquement activés en relation avec la mobilité des dislocations coins et vis. L'existence même de ces trois comportements questionne leur effet respectif sur la diffusion et la ségrégation de l'hydrogène.

L'élasticité et la micro-plasticité n'affectent pas le coefficient de diffusion apparent quel que soit l'alliage considéré. Cependant, la plasticité généralisée génère une augmentation du nombre de sites de piégeage (dislocations) provoquant alors une diminution du coefficient de diffusion apparent, ceci en accord avec les modèles de piégeage classiques.

La variation de la concentration en hydrogène interstitiel C_L dans le domaine d'élasticité puis dans les domaines de micro-plasticité et de plasticité généralisée impliquerait le rôle des lacunes dans les mécanismes de diffusion pour le AM-1. Les transitions observées entre les domaines d'élasticité et de micro-plasticité du AM-1 peuvent être assimilées à une restauration partielle du matériau par la réduction de la densité de lacunes. Dans les cas des alliages industriels, l'évolution de C_L implique une diffusion purement interstitielle avec des volumes partiels molaires proches de celui du fer α ($2.10^{-6} m^3/mol$). Il se pourrait également que la cinétique d'annihilation des lacunes soit en relation directe avec l'affinement de la microstructure : des grains de plus petites dimensions favoriseraient l'annihilation des lacunes aux joints de grains lors de la mise en contrainte (et donc du mouvement des défauts cristallins), d'où un impact sur les résultats de perméation plus prononcée de cette hétérogénéité pour une microstructure plus grossière.

Pour le AM-1, la modification de la concentration en hydrogène réversible dans le domaine d'élasticité a permis de définir le champ élastique autour des précipités comme le principal site de

piégeage réversible. Concernant les AI-NS et AI-SS le manque d'évolution impliquerait des précipités semi-cohérents dont la distorsion élastique est accommodée par les dislocations.
La multiplication des dislocations induit une augmentation du nombre de sites de piégeage N_T et donc de la concentration en hydrogène piégé irréversiblement. Ce phénomène provoque une diminution du coefficient de diffusion apparent uniquement dans le domaine de plasticité généralisée. En revanche, le domaine de micro-plasticité serait caractérisé par un équilibre entre le transport et le piégeage de l'hydrogène par les dislocations coins puisque le coefficient de diffusion apparent demeure constant.
Enfin, l'étude en température a confirmé que la solubilité augmente avec la contrainte et ce, pour toutes les températures testées. De plus, la contrainte appliquée dans le domaine d'élasticité n'a pas eu d'effet sur les énergies d'activation de la diffusion et de piégeage. Or, les principales modifications de comportement ont été obtenues dans le domaine de plasticité généralisée. Il serait donc judicieux de réaliser une analyse similaire pour une contrainte appliquée dans le domaine de la plasticité généralisée.

Basée sur les résultats obtenus par les études menées au LEMMA et VRA, la distinction entre un acier « Sour Service » et un acier non « Sour Service » pourrait être effectuée en regard de l'évolution de la concentration en hydrogène interstitiel et du coefficient de diffusion apparent. D'un point de vue du piégeage, les deux alliages étudiés ne présentent pas de différences majeures permettant d'établir des corrélations avec l'endommagement.

- Conclusions et Perspectives -

La Fragilisation par l'hydrogène (FPH) est un phénomène complexe de dégradation des matériaux métalliques dont les mécanismes font encore l'objet de nombreux débats. Les mécanismes sont dépendants de paramètres plus ou moins contrôlables tels que la nature du matériau (composition chimique, traitement thermique), l'environnement ou l'état de contrainte... De ce fait, la FPH est toujours difficilement prévisible dans les conditions d'applications. C'est pourquoi les études fondamentales et les essais expérimentaux en laboratoire sont nombreux et permettent de caractériser au mieux les interactions entre l'hydrogène et le métal considéré. La connaissance des processus qui contrôlent la diffusion et le piégeage de l'hydrogène s'avère donc déterminante pour une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement.

L'objectif principal de ce travail est d'apporter des éléments de compréhension sur le mécanisme de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les aciers martensitiques trempés et revenus à haute limite d'élasticité. Pour cela, il s'agit d'identifier les sites de piégeage de l'hydrogène en regard de la métallurgie des matériaux. La mise au point d'un montage de perméation électrochimique et d'un protocole rigoureux de dépouillement des résultats a permis une approche critique et nouvelle dans l'exploitation des résultats issus des essais électrochimiques.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués sur quatre alliages martensitiques trempés et revenus à haute limite d'élasticité utilisés en tant que tube de cuvelage et tube de production associés au forage pétrolier. Ceux-ci sont donc soumis aux milieux « Sour Service ». C'est pourquoi ces matériaux sont susceptibles d'être endommagés par un mécanisme relatif à la FPH. Dans ce travail, la production d'hydrogène est réalisée par une polarisation cathodique dans l'acide sulfurique 1mol/L, une source abondante en hydrogène. Dans notre contexte « pré-endommagement », nous avons mis l'accent sur la technique de perméation électrochimique. Régulièrement utilisée depuis les années 60, elle permet de mesurer le flux d'hydrogène au travers d'une membrane métallique. Son application reste d'actualité même si les paramètres expérimentaux mis en œuvre sont controversés dans la communauté scientifique (épaisseur de la membrane, dépôt de palladium, mode de chargement…). Afin d'apporter plusieurs éléments de compréhension concernant les interactions hydrogène/métal, nous avons développé une procédure expérimentale et d'analyse des données. Basée sur les modèles de la littérature, elle permet d'exploiter au maximum les résultats obtenus par la technique de perméation (distinction des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé, énergies de diffusion et de piégeage, caractéristiques intrinsèques du matériau). De cette procédure, plusieurs aspects ont été considérés : les rôles de l'épaisseur de la membrane, de l'état de surface de la face de détection, de la microstructure et enfin, d'un état mécanique.

Nous avons mis en évidence l'effet de l'épaisseur de la membrane et l'existence d'une épaisseur critique (e_c~0,7mm, pour nos conditions expérimentales) au-dessus de laquelle les grandeurs mesurées sont associées à des phénomènes caractéristiques du cœur de la membrane. C'est pourquoi nous avons choisi de travailler avec des membranes d'épaisseur 1,1mm.

L'étude du rôle du film superficiel en face de détection, notamment la présence d'un film d'oxyde, a montré que la détermination d'un coefficient de diffusion apparent et des énergies de diffusion et de piégeage par la technique de perméation ne nécessite pas l'usage d'un dépôt de palladium puisque les grandeurs estimées dans les deux cas sont équivalentes. En revanche, son utilisation semblerait conduire à des concentrations d'hydrogène C, des quantités de sites de piégeage N_T et de sites interstitiels N_L sensiblement différentes et liées aux caractéristiques du dépôt de palladium.

Suite à une caractérisation multi-échelle des hétérogénéités de la microstructure, la comparaison des alliages a démontré que l'augmentation du nombre de sites de piégeage conduit à une diminution du coefficient de diffusion apparent et une augmentation de la concentration C. Ce phénomène peut être directement relié aux rapports C_T / C_L et $\partial C_T / \partial C_L$ du modèle de piégeage, qui sont caractéristiques de chacun des alliages. Ces rapports permettraient de différencier les alliages vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène (cet aspect sera d'ailleurs détaillé dans le prochain paragraphe de cette conclusion « vers l'endommagement »). De plus, la comparaison des énergies de piégeage (0,46-0,61eV) et des modèles reliant la densité de pièges N_T aux densités d'interfaces ou aux dislocations a permis de définir ces dernières comme site de piégeage préférentiel pour l'hydrogène. Les éléments d'alliage n'apparaissent pas avoir d'effet sur la diffusion interstitielle bien qu'ils aient un effet indirect sur le piégeage de l'hydrogène. En lien direct avec cette étude, la spectroscopie de désorption thermique a mis en évidence trois sites possibles de ségrégation : les sites interstitiels avec un possible effet du carbone (0,1-0,2eV), les sites de piégeage réversible non définis à ce stade de l'étude (~0,3eV) et les sites de piégeages irréversibles (0,5-0,6eV). La désorption thermique a également permis de valider l'approche rigoureuse des dépouillements des essais de perméation électrochimique.

D'autre part, la caractérisation mécanique a permis de définir l'existence de trois domaines de comportement associés à l'élasticité, la micro-plasticité (mobilité des dislocations coins) et la plasticité généralisée (mobilité des dislocations vis et coins). L'élasticité et la micro-plasticité n'affectent pas le coefficient de diffusion apparent. Cependant, la plasticité généralisée se traduit par une augmentation du nombre de sites de piégeage liée à la multiplication des dislocations (piégeage irréversible) provoquant alors une diminution du coefficient de diffusion apparent ($\partial C_T / \partial C_L$ croît). L'évolution de la concentration en hydrogène interstitiel C_L dans le domaine d'élasticité puis dans les domaines de micro-plasticité et plasticité généralisée impliquerait le rôle des lacunes dans certains alliages. Enfin, le piégeage réversible serait principalement assuré par le champ élastique autour des précipités cohérents et/ou semi-cohérents.

Ces conclusions et la notion de « maillon faible » permettent de mener une première réflexion « vers l'endommagement » et la comparaison d'alliage. Il est connu que l'augmentation de la limite d'élasticité des matériaux est généralement provoquée par l'affinement de la microstructure ou un traitement de restauration moins efficace. Ceci engendre une densité de sites de piégeage N_T plus importante d'où une augmentation de la concentration en hydrogène piégé irréversiblement C_{Tir}. Cependant, l'élévation de la limite d'élasticité permet d'atteindre des pressions hydrostatiques σ_m plus conséquentes. Il s'en suit une augmentation de la concentration en hydrogène interstitiel d'où une diffusion privilégiée vers le « maillon faible ». Autrement dit, l'élément à considérer ici serait le rapport C_{Tir}/C_L en fonction de la limité d'élasticité de l'alliage (figure 1). Cette évolution peut être mise en regard d'une variation de la contrainte critique de Griffith $\sigma=\sqrt{2E\gamma_s/\pi a}$ où γ_s est l'énergie de cohésion et a est la longueur critique du défaut, ici considéré comme la longueur d'un joint de grain.

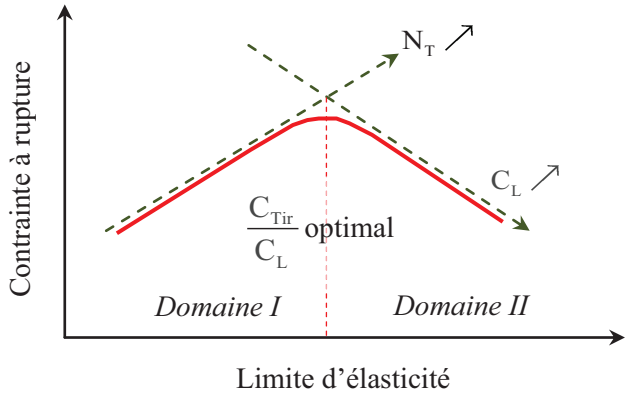


Figure 1 - Influence de la limite d'élasticité sur la contrainte de fissuration lors d'essais de traction lente.

Dans le domaine I, la densité de pièges n'est pas assez importante (anciens grains d'austénite « gros ») laissant l'hydrogène diffuser. Par conséquent, l'accumulation de l'hydrogène sur des sites préférentiels de piégeage est favorisée. Le « maillon faible » est très vite saturé par l'hydrogène d'où une diminution de γ_s. Dans le domaine II, les propriétés mécaniques sont plus élevées (dont l'explication est limitée ici à une diminution des anciens grains γ et donc une élévation de N_T) mais la concentration en hydrogène interstitiel capable de diffuser vers le « maillon faible » a également augmenté (effet de la pression hydrostatique σ_m). La fraction de surface fragilisante au « maillon faible » serait donc plus élevée conduisant favorablement à une diminution de l'énergie de cohésion γ_s et donc de la contrainte critique de rupture. Le bon compromis serait obtenu pour un rapport C_{Tir}/C_L optimal pour lequel la densité de sites de piégeage et la concentration en hydrogène interstitiel sont réparties de manière homogène dans le matériau limitant ainsi une ségrégation préférentielle sur le site fragilisant. Cette théorie semble se vérifier pour les trois alliages étudiés (figure 2) pour lesquels les temps à rupture

(Time To Fracture pour 85% $\sigma_{0,2\%}$ selon l'essai NACE A, 3%H_2S) suivent les mêmes évolutions que le rapport C_{Tir}/C_L. Ceci semble également en accord avec les nombreuses données de la littérature (cf. figures I.22 et I.24). La figure 3 illustre un exemple industriel de ce type de comportement. Le matériau en question est un alliage faiblement allié à haute limite d'élasticité approprié pour des applications Sour Service sévères, grâce à ses propriétés de résistance au phénomène de SSC (Sulphide Stress Cracking).

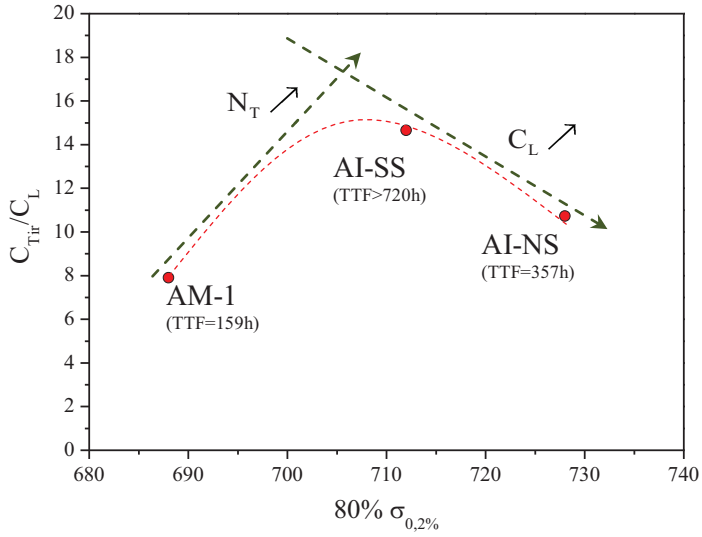


Figure 2 - Evolution de C_{Tir}/C_L en fonction de 80% $\sigma_{0,2\%}$ pour les trois alliages étudiés en perméation sous contrainte.

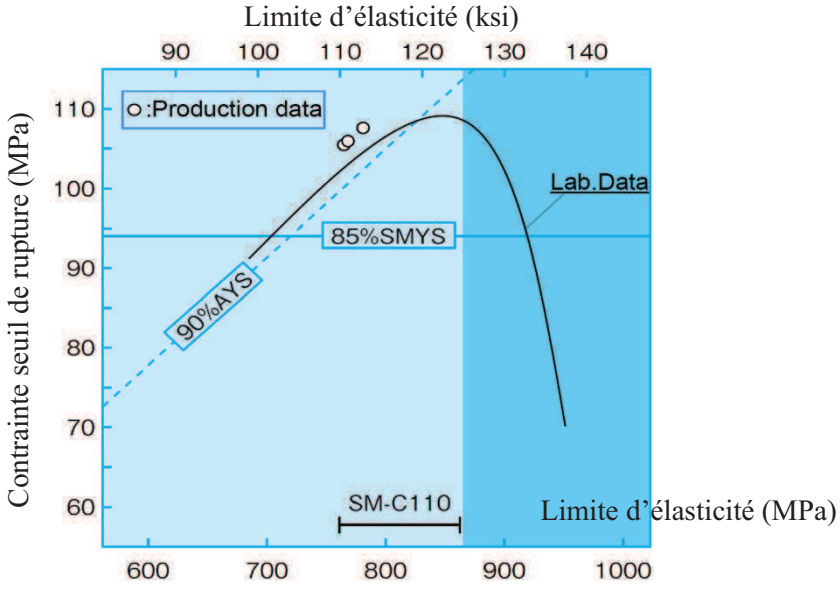
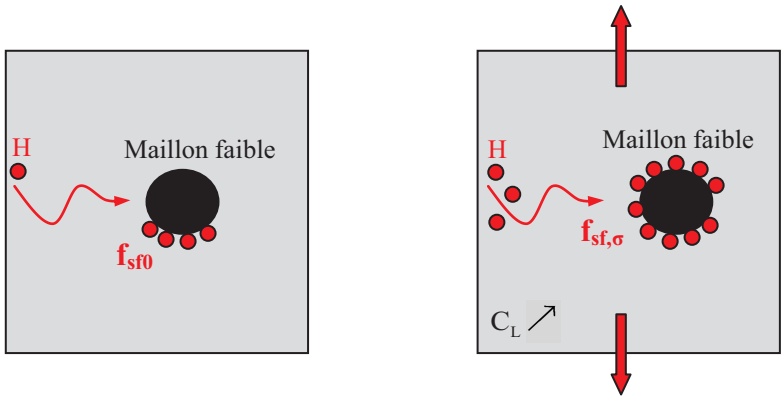


Figure 3 - Evolution de la contrainte seuil de susceptibilité à la SSC en fonction de la limite d'élasticité d'un matériau qualifié Sour Service. Méthode NACE A, solution A, 25°C (AYS=Actual Yield Strength, SMYS=Specified Minimum Yield Strength) ***[Sumitomo09]****.*

L'ensemble de ces résultats et du modèle avancée ci-dessus ouvre la voie à de nouveaux essais expérimentaux. Ceux proposés ci-dessous permettraient de mettre en évidence l'effet de l'hydrogène piégé irréversiblement et l'effet de l'hydrogène interstitiel.

Il serait possible de réaliser des essais de traction sur des éprouvettes pré-chargées cathodiquement en hydrogène afin d'accéder à des déformations critiques de rupture. Celles-ci seraient laissées à l'air libre afin que l'hydrogène diffusible puisse désorber. Cette approche mettrait en évidence le rôle de l'hydrogène piégé de manière irréversible.

Il serait envisageable de réaliser des essais de perméation sur des éprouvettes contraintes dans le domaine d'élasticité afin d'augmenter uniquement la solubilité C_L. Lorsque le régime stationnaire est atteint, l'éprouvette ferait l'objet d'un essai de traction classique afin de mettre en évidence l'effet de la concentration en hydrogène interstitiel capable de ségréger sur le maillon faible et donc d'augmenter la fraction de surface fragilisante (figure 4). En admettant que chaque matériau est plus ou moins sensible aux effets de synergie entre la contrainte et l'hydrogène, ce type d'essai mécanique permettrait de mettre en évidence la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène lorsque le matériau est contraint.



(a) 0% $\sigma_{0,2\%}$ (b) X% $\sigma_{0,2\%}$

Figure 4 - Représentation schématique de l'effet de la contrainte sur la concentration en hydrogène interstitiel et son impact sur la ségrégation sur le « maillon faible ».

