



HAL
open science

Interactions Hydrogène – Plasticité dans les Alliages Ferritiques

Vincent Gaspard

► **To cite this version:**

Vincent Gaspard. Interactions Hydrogène – Plasticité dans les Alliages Ferritiques. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014. Français. NNT : 2014EMSE0730 . tel-01124269

HAL Id: tel-01124269

<https://theses.hal.science/tel-01124269>

Submitted on 6 Mar 2015

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.



NNT : 2014 EMSE 0730

THÈSE

présentée par

Vincent GASPARD

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

INTERACTIONS HYDROGENE – PLASTICITE DANS LES ALLIAGES FERRITIQUES

soutenue à Saint-Etienne, le 21 janvier 2014

Membres du jury

Président :	Ladislav KUBIN	Professeur Emérite, CNRS, Chatillon
Rapporteurs :	Xavier FEAUGAS	Professeur, Université de La Rochelle, La
	Bernard VIGUIER	Rochelle
		Professeur, CIRIMAT-ENSIACET, Toulouse
Examineur(s) :	Afroz	Enseignant-Chercheur, NTNU Trondheim,
	BARNOUSH	Trondheim
	Guillaume	Professeur, ENSM-SE, Saint-Etienne
	KERMOUCHE	
Directeur(s) de thèse :	David	Professeur, ENSM-SE, Saint-Etienne
	DELAFOSSE	

Remerciements :

Je tiens bien évidemment à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail d'une part, et pour avoir accepté de l'évaluer d'autre part.

Je souhaite témoigner ma gratitude à monsieur Ladislav Kubin pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, à monsieur Xavier Feugas pour avoir porté attention à ce travail en plusieurs occasions qu'ont été les séminaires et autres colloques qui ont jalonné le cours de mes travaux de recherche. Je me dois également de remercier monsieur Bernard Viguier pour le regard apporté quant à l'analyse des résultats de ces travaux.

Je remercie David Delafosse, mon directeur de thèse, pour m'avoir proposé un sujet passionnant, à la limite du funambulisme sans filet parfois, exigeant toujours, qui a finalement bien collé à ma personnalité et à ma façon d'entreprendre les choses.

Des remerciements tout particuliers à Afroz Barnoush, qui a réalisé la prouesse de réussir à obtenir en cinq jours et quatre nuits une série de données de nanoindentations exploitable sur un matériau sur lequel il n'avait aucune expérience, me permettant par là-même de revenir la tête haute d'une mission « commando » qui avait impliqué l'ensemble du laboratoire.

Merci, évidemment, à Anna Fraczkiewicz, sans qui je n'aurais pas pu mener l'étude en microscopie en transmission.

Je tiens tout particulièrement à remercier Guillaume Kermouche pour son éclairage quant au dépouillement des résultats de nanoindentations, bien sûr, mais surtout pour m'avoir donné les moyens de rédiger ma première publication. Enfin, je me dois de souligner ses qualités humaines qui en font quelqu'un avec qui il est très agréable de travailler.

Merci enfin à Max Boudes pour m'avoir fait profiter de son expérience des dépôts électrolytiques, à Claude Varillon, pour la qualité de ses alliages Fe15Cr, à Claire Roume pour sa disponibilité aux essais méca. à Gilles Blanc pour nos discussions sans fin qui égayaient les moments passés devant les plateaux de polissages.

Merci à Sylvain Pillot, CRMC Arcelor-Mittal Le Creusot, pour l'ensemble du matériel mis à disposition, et pour nos discussions scientifiques, trop rares.

Merci à toute la fine équipe du K-4 pour les moments scientifiques et pour les autres, surtout les autres à vrai dire.

Merci à Alix pour son soutien quotidien, indéfectible, en particulier quand les jours au labo comptaient double.

J'ai une pensée particulière, enfin, pour Jean Gaspard, mon grand-père, qui aurait aimé être présent ce 21 janvier 2014.