- Références bibliographiques -

A

[Addach05] H. Addach, P. Berçot, M. Wery, M. Rezrazi, J. Chromat. A 1057 (2005) 219-223

[Addach06] H. Addach, « Contribution à l'étude de l'interaction hydrogène/métal dans le cas des revêtements métalliques réalisés par humide », thèse : U.F.R des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté (2006) 170p

[Addach09] H. Addach, P. Berçot, M. Rezrazi, J. Takadoum, Corros. Sci. 51 (2009) 263-267

[Albert03] S.K. Albert, V. Ramasubbu, N. Parvathavarthini, T.P.S Gill, Sādhanā 28 (2003) 383-393

[Allain10] S. Allain, M. Gouné, O. Bouaziz, E. Kassir, P. Barges, L. Jantzen, J. Mater. Sci. 46 (2010) 2764-2770

[Amokrane07] N. Amokrane, C. Gabrielli, E. Ostermann, H. Perrot, Electrochim. Acta 53 (2007) 700-709

[Andrews65] K.W. Andrews, *JISI* 203 (1965) 721-727

[Asahi94] H. Asahi, M. Ueno, T. Yonezawa, Corrosion 50 (1994) 537-545

[Asahi99] H. Asahi, K. Nose, Proc. Int. Conf. NACE Corrosion 99 (1999) Paper n°601

[Aucouturier82] M. Aucouturier, J. Phys. Colloques 43 (C6) (1982) C6-175-C6-186

[Azevedo99] C. Azevedo, P.S.A Bezerra, F. Esteves, C.J.B.M Joia, O.R. Mattos, Electrochim. Acta (44) (1999) 4431-4442

B

[Banerjee01] K. Banerjee, U.K. Chetterjee, Scripta Mater. 44 (2001) 213-216

[Barnoush10] A. Barnoush, H. Vehoff, Acta Mater. 58 (2010) 5274-5285

[Beck66] W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, Proc. R. Soc. Lond. A 290 (1966) 220-235

[Bénard84] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, 2ème édition, Masson éd. (1984) 651p

[Béranger97] G. Béranger, G. Henry, G. Labbe, P. Soulignac, Les Aciers Spéciaux, Lavoisier Technique et Documentation (1997) 1388p

[Birnbaum94] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Mater. Sci. Eng. A 176 (1994) 191-202

[Bockris71] J.O'M. Bockris, W. Beck, M.A. Genshaw, P.K. Subramanyan, F.S. Williams, Acta Metall. 19 (1971) 1209-1218

[Boes76] N. Boes, H. Züchner, J. Less-Common Met. 49 (1976) 223-240

[Bouhattate09] J. Bouhattate, S. Frappart, X. Feaugas, Modelling of the Hydrogen Diffusion in Martensitic Steel in contact with H_2SO_4 Media, COMSOL Conf. 2009, 14-18 Octobre, Milan, Italie (2009)

[Bouhattate10] J. Bouhattate, E. Legrand, A. Oudriss, S. Frappart, J. Creus, X. Feaugas, Analyse des effets géométriques et de surface sur les données expérimentales extraites d'un essai de perméation : application au cas de l'hydrogène, Matériaux 2010, 18-22 Octobre, Nantes, France (2010)

[Bouraoui73] R. Baraoui, M. Cornet, S. Talbot-Besnard, Comptes Rendus 277 (1973) 231-234

[Bourdoiseau08] J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, R. Sabot, C. Remazeilles, Ph. Refait, Corros. Sci. 50 (2008) 3247-3255

[Bourdoiseau10] J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, C. Rémazeilles, R. Sabot, Ph. Refait, J. Raman Spectrosc. n/a. doi: 10.1002/jrs.2729 (2010)

[Brass94] A.M. Brass, J. Chene, A. Boutry-Forveille, Corros. Sci. 36 (1994) 707-716

[Brass96] A.M. Brass, A. Chanfreau, Acta Mater. 44 (9) (1996) 3823-3831

[Brass98] A.M. Brass, J.R. Collet-Lacoste, Acta Mater. 46 (1998) 869-879

[Brass98²] A.M. Brass, J. Chêne, Mater. Sci. Eng. A 242 (1998) 210-221

[Brass06] A.M. Brass, J. Chêne, Corros. Sci. 48 (2006) 481-497

[Brass08] A.M. Brass, Environment-Induced Cracking of Materials 1 (2008) 215-225

[Bruzzoni92] P. Bruzzoni, R. Garavaglia, Corros. Sci. 33 (1992) 1797–1807

[Bruzzoni94] P. Bruzzoni, E. Riecke, Corros. Sci. 36 (1994) 1597-1614

C

[Cagnon79] M. Cagnon, Thermodynamique de la déformation et essais mécaniques. Dans : P. Groh, L.P. Kubin, J.L. Martin, Dislocations et déformation plastique, Yravals 1979, Les Éditions de Physique, Paris (1980) 461p

[Caillard03] D. Caillard, J.L. Martin, Thermally activated mechanisms in crystal plasticity, Pergamon Press, Oxfords (2003) 433p

[Caillard10] D. Caillard, Acta Mater. 58 (2010) 3493-3503

[Catonné11] J.C. Catonné, M. DePetris-Wery, Mater. Chem. Phys. 126 (2011) 325-329

[Carr04] R.Z. Carr, R.B. McLellan, Acta Mater. 52 (2004) 3273-3293

[Casanova96] T. Casanova, J. Crousier, Corros. Sci. 38 (1996) 1535-1544

[Chan91] S.L.I. Chan, H.L. Lee, J.R. Yang, Metall. Mater. Trans. 22A (1991) 2579-2586

[Chanfreau92] A. Chanfreau, « Etude de la précipitation de l'hélium 3 dans un acier inoxydable 316L : influence sur la diffusion de l'hydrogène », thèse : Université de Paris-Sud Centre d'Orsay (1992) 308p

[Charca07] S.M. Charca, O.N.C Uwakweh, V.S. Agarwala, Metall. Mater. Trans. A 38 (2007) 2389-2399

[Charca08] S.M. Charca, O.N.C Uwakweh, B. Shafiq, V.S. Agarwala, J. Mater. Eng. Perform. 17 (2008) 127-133

[Chateau02] J.P. Château, D. Delafosse D, T. Magnin, Acta Mater. 50 (2002) 1507-1522

[Chêne99] J. Chêne, Scripta Mater. 40 (5) (1999) 537-542

[Chêne07] J. Chêne, Environment-induced cracking of materials, Vol.1: Chemistry, Mechanics and Mechanisms, Elsevier Science, Oxford (2008) 262-272

[Cheng07] Y.F. Cheng, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 1269-1276

[Choo82] W.Y Choo, J.Y Lee, Metall. Trans. A 13A (1982) 135-140

[Collet-Lacoste93] J. Collet-Lacoste, « Intervention des phénomènes de surface de la perméation électrochimique de l'hydrogène dans le fer, rôle d'une couche d'oxyde ou de palladium », thèse : Université de Paris-Sud Centre d'Orsay (1993) 160p

[Com. privée] Etude confidentielle entre le Vallourec Research Aulnoye et Salzgitter Mannesmann Forschung : High Strength Sour Service steel (2008)

[Constant86] A. Constant, G. Henry, Les principes de base du traitement thermique des aciers, PYC-Edition, Paris (1986) 272p

[Conway86] B.E. Conway, L. Bai, J. Electroanal. Chem. 198 (1986) 149-175

[Counts10] W.A. Counts, C. Wolverton, R. Gibala, Acta Mater. 58 (14) (2010) 4730-4741

[Craig77] B.D. Craig, Acta Metall. 25 (1977) 1027-1030

[Crolet01] J.L. Crolet, Réinterprétations des mesures de perméation d'hydrogène, La Revue de Métallurgique 98 (5) (2001) 501-518

D

[Dabah10] E. Dabah, V. Lisitsyn, D. Eliezer, Mater. Sci. Eng. A 527 (2010) 4851-4857

[Dafft79] E.G. Dafft, K. Bohnenkamp, H.J. Engell, Corros. Sci. 19 (1979) 591-612

[De Kazinsky55] F. de Kazinczy, Jernkon- torets Ann.139 (1955) 885-892

[Delafosse01] D. Delafosse, T. Magnin, Eng. Fract. Mech. 68 (2001) 693-729

[Devanathan62] M.A.V Devanathan, Z. Stachursky, The Royal Society 270 (1962) 90-102

[Devanathan64] M.A.V Devanathan, Z. Stachursky, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 619-623

[Dietzel06] W. Dietzel, M. Pfuff, G.G. Juilfs, Mater. Sci. 42 (2006) 78-84

[Dillard70] J.L. Dillard, Mém. Sci. Rev. Méta. 67 (1970) 767-775

[Dogan07] H. Dogan, D. Li, J.R. Scully, Corros. Sci. 63 (2007) 689-703

[Dolinski00] Y. Dolinski, I. Lyasota, A. Shestakov, Y. Repritsev, Y. Zouev, J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 854-857

[Dong09] C.F. Dong, X.G. Li, Z.Y. Liu, Y.R. Zhang, J. Alloys Compd. 484 (2009) 966-972

[Dong10] Z.S Dong, C.W. Zhao, Physica B : Condensed Matter. 405 (2010) 171-174

[Dos Santos98] D.S. Dos Santos, P.E.V. De Miranda, J. Int. Hydrogen Energy 23 (1998) 1011–1017

[Douin10] J. Douin, P. Donnadieu, F. Houdelellier, Acta Mater. 58 (2010) 5782-5788

E

[Edmonds06] D.V. Edmonds, K. He, F.C. Rizzo, B.C. De Cooman, D.K. Matlock, J.G. Speer, Mater. Sci. Eng. A 438-440 (2006) 25-34

[Ebihara07] K. Ebihara, T. Suzudo, H. Kaburaki, K. Takai, S. Takebayashi, ISIJ Int. 47 (2007) 1131-1140

[ElAlami07] 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

[ElAlami07²] H. El Alami, J. Creus, X. Feaugas, Electrochim. Acta 51 (2006) 4716-4727

[ElYazgi98] A.A. El-Yazgi, D. Herdie, Corros. Sci. 40 (1998) 909-930

[Eliaz02] N. Eliaz, A. Shachar, B. Tal, D. Eliezer, Eng. Fail. Anal. 9 (2002) 167-184

[Esteban07] G.A. Esteban, A Peña, I. Urra, F. Legarda, B. Riccardi, J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 473-477

[Esteban07²] G.A. Esteban, A Peña, F. Legarda, R. Lindau, Fusion Eng. Des. 82 (2007) 2634-2640

F

[Farenc95] S. Farenc, D. Caillard, A. Couret, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 3669-3678

[Feaugas99] 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

[Frappart10] S. Frappart, X. Feaugas, J.Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, J. Phys. Chem. Solids 71 (10) (2010) 1467-1479

[Frappart10²] S. Frappart, J. Creus, X. Feaugas, A3TS conférence internationale, Fragilisation par l'hydrogène, Paris, 23-24 Novembre 2010

[Friedel64] J. Friedel, Dislocations, Pergamon Press, Oxford (1964) 491p

[Fukai93] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System, Springer, Heidelberg (1993) 181p

[Fukai95] Y. Fukai, J. Alloys Compd. 231 (1995) 35-40

[Fukai04] Y. Fukai, The hydrogen-metal system: Basic bulk properties, Second edition, Springer, (2004) 497p

G

[Gabrielli06] C. Gabrielli, G. Maurin, L. Mirkova, H. Perrot, B. Tribollet, J. Electroanal. Chem. 590 (2006) 15-25

[Gao94] L. Gao, B.E. Conway, Electrochim. Acta 39 (1994) 1681-1693

[Garet98] M. Garet, A.M. Brass, C. Haut, F. Guttierez-Solana, Corros. Sci. 40 (1998) 1073-1086

[Gerdemann04] F.L.H. Gerdemann : « Microstructure and Hardness of 9260 Steel Heat-Treated by the Quenching and Partitioning Process » : thèse : Aachen University of Technology (RWTH), Germany (2004)

[Godon10] A. Godon : "Relations structure/composition/propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique », thèse : Université de la Rochelle (2010) 243p

[Grabke00] H.J. Grabke, E. Riecke, Mater. Tehnol. 34 (2000) 331-342

[Guo07] Y.F. Guo, Y.S. Wang, D.L Zhao, W.P. Wu, Acta Mater. 55 (2007) 6634-6641

[Gutman94] E. M. Gutman: Mechanochemistry of Solid Surfaces, World Scientific Publishing, New Jersey-London-Singapore (1994) 332p

H

[Hadam09] U. Hadam, T. Zakroczymski, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 2449-2459

[Hagi94] H. Hagi, Mater. Trans. 35 (2) (1994) 112-117

[Hanada05] H. Hanada, T. Otsuka, H. Nakashima, S. Sasaki, M. Hayakama, M. Sugisaki, Scripta Mater. 53 (2005) 1279-1284

[Harrington87] D.A. Harrington, B.E. Conway, J. Electroanal. Chem. 221 (1987) 1-21

[Hetzner08] D.W. Hetzner, W. Van Geertruyden, Mater. Charac. 59 (2008) 825-841

[Hinotani85] S. Hinotani, Y. Ohmori, Trans. Japan. Inst. Met. 26 (1985) 622

[Hirth80] J.P. Hirth, Metall. Trans. A 11A (1980) 861-890

[Hirth82] J.P. Hirth, J. Lothe, Theory of dislocations, Krieger Publishing (1982) 857p

[Huang03] Y. Huang, A. Nakajima, A. Nishikata, T. Tsuru, ISIJ Inter. 43 (2003) 548-554

[Hull84] D. Hull, D.J. Bacon, Introduction to dislocations, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK (1984) 257p

[Hutchings93] R.B. Hutchings, D.H. Ferris, A. Turnbull, British Corros. J. 28 (4) (1993) 309-312

[Hwang94] L.C. Hwang, T.P. Perng, Mater. Chem. Phys. 36 (1994) 231-235

I

[Ichimura91] M. Ichimura, Y. Sasajima, M. Imabayashi, Mater. Trans. 32 (12) (1991) 1109-1114

[Ichitani03] K. Ichitani, M. Kanno, Sci. Technol. Adv. Mater. 4 52003) 545-551

J

[Jarvis01] E.A.A. Jarvis, R.L. Hayes and E.A. Carter, Chem. Phys. Chem. 1 (2001) 55-59

[Jérôme03] M. Jérôme, « Interactions Hydrogène-Métal et perméation électrochimique », Mémoire d'HDR : Université de Technologie de Compiègne (2003)

[Jiang04] D.E. Jiang, E.A. Carter, Phys. Rev. B 70 (2004) 1-9

[Johnson81] W.C. Johnson WC, J.W. Cahn, Scripta Metall 15 (1981) 1259-126

K

[Kang89] I.W Kang, S.I Pyun, K.T. Kim, Scripta Metall. 23 (1989) 223-226

[Katano01] G. Katano, K. Ueyama, M. Mori, J. Mater. Sci.36 (2001) 2277-2286

[Keh63] AS Keh and S. Weissmann, « Deformation substructure in body-centered cubic metals », Electron microscopy and strength of crystals, Interscience publishers, NY-London, (1963) 231-300

[Kim08] W.K. Kim, S.U. Koh, B.Y. Yang, K.Y. Kim, Corros. Sci. 50 (12) (2008) 3336-3342

[Kim09] J-S. Kim, Y-H. Lee, D-L. Lee, K-T. Park, Mater. Sci. Eng. A 505 (2009) 105-110

[Kirchheim82] R. Kirchheim, Acta Metall. 30 (1982) 1069-1078

[Kirchheim86] R. Kirchheim, Acta Metall. 34 (1) (1986) 37-42

[Kirchheim88] R. Kirchheim, Prog. Mater. Sci. 32 (1988) 261–325

[Kirchheim07] R. Kirchheim, Acta Mater. 55 (2007) 5139-5148

[Kirchheim09] R. Kirchheim, Int. J. Mater. Res. 100 (2009) 483

[Kitahara05] Kitahara, R. Ueji, M. Ueda, N. Tsuji, Y. Minamino, Mater. Charac. 54 (2005) 378-386

[Kitahara06] H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamino, Acta Mater. 54 (2006) 1279-1288

[Kittel10] J. Kittel, V. Smanio, M. Fregonese, L. Garnier, X. Lefebvre, Corros. Sci. 52 (2010) 1386-1392

[Kiuchi83] K. Kiuchi, R.B. McLellan, Acta Metall. 31 (7) (1983) 961-984

[Kocatepe06] K. Kocatepe, M. Cerah, M. Erdogan, J. Mater. Process. Technol. 178 (2006) 44–51

[Kocks75] U.F. Kocks, A.S. Argon, M.F. Ashby, Thermodynamics and Kinetics of Slip, Pergamon Press, Oxford (1975) 293p

[Kozeschnik04] E. Kozeschnik, Mater. Sci. Eng. A 385 (2004) 157-165

[Krom00] A.H.M Krom, AD. Bakker, Metall. Mater. Trans. B 31B (2000) 1475-1482

[Kumnick74] A.J. Kumnick, H.H. Johnson, Metall. Trans. 5 (1974) 1974-1199

[Kumnick80] A.J. Kumnick and H.H. Johnson, Acta Metall. 28 (1980) 33-39

[Kurkela79] M. Kurkela, R.M. Latanision, Scripta Metall. 13 (1979) 927-932

L

[Lan92] Y. Lan, H.J. Klaar, W. Dahl, Metall. Trans. A 23A (1992) 537-544

[Larché85] F.C. Larché, J.W. Cahn, Acta Metall. 33 (1985) 331-357

[Lasia90] A. Lasia, A. Rami, J. Electroanal. Chem. 294 (1990) 123-141

[Lasia06] A. Lasia, J. Electroanal. Chem. 593 (2006) 159-166

[Leblond84] J.B. Leblond, « Etude théorique et numérique de la diffusion de l'hydrogène dans les aciers », thèse : Université Pierre et Marie Curie Parie VI (1984) 274p

[Lee86] J.Y Lee, S.M. Lee, Surf. Coat. Tech. 28 (1986) 301-314

[Legrand10] E. Legrand, « Approche numérique de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans les structures hétérogènes », thèse en cours : Université de la Rochelle (2010)

[Lekbir09] C. Lekbir, D. Large, H. El Alami, J. Bouhattate, C. Huvie, J. Creus, R. Sabot, C. Savall, X. Feaugas, Some Consequences on the emergence of plastic strain on corrosion processes, Eurocorr 2009, 6-10 Septembre, Moscou, Russie (2009)

[Lekbir10] C. Lekbir, H. El Alami, C. Huvier, J. Creus, E. Conforto, R. Sabot, X. Feaugas, Conséquences des défauts cristallins et de la nature de la surface et de la subsurface sur les mécanismes de la REH et de la RAH dans le nickel monocristallin (100), Matériaux 2010, 18-22 Octobre, Nantes, France (2010)

[Li66] J.C.M. Li, R.A. Oriani, L.S. Darken, Z. Physik. Chem. 49 (1966) 271-290

[Li04] D. Li, R.P. Gangloff, J.R. Scully, Metall. Mater. Trans. A 35A (2004) 849-864

[Li09] Y. Li, Z. Yang, S. Li, Y. Liu, S. Chen, W. Hui, Y. Weng, Adv. Eng. Mater. 11 (2009) 561-567

[Liu06] Y.J. Liu, Y.M. Li, Y.H. Tan, B.Y. Huang, J. Iron Steel Res. Int. 13 (2006) 40-46

[Liu08] X.Y. Liu, J. Kameda, J. Kameda, J.W. Andereg, S. Tabaki, K. Abiko, C.J. McMahon Jr., Mater. Sci. Eng. A 492 (2008) 218-220

[Lunarska08] E. Lunarska, K. Nikiforov, Environment-induced cracking of materials, Vol.1: Chemistry, Mechanics and Mechanisms, Elsevier Science, Oxford (2008) 249-269

[Luppo91] M.I. Luppo, J. Ovelo-Garcia, Corros. Sci. 32 (10) (1991) 1125-1136

[Luu96] W.C. Luu, J.K. Wu, Corros. Sci. 38 (2) (1996) 239-245

[Luu02] W.C. Luu, P.W. Liu, J.K. Wu, Corros. Sci. 44 (2002) 1783-1791

[Ly09] C. Ly, « Caractérisation d'aciers à très haute limite d'élasticité vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène », thèse : Ecole Centrale Paris (2009) 189p

M

[Magnin96] T. Magnin, Advances in Corrosion-Deformation Interactions, Materials Science Forum, Vol. 202, Trans. Tech. Publications (1996) 176p

[Manolatos89] P. Manolatos, « Etude critique de la méthode de perméation électrochimique de l'hydrogène dans les métaux », thèse : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris et des Mines de Saint-Etienne (1989) 279p

[Manolatos95] P. Manolatos, M. Jerome, J. Galland, Electrochim. Acta 40 (1995) 867-871

[Manolatos95²] P. Manolatos, M. Jerome, C. Duret-Thual, J. Le Coze, Corros. Sci. 37 (1995) 1773-1783

[Manolatos95³] P. Manolatos, C. Duret-Thual, J. Le Coze, M. Jérôme, Corros. Sci. 37 (1995) 1797-1807

[Manolatos96] P. Manolatos, M. Jérôme, Electrochim. Acta 41 (1996) 359-365

[Matsumoto09] R. Matsumoto, S. Taketomi, N. Miyazaki, Y. Inoue, M. Riku, Int. Hydrogenius Symposium: Hydrogen-Materials Interactions, Kyushu university, 5 Février, (2009) 159-165

[Mauriès08] S. Mauriès, « Etude Caractérisation et modélisation de la séquence de précipitation de carbures au cours du traitement thermique d'aciers martensitiques alliés », thèse : Université de Toulouse (2008) 196p

[McBreen66] J. McBreen, L. Nanis, W. Beck, J. Electrochem. Soc. 113 (11) (1966) 1218-1222

[McNabb63] A. Mc Nabb, P.K. Foster, Trans. Metall. Soc. AIME 227 (1963) 618-627

[Mendez02] C. Méndez, I. Martinez, L. Melián, J. Vera, Corrosion 2002, Paper n°02342, NACE International, Houston, Texas, USA (2002)

[Mi95] Y. Mi, Scripta Metall. Mater 32 (1995) 1313-1317

[Mine10] Y. Mine, Z. Horita, Y. Murakami, Acta Mater. 58 (2010) 649-657

[Mitamura00] N. Mitamura, Y. Murakami, NSK technical J., Motion & Control 8 (2000) 27-34

[Miyata03] K. Miyata, T. Omura, T. Kushida, Y. Komizo, Metall. Mater. Trans. A 34ª (2003) 1565-1573

[Morito03] S. Morito, J. Nishikawa, T. Maki, ISIJ Int. 43(2003) 1475-1477

[Morito06] S. Morito, X. Huang, T. Furuhara, T. Maki, N. Hansen, Acta Mater. 54 (2006) 5323-5331

[Morito06²] S. Morito, H. Yoshida, T. Maki, X. Huang, Mater. Sci. Eng. A 438-440 (2006) 237-240

N

[Nagumo99] M. Nagumo, K. Takai, N. Okuda, J. Alloys Compd. 293-295 (1999) 310-316

[Nagumo99²] M. Nagumo, K. Ohta, H. Saito, Scripta Mater. 40 (1999) 313-319

[Nagumo01] M. Nagumo, M. Nakamura, K. Takai, Metall. Mater. Trans. A 32ª (2001) 339-347

[Neuhaus89] R. Neuhaus, P. Buchhagen, C. Schwink, Scripta Metall. 23 (1989) 779-784

[Nowick72] A.S. Nowick, B.S. Berry, Inelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York (1972) 677p

O

[Olden08] V. Olden, C. Thaulow, R. Johnsen, Mater. Des. 29 (2008) 1934-1948

[Ohmisawa03] T. Ohmisawa, S. Ichiyama, M. Nagumo, J. Alloys Compd. 356-357 (2003) 290-294

[Oriani70] R.A. Oriani, Acta Metall. 18 (1970) 147-157

[Oudriss11] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, X. Feaugas, EDEM Int. Conf. 2011, 16-18 Mai, Gdansk, Pologne (2011)

[Ovejo-Garcia85] J. Ovejo-Garcia, J. Mater. Sci. 20 (1985) 2623-2629

[Owczarek00] E. Owczarek, T. Zakroczymski, Acta Mater. 48 (2000) 3059-3070

P

[Park08] G.T. Park, S.U. Koh, H.G. Jung, K.Y. Kim, Corros. Sci. 50 (2008) 1865-1871

[Park10] Y. Park, J. Lu, G. Rozgonyi, Electron. Mater. Lett. 6 (1) (2010) 1-5

[Parvathavarthini99] N. Parvathavarthini, S. Saroja, R.K. Dayal, J. Nucl. Mater. 264 (1999) 35-47

[Parvathavarthini01] N. Parvathavarthini, S. Saroja, R.K. Dayal, H.S. Khatak, J. Nucl. Mater. 288 (2001) 187-196

[Pedersen09] A. Pedersen, A. Jonsson. Acta Mater. 57 (2009) 4036–4045

[Pešička03] J. Pešička, R. Kužel, A. Dronhofer, G. Eggeler, Acta Mater. 51 (2003) 4847-4862

[Pešička04] J. Pešička, A. Dronhofer, G. Eggeler, Mater. Eng. A 387-389 (2004) 176-180

[Philibert98] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie : du minerai au matériau, Masson éd. (1998) 1107p

[Poirier76] J.P. Poirier, Plasticité à haute température des solides cristallins, Eyrolles, Paris (1976) 320p

[Pound98] B.G. Pound, Acta Mater. 46 (1998) 5733-5743

[Pressouyre79] G.M. Pressouyre, Metall. Trans. A 10A (1979) 1571-1573

[Pressouyre80] G.M. Pressouyre, Acta Metall. 28 (1980) 895-911

[Putaux94] J.L. Putaux, L. Federzoni, M. Mantel, G. Blanc, J.P. Chevalier, J. Phys. IV France 4 (1994) C3-175-C3-180

R

[Radhdakrishnan67] P. Radhakrishnan, L.L. Shreir, Electrochim. Acta 12 (1967) 889-903

[Ramirez08] E. Ramirez, J.G. Gonzalez, A. Torres-Islas, S. Serna, B. Campillo, G. Dominguez-Patiño, J.A. Juarez-Islas, Corros. Sci. 50 (2008) 3534-3541

[Ramunni06] V.P. Ramunni, T. De Paiva Coelho, P.E.V. de Miranda, Mater. Sci. Eng. A 435-436 (2006) 504-514

[Robertson09] I.M Robertson, H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Dislocations in Solids, Vol.15, Edited by John Hirth, Hereford, AZ, USA (2009) 249-293

[Ryan99] M.P. Ryan, M.F. Toney, A.J. Davenport, L.J. Oblonsky, MRS Bulletin 24 (1999) 29-35

S

[Sahal06] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, X. Feaugas, Acta Mater. 54 (2006) 2157-2167

[Sakaki06] K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai, M. Nagumo, Scripta Mater. 55 (2006) 1031-1034

[San Marchi07] C. San Marchi, B.P. Somerday, S.L. Robinson, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 100-116

[Sauzay04] M. Sauzay, H. Brillet, I. Monnet, M. Mottot, F. Barcelo, B. Fournier, A. Pineau, Mater. Sci. Eng. A 400-401 (2005) 241-244

[Serna05] S. Serna, H. Martinez, S.Y. Lopez, J.G Gonzalez-Rodriguez, J.L. Albarran, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 1333-1338

[Schafler97] E. Schafler, M. Zehetbauer, A. Borbely, T. Ungar, Mater. Sci. Eng. A 234-236 (1997) 445-448

[Scoppio95] L. Scoppio, M. Barteri, Hydrogen Transport and Cracking in Metals, Teddington UK, 13-14 April (1995) 204-215

[Shapovalov99] V.I. Shapovalov, rapport Sand99-0021C (1999) 1-14

[Shtansky97] D.V. Shtansky, G. Inden, Acta Metall. 45 (1997) 2861-2878

[Shtansky00] D.V. Shtansky, K. Nakai, Y. Ohmori, Acta Mater. 48 (2000) 969-983

[Sieverts35] A. Sieverts, G. Zapf, Z. Phys. Chem. 76 (1935) 359-364

[Sofronis95] P. Sofronis, J. Mech. Phys. Solids 43 (1995) 1385-1407

[Song90] R.H Song, S.I. Pyun, R.A. Oriani, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 1703-1706

[Souici09] M. Souici, A. Roustila, Revue des Energies Renouvelables 12 (2009) 513 – 521

[Spätig07] P. Spätig, R. Bonadé, G.R. Odette, J.W. Rensman, E.N. Campitelli, P. Mueller, J. Nuclear Mater. 367-370 (2007) 527-538

[Sturges69] C.M. Sturges, A.P. Miodownik, Acta Metall. 17 (1969) 1197-1207

[Sukhotin85] A.M. Sukhotin, E.V. Sapelova, M.D. Reingeverts, Corros. Sci. 25 (1985) 93-98

[Sumitomo09] Sumitomo Metals. Welcome to Sumitomo Metals World [en ligne]. Disponible sur: <www.sumitomo-tubulars.com/productservices/octg/materials/datasheet/smc110> (consulté le 14.04.2011)

T

[Takahashi10] J. Takahashi, K. Kawakami, Y.Kobayashi, T. Tarui, Scripta Mater. 63 (2010) 261–264

[Takai02] K. Takai, Y. Chiba, K. Noguchi, A. Nozue, Metall. Mater. Trans. A 33A (2002) 2659-2665

[Taketomi08] S. Taketomi, R. Matsumoto, N. Miyazaki, Acta Mater. 56 (2008) 3761-3769

[Teus07] S. M. Teus, V. N. Shivanyuk, B. D. Shanina, V. G. Gavriljuk, Phys. Stat. Sol. 204 (2007) 4249–4258

[Thébault11] F. Thebault, Hydrogen diffusion in Fe-Mo steel: A Comparison between hydrogen ingress promoted by H_2S and hydrogen cathodic chargings, NACE Int. Conf. 2011, 13-17 Mars, Houston, USA (2011)

[Thomas02] R.L.S. Thomas, D. Li, R.P. Gangloff, J.R. Scully, Metall. Mater. Trans. A 33A (2002) 1991-2004

[Thomson95] R.C. Thomson, M.K. Miller, Appl. Surf. Sci. 87-88 (1995) 185-193

[Tison83] P. Tison, « Influence de l'hydrogène sur le comportement des métaux », thèse : Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Tome II (1983) 172p

[Torres-Islas05] A. Torres-Islas, V.M. Salinas-Bravo, J.L. Albarran, J.G. Gonzalez-Rodriguez Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 1317-1322

[Troiano60] A. R. Troiano, Trans. Am. Soc. Met., 52 (1960) 54-80

[Tsai96] S.Y. Tsai, H.C. Shih, Corros. Sci. 38 (1996) 705-719

[Tsay02] L.W. Tsay, W.C. Lee, W.C. Luu, J.K. Wu, Corros. Sci. 44 (2002) 1311-1327

[Tsay05] L.W. Tsay, Y.F. Hu, C. Chen, Corros. Sci. 47 (2005) 965-976

[Tsay06] L.W. Tsay, M.Y. Chi, H.R. Chen, C. Chen, Mater. Sci. Eng. A 416 (2006)155-160

[Tsay06²] L.W. Tsay, M.Y. Chi, Y.F. Wu, J.K. Wu, D.Y. Lin, Corros. Sci. 48 (2006) 1926-1938

[Tsay08] L.W. Tsay, H.L. Lu, C. Chen, Corros. Sci. 50 (2008) 2506-2511

[Turnbull95] A. Turnbull, E. Lembach-Beylegaard, R.B. Hutchings, Hydrogen Transport and Cracking in Metals, Teddington UK, 13-14 April (1995) 268-279

U

[Ungar07] T. Ungar, E. Schafler, P. Hanak, S. Bernstorff, M. Zehetbauer, Mater. Sci. Eng. A 462 (2007) 398-401

V

[Vehoff83] H. Vehoff, W. Rothe, Acta Metall. 31 (1983) 1781-1793

[Von Zeppelin03] F. Von Zeppelin, M. Haluška, M. Hirscher, Thermochim. Acta 404 (2003) 251-258

W

[Wach66] S. Wach, A.P. Miodownik, J. Mackowiak, Corros. Sci. 6 (1966) 271-285

[Wang05] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Mater. Sci.Eng. A 398 (2005) 37-46

[Wang07] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Corros. Sci. 49 (2207) 4081-4097

[Wang08] C. Wang, M. Wang, J. Shie, W. Hui, H. Dong, Scripta Mater. 58 (2008) 492-495

[Wei05] F.G Wei, K. Tsuzaki, Scripta Mater. 52 (2005) 467–472

[Wei06] F.G. Wei, K. Tsuzaki, Metall. Mater. Trans. A 37A (2006) 331-353

[Wei08] F.G. Wei, K. Tsuzaki, ASM Int. (2008) 456-463

[West80] J.M. West, Metal Sci. 14 (1980) 534-540

[Wimmer08] E. Wimmer, W. Wolf, J. Sticht, P. Saxe, Phys. Rev. B 77 (2008) 134305-1-134305-5

[Wriedt70] H.A. Wriedt, R.A. Oriani, Acta Metall. 18 (1970) 753-759

Y

[Yao91] J. Yao, J.R. Cahoon, Acta Metall. Mater. 39 (1991) 119-126

[Yin07] F.S. Yin, W.S. Jung, S.H. Chung, Scripta Mater. 57 (2007) 469-472

[Yurioka87] N. Yurioka, M. Okumura, T. kasuya, H.J.U Cotton, Metal Construct. 19 (1987) 217-223

Z

[Zakrowczymski85] T. Zakroczymski, Corrosion 41 (1985) 485-489

[Zakrowczymski02] T. Zakroczymski, E. Owczarek, Acta Mater. 50 (2002) 2701-2713

[Zakrowczymski06] T. Zakroczymski, Electrochim. Acta 51 (2006) 2261-2266

LES ANNEXES

Sommaire - ANNEXES

ANNEXE 1 - Les 24 variants cristallographiques 245

ANNEXE 2 - La diffusion de l'hydrogène dans les métaux 246

A - Diffusion à l'échelle volumique 246

B - Le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux 247

B.1 - Approche cinétique 247

B.2 - Le modèle de piégeage utilisé pour la perméation 250

C - Vers un modèle général des équations de Fick faisant intervenir la concentration totale C 251

D - Expression du nombre de sites de piégeages N_T 253

ANNEXE 3 - Des valeurs de coefficients de diffusion apparent de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages 255

ANNEXE 4 - Solubilité de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages 261

A - Approche cinétique. 261

B - Approche thermodynamique. 263

ANNEXE 5 - Formalisme de la REH et RAH 265

ANNEXE 6 - Détermination des GND et IDB 270

A - Détermination des GND 270

B - Détermination de la densité de dislocations intra-grain (« Incidental dislocation Boundary » IDB) 271

ANNEXE 7 - Caractérisation de l'état de précipitation 273

A - Caractérisation de l'état de la précipitation par le MET 273

B - Calcul du taux de désaccord cristallographique δ 274

C - Caractérisation des précipités par MatCalc® 274

ANNEXE 8 - Les processus thermiquement activés 276

A - Mobilité des dislocations coins 276

B - Mobilité des dislocations vis 278

ANNEXE 9 - La perméation électrochimique 279
A - La perméation électrochimique en statique 279
A.1 - les dimensions des échantillons..... 279
A.2 - Le montage expérimental 279
A.3 - La procédure expérimentale 280
B - La perméation électrochimique sous contrainte imposée..... 281
B.1 - Les dimensions des échantillons 281
B.2 - Le montage expérimental 281
B.3 - La procédure expérimentale d'un essai de perméation électrochimique..... 282
ANNEXE 10 - La spectroscopie de désorption thermique 283
A - Le montage expérimental..... 284
B - Le modèle..... 285

ANNEXE 1 - Les 24 variants cristallographiques

Les 24 variants cristallographiques selon la relation d'orientation K-S ***[Kitahara06]***

Variant	Plan d'habitat	Direction	Angle de désorientation / V1 (°)
V1	$(111)_\gamma//(011)_{\alpha'}$	$[\bar{1}01]_\gamma//[\bar{1}01]_{\alpha'}$	-
V2		$[\bar{1}01]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	60.00
V3		$[01\bar{1}]_\gamma//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	60.00
V4		$[01\bar{1}]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	10.53
V5		$[1\bar{1}0]_\gamma//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	60.00
V6		$[1\bar{1}0]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	49.47
V7	$(1\bar{1}1)_\gamma//(011)_{\alpha'}$	$[10\bar{1}]_\gamma//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	49.47
V8		$[10\bar{1}]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	10.53
V9		$[\bar{1}\bar{1}0]_\gamma//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	50.51
V10		$[\bar{1}\bar{1}0]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	50.51
V11		$[011]_\gamma//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	14.88
V12		$[011]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	57.21
V13	$(\bar{1}11)_\gamma//(011)_{\alpha'}$	$[0\bar{1}1]_\gamma//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	14.88
V14		$[0\bar{1}1]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	50.51
V15		$[\bar{1}0\bar{1}]_\gamma//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	57.21
V16		$[\bar{1}0\bar{1}]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	20.61
V17		$[110]_\gamma//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	51.73
V18		$[110]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	47.11
V19	$(11\bar{1})_\gamma//(011)_{\alpha'}$	$[\bar{1}10]_\gamma//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	50.51
V20		$[\bar{1}10]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	57.21
V21		$[0\bar{1}\bar{1}]_\gamma//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	20.61
V22		$[0\bar{1}\bar{1}]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	47.11
V23		$[101]_\gamma//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	57.21
V24		$[101]_\gamma//[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	21.06

ANNEXE 2 - La diffusion de l'hydrogène dans les métaux

A - Diffusion à l'échelle volumique

A l'échelle de l'élément de volume les équations de diffusion de l'hydrogène sont régies par les lois de Fick. Celles ci se déduisent aisément de l'écriture de la conservation de la masse et de l'expression du flux en fonction du gradient du potentiel chimique de l'hydrogène au sein du solide. Si la concentration totale d'hydrogène et le flux se notent C et j respectivement, nous pouvons expliciter la conservation de masse comme :

$$\frac{\partial}{\partial t}\iiint_{\delta V} C\,dV + \iint_{\delta S} \vec{j}\vec{n}\,dS = 0 \qquad (1)$$

Selon de nombreux auteurs **[McNabb63, Oriani70, Krom00, Sofronis95]**, le flux j s'exprime en fonction du potentiel chimique de l'hydrogène μ_L et la mobilité de l'hydrogène M_L:

$$\vec{j} = -M_L C_L \overrightarrow{grad}(\mu_L) \qquad (2)$$

avec $\mu_L = \mu_L^0 + RTLn\left[\frac{C_L}{N_L}\right]$ où μ_L^0 représente le potentiel chimique dans des conditions dites standards.