-SOMMAIRE-

INTRODUCTION GENERALE	8
------------------------------------	----------

CHAPITRE I :

MANIFESTATIONS MACROSCOPIQUES DES EFFETS DE L'HYDROGENE ET MECANISMES DE FRAGILISATION ASSOCIES.....	14
---	-----------

Introduction	15
I-1/ Effets macroscopiques de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des cubiques centrés	16
I-1-1/ Hydrogène et limite d'élasticité	16
I-1-2/ Hydrogène et ductilité	19
I-1-3/ Hydrogène et faciès de rupture.....	21
I-1-4/ Hydrogène et module d'élasticité.....	22
I-1-5/ Comparaison avec les alliages de structure cubique à faces centrées	22
I-2/ Les principaux mécanismes de FAH (Fragilisation Assistée par Hydrogène)	23
I-3/ Le piégeage de l'hydrogène	25
Conclusion	31
Bibliographie – I.....	32

CHAPITRE II :

PLASTICITE DES METAUX ET ALLIAGES DE STRUCTURE CUBIQUE CENTREE : MECANISMES ET MODELISATION	34
--	-----------

Introduction	35
II-1/ Régime thermiquement activé	36
II-1-1/ Régimes thermiques et athermiques	36
II-1-2/ Contrainte effective et contrainte interne.....	37
II-1-3/ Mobilité des dislocations	38
II-1-4/ Activation thermique	41
II-2/ Microplasticité.....	46
II-3/ Mécanismes élémentaires de formation de double décrochements.....	48
II-4/ Energie de formation de double-décrochement.....	51
II-4-1/ Potentiel de Peierls.....	51

II-4-2/ Elasticité linéaire.....	53
II-4-2-1/ Présentation du modèle.....	53
II-4-2-2/ Effet de la modification des constantes élastiques par l'hydrogène sur le modèle de Hirth et Lothe.....	56
II-5/ Géométrie du glissement.....	57
Conclusion.....	59
Bibliographie – II.....	60

CHAPITRE III :

CHARGEMENT EN HYDROGENE ET FRAGILISATION..... 62

Introduction.....	63
III-1/ Matériaux et chargement en hydrogène.....	64
III-1-1/ Présentation des matériaux.....	64
III-1-1-1/ L'acier ferritique X14CrMo17.....	64
III-1-1-2/ L'alliage de haute pureté Fe15Cr.....	65
III-1-2/ Les techniques de chargement en hydrogène.....	66
III-1-2-1/ Chargement en hydrogène cathodique.....	66
III-1-2-2/ Chargement en hydrogène gazeux.....	67
III-1-3/ Protocole expérimental.....	68
III-2/ Problématique expérimentale et dépôts électrolytiques.....	69
III-2-1/ Désorption rapide de l'hydrogène dans la ferrite.....	69
III-2-2/ Principe et réalisation des dépôts électrolytiques de cuivre et de nickel.....	71
III-2-3/ Quantification de l'efficacité des dépôts électrolytiques.....	73
III-3/ Effet de l'hydrogène sur la ductilité.....	76
Conclusion.....	82
Bibliographie – III.....	84

CHAPITRE IV :

EFFETS DE L'HYDROGENE SUR LA RHEOLOGIE DES ALLIAGES

FERRITIQUES 86

Introduction.....	87
IV-1/ Effets de l'hydrogène sur la rhéologie des alliages ferritiques.....	88
IV-1-1/ Effets de l'hydrogène sur la rhéologie de l'acier X14CrMo17.....	88

IV-1-2/ Effets de l'hydrogène sur la rhéologie de l'alliage Fe15Cr	91
IV-1-3/ Analyse de l'influence de l'hydrogène sur la rhéologie des alliages ferritiques à la température ambiante	95
IV-2/ Effet de l'hydrogène sur la nucléation de dislocations	99
IV-2-1/ Présentation de la technique de nanoindentation	99
IV-2-2/ Procédure et résultats expérimentaux.....	103
IV-2-3/ Analyse et interprétation des effets de l'hydrogène sur la force de pop-in....	108
Conclusion	114
Bibliographie - IV.....	116

CHAPITRE V :