L'équation (2) est équivalente à $\vec{j} = -D_L \times \overrightarrow{grad}(C_L)$ en posant $D_L = M_L RT$ où D_L représente le coefficient de diffusion interstitiel. En utilisant le théorème de la divergence, l'équation (1) conduit à une expression locale :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - Div\left[D_L \overrightarrow{grad}(C_L)\right] = 0 \qquad (3)$$

Dans le cadre d'une description simple du solide présentant seulement des sites interstitiels distribués de façon homogène D_L est une constante ne dépendant que de la température et $C = C_L$. Cette situation conduit à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_L Div\left[\overrightarrow{grad}(C_L)\right] = 0 \text{ , c'est-à-dire : } \frac{\partial C}{\partial t} - D_L \Delta C_L = 0 \qquad (4)$$

B - Le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux

B.1 - Approche cinétique

L'équilibre entre la concentration d'hydrogène piégé et l'hydrogène interstitiel peut être approché par les modèles cinétiques proposées par McNabb et Krom **[McNabb63, Krom00]**. L'état d'énergie associé aux deux types de sites (hydrogène interstitiel L et hydrogène piégé T) et les barrières énergétiques en résultant sont présentées sur la figure 1 :

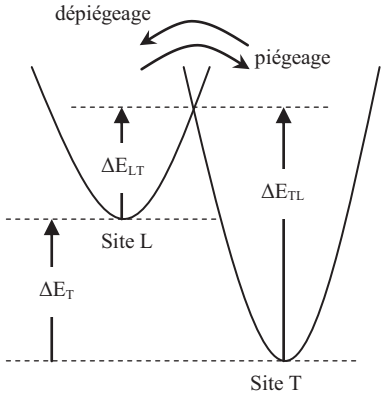


Figure 1 - Description énergétique simple des deux états possible pour l'hydrogène dans un solide.

En considérant l'équation cinétique $H_L \Leftrightarrow H_T$, l'évolution de la concentration en hydrogène piégé C_T au cours du temps peut être définie comme une fonction de la dérivée temporelle de la concentration d'hydrogène se déplaçant des sites interstitiels aux sites de piégeage $\left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{LT}$ (étape de piégeage) et de la dérivée temporelle de la concentration d'hydrogène se déplaçant des sites de piégeage aux sites interstitiels $\left.\frac{\partial C_T}{dt}\right|_{LT}$ (étape de dépiégeage). Par conséquent, la cinétique de piégeage globale est définie selon :

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{LT} + \left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{TL} \tag{5}$$

Le nombre d'atomes d'hydrogène se déplaçant des sites interstitiels L aux sites de piégeage T est proportionnel à la concentration d'hydrogène placé sur les sites interstitiels C_L, la probabilité P_{LT} de saut entre un site L et un site T et la probabilité P_T qu'un site voisin de l'atome d'hydrogène soit un site de type T libre. La probabilité P_{LT} s'exprime donc comme une fonction d'une fréquence de saut ν

(généralement prise égale à la fréquence de Debye $10^{13}s^{-1}$) et de la barrière énergétique E_{LT} nécessaire pour passer d'un site L à un site T (figure 1) :

$$P_{LT}=vexp\left(-\frac{E_{LT}}{k_BT}\right) \quad (6)$$

La probabilité P_T est égale au nombre de sites T non occupés sur le nombre de sites total non occupés :

$$P_T=\frac{(1-\theta_T)N_T}{(1-\theta_L)N_L+(1-\theta_T)N_T} \quad (7)$$

Avec N_T le nombre de sites de piégeage, N_L le nombre de sites interstitiels, θ_T le taux d'occupation des sites de piégeage ($\theta_T=C_T/N_T$) et θ_L le taux d'occupation des sites interstitiels ($\theta_L=C_L/N_L$).

En conséquence, la variation temporelle de la concentration d'hydrogène piégé associée au flux d'hydrogène des sites interstitiels vers les sites de piégeage est donnée sous la forme suivante :

$$\left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{LT}=P_{LT}P_TC_L=vP_Texp\left(-\frac{E_{LT}}{k_BT}\right)C_L \quad (8)$$

Le nombre d'atomes d'hydrogène se déplaçant des sites de piégeage aux sites interstitiels est proportionnel à la concentration d'hydrogène piégé C_T, la probabilité P_{TL} de saut entre un site T et un site L et la probabilité P_L qu'un site voisin de l'atome d'hydrogène soit un site de type L libre. La probabilité P_{TL} s'exprime de la même façon que la probabilité P_{LT} (éq. 6) où seule la barrière d'énergie diffère (figure 1) :

$$P_{TL}=vexp\left(-\frac{E_{TL}}{k_BT}\right) \quad (9)$$

La probabilité P_L est égale au nombre de sites L non occupés sur le nombre de sites total non occupés :

$$P_L=\frac{(1-\theta_L)N_L}{(1-\theta_L)N_L+(1-\theta_T)N_T} \quad (10)$$

En conséquence, la variation temporelle de la concentration d'hydrogène piégé associée au flux d'hydrogène des sites de piégeage vers les sites interstitiels est donnée sous la forme suivante :

$$\left.\frac{\partial C_T}{\partial t}\right|_{TL} = -P_{TL} P_L C_T = -\nu P_L \exp\left(-\frac{E_{TL}}{k_B T}\right) C_T \tag{11}$$

En combinant les équations (5), (8) et (11), nous obtenons une loi d'évolution de la concentration d'hydrogène piégé au cours du temps :

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \nu P_T \exp\left(-\frac{E_{LT}}{k_B T}\right) C_L - \nu P_L \exp\left(-\frac{E_{TL}}{k_B T}\right) C_T \tag{12}$$

Cette expression peut être simplifiée sous certaines conditions généralement respectées dans les systèmes étudiés. Dans un premier temps, le taux d'occupation des sites L vérifie $\theta_L << 1$ et ainsi :

$$P_L = \frac{1}{1 + (1-\theta_T)\frac{N_T}{N_L}} \tag{13}$$

De plus, le nombre de sites de piégeage N_T reste très faible devant le nombre de sites interstitiels dans les matériaux cristallins ($N_T << N_L$). Ainsi la probabilité qu'un site voisin de l'atome d'hydrogène piégé soit un site interstitiel libre, P_L se réduit à une valeur proche de 1. Enfin, sous l'hypothèse $\theta_L << 1$, le produit $C_L P_T$ se réduit comme (cf. éq.7) :

$$C_L P_T = \frac{(1-\theta_T) N_T C_L}{(1-\theta_L) N_L + (1-\theta_T) N_T} = \frac{(1-\theta_T) N_T C_L}{N_L + (1-\theta_T) N_T} = (1-\theta_T) N_T \frac{C_L}{N_L} \tag{14}$$

De cette manière, il résulte une équation (12) simplifiée :

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \nu\left[(1-\theta_T) N_T \theta_L\right] \exp\left(-\frac{E_{LT}}{k_B T}\right) - \nu \exp\left(-\frac{E_{TL}}{k_B T}\right) C_T \tag{15}$$

Cette équation peut également se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = P_{LT}(1-\theta_T)\theta_L - P_{TL}\theta_T \tag{16}$$

Dans le cas particulier d'un état stationnaire, $\frac{\partial C_T}{\partial t} = 0$ et par conséquent :

$$\frac{\theta_T}{(1-\theta_T)}=\theta_L exp\left(\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right) \text{ avec } \Delta E_T=E_{TL}-E_{LT} \quad (17)$$

ou encore :

$$C_T=\frac{N_T}{1+\frac{N_L}{K_T C_L}} \text{ avec } K_T=exp\left(\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right) \quad (18)$$

B.2 - Le modèle de piégeage utilisé pour la perméation

Cette analyse est une synthèse des travaux initiés par McNabb et Foster dans les années 60 **[McNabb63]** et développé par la suite par Oriani **[Oriani70]** et plus récemment par Krom **[Krom00]**. Lorsque l'hydrogène peut être piégé, il convient de distinguer la concentration d'hydrogène diffusible C_L et la concentration piégée C_T avec $C=C_L+C_T$. Ainsi l'équation (4) conduit au développement suivant:

$$\frac{\partial C}{\partial t}-D_L\Delta C_L=\frac{\partial C_L}{\partial t}+\frac{\partial C_T}{\partial t}-D_L\Delta C_L=\frac{\partial C_L}{\partial t}+\frac{\partial C_T}{\partial C_L}\frac{\partial C_L}{\partial t}-D_L\Delta C_L=\frac{\partial C_L}{\partial t}\left[1+\frac{\partial C_T}{\partial C_L}\right]-D_L\Delta C_L=0$$

et ainsi,

$$\frac{\partial C_L}{\partial t}-D_{app}\Delta C_L=0 \quad \text{et} \quad D_{app}=\frac{D_L}{1+\frac{\partial C_T}{\partial C_L}} \quad (19)$$

Selon les modèles de piégeage, nous avons démontré que $C_T=N_T/[1+(N_L/K_T C_L)]$ (éq. 18) avec N_L le nombre de sites interstitiels, N_T le nombre de sites de piégeage et K_T une constante reliée à l'énergie de piégeage ΔE_T par $K_T=exp(\Delta E_T/k_B T)$. Celle-ci permet d'exprimer le ratio $\frac{\partial C_T}{\partial C_L}$ en fonction de C_T et C_L :

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_L}=\frac{C_T(1-\theta_T)}{C_L} \text{ avec } \theta_T=\frac{C_T}{N_T} \quad (20)$$

En définitive, la diffusion de l'hydrogène est régie par quatre équations décrivant l'évolution de C_L, C_T et C_H :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} - D_{app} \Delta C_L = 0 \quad (21.1)$$

$$D_{app} = \frac{D_L}{1 + \frac{C_T (1 - C_T / N_T)}{C_L}} \quad (22.2)$$

$$C_T = \frac{N_T}{1 + \frac{N_L}{K_T C_L}} \text{ avec } K_T = exp\left[\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right] \quad (23.3)$$

$$C = C_L + C_T \quad (24.4)$$

Les paramètres du modèle sont au nombre de quatre D_L, N_T, N_L et ΔE_T. Ils pourront être évalués sur des courbes expérimentales donnant l'évolution de C_L et C_T en fonction de C et/ou l'évolution de D_{app} en fonction de C.

C - Vers un modèle général des équations de Fick faisant intervenir la concentration totale C

La manipulation des équations d'Oriani **[Oriani70]** permet de combiner un modèle de diffusion dans lequel seule la concentration en interstitiel C_L est prise en compte et un modèle de piégeage. Or, l'analyse des données en perméation suppose que le terme C_L dans l'équation (3) est modifié par la concentration totale en hydrogène C. A partir du modèle d'Oriani et de l'approche cinétique de J.B. Leblond **[Leblond84]**, il est admis que $C_T = \theta_T N_T$ et $C = C_L + C_T$ avec :

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = kC_L(1 - \theta_T) - p\theta_T \quad (25)$$

où k est la probabilité du transport de l'hydrogène d'un site interstitiel vers un site de piégeage et p est la probabilité du transport de l'hydrogène d'un site de piégeage vers un site interstitiel. Lorsque l'équilibre est établi (état stationnaire) $\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = 0$ d'où $kC_L = \theta_T(kC_L + p)$ et donc :

$$\theta_T = \frac{kC_L}{kC_L + p} \quad (26)$$

Dans le cas où $\theta_T \ll 1$, $kC_L << p$ et $kC_L = p\theta_T$ conduisant à :

$$C_T=\left(\frac{k}{p}N_T\right)C_L \tag{27}$$

Ainsi, C_T est une relation linéaire en fonction de C_L. A partir de l'équation (27) et sachant que $C=C_L+C_T$, nous pouvons exprimer le gradient de la concentration totale ΔC en fonction du gradient de la concentration interstitielle ΔC_L :

$$\Delta C=\left(1+\frac{k}{p}N_T\right)\Delta C_L \tag{28}$$

Ainsi, l'expression (4) peut être réécrite, non pas en fonction de C_L mais en fonction de la concentration totale C faisant intervenir le modèle de piégeage. Il en résulte que le coefficient de diffusion D_L n'est plus apparenté à une diffusion purement interstitielle mais bien à une diffusion dans un milieu hétérogène dans lequel le phénomène de ségrégation de l'hydrogène n'est plus négligeable. Ce coefficient de diffusion D_L devient donc un coefficient de diffusion apparent D_{app}. De ce fait, l'équation (4) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t}-D_{app}\Delta C=0 \quad \text{avec} \quad D_{app}=\frac{D_L}{1+\frac{k}{p}N_T} \tag{29}$$

Sachant que $C=C_L+C_T$ et en combinant les équations (27), (28) et (29), nous démontrons que les équations de Fick peuvent être écrites soit en fonction de C_L, soit en fonction de C. Il en résulte que les deux expressions sont équivalentes $\frac{\partial C}{\partial t}-D_{app}\Delta C=0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial C_L}{\partial t}-D_{app}\Delta C_L=0$. Ces considérations faites, il est possible de mettre en regard la concentration calculée à partir des courbes de perméation à la concentration totale dans le matériau.

Dans l'approche cinétique, il est admis que $\frac{\partial \theta_T}{\partial t}=kC_L(1-\theta_T)-p\theta_T$ (éq. 25) alors que le modèle proposé par Krom **[Krom00]** est :

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t}=k_{LT}\theta_L(1-\theta_T)-p_{TL}\theta_T \text{ avec } k_{LT}=\frac{k}{N_L} \text{ et } p=p_{TL} \tag{30}$$

avec k_{LT} et p_{TL} les constantes qui désormais prennent en compte le phénomène de piégeage (« LT » pour lattice-trap et « TL » pour trap-lattice) et $\theta_L=C_L/N_L$. Lorsque l'équilibre est établi (état stationnaire) $\frac{\partial\theta_T}{\partial t}=0$ et pour $\theta_T<<1$, l'équation (30) devient :

$$C_T=\left(\frac{k_{LT}N_T}{pN_L}\right)C_L \tag{31}$$

Or, d'après les modèles de piégeage connus, la concentration en hydrogène piégé C_T est généralement écrite comme $C_T=\frac{N_T}{1+N_L/K_TC_L}$ avec $K_T=exp(\Delta E_T/k_BT)$ (éq.18) où ΔE_T est le gap d'énergie entre les puits de potentiel d'un site interstitiel et d'un site de piégeage. Cette dernière expression permet de réécrire C_T en fonction de C_L comme :

$$C_T=\left[\left(\frac{K_TN_T}{N_L}\right).\frac{1}{\frac{K_TC_L}{N_L}+1}\right]C_L \tag{32}$$

D - Expression du nombre de sites de piégeages N_T

D'après le couplage du modèle de piégeage d'origine **[McNabb63]** à l'approche cinétique de J.B. Leblond **[Leblond84]**, il est établi que $\partial\theta_T/\partial t=kC_L(1-\theta_T)-p\theta_T$ (éq. 25) où k et p sont relatifs à des probabilités et $\theta_T=C_T/N_T$. Il est démontré que dans le cas où C_0 est constant, la solution exacte du temps de sortie est donnée par **[McNabb63]** :

$$t_T=t_L\left[1+\frac{3\alpha}{\beta}+\frac{6\alpha}{\beta^2}-\frac{6\alpha}{\beta^3}(1+\beta)ln(1+\beta)\right] \tag{33}$$

avec t_L le temps de sortie de l'hydrogène d'une membrane sans piège où $t_L=e^2/M.D_L$, et les paramètres α et β sont définis comme $\alpha=N_T(k/p)$ et $\beta=C_0(k/p)=\theta_T/(1-\theta_T)$. Si les probabilités de transport de l'hydrogène peuvent être décrites comme des processus thermiquement activés **[Oriani70]** alors :

$$\alpha = \frac{N_T}{N_L} exp\left(\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right)$$

et $$\beta = \frac{C_0}{N_L} exp\left(\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right)$$

où ΔE_T est la barrière énergétique du piège et N_L le nombre de sites interstitiels. Dans les cas où les sites de piégeage sont faiblement occupés ($\alpha, \beta << 1$), l'équation (33) peut être approximée par :

$$\frac{t_T}{t_L} = 1 + \alpha \tag{34}$$

Dans les cas où les sites de piégeage sont quasiment tous remplis par l'hydrogène ($\theta_T \approx 1$, $\beta >> 1$), alors l'équation (33) devient :

$$\frac{t_T}{t_L} = 1 + \frac{3\alpha}{\beta} = 1 + \frac{3N_T}{C_0} \tag{35}$$

Ainsi, pour des conditions de chargement important, la concentration en hydrogène piégé tend vers la valeur de N_T nous plaçant ainsi dans le cas où les sites de piégeage sont quasiment tous remplis. C'est pourquoi, il est possible d'estimer le nombre de sites de piégeage N_T en traçant $t_T / t_L - 1 = f(1/C)$ où C est la concentration expérimentale moyenne d'hydrogène.