EFFETS DE L'HYDROGENE SUR L'ACTIVATION THERMIQUE DE LA PLASTICITE DANS LES ALLIAGES FERRITIQUES 118

Introduction	119
V-1/ Effets de l'hydrogène sur l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la température.....	120
V-1-1/ Moyens expérimentaux et méthodes	120
V-1-2/ Cas de l'acier ferritique X14CrMo17	123
V-1-3/ Cas de l'alliage de haute pureté Fe15Cr	125
V-2/ Effets de l'hydrogène sur le volume d'activation	128
V-3/ Modélisation des effets de l'hydrogène sur l'activation thermique de la plasticité ..	130
V-3-1/ Modélisation des effets de l'hydrogène sur l'évolution de la contrainte effective avec la température.....	130
V-3-2/ Modélisation des effets de l'hydrogène sur l'enthalpie d'activation de double- décrochements	133
V-4/ Effets de l'hydrogène sur les microstructures de dislocations	137
V-4-1/ Préparation des lames minces.....	137
V-4-2/ Effet de l'hydrogène sur les structures de dislocations dans l'acier X14CrMo17	138
V-5/ Mécanismes d'interaction hydrogène-plasticité.....	141
V-5-1/ Mécanisme de « Locking-Unlocking »	141
V-5-2/ Effets des éléments d'alliage dans la ferrite	145
V-5-3/ Effets de l'hydrogène sur la transition fragile-ductile des alliages cubiques centrés	148

V-5-4/ Proposition d'interprétation des effets de l'hydrogène sur l'activation thermique de la plasticité des alliages ferritiques	150
Conclusion	155
Bibliographie – V	156
CONCLUSION GENERALE	158
Annexe I	164
Annexe II.....	166
Annexe III	168

Introduction

La fragilisation par hydrogène est un terme très général regroupant des processus physiques bien différents. Ce terme désigne de façon générale la rupture prématurée des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques en étant, ou en ayant été, exposés à un environnement hydrogénant plus ou moins agressif. Ces phénomènes de fragilisation correspondent tous à une réalité industrielle. Souvent ils résultent d'une synergie entre l'état mécanique et le milieu auquel ils sont soumis. Suivant les cas, plusieurs mécanismes élémentaires peuvent agir de façon complémentaire ou opposée et concourent à une fragilisation constatée macroscopiquement, dont la réduction de la ductilité du matériau et la modification des faciès de rupture sont caractéristiques. Une grande partie de la difficulté de compréhension de ces mécanismes de fragilisation résulte du fait que l'endommagement du matériau ne peut pas, dans la plupart des cas, être prédit par une simple superposition des lois d'endommagement mécanique en environnement neutre et des lois liées à la dégradation du matériau par l'environnement. C'est notamment le cas de la Corrosion Sous Contrainte (CSC) des alliages austénitiques tels l'acier AISI 316L ou des alliages à base de nickel.

On peut classer les types de fragilisation par hydrogène selon différents critères. Nous présentons ici la classification définie par Brass et al. [1]. On distingue les fragilisations ayant pour origine une source en hydrogène interne au matériau des modes de fragilisation ayant une source externe au matériau. Les cas de fragilisation par hydrogène interne concernent principalement des endommagements dus à l'hydrogène introduit dans le matériau lors de son élaboration. La solubilité de l'hydrogène dans le métal liquide est plus importante que dans les phases solides, et la solidification de l'alliage peut donner lieu à des ségrégations d'hydrogène aux interfaces, notamment au niveau des inclusions, se traduisant par exemple par l'apparition de « flocons » ou de fissures de ségrégation provenant de la recombinaison d'hydrogène sous forme moléculaire. Le phénomène dit de « disbonding » désignant un décollement à l'interface entre deux matériaux ou deux microstructures différentes a également pour origine une accumulation d'hydrogène. Globalement, il s'agit de phénomènes apparaissant pour de très fortes activités d'hydrogène. Dans le cas des fragilisation par hydrogène externe, c'est-à-dire dans le cas où le matériau est exposé à un milieu source d'hydrogène, on peut encore différencier le cas où l'hydrogène a une forte activité du cas où l'hydrogène a une activité modérée. L'hydrogène externe sous forte activité est généralement obtenu en milieux aqueux et introduit dans le matériau par réaction cathodique. La concentration en hydrogène est de l'ordre de quelques ppm massiques. Les fissurations induites par hydrogène dans les milieux H₂S en l'absence de contrainte mécanique appliquée correspondent à ce cas de figure. Ce phénomène désigné par le terme « Hydrogen Induced Cracking » (HIC) a pour origine l'amorçage et la propagation de fissures sous pression d'hydrogène moléculaire importante. Ce cas est fréquemment rencontré dans l'industrie pétrolière dans les aciers destinés à la fabrication de pipe-lines. La fragilisation par hydrogène externe d'activité modérée apparaît dès les concentrations de l'ordre de 0,2ppm massique

d'hydrogène. Sont compris dans cette classe les cas de fragilisation sous atmosphère d'hydrogène gazeux, certains cas de corrosion sous contrainte et de fatigue corrosion en milieu neutre ou presque neutre. Dans ces deux derniers cas, il est démontré que la rupture prématurée a pour origine l'hydrogène issu de la réduction de l'eau apparaissant simultanément à l'oxydation du métal. Sous activité modérée, il est démontré que la fragilisation nécessite une activité plastique. Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre de phénomènes induits par une activité d'hydrogène modérée.

Girardin [2] a étudié les interactions hydrogène-plasticité dans les cas de matériaux de structure cubique à faces centrées. Il a déterminé les effets de l'hydrogène sur la plasticité à échelle macroscopique et non en pointe de fissure. Cette étude, menée sur la plasticité d'alliages de nickel hydrogénés de façon homogène, a permis d'apporter un certain nombre de réponses quant à la modélisation quantitative des interactions hydrogène-déformation et corrosion-déformation dans les alliages de structure cubique à faces centrées, qui sont trop localisées pour être directement caractérisables expérimentalement. Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire visent à appliquer la même démarche au cas de la plasticité des alliages de structure cubique centrée. La méthodologie employée consiste à caractériser les effets de l'hydrogène sur l'écoulement macroscopique des matériaux étudiés. En faisant référence à la vitesse d'écoulement plastique telle qu'énoncée par Orowan, nous avons cherché dans un premier temps à déterminer les effets de l'hydrogène sur l'évolution de la densité de dislocations. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux effets de l'hydrogène sur la vitesse, ou mobilité, des dislocations. Les effets macroscopiquement observés ont ensuite été interprétés en termes de mécanismes microscopiques en se fondant sur la théorie de la plasticité des métaux et alliages de structure cubique centrée. L'objectif de ces travaux est d'identifier et d'évaluer le poids des différents mécanismes élémentaires d'interaction hydrogène-dislocations en fonction des conditions expérimentales imposées afin de juger de la pertinence d'interprétations basées sur les modèles de fragilisation par hydrogène existants, et le cas échéant de mettre en évidence les interactions non prises en compte dans ces modèles.

Expérimentalement, deux matériaux ont été utilisés. Le premier, un acier inoxydable ferritique AISI 430F est représentatif des alliages de structure industriels. Le second est un alliage binaire ferritique de haute pureté réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne contenant 15% massiques de chrome. Le choix de la composition de cet alliage est lié à la volonté de se rapprocher de celle des alliages industriels tout en limitant la complexité microstructurale. Nous avons utilisé une méthode de pré-chargement en hydrogène nous permettant de contrôler précisément la concentration en hydrogène homogène contenue dans les éprouvettes soumises à des essais mécaniques.

Le premier chapitre de ce mémoire présente de façon synthétique les effets macroscopiques de l'hydrogène sur les propriétés de ductilité et de rhéologie les métaux et alliages de structure cubique centrée. Ce tour d'horizon est élargi aux cas des matériaux non-ferreux. Cette étude met en évidence la forte disparité des résultats et la très forte sensibilité des effets macroscopiques à la nature des matériaux et aux conditions expérimentales. Face à ces faits expérimentaux, nous présentons quelques modèles de fragilisation par hydrogène. Nous

introduisons à cette occasion la notion de piégeage de l'hydrogène, qui intervient dans la majorité des modèles présentés. Ce chapitre vise avant tout à montrer que si l'hydrogène conduit à une fragilisation avérée des matériaux de structure cubique centrée, l'attribution de l'origine de cette fragilisation à un modèle existant n'est pas triviale et passe systématiquement par l'identification des mécanismes d'interaction à l'échelle microscopique.

Le second chapitre est consacré à la plasticité des matériaux de structure cubique centrée. Nous nous intéressons ici principalement au cas du fer et de ses alliages. Nous décrivons l'activation thermique de la plasticité des matériaux de structure cubique centrée dans un domaine de températures et de vitesses de déformation défini en-deçà d'une température de transition, dite température athermique. Nous présentons la mobilité des dislocations vis comme le phénomène microscopique activé thermiquement principalement responsable de la sensibilité à la température de la contrainte d'écoulement macroscopique. En nous basant sur les travaux réalisés et disponibles dans la littérature, nous présentons les paramètres physiques caractéristiques et les modélisations existantes des mécanismes microscopiques mis en jeu. En particulier, nous nous attachons à décrire les méthodes permettant de quantifier ces paramètres au moyen d'essais mécaniques à échelle macroscopique. Outre les mécanismes qui influencent la mobilité, nous présentons les mécanismes de multiplication des dislocations qui correspondent à un stade de déformation dit de microplasticité. Les mécanismes présentés sont, sur une large plage de température et de vitesse de déformation, propres aux alliages de structure cubique centrée.