ANNEXE 3 - Des valeurs de coefficients de diffusion apparent de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages

Acier	Nuance	Composition (%massique)	Chargement Etat de surface	Détection Etat de surface	Epaisseur (mm)	Surface (cm^2)	J_∞ ($\mu A/cm^2$)	T (°C)	Coefficient de diffusion (m^2/s)	Référence
Fer pur α	Fer 99,99%		-2mA/cm² 0,1M NaOH	-220mV/ESS à 0,1M NaOH	1,5	4,9	0,2	25	$5{,}8.10^{-10}$	[Addach05]
			(polissage) 1200SiC	1200SiC	"	"	0,3	30	$6{,}5.10^{-10}$	"
			"	"	"	"	0,6	35	$7{,}6.10^{-10}$	"
			"	"	"	"	0,9	45	$9{,}3.10^{-10}$	"
			"	"	0,5	"	1,82	25	$1{,}1.10^{-11}$	[Addach08]
			"	"	1	"	1,57	"	$1{,}82.10^{-11}$	"
			"	"	1,5	"	1,19	"	$2{,}66.10^{-11}$	"
			"	"	2	"	0,78	"	$3{,}49.10^{-11}$	"
	Armco		-10mA/cm² 0,1M NaOH	+320mV/ESH 0,1M NaOH Palladium	1	0,5	29	25	$7{,}5.10^{-9}$	[Zakroczymski06]
	Fer Suédois	0,025C-0,006Mn-0,01Mo-0,001Si	-9mA/cm² 0,1N H2SO4	-400mV 0,1N NaOH	0,1575	1,76	0,85	25	1,97.10-9	[Radhakrishnan67]
					0,292	"	1,42	"	3,6.10-9	"
					0,5003	"	2,83	"	6,6.10-9	"
					0,7365	"	5,66	"	6,5.10-9	"
					1,006	"	8,5	"	9,7.10-9	"
Acier peu allié (HSLA / Martensitique)	X65		-20A/m² 0,1N NaOH					25	$1\text{-}2.10^{-9}$	[Scoppio95]
			-40A/m² 0,1N NaOH					25	$4\text{-}5.10^{-9}$	"
		0,05C-1,25Mn-0,2Si	-0,5mA/cm² NACE TM284-96A 2000SiC	250mV/ECS 0,1N NaOH 2000SiC Palladium	1	1,1	325-450	T_{amb}	$4\text{-}9{,}4.10^{-10}$	[Park08]
		0,11C-1,5Mn-0,26Si	E_{ab} 10mM $NaHCO_3$ 10%CO_2 600SiC	200mV/ECS 0,1M NaOH 600SiC	1	6,5	0,15		$9{,}49.10^{-11}$	[Cheng07]
			E_{ab} 10mM $NaHCO_3$ 10ppm AQDS 10%CO_2 600SiC	"	"	"			$2{,}16.10^{-12}$	"
			E_{ab} 10mM $NaHCO_3$ 10ppm Na_2S 10%CO_2 600Si	"	"	"			$8{,}13.10^{-11}$	"

	HSLA 80	0,05C-1,23Cu-1,77Ni	-10mA/cm² 0,1M NaOH 5.10-5M As_20_3	10mV/ECS 0,1M NaOH Palladium	0,9	$0,78.10^{-2}$		25	$1,3.10^{-10}$	[Banerjee01]
	HSLA 100	0,06C-3,47Cu-1,54Ni-	-10mA/cm² 0,1M NaOH 5.10^{-5}M As_20_3	10mV/ECS 0,1M NaOH Palladium	0,9	$0,78.10^{-2}$		25	$4,48.10^{-11}$	[Banerjee01]
	API X70	0,05C-0,25Cr	H_2S 1atm (pH=2,7-5)	250mV/ECS 0,1N NaOH Palladium	1		80-270		$4,3\text{-}1,7.10^{-10}$	[Kim08]
			H_2S 0,1atm (pH=2,7-5)	“	“		20-180		$3,6\text{-}0,5.10^{-10}$	“
			H_2S 0,01atm (pH=2,7-5)	“	“		10-120		$3,7\text{-}0,6.10^{-10}$	“
	A-516 G60	0,12C-1,1Mn-0,3Si	-5mA/cm² 0,1N NaOH 600SiC	450mV/ESH 0,1N NaOH 600SiC	1,5			30	$0,2\text{-}3,6.10^{-10}$	[Luppo91]
	0,06C	0,06C-0,3Si-5Mn-3P	50g NaCl 5g CH_3COOH 100mL/min H_2S 1200SiC+0,3µm Al_2O_3	300mV/ECS 0,1M NaOH 1200SiC+0,3µm Al_2O_3 Palladium	0,5	2,83	149,4	25	$1,5.10^{-11}$	[Serna05]
			“	“	“	“	192	50	$1,08.10^{-10}$	“
	0,075C	0,075C-4Si-3Mn-3P	“	“	“	“	0,0119	25	$2,4.10^{-11}$	“
			“	“	“	“	746	50	$2,8.10^{-10}$	“
	T200	18,84Ni-2,85Mo-0,8Ti	-20mA/cm² 0,1N NaOH 200mg/l As_2O_3 600SiC	200mV/ECS 0,1N NaOH 600SiC	0,42	1		T_{amb}	$2,8\text{-}10,9.10^{-12}$	[Tsay08]
			-20mA/cm² 0,1N NaOH 200mg/l As_2O_3	200mV/ECS 0,1N NaOH Palladium	0,25	1		“	$1,97\text{-}2,92.10^{-12}$	[Tsay05]
			“	“	2		22-26		$3,87\text{-}8,0.10^{-12}$	[Tsay06]

	C-Mn	0,044C-1,69Mn-0,25Mo-0,24Ni-0,22Cu	5% NaCl CH_3COOH H_2S 600SiC	300mV/ECS 0,5M NaOH 600SiC Palladium	0,7	1		25	0,60-0,75.10^{-11}	[Ramirez08]
					“	“		50	0,75-0,90.10^{-11}	“
					“	“		70	0,80-0,95.10^{-11}	“
					“	“		90	0,95-1,65.10^{-11}	“
	HE 450M	0,082C-1,45Mn-0,013Si	-20mA/cm² 0,1N H_2SO_4 1200SiC	-200mV/ESH 0,1N NaOH 1200SiC Palladium	0,5-1,5	1			11,46.10^{-10}	[Ly09]
	DP 750	0,14C-1,9Mn-0,2Si	“	“	“	“			1,12.10^{-10}	“
	CP 800	0,12C-1,9Mn-0,66Si-0,3Cr	“	“	“	“			0,22.10^{-10}	“
	TRIP 800	0,23C-1,65Mn-1,7Si	“	“	“	“			0,28.10^{-10}	“
	BAS 100	0,25C-1Cr-1Mn-1Si-1Ni	“	“	“	“			0,52.10^{-10}	“
	C-Cr-Mn		-750 à -2500mV/ESS 30g/l NaCl 71g/l Na_2SO_4	+150mV/ESS 0,1N NaOH Palladium	1				1,7-16,3.10^{-11}	[Lunarska08]
	T-250 (maraging)		-20mA/cm² 0,1N NaOH 200mg/l As_2O_3	200mV/ECS 0,1N NaOH Palladium					0,28-5,24.10^{-12}	[Tsay02]
Acier ferritique	9%Cr-1%Mo	0,1C-9,27Cr-1,07Mo	-0,05mA/cm² 0,5M H_2SO_4 200ppm As_2O_3 600SiC	-40mV/ECS 0,1M NaOH 320SiC Palladium	1,5	4,9			1,1-4,5.10^{-12}	[Parvathavarthini99]
	2,25%Cr-	0,11C-2,25Cr-0,9Mo	-0,05mA/cm² 0,5M H_2SO_4 200ppm	-40mV/ECS 0,1M NaOH	1,5	4,9			5,2-32,7.10^{-11}	[Parvathavarthini01]

	1%Mo		As_2O_3 600SiC	600SiC Palladium						
		0,13C-2,2Cr-1,04Mo	-1350mV/ECS 0,1N NaOH -5mA/cm² 1N H_2SO_4	0mV/ECS 0,1 NaOH “	0,1-0,13 “			25 “	2,2-2,3.10^{-11} 2,7-3,0.10^{-11}	[Brass08] “
	3Cr-1Mo-V	0,12C-3,1Cr- 0,99Mo-0,22V	-1350mV/ECS 0,1N NaOH -5mA/cm² 1N H_2SO_4	0mV/ECS 0,1 NaOH “	0,1-0,13 “			25 “	0,4-0,6.10^{-11} 1,1-2,0.10^{-11}	[Brass08] “
	4120	0,19C-0,95Cr- 0,66Mn	-1350mV/ECS 0,1N NaOH -5mA/cm² 1N H_2SO_4 -1105mV/ESH 0,1M NaOH -405mV/ESH 1N H_2SO_4	0mV/ECS 0,1 NaOH “ 0,1M NaOH “	0,1-0,13 “ 0,06 “	 0,6 “		25 “ “ “	18-39.10^{-11} 78-110.10^{-11} 5,3-18.10^{-11} 36-40.10^{-11}	[Brass08] “ [Garet98] “
	Ca 4120	0,39C-1,2Cr- 0,88Mn-0,0017Ca	-1105mV/ESH 0,1M NaOH -405mV/ESH 1N H_2SO_4	0,1M NaOH “	0,06 “	0,6 “		25 “	4,6-5.10^{-11} 32,7-37,8.10^{-11}	[Garet98] “
	S 4120	0,36C-1,04Cr- 0,86Mn-0,087S	-1105mV/ESH 0,1M NaOH -405mV/ESH 1N H_2SO_4	0,1M NaOH “	0,06 “	0,6 “		25 “	1,5-8.10^{-11} 4,1-24,9.10^{-11}	[Garet98] “
Inox ferritique	Fe-Cr							70	2,9.10^{-5}	[Olden08]
	Al 29-4-2							70	6,1.10^{-7}	“
	SAF 2205		-1mA/cm² 0,1M NaOH					22	4,9-5,5.10^{-7}	“
Inox Martensitique	PH 13-8		-1mA/cm² 0,1M NaOH						6,7.10^{-13}	
		0,05C- 12,56Cr- 8,11Ni-2,12Mo	-20mA/cm² 0,1N NaOH 200mg/l As_2O_3	200mV/ECS 0,1N NaOH Palladium	0,25	1		T_{amb}	2,2.10^{-12}–2,5.10^{-13}	[Tsay06²]
		“	“	“	2		17-22		0,61-5,45.10^{-12}	[Tsay06]
	AISI 410		-1mA/cm² 0,1M NaOH					-	1,8.10^{-12}	

Inox super martensitique	13Cr		-0,046mA/cm² 0,1M NaOH						$2,5.10^{-13}$	[Olden08]
			-1050mV/ECS 0,5NaCl					22	$3,0.10^{-13}$	“
			-1050mV/ECS 0,5NaCl					4	$6,1.10^{-14}$	“
	12CrNiMo		-1050mV/ECS 3% NaCl					25	$1,6.10^{-9}$	“
			-1050mV/ECS 3% NaCl					4	$6,9.10^{-10}$	“
			-900mV/ECS 3% NaCl					4	$8,2.10^{-10}$	“
	13CrNiMo		H_2 10^5Pa					70	$1,3.10^{-11}$-$7,2.10^{-13}$	“
Inox duplex	SAF 2205	0,036C-21,9Cr-5,5Ni-1,5Mn	-1mA/cm² 0,1M NaOH	+300mV/ECS 0,1M NaOH	0,082-0,19	4,8		22	$2,8\text{-}3,0.10^{-15}$	[Turnbull95]
			“	“		“		50	$1,0\text{-}1,5.10^{-14}$	“
			“	“		“		80	$3,8\text{-}4,5.10^{-14}$	“
			“	“		“		22	$1,0\text{-}1,4.10^{-14}$	“
			“	“		“		50	$5,2\text{-}9,5.10^{-14}$	“
		0,03C-22,8Cr-5,3Ni-3Mo	-10mA/cm² 0,05M H2SO4 1000 SiC	250mV/ECS 0,1M NaOH 1000SiC Nickel	0,36-0,37		1,83	25	6,4.10-14	[Luu02]
Inox Super duplex	SAF 2507		-1mA/cm² 0,1M NaOH	+300mV/ECS 0,1M NaOH	0,082-0,19	4,8		22	$1,1.10^{-15}$	[Turnbull95]
			“	“	“	“		50	$4,5\text{-}5,2.10^{-15}$	“
			“	“	“	“		80	$1,8\text{-}2,5.10^{-14}$	“
			“	“	“	“		22	$4,6.10^{-16}$	“
			“	“	“	“				“
	H25N5M	0,04C-25Cr-5,6Ni-1,4Mo	-10mA/cm² 0,1M NaOH	150mV/ESS 0,1M NaOH Palladium	0,148	0,5	22	25	$1,5.10^{-15}$	[Zakroczymski02]
Palladium			-850mV/ECS 0,1N NaOH	-300mV/ECS 0,1N NaOH	0,055	-	-	25	$1,38.10^{-11}$	[Devanathan62]
			“	“	0,14	-	-	“	$0,96.10^{-11}$	“
			“	“	0,21	-	-	“	$1,30.10^{-11}$	“
			“	“	0,27	-	-	“	$1,05.10^{-11}$	“
			“	“	0,39	-	-	“	$1,05.10^{-11}$	“
			“	“	0,51	-	-	“	$0,96.10^{-11}$	“

	99,9%Pd	-	50µA/cm² 0,1N NaOH	0mV/ESS 0,1N NaOH	0,5 0,25	2 “	41,7 “	24,7 “	$7,6.10^{-12}$ $6,2.10^{-12}$	[Manolatos95] “

ANNEXE 4 - Solubilité de l'hydrogène dans les métaux et leurs alliages

L'hydrogène en solution solide au sein d'une structure cristalline a un impact non-négligeable sur un certain nombre de propriétés physico-chimiques de l'édifice cristallin. Il convient donc, dans un premier temps, de s'attacher à la notion de solubilité de l'hydrogène dans les métaux. Cette notion, c'est-à-dire la concentration d'hydrogène dans un métal en équilibre avec un gaz de dihydrogène est communément traduite par la relation de Sieverts **[Sieverts35]**. Cette dernière exprime le fait que la concentration d'hydrogène C_H est proportionnelle à la racine carrée de la pression du gaz de dihydrogène, P_{H2}. Les bases physiques d'une telle relation peuvent être discutées selon deux approches différentes : l'équilibre des flux à l'interface solide/gaz (approche cinétique) et l'équilibre thermodynamique de ce système.

A - Approche cinétique.

D'un point de vue purement cinétique, l'équilibre à l'interface d'un solide et d'un gaz de dihydrogène se traduit par un équilibre des flux (figure 1). Quatre étapes élémentaires peuvent être répertoriées pour lesquels les flux d'hydrogène s'expriment selon les équations suivantes :

Adsorption $$J_{ads} = k_{ads}.(1-\theta).P_{H2} \quad (1)$$

Désorption de surface $$J_{des1} = k_{des1}.\theta^2 \quad (2)$$

Absorption $$J_{abs} = k_{abs}.\theta \quad (3)$$

Désorption de sub-surface $$J_{des2} = k_{des2}.(1-\theta).C_H \quad (4)$$

k_{ads}, k_{des1}, k_{abs} et k_{des2} sont les constantes cinétiques associées à chacune des étapes et θ représente le taux de recouvrement des sites d'adsorption par l'hydrogène.

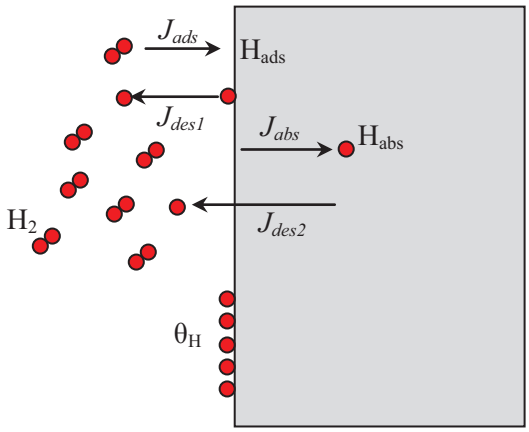


Figure 1 - Etat d'équilibre à l'interface solide/gaz.

L'équilibre est réalisé lorsque $J_{ads} = J_{des1}$ et $J_{abs} = J_{des2}$, c'est-à-dire :

$$k_{ads}.(1-\theta).P_{H2} = k_{des1}.\theta^2 \quad (5)$$

et

$$k_{abs}.\theta = k_{des2}.(1-\theta).C_H \quad (6)$$

Des équations (5) et (6) nous en déduisons une expression de C_H (pour $\theta_H << 1$)

$$C_H = \frac{k_{abs}}{k_{des2}} \sqrt{\frac{k_{ads}}{k_{des1}}} \sqrt{P_{H2}} \quad (7)$$

Dans le cadre d'une approche thermodynamique, les constantes cinétiques peuvent être formulées selon une équation de type Arrhenius $k_i = k_{i0} exp\left[-\frac{E_i}{k_B T} \right]$. Ainsi l'équation (7) est reformulée afin de mettre en évidence la dépendance en température de la Loi de Sieverts :

$$C_H = K \sqrt{P_{H2}} exp\left[-\frac{E}{k_B T} \right] \quad (8)$$

avec $K = \frac{k_{abs,0}}{k_{des2,0}} \sqrt{\frac{k_{ads,0}}{k_{des1,0}}}$ et $E = [E_{abs} + E_{ads}] - [E_{des2} + E_{des1}]$.

B - Approche thermodynamique.

La loi de Sieverts peut aussi être approchée en traduisant l'équilibre thermodynamique associée à l'équation cinétique suivante : $M+\frac{1}{2}xH_2 \Leftrightarrow MH_x$ pour laquelle x=C_H. Cet équilibre est réalisé si :

$$\frac{1}{2}\mu_{HG}=\mu_{HS} \quad (9)$$

où μ_{HG} et μ_{HS} représentent, respectivement, les potentiels chimiques de la molécule H_2 à l'état gazeux et de l'atome d'hydrogène H en solution solide par atome. L'énergie libre de Gibbs d'une solution solide constituée de n atomes d'hydrogène peut être écrite comme :

$$\Delta G_{HS}=\Delta H_{HS}-T.\ \Delta S_{HS} \quad (10)$$

Par la suite, l'entropie est décomposée en une contribution de configuration ΔS^c_{HS} et une partie non-configurationnelle ΔS^{nc}_{HS} associée à la vibration des atomes et des électrons. ΔS^c_{HS} représente l'entropie de configuration pour une distribution de n atomes d'hydrogène placés sur N sites interstitiels potentiels :

$$\Delta S^c_{HS}=k_B Ln\left[\frac{N!}{n!(N-n)!}\right] \quad (11)$$

L'énergie libre de Gibbs ΔG_{HS} peut être récrite en séparant les contributions de configuration et de non-configuration :

$$\Delta G_{HS}=\Delta H_{HS}-T\Delta S^{nc}_{HS}-T\Delta S^c_{HS}=G^{nc}_{HS}-T\Delta S^c_{HS} \quad (12)$$

Nous pouvons, à présent, exprimer le potentiel chimique de l'atome d'hydrogène H en solution solide par atome tel que :

$$\mu_{HS}=\frac{\partial \Delta G_{HS}}{\partial n}=\frac{\partial \Delta G^{nc}_{HS}}{\partial n}-T\frac{\partial \Delta S^c_{HS}}{\partial n} \quad (13)$$

C'est-à-dire : $$\mu_{HS}=\mu^{nc}_{HS}+k_B TLn\left[\frac{C_H}{C_L-C_H}\right] \quad (14)$$

avec $C_H = \frac{n}{N_0}$ et $C_L = \frac{N}{N_0}$. N_0 et C_L représentent respectivement le nombre d'atomes par unité de volume et la concentration de sites interstitiels.