Le troisième chapitre introduit la méthode expérimentale spécialement développée dans cette thèse. Il s'agit d'une méthode permettant de contrôler et d'ajuster précisément la concentration en hydrogène contenue dans les éprouvettes d'essais mécaniques pré-chargées en hydrogène gazeux. En particulier, la méthode basée sur la réalisation de dépôts électrolytiques permet de s'affranchir du problème de désorption de l'hydrogène lié à la forte diffusivité et à la faible solubilité de l'interstitiel dans la ferrite. Après une présentation des paramètres métallurgiques des matériaux employés, nous quantifions, en fonction de la concentration en hydrogène introduite, la perte de ductilité de l'acier ferritique.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la rhéologie à température ambiante des alliages Fe15Cr et AISI 430F en fonction de la concentration en hydrogène introduite. À la lumière des résultats obtenus au moyen d'essais de traction et de compression, et des résultats reportés par ailleurs dans la littérature, une interprétation des mécanismes microscopiques d'interaction hydrogène-dislocations contrôlant la contrainte d'écoulement est proposée. Nous avons en particulier porté notre attention sur le domaine de microplasticité. En marge des essais mécaniques réalisés sur éprouvettes pré-hydrogénées, des essais de nanoindentation in situ sous chargement cathodique nous ont permis de conclure sur les effets de l'hydrogène sur la nucléation homogène de dislocations, apportant une réponse au sujet de l'effet de l'hydrogène sur la multiplication des dislocations dans les matériaux de structure cubique centrée.

Le dernier chapitre de ce mémoire vise à déterminer les effets de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations, et donc sur l'activation thermique de la plasticité des alliages de structure

cubique centrée. Au moyen d'essais de traction à concentration en hydrogène imposée, réalisés à des températures déterminées, nous déterminons les paramètres de plasticité à l'échelle microscopique des matériaux hydrogénés et non-hydrogénés en appliquant les modèles analytiques présentés au deuxième chapitre. Nos conclusions sont étayées par des observations en microscopie à transmission. L'analyse des différentes interactions microscopiques hydrogène-dislocations nous permet de proposer un modèle de modification de l'écoulement plastique par l'hydrogène.

Bibliographie - Introduction

- [1] A.M. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, Techniques de l'ingénieur M175
- [2] G.Girardin, « Interactions hydrogène plasticité dans le nickel et ses alliages », Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2004)

Chapitre I :

MANIFESTATIONS MACROSCOPIQUES DES EFFETS DE L'HYDROGENE ET MECANISMES DE FRAGILISATION ASSOCIES

Introduction

La compréhension des effets de l'hydrogène sur le comportement des matériaux sous sollicitation mécanique se fait de façon expérimentale par la quantification des paramètres rhéologiques classiques (limite d'élasticité, écrouissage...) obtenus lors d'essais mécaniques et par l'étude des mécanismes de rupture plutôt fragile ou plutôt ductile du matériau étudié.

Il a été question assez tôt de proposer des modèles permettant d'interpréter et d'expliquer les phénomènes observés expérimentalement. Ces modèles se concentrent principalement sur les phénomènes intervenant en pointe de défaut et font intervenir des interactions entre atomes d'hydrogène et microstructure. Ils tentent en particulier d'expliquer l'origine de la rupture par clivage qui survient lorsque le matériau est hydrogéné, alors que ce même matériau présente un comportement ductile en milieu neutre. De façon générale, ces modèles se basent sur la propagation d'un phénomène initialement localisé (empilement de dislocations, localisation de la plasticité, surconcentration en hydrogène, accumulation de lacunes).