En combinant les équations (9) et (14), puis en définissant le potentiel chimique μ_{HG} en fonction d'une pression de référence P_0 ($\mu_{HG} = \mu^0_{HG} + k_B T Ln\left[\frac{P_{H_2}}{P_0}\right]$), nous obtenons une relation entre C_H et P_{H2} :

$$Ln\left[\frac{C_H}{C_L - C_H}\right] = \frac{\mu^{nc}_{HS} - 0.5\mu_{HG}}{k_B T} = \frac{1}{2} Ln\left[\frac{P_{H2}}{P_0}\right] - \frac{\mu^{nc}_{HS} - 0.5\mu^0_{HG}}{k_B T} \quad (15)$$

Dans la situation « très diluée », $C_H << C_L$ l'expression précédente se met sous la forme :

$$C_H = \frac{C_{int}}{\sqrt{P_0}} \sqrt{P_{H2}} exp\left[-\frac{\Delta G}{k_B T}\right] \quad (16)$$

avec $\Delta G = \mu^{nc}_{HS} - 0.5\mu^0_{HG}$.

Nous retrouvons un formalisme similaire à celui de l'équation (8) obtenue dans le cadre d'une approche cinétique. En supposant que la contribution entropique est majoritairement associée au gaz de dihydrogène **[Fukai04]**, les équations (8) et (16) peuvent être réécrites selon le schéma suivant :

$$C_H = K\sqrt{P_{H2}} exp\left[-\frac{\Delta H}{k_B T}\right] \quad (17)$$

avec $K = \frac{C_L}{\sqrt{P_0}} exp\left[\frac{\Delta S_{HG}}{k_B}\right]$ et $\Delta S_{HG} = -7.8 k_B$ **[Fukai04]**.

ANNEXE 5 - Formalisme de la REH et RAH

Nous nous plaçons dans les conditions pour lesquelles l'hydrogène est réduit en face d'entrée et oxydé instantanément en face de sortie. Les trois étapes de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) en surface d'entrée sont considérées :

$M + H^+ + e^- \Leftrightarrow MH_{ads}$	Volmer (V) et (V^{-1})	étape d'adsorption électrochimique
$MH_{ads} + H^+ + e^- \Rightarrow H_2 + M$	Heyrovsky (H)	étape de désorption électrochimique
$2MH_{ads} \Rightarrow H_2 + 2M$	Tafel (T)	étape de désorption chimique

Le transfert de l'hydrogène de la surface à la sub-surface se fait par une étape purement chimique de la forme :

$MH_{ads} \Leftrightarrow H_{abs} + M$ étape d'absorption, RAH

Dans notre approche, nous ne considérons pas les réactions inverses des étapes de Heyrovsky et de Tafel, qui consisteraient en une adsorption, peu probable, des molécules de dihydrogène H_2 formées. Pour analyser la REH, nous utilisons les quantités conventionnelles r_0 et r_1 décrivant respectivement les transferts d'électrons par les étapes électrochimiques de Volmer et de Heyrovsky (éq. 1) et l'évolution du taux de recouvrement θ de la surface métallique M par l'hydrogène adsorbé H_{ads} (éq. 2).

$$r_0 = -\frac{j}{F} = v_V + v_H \quad (1)$$

$$r_1 = \frac{q}{F}\frac{d\theta}{dt} = v_V - v_H - 2v_T - v_{abs} \quad (2)$$

j est la densité de courant faradique, v_i les vitesses de chaque étape réactionnelle i, F la constante de Faraday, q la charge d'une monocouche de H_{ads}.

Les vitesses des différentes étapes de la REH dépendent de paramètres géométriques, cinétiques, et thermodynamiques, comme indiqué dans les équations (3)-(5).

$$v_i = \bar{k}_i f_i\left(a_{H^+}, \theta, \Gamma_i\right) \quad (3)$$

$$\bar{k}_i = \kappa \frac{k_B T}{h} exp\left(-\frac{\overline{\Delta G_i}^*}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\overline{\Delta G_i}^{*} = \Delta G_i^{*} + \beta_i FE \quad (5)$$

Pour chaque étape i, la vitesse v_i peut être décrite par un facteur $f_i\left(a_{H^+}, \theta, \Gamma_i\right)$, fonction de a_{H^+} l'activité des ions H^+, θ le taux de recouvrement en hydrogène adsorbé, et Γ_i le nombre de sites actifs associés à l'évolution de l'hydrogène, et par un facteur $\overline{k}_i$ dans lequel k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue, R la constante des gaz, h la constante de Planck et κ un coefficient de transmission équivalent à 1. $\overline{\Delta G_i}^{*}$, l'énergie libre d'activation électrochimique, est composée de l'énergie libre d'activation chimique ΔG_i^{*}, de β_i le coefficient de symétrie, et de E la différence de potentiels entre le métal et la solution (éq. 5). Nous remarquons que la réaction de Tafel n'étant pas une étape électrochimique, l'énergie d'activation est de nature purement chimique ne faisant pas intervenir d'hydrogène libre en solution, d'où une vitesse ne dépendant pas de a_{H^+}.

Les équations de vitesse des réactions précédentes sont donnée par :

$$v_V = K_{V(E,T)}(1-\theta) - K_{-V(E,T)}\theta \quad (6)$$

$$v_H = K_{H(E,T)}\theta \quad (7)$$

$$v_T = K_{T(E,T)}\theta^2 \quad (8)$$

$$v_{abs} = K_{abs(T)}\theta\left[1 - X(0)\right] - K_{des(T)}\left[1-\theta\right]X(0) \quad (9)$$

avec

$$K_V = k_V a_{H^+} exp\left(-\beta_V fE\right) = k_V a_{H^+} exp\left(b_V E\right) \quad (10)$$

$$K_{-V} = k_{-V}\, exp\left(\left(1-\beta_V\right)fE\right) = k_{-V}\, exp\left(fE + b_V E\right) \quad (11)$$

$$K_H = k_H a_{H^+} exp\left(-\beta_H fE\right) = k_H a_{H^+} exp\left(b_H E\right) \quad (12)$$

$$K_T = k_T \quad (13)$$

$$K_{abs} = k_{abs} \quad (14)$$

$$K_{des} = k_{des} \quad (15)$$

où k_i sont les constantes cinétiques associées à chaque étape et $f = \frac{F}{RT}$. X(x=0) représente le ratio entre la concentration C_0 (supposée constante en face d'entrée selon le modèle) et la solubilité maximale C_{max} en l'absence de pièges (soit la solubilité maximale en hydrogène interstitiel). Plus

généralement, $X(x)=\frac{C_H(x)}{C_{max}}$ est défini le long d'un axe perpendiculaire à la surface d'entrée à partir des deux équations de Fick ($J(x,t)=-D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ et $\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$ où D représente un coefficient de diffusion) conduisant ainsi à :

$$\frac{\partial X(x)}{\partial t}=D\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \tag{16}$$

et un flux de perméation

$$J(x)=-C_{\max}D\frac{\partial X(x)}{\partial x} \tag{17}$$

En face de sortie l'oxydation de l'hydrogène étant supposée quasi instantanée et les réactions de REH et de dissolution négligées, il vient naturellement :

$$j_{détection}=FJ(e) \tag{18}$$

où e représente l'épaisseur de la membrane. A l'état stationnaire, la variation du taux de recouvrement est nulle au cours du temps : $\frac{d\theta}{dt}=\frac{dX(x)}{dt}=0$ ce qui conduit à une valeur constante du flux de perméation $J(x)$:

$$J(x)=J(0)=J(e)=J_{max}=\frac{j_{max}}{F} \tag{19}$$

où $j_{\max}$ représente le densité de courant maximale de détection en face de sortie. En l'absence d'étape limitante entre la sub-surface et le cœur de la membrane nous avons :

$$v_{abs}=J(0)=J_{\max} \tag{20}$$

et $r_1=v_V-v_H-2v_T-v_{abs}=0$, expression de laquelle nous déduisons le taux de recouvrement θ :

$$\theta=\frac{-(K_V+K_{-V}+K_H)+\sqrt{(K_V+K_{-V}+K_H)+8K_T(K_V-J_{\max})}}{4K_T} \tag{21}$$

A partir de l'équation 17 et en considérant le flux de perméation comme constant $J(x) = J_{\max}$ dans la membrane, $X(x)$ est une fonction linéaire donnée par :

$$X(x) = \frac{J_{\max}}{DC_{\max}}(e - x) \tag{22}$$

Nous pouvons ainsi définir les densités de courant en face d'entrée et de sortie selon :

$$j_{chargement} = F(v_V + v_H) \tag{23}$$

$$j_{max} = FJ_{max} = Fv_{abs} \tag{24}$$

Ainsi, il est possible d'exprimer ces densités de courant en fonction des constantes cinétiques d'absorption, de désorption et du taux de recouvrement (cf. éq. 9).

$$j_{max} = FK_{abs}\theta\left[1\text{-}X(0)\right] - FK_{des}\left[1\text{-}\theta\right]X(0) = FK_{abs}\theta\left[1 - \frac{j_{max}e}{FDC_{max}}\right] - FK_{des}\left[1\text{-}\theta\right]\frac{j_{max}e}{FDC_{max}}$$

Soit l'expression générique décrivant l'évolution du flux de sortie en fonction du taux de recouvrement :

$$J_{max} = \left[\frac{K_{abs}}{1 + \theta\left(\frac{e}{DC_{max}}\right)\left(K_{abs}\text{-}K_{des}\right) + \left(\frac{e}{DC_{max}}\right)K_{des}}\right]\theta \tag{25}$$

Pour des <u>taux de recouvrement faibles</u> θ<<1 (domaine de Volmer), l'équation 25 devient :

$$J_{\max} = \left[\frac{K_{abs}}{1 + \left(\frac{e}{DC_{\max}}\right)K_{des}}\right]\theta \tag{26}$$

Or, d'après les équations de diffusion nous avons aussi $J_{\max} = \frac{C_0 D}{e}$. Par conséquent, l'expression de la concentration d'hydrogène en sub-surface s'exprime selon :

$$C_0 = \left[\frac{K_{abs} e}{D + \left(\frac{e}{C_{\max}} \right) K_{des}} \right] \theta \quad (27)$$

Lors des processus de REH et de RAH, il s'avère que les cinétiques peuvent être contrôlées par l'absorption et/ou par la diffusion. Dans le cas d'une cinétique contrôlée par l'absorption, $K_{des} << \frac{DC_{\max}}{e}$ et par conséquent :

$$J_{\max} = K_{abs} \theta \quad (28)$$

$$\text{et } C_0 = \left[\frac{K_{abs}\, e}{D} \right] \theta \quad (29)$$

Si la cinétique est contrôlée par la diffusion, $K_{des} >> \frac{DC_{\max}}{e}$ et par conséquent :

$$J_{\max} = DC_{\max} \left[\frac{K_{abs}}{K_{des}} \right] \theta \quad (30)$$

$$\text{et } C_0 = C_{\max} \left[\frac{K_{abs}}{K_{des}} \right] \theta \quad (31)$$

Il est aussi possible d'exprimer J_{max} en fonction de la densité de courant de chargement j_1 lorsque les étapes de Tafel (v_T) et de Volmer en retour (K_{-V}) sont négligeables, d'où :

$$j_1 = j_{chargement} = F(v_V + v_H) = 2Fv_H = 2FK_H\theta$$

Dans le cas d'une prédominance de l'adsorption (domaine de Volmer), nous en déduisons alors que:

$$J_{\max} = \left[\frac{K_{abs}}{1 + \left(\frac{e}{DC_{\max}} \right) K_{des}} \right] \left[\frac{1}{2FK_{H(E)}} \right] j_1 \quad (32)$$

ANNEXE 6 - Détermination des GND et IDB

A - Détermination des GND

La déformation plastique générée par la désorientation entre les grains peut être accommodée par des dislocations géométriquement nécessaires (Geometrically Necessary Dislocation / GND). La densité de dislocations géométriquement nécessaires peut être estimée par l'analyse d'une micrographie EBSD selon une méthode proposée par Pešička *et al.* **[Pešička03, Pešička04]**, pour des angles de désorientation θ inférieurs à 5°. Le logiciel d'analyse des clichés EBSD, TSL OIM® Analyses 5, permet d'obtenir la fraction surfacique f_i correspondant à chaque angle de désorientation (figure 1).

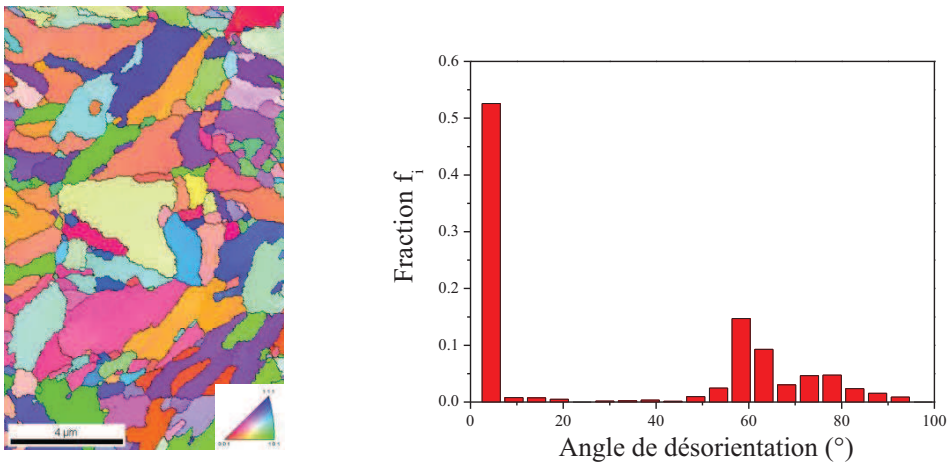


Figure 1 - Evolution de la fraction f_i associée à l'angle de désorientation considéré à partir d'une micrographie EBSD (exemple du VM125SS).

De manière générale, un cube de côté x permettrait de schématiser un grain équiaxe (figure 2-a). Dans le cas d'un acier martensitique, une latte peut être schématisée par un parallélépipède rectangle (figure 2-b) dont la largeur et l'épaisseur sont équivalents à x et la longueur à y. Ces deux paramètres sont déterminés grâce au logiciel d'analyse TSL OIM® Analyses 5.

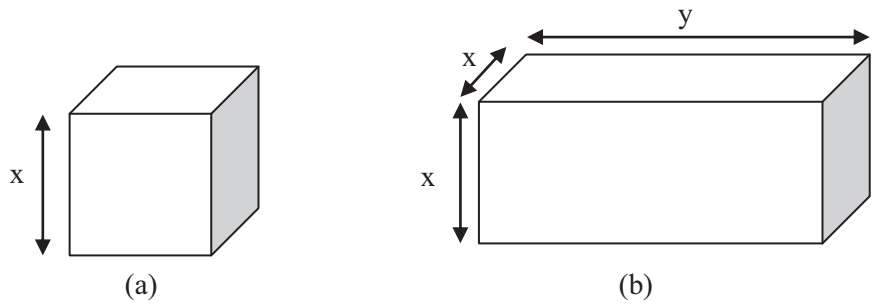


Figure 2 - Représentations schématiques d'un grain équiaxe (a) et d'une latte de martensite (b).

A l'issu des ces deux précédentes analyses, la densité de dislocations géométriquement nécessaires est déterminée par :

$$\rho_{GND} = \frac{\theta_i \times f_i}{2b} r_{S/V} \quad (1)$$

Avec θ_i l'angle de désorientation (radian) associé à sa fraction f_i, b le vecteur de Bürgers (0,25nm) et $r_{S/V}$ le ratio de la surface (xy) sur le volume d'un grain (x^2y).

B - Détermination de la densité de dislocations intra-grain (« Incidental dislocation Boundary » IDB)

La mesure de la densité de dislocation au sein d'un grain est déterminée à partir de la méthode des intersections proposée par les références suivantes **[Neuhaus89, Feaugas99]**. Cette méthode est applicable pour une distribution statistiquement isotrope. La densité de dislocation est par définition la longueur cumulée de défaut par unité de volume $\rho = \frac{l_t}{V} (m^{-2})$. Dans notre situation, le volume V est donné comme le produit entre l'épaisseur de la lame mince e (proche de 180 nm) et une aire A.

La méthodologie consiste en un réseau de droites parallèles d'espacement aléatoire et de longueur totale L_T superposé au cliché photographique de la microstructure d'un grain donné. Le nombre total de dislocation N à l'intersection des droites est déterminé. Ainsi, dans le cas d'une distribution isotrope, la densité de dislocations peut être déterminée selon :

$$\rho_{IDB} = \frac{2N}{e.L_t} \quad (2)$$

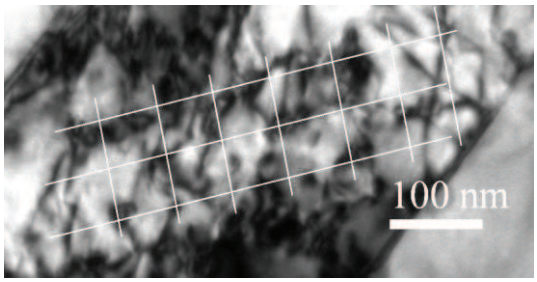


Figure 3 - Illustration du réseau de droites superposé à la micrographie MET de la microstructure d'un grain donné du VM125SS.

ANNEXE 7 - Caractérisation de l'état de précipitation

A - Caractérisation de l'état de la précipitation par le MET

La détermination de la densité surfacique de précipité est réalisée directement sur les clichés obtenus par microscopie électronique à transmission (MET) comme peut le représenter la figure 1. Le nombre de précipités est calculé visuellement.

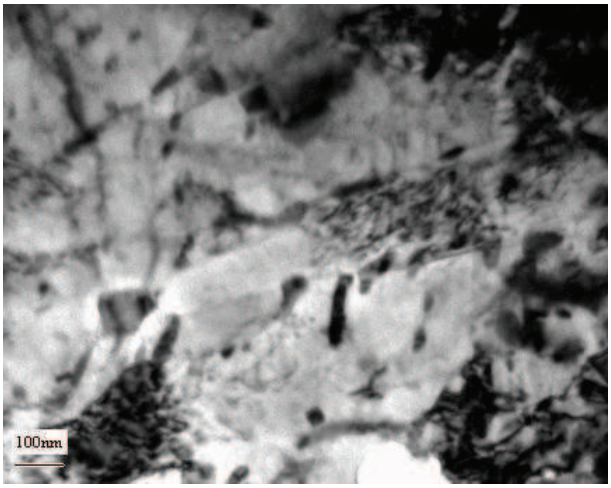


Figure 1 - Micrographie MET des précipités Cr_7C_3 dans le 35Cr.

$$\rho^{s}_{précipité} = \frac{nombre\ de\ précipités}{surface\ de\ l'image\ analysée}\ (m^{-2}) \quad (1)$$

L'épaisseur de la lame mince étant connue et égale à e (proche de 180 nm), il est possible de déterminer la densité volumique de précipité :

$$\rho^{vol}_{précipité} = \frac{nombre\ de\ précipités}{surface\ de\ l'image\ analysée \times e}\ (m^{-3}) \quad (2)$$

Ainsi, l'estimation de la fraction volumique de précipité f_p est donnée par :

$$f_p = \rho^{Vol}_{précipité} \frac{4}{3}\pi r^3 \times 100\ (\%) \quad (3)$$

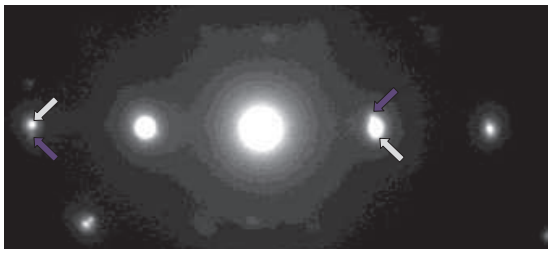
avec r le rayon moyen des précipités.

B - Calcul du taux de désaccord cristallographique δ

Le taux de désaccord cristallographique est exprimé selon :

$$\delta=\frac{d_p-d_m}{d_m}=\frac{D_m}{D_p}-1 \qquad (4)$$

avec $D_i=M/d_i$ où d_i est la distance interréticulaire (d_{hkl}) et M la constante du microscope. Ainsi, les clichés de diffraction obtenue au MET permettent directement d'estimer le paramètre δ lié au désaccord cristallographique entre le précipité considéré et la matrice (figure 2).



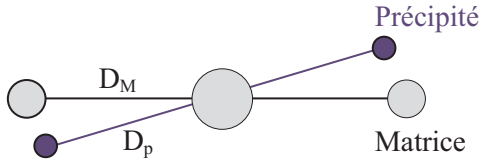


Figure 2 - Cliché de diffraction (a) et représentation schématique (b) mettant en évidence le précipité considéré et permettant de calculer le taux de désaccord cristallographique.

C - Caractérisation des précipités par MatCalc®

Les calculs sur MatCalc ont été réalisés par S. Mauriès du Vallourec Research Aulnoye, dont les détails du code de calcul sont détaillés dans son manuscrit de thèse **[Mauriès08]**.

MatCalc est un logiciel permettant de simuler les processus thermocinétiques dans les alliages métalliques ainsi que l'évolution de leur microstructure. La composition chimique de l'alliage ainsi que les phases (matrice et carbures susceptibles de se former) et les bases de données thermodynamique et cinétique sont utilisées pour définir les données d'origine. Les carbures précipitent à partir d'une matrice dont les paramètres microstructuraux sont définis comme étant les conditions initiales. Les sites de germination doivent être connus (dislocations, joints de latte), et sont généralement déterminés à partir d'observations microstructurales. Les énergies d'interface précipité/matrice et la composition des germes sont calculées pour chaque précipité à l'aide d'une base de données thermodynamiques.

Ce logiciel utilise un modèle par classe **[Kozeschnik04]**. Chaque classe de précipité k est caractérisée par un nombre de précipités N, d'un rayon moyen r et d'une composition chimique c. A chaque pas de temps t et pour une nature de précipité donnée, la vitesse de germination J est évaluée et une nouvelle

classe de précipités est ajoutée (N = J. t). Un rayon de germe sur-critique est assigné à la nouvelle classe créée afin que les précipités de cette classe puissent croître au pas de temps suivant. Le nombre total de classes m est alors incrémenté de 1.

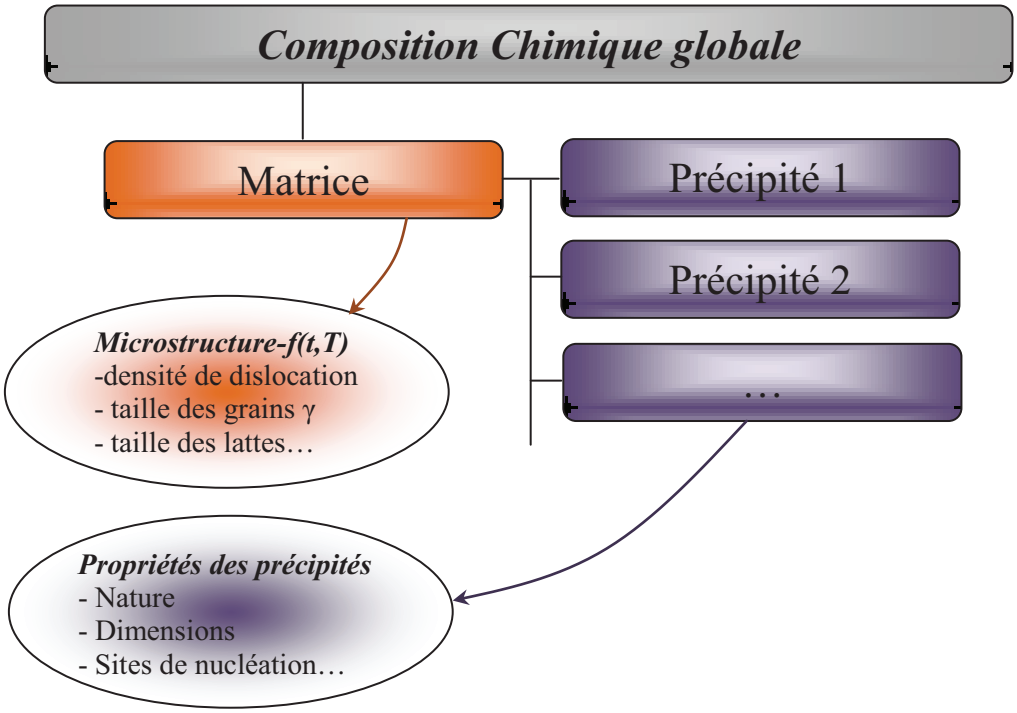


Figure 3 - Architecture utilisée pour la simulation de la précipitation ***[Kozeschnik04]***.

ANNEXE 8 - Les processus thermiquement activés

A - Mobilité des dislocations coins

Dans le cas d'une dislocation coin, la dislocation s'échappe pour des valeurs spécifiques de l'angle de courbure θ, ceci dépendant de la nature des obstacles. L'aire parcourue peut représenter une portion du demi-cercle. La figure 2 représente une projection d'une dislocation lorsque celle-ci est ancrée sur un obstacle.

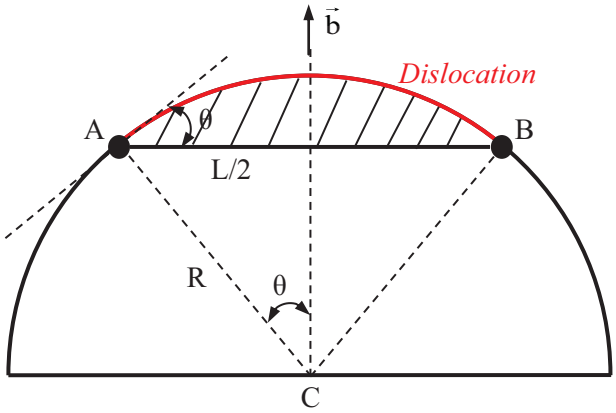


Figure 2 - Représentation d'une dislocation ancrée sur un obstacle.

Le calcul de l'aire balayée par la dislocation nécessite, dans un premier temps, de déterminer l'aire totale (équation 4.1), qui est la somme de l'aire du triangle ABC et de l'aire hachurée représentant la courbure de la dislocation (trait rouge) :

$$A_{totale} = \iint r.dr.d\theta = \int_{-\theta}^{\theta} \frac{R^2}{2}.d\theta = R^2\theta = \left(\frac{L}{2\sin\theta}\right)^2 \theta \qquad (4.1)$$

$$A_{triangle\ ABC} = R.\cos\theta.\frac{L}{2} = \frac{L^2}{4\tan\theta} \qquad (4.2)$$

Finalement, l'aire et le volume balayés par la dislocation peuvent être estimés par la soustraction de A_{totale} et $A_{triangle\ ABC}$:

$$A = \theta\left(\frac{L}{2\sin\theta}\right)^2 - \frac{L^2}{4\tan\theta} = \left(\frac{\theta}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\tan\theta}\right)\frac{L^2}{4} \qquad (5)$$

$$V = \left(\frac{\theta}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\tan\theta}\right)\frac{L^2 b}{4} \qquad (6)$$

La contrainte maximale à appliquer pour le désancrage d'une dislocation est donnée par le critère de Taylor (éq. 7) **[Friedel64, Hull84, Caillard03]**.

$$\sigma_c = M\alpha\mu b\sqrt{\rho} \tag{7}$$

avec α le coefficient d'interaction élastique (α≈0,3), μ le module de cisaillement, M le facteur de Taylor (M=2,5) 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 :

$$\frac{V}{b^3} = \mathrm{K}\left(M.\alpha.\mu.k\right)^2 \frac{1}{\sigma^{*2}} \quad \text{avec} \quad K = \frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\tan\theta}\right) \tag{8}$$

La relation linéaire entre V/b^3 et $1/\sigma^{*2}$ permet de déterminer la pente ξ afin d'accéder au paramètre k. Le tableau 1 regroupe toutes les formules permettant de distinguer les modèles lorsque la dislocation est ancrée sur des obstacles forts ou faibles.

Tableau 1 - Modèles liés à l'ancrage des dislocations sur des obstacles forts ou faibles (avec ξ la pente de la droite, γ une constante et k la constante relative à la distribution des dislocations pour des obstacles forts).

	Obstacle FORT (θ=90°)	Obstacle FAIBLE (θ<90°)
Aire (m^2)	$A = \frac{\pi}{8}L^2$	$A = \left(\frac{\theta}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\tan\theta}\right)\frac{L^2}{4}$
Volume (m^3)	$V = \frac{\pi}{8}L^2 b$	$V = \left(\frac{\theta}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\tan\theta}\right)\frac{L^2 \mathrm{b}}{4}$
Volume d'activation normalisé	$\frac{V}{b^3} = \frac{\pi}{8}\left(M.\alpha.\mu.k\right)^2 \frac{1}{\sigma^{*2}}$	$\frac{V}{b^3} = \frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\tan\theta}\right)\left(M.\alpha.\mu.k'\right)^2 \frac{1}{\sigma^{*2}}$
k	$k = \sqrt{\frac{8\xi}{\pi\left(M\alpha\mu\right)^2}}$	$k' = \sqrt{\frac{\xi}{\mathrm{K}\left(M.\alpha.\mu\right)^2}} = \gamma k$

Notons que dans le cas des obstacles forts, c'est-à-dire pour θ=90°, 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 θ demeure inconnue.

B - Mobilité des dislocations vis

Le mécanisme à double décrochement est largement admis comme étant celui pilotant le déplacement des dislocations vis dans les alliages à base Fer à la température ambiante. Il semble que les dislocations se déplacent par une succession de séries de doubles décrochements successifs. Un double décrochement est amorcé à la suite d'une courbure élastique de la ligne de dislocation, lorsque deux points distincts et suffisamment rapprochés ($\Delta x=\Delta x_c$, figure 3, étape 2) sur cette ligne franchissent les deux vallées de Peierls qui leur font face. Ce double décrochement a pour effet de « tirer » d'un cran l'ensemble des dislocations situées entre les deux points (figure 3, étape 3).

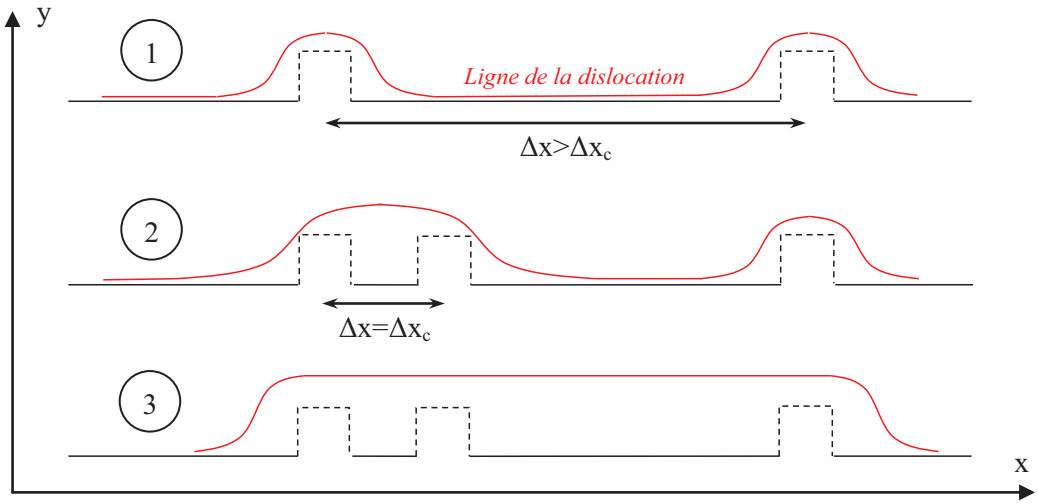


Figure 3 - Mécanisme de double décrochement, chronologie du processus

En construisant un volume $V=x_c.h.b$ à partir de la valeur de Δx_c ($\Delta x_c=\left(\frac{hb}{8\pi}\frac{\mu}{\tau}\right)^{1/2}$) il devient possible d'obtenir un volume d'activation qui peut être assimilé à celui du double décrochement dans sa globalité **[Hirth82]**. L'expression du volume d'activation normalisé est donnée comme **[Hirth82, Farenc95, Caillard03, Caillard10]**:

$$\frac{V}{b^3}=\left[\frac{M\mu h^3}{8\pi b^3}\right]^{1/2}\frac{1}{\sigma^{*1/2}} \qquad (9)$$

avec h la distance de saut entre deux positions d'équilibre, μ le module de cisaillement et M la facteur de Taylor (M=2,5). Dans ce cas, il existe une relation linéaire entre V et $1/\sigma^{*1/2}$ indiquant que le processus thermiquement activé est associé à la mobilité des dislocations vis et piloté par un mécanisme de double décrochement.

ANNEXE 9 - La perméation électrochimique

A - La perméation électrochimique en statique

A.1 - les dimensions des échantillons

Les échantillons sont des pastilles de 25mm de circonférence pour la perméation statique et de 1,2mm d'épaisseur initiale.

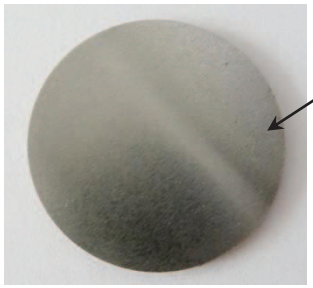


Figure 1 - Pastille utilisée pour les essais de perméation électrochimique.

A.2 - Le montage expérimental

Le montage de perméation est composé de deux compartiments thermostatés. L'échantillon est positionné dans un porte-échantillon en téflon dont l'ouverture est de 2cm de diamètre soit une surface active de 3,14cm^2.

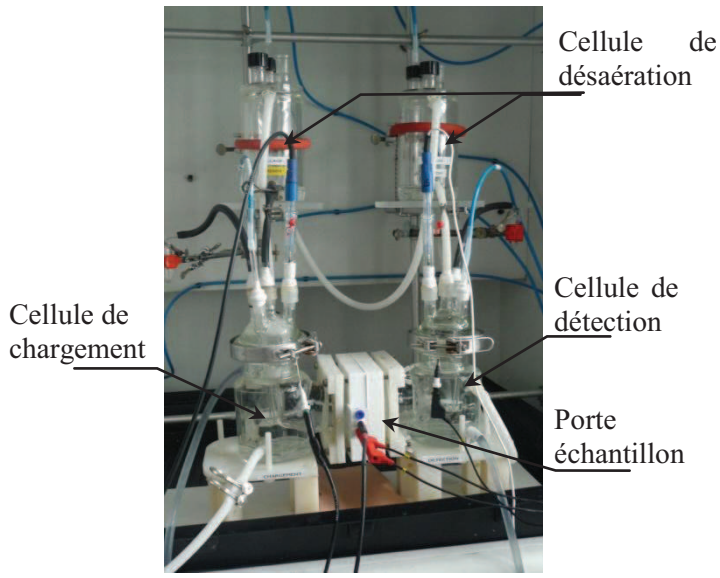


Figure 2 - Montage expérimental de la perméation électrochimique en statique.

A.3 - La procédure expérimentale

L'algorithme permettant de procéder à un essai de perméation électrochimique est décrit dans la figure 3.

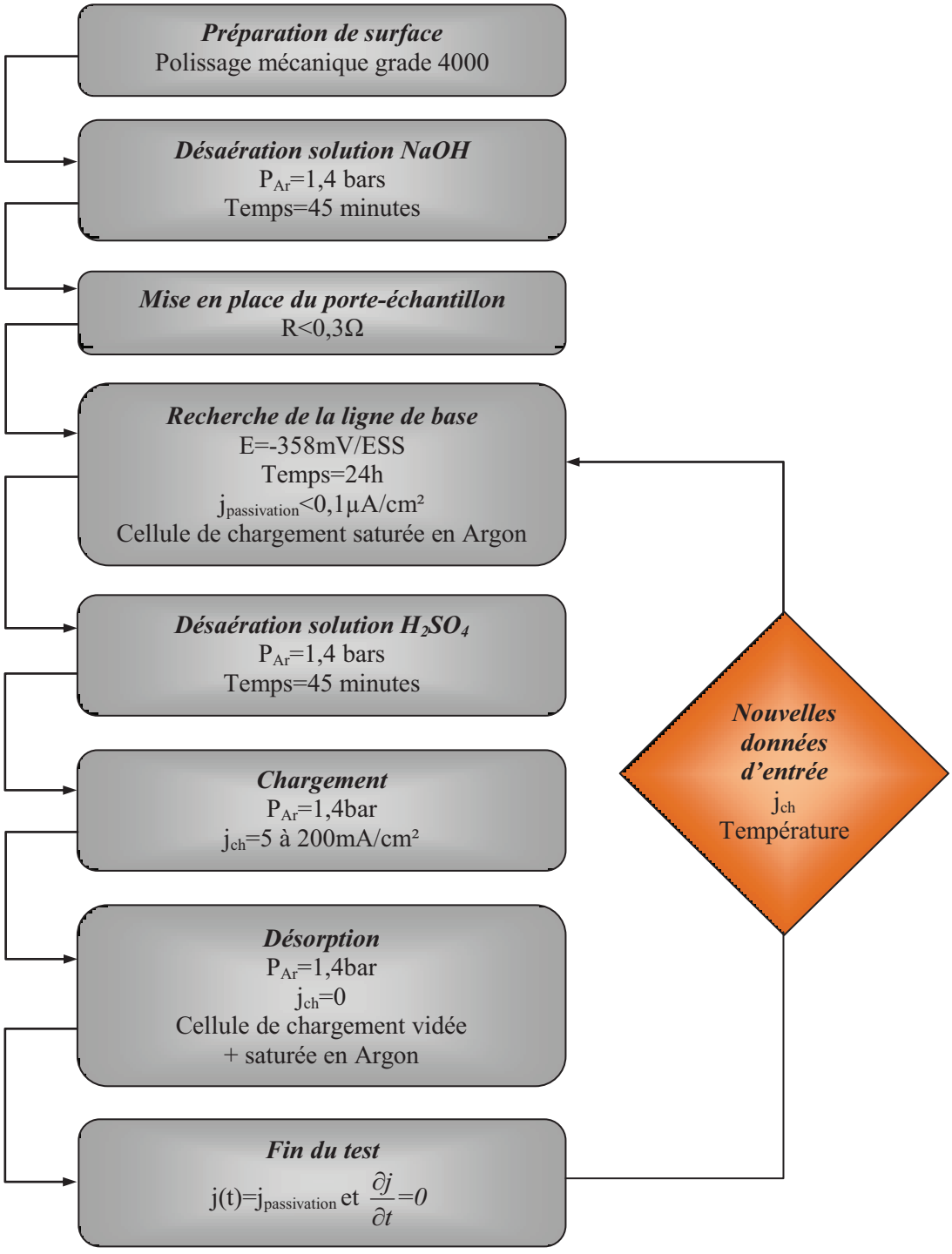


Figure 3 - Algorithme permettant de procéder à un essai de perméation électrochimique.