Il est aisé de comprendre que la localisation de l'hydrogène dans la microstructure du matériau est d'une importance majeure. Premièrement, c'est un atome de faible taille, de rayon $0,53\text{\AA}$ [1], et donc très mobile dans le réseau cristallin comme dans les défauts microstructuraux. Deuxièmement, sa localisation dans le matériau est très difficilement accessible expérimentalement. C'est pourtant une donnée essentielle aux modèles de fragilisation par hydrogène (FAH) évoqués précédemment.

Dans une première partie, un bref tour d'horizon sera fait des effets de l'hydrogène généralement constatés sur les propriétés mécaniques des matériaux de structure cubique centrée. Dans une seconde partie, une description succincte des modèles de FAH les plus usités sera faite. Enfin, une présentation du phénomène de piégeage de l'hydrogène par la microstructure sera faite et sera explicitée en termes d'équilibre thermodynamique.

I-1/ Effets macroscopiques de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des cubiques centrés

On se focalise ici sur les effets de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation des matériaux et on ne considère pas les effets de l'hydrogène sur la rupture. Les résultats présentés ici ont été obtenus au cours d'essais de traction uniaxiaux comparables à ceux qui seront mis en œuvre dans la suite de ce mémoire. Les matériaux ont tous été pré-hydrogénés ou hydrogénés in situ, par voie cathodique ou par chargement gazeux. Cette étude est élargie au cas des métaux purs et alliages non ferreux.

I-1-1/ Hydrogène et limite d'élasticité

De nombreuses études ont été réalisées sur le thème de la modification ou non de la limite d'élasticité par introduction d'hydrogène dans les matériaux. L'étude d'Isabelle Moro [2] sur un acier ferrito-perlitique de grade API X80 fait partie des plus récentes.

Des essais de traction sur éprouvettes plates en autoclave (essais in-situ) effectués sous atmosphère de H₂ gazeux à 300 bars, après attente de 30 minutes pour stabilisation des effets de diffusion dans le matériau, montrent qu'à température ambiante, à la vitesse de traction de $5 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$, la limite d'élasticité de l'acier n'est pas modifiée.

Dans des conditions similaires, Michler et Naumann [3] démontrent également que la limite d'élasticité de l'acier ferritique AISI 430F n'est pas affectée par un chargement en hydrogène in-situ lors d'essais de traction à 20°C à la vitesse de $5,5 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$, $R_{p0,2}$ passant de 314MPa sans hydrogène à 315MPa après chargement.

Sur d'autres matériaux, l'hydrogène semble avoir un tout autre effet, tel que celui observé par Wang et al. [4] sur du vanadium pur (cf. Figure I-1). Ces derniers observent la modification de la limite d'élasticité du vanadium en fonction du temps de chargement cathodique en hydrogène (1,0N H₂SO₄ à 6,7mA/cm²) lors d'essais de traction à 25°C à la vitesse de $6,7 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Une baisse de 175MPa à 168MPa est observée pour 25s de chargement puis un recouvrement progressif de la limite d'élasticité apparaît pour des temps plus long jusqu'à atteindre un palier de 210MPa. La limite d'élasticité passe par un minimum en fonction du temps de chargement en hydrogène donc de la concentration en hydrogène dans le matériau.

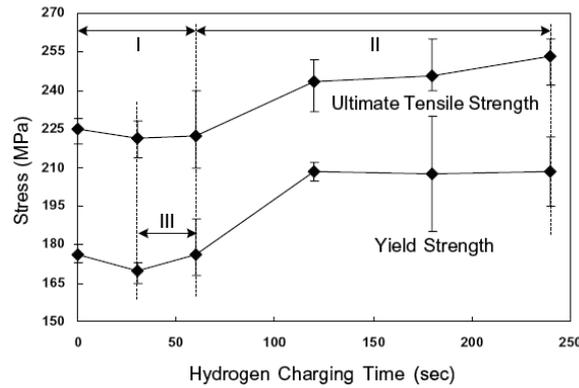


Figure I-1 : Limite d'élasticité et contrainte à rupture en fonction de la durée de chargement cathodique dans du vanadium pur d'après [4].

Les auteurs expliquent le phénomène par l'augmentation de la mobilité des dislocations par l'hydrogène à faible concentration, ce qui correspond à un adoucissement du matériau, puis à la formation d'atmosphères de Cottrell formées par l'hydrogène piégé à plus fortes concentrations, ce qui conduirait finalement à l'épinglage des dislocations et donc à un durcissement du matériau.

Biggiero et al. [5] obtiennent des résultats similaires sur un acier AISI 420 ferrito-martensitique chargé en hydrogène par voie cathodique (0,1M H₂SO₄ ; 8mA/cm²) sous une précontrainte de 14daN/mm². Un minimum correspondant à 21000s de chargement est observé (cf. Figure I-2).

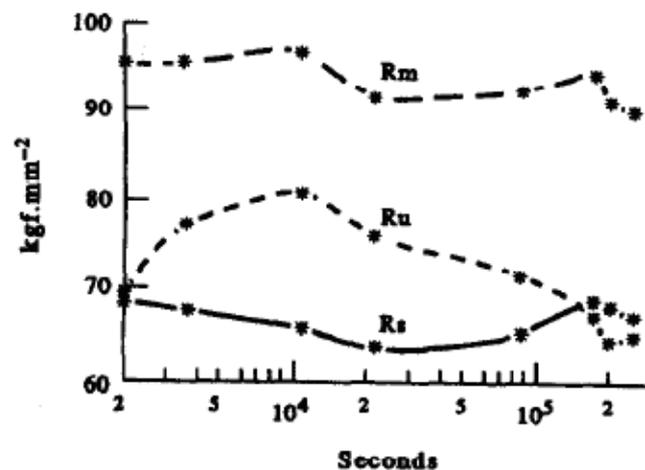


Figure I-2 : Variation de la limite d'élasticité Rs et de Rm en fonction de la durée de chargement cathodique en hydrogène d'après [5].

A l'opposé des deux comportements mis en évidence plus haut, Tiwari et al. [6] (cf. Figure I-3) mettent en lumière une augmentation sensible de la limite d'élasticité sur un acier ferritique

« mild steel » chargé par voie cathodique sous précontrainte statique puis tractionné à 3.10^{-5} s^{-1} à température ambiante. Le maintien en chargement statique permet selon les auteurs de réduire la désorption de l'hydrogène et d'aller au-delà de la limite théorique de solubilité.

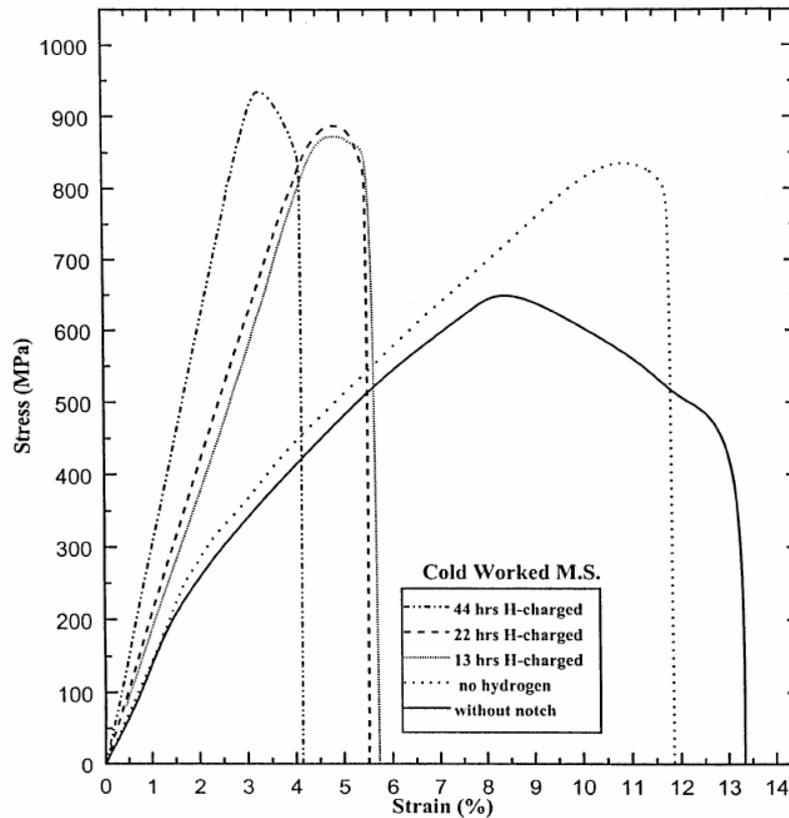


Figure I-3 : Courbes de traction d'aciers « mild steel » chargés cathodiquement pendant différentes durées d'après [6].