B - La perméation électrochimique sous contrainte imposée

B.1 - Les dimensions des échantillons

Les éprouvettes prismatiques de perméation sont découpées par électroérosion dans l'épaisseur de la tôle et parallèlement au sens de laminage. L'épaisseur initiale est de 1,2±0,1mm. Les dimensions sont données sur la figure 4.

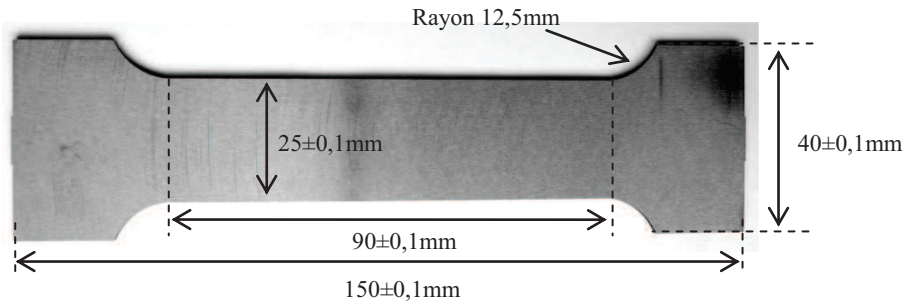


Figure 4 - Schéma des éprouvettes prismatiques pour les essais de perméation électrochimique sous contrainte.

B.2 - Le montage expérimental

Les essais de perméation sous un état mécanique donné sont réalisés sur une machine de fatigue INSTRON de capacité 100kN. Le montage de perméation est composé de deux compartiments thermostatés. L'échantillon est positionné dans un porte-échantillon en téflon dont l'ouverture est de 2 cm de diamètre soit une surface active de 3,14 cm^2.

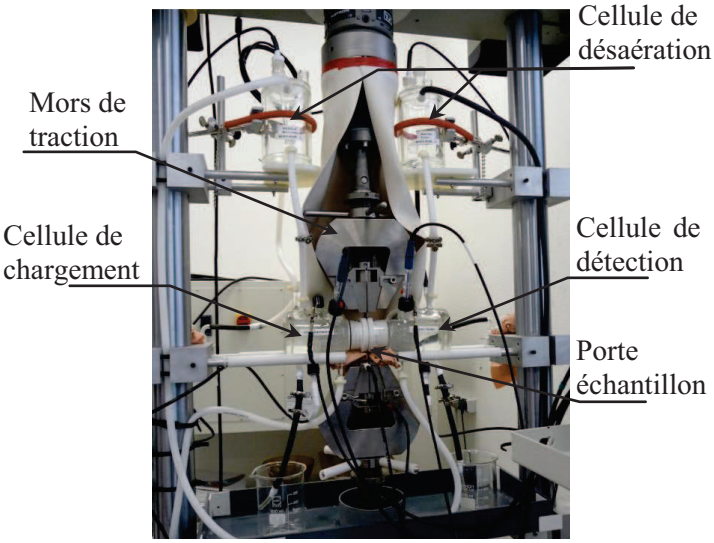


Figure 5 - Montage expérimental de la perméation électrochimique sous un état mécanique.

B.3 - La procédure expérimentale d'un essai de perméation électrochimique

Un essai de perméation électrochimique sous un état de contrainte imposée de l'hydrogène peut être divisé en 9 étapes selon l'algorithme présenté en figure 6 :

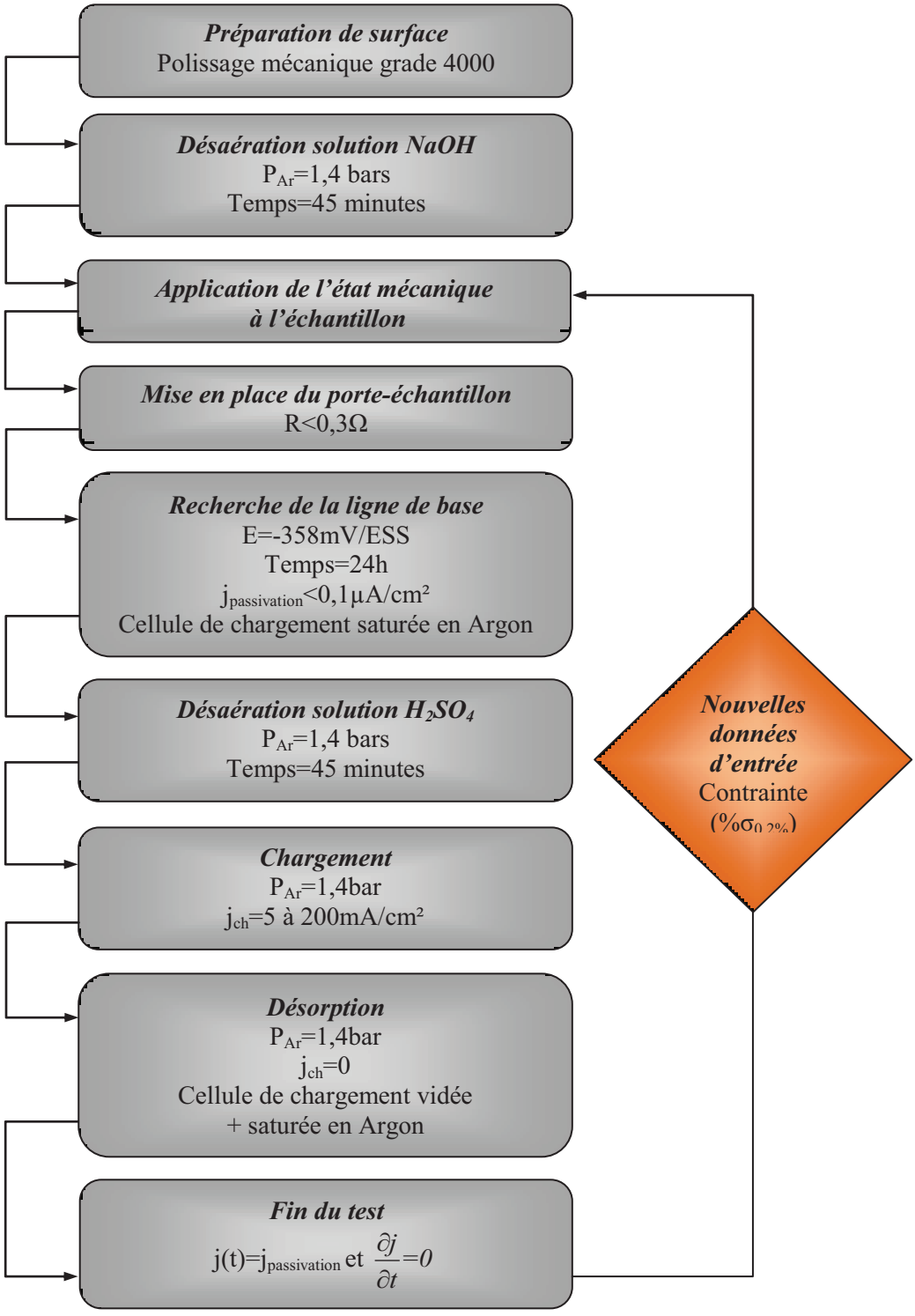


Figure 6 - Algorithme permettant de procéder à un essai de perméation électrochimique sous un état mécanique donné.

ANNEXE 10 - Résultats expérimentaux : évolution des concentrations en hydrogène interstitiel et piégé

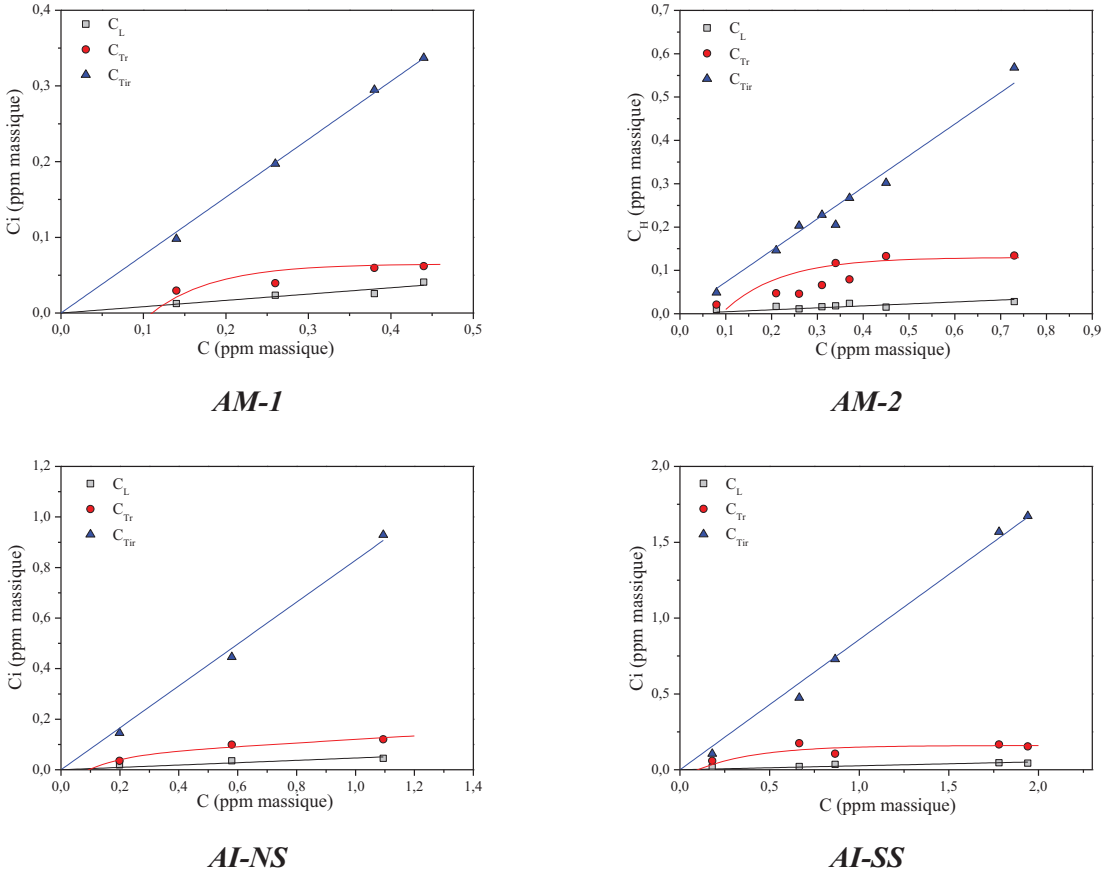


Figure 1 - Evolution des concentrations en hydrogène interstitiel, piégé réversiblement et irréversiblement en fonction de la concentration en sub-surface à T=20°C dans le cas d'une membrane revêtue d'un film d'oxyde

Tableau 1 - Valeurs des constantes associées aux relations phénoménologiques

		AM-1	***AM-2***	***AI-NS***	***AI-SS***
$C_L=a_L\times C+b_L$	a_L	0,083	0,043	0,028	0,026
	b_L	/	/	0,015	/
$C_{Tir}=a_{Tir}\times C$	a_{Tir}	0,77	0,74	0,83	0,85
$C_{Tr}=a_{Tr}\times C+b_{Tr}\left[1\text{-}exp\left(-c_{Tr}\left(C\text{-}C_{0T}\right)\right)\right]$	a_{Tr}	0	0	0,07	0
	b_{Tr}	0,07	0,11	0,05	0,16
	c_{Tr}	13	8	8	3
	C_{0T}	0,11	0,12	0,11	0,10
$D_L.10^{-9}$ (m^2/s)	/	1,10	1,35	1,40	1,20

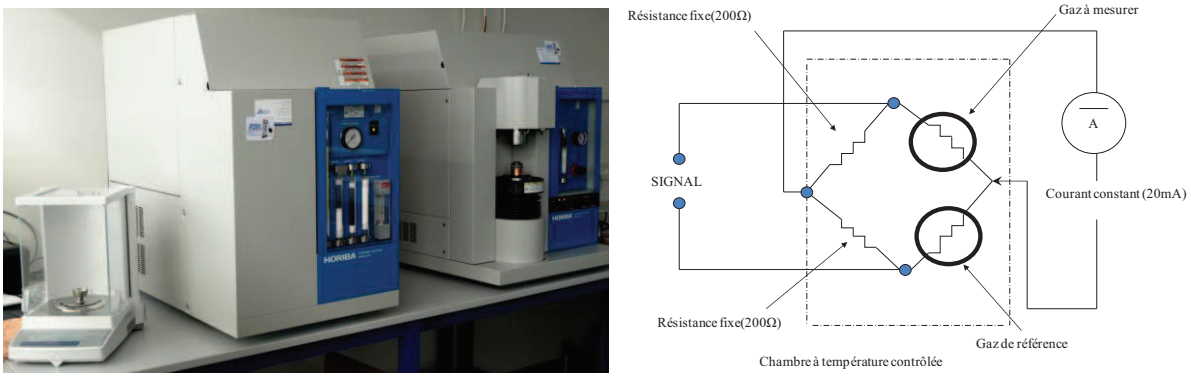
ANNEXE 11 - La spectroscopie de désorption thermique

A - Le montage expérimental

Les essais de spectroscopie de désorption thermique sont réalisés par un analyseur d'hydrogène HORIBA EMGA-621W (figure 1-a) et la mesure est effectuée par catharométrie (figure 1-b). 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'éventuel gaz autre que celui du gaz vecteur (ici, le gaz vecteur est l'argon sous une pression de 4 bars). Nous mesurons ainsi la variation de résistance électrique par un pont de Wheatstone.

Cet appareil nécessite une calibration spécifique consistant à réaliser une désorption sur trois creusets en graphique seuls (support de l'échantillon) puis trois échantillons témoins à 7,1 ppm massique. La calibration est effectuée entre ces points « bas » et points « hauts ». Notons que cette calibration est spécifique au mode d'essai utilisé d'où la nécessité de faire deux calibrations, une pour le mode « dosage complet » et une autre pour le mode « rampe ».

Notons également que la température est directement déduite de la puissance fournie par l'appareillage (table de conversion intrinsèque au logiciel d'acquisition) provoquant une erreur sur la température de ±10°C. La sensibilité de la mesure de la concentration d'hydrogène est de l'ordre de 0,01 ppm massique.



(a) (b)

Figure 1 - Appareillage de Spectroscopie de Désorption Thermique (a) et son schéma explicatif (b).

B - Le modèle

La figure 2 représente les niveaux d'énergie d'un site interstitiel E_a et de piégeage ΔE_{TL}. L'énergie d'activation nécessaire à un hydrogène pour quitter le site de piégeage est plus importante que celle du site interstitiel. Ainsi, le taux de dépiégeage de l'hydrogène est une fonction de cette barrière énergétique et c'est pourquoi, il est important de l'estimer afin de localiser les sites de ségrégation préférentielle pour l'hydrogène.

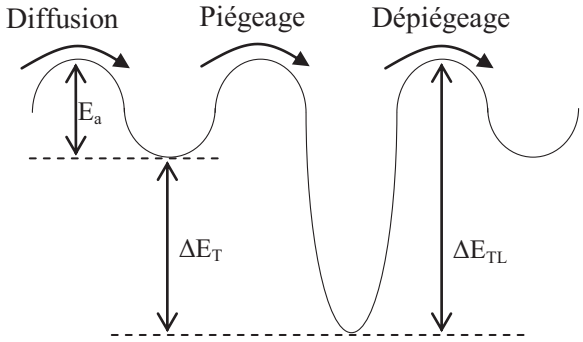


Figure 2 - Représentation des niveaux d'énergie associés à un site interstitiel et à un site de piégeage avec ΔE_D l'énergie d'activation de la diffusion, ΔE_T l'énergie de piégeage et ΔE_{TL} l'énergie totale du piège.

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

$$\boxed{H}_{trap} \rightleftharpoons \square_{trap} + H_{lattice} \quad (1)$$

A partir de l'équation (1), il est possible d'exprimer l'évolution de la dérivée du taux de piégeage au cours du temps dans le cas d'un essai de désorption thermique :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = A(1-x)\exp\left(-\frac{E_{TL}}{RT}\right) \quad (2.1)$$

où $$x = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (2.2)$$

avec N_0 la quantité d'hydrogène piégé à t=0, N la quantité d'hydrogène piégé à t≠0, T la température (K) où $T = T_0 + \varphi t$, φ la vitesse de balayage (K/s), T_0 la température à t=0, R la constante des gaz parfait (8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$) et A une constante. En appliquant le théorème mathématique $(U.V)' = U(x).V'(x) + U'(x).V(x)$ avec $U(x) = A(1-x)$ et $V(x) = \exp\left(-E_{TL}/RT\right)$, nous obtenons :

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

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

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

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right)=\frac{dx}{dt}\left[\frac{\varphi E_{TL}}{RT^2}-Aexp\left(-\frac{E_{TL}}{RT}\right)\right]=0 \tag{3}$$

conduisant ainsi à

$$\frac{\varphi E_{TL}}{RT_p^{\ 2}}=Aexp\left(-\frac{E_{TL}}{RT_p}\right) \tag{4}$$

avec T_P la température reliée au maximum des pics du spectre de désorption. Finalement, en prenant le logarithme de l'équation (4) et en dérivant par rapport à $(1/T_p)$, nous obtenons l'équation (5) préalablement écrite dans le chapitre bibliographique (éq. I.25):

$$\frac{\partial ln\left(\varphi/T_p^2\right)}{\partial\left(1/T_p\right)}=-\frac{E_{TL}}{R} \tag{5}$$