Ces résultats sont partiellement partagés par Matsui et al. [7] dans le cadre de leurs études du comportement du fer alpha pur chargé de façon cathodique en cours d'essai de traction, pour des températures comprises entre 170K et 294K, et pour des vitesses comprises entre $8,3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $4,2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (cf. Figure I-4).

Au-delà de 190K, les courbes contrainte-déformation montrent un fort adoucissement du fer pur. Cet effet est réversible lorsque le chargement cathodique est arrêté en cours d'essai. En en dessous de 190K la contrainte croît rapidement. Il est d'autre part observé que moins le fer est pur, plus l'hydrogène induit un comportement durcissant. De plus, la vitesse de déformation pendant le chargement cathodique entraîne des variations sur la limite d'élasticité qui n'apparaissent pas sous air.

L'explication avancée est la suivante : Lors de l'adoucissement, l'hydrogène ségrège au cœur des dislocations et augmente le taux de nucléation de crans, et donc la mobilité des dislocations vis. En dessous de 190K, l'hydrogène est moins mobile et épingle plus facilement les dislocations coin bien que le taux de crans formé soit toujours aussi élevé.

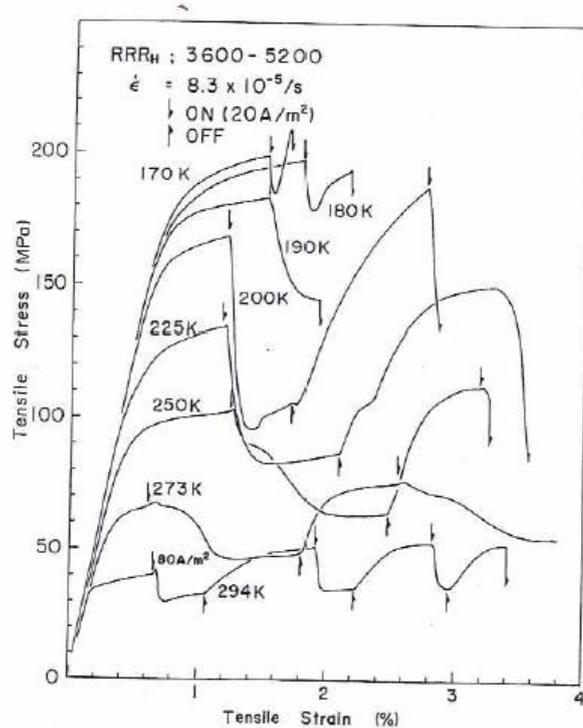


Figure I-4: Courbes de traction de fer pur à différentes températures chargé en hydrogène cathodiquement en cours d'essai d'après [7].

Comme Girardin [8] le souligne en conclusion de sa synthèse bibliographique, il semble évident que l'influence de l'hydrogène sur la limite d'élasticité dépend fortement du matériau et des conditions expérimentales utilisées.

I-1-2/ Hydrogène et ductilité

De nombreux auteurs rapportent une modification de l'allongement à rupture et de la striction sous hydrogène comparativement au comportement sous air ou sous gaz neutre. Pour quantifier ce comportement, des indices de fragilisation I_F^{RS} et I_F^{AR} décrivant respectivement la réduction de la striction et de l'allongement à rupture sont définis comme suit [2]:

$$I_F^{RS}(\%) = \frac{R_S^{N2} - R_S^{H2}}{R_S^{N2}} \times 100 \quad (I-1)$$

$$I_F^{AR}(\%) = \frac{A_R^{N2} - A_R^{H2}}{A_R^{N2}} \times 100 \quad (I-2)$$

Avec :

$A_R^{N_2}$: Allongement à rupture sous azote (%)

$A_R^{H_2}$: Allongement à rupture sous hydrogène (%)

$R_S^{N_2}$: Réduction de surface sous azote (%)

$R_S^{H_2}$: Réduction de surface sous hydrogène (%)

Lors d'essais de traction in-situ sous 300 bars d'hydrogène gazeux, Moro [2] met en évidence une diminution de l'allongement à rupture de l'acier ferrito-perlitique X80 passant de 25% sous azote à 16% sous hydrogène à température ambiante à $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et obtient les valeurs suivantes : $I_F^{RS} = 68\%$ et $I_F^{AR} = 40\%$ (cf. Figure I-5).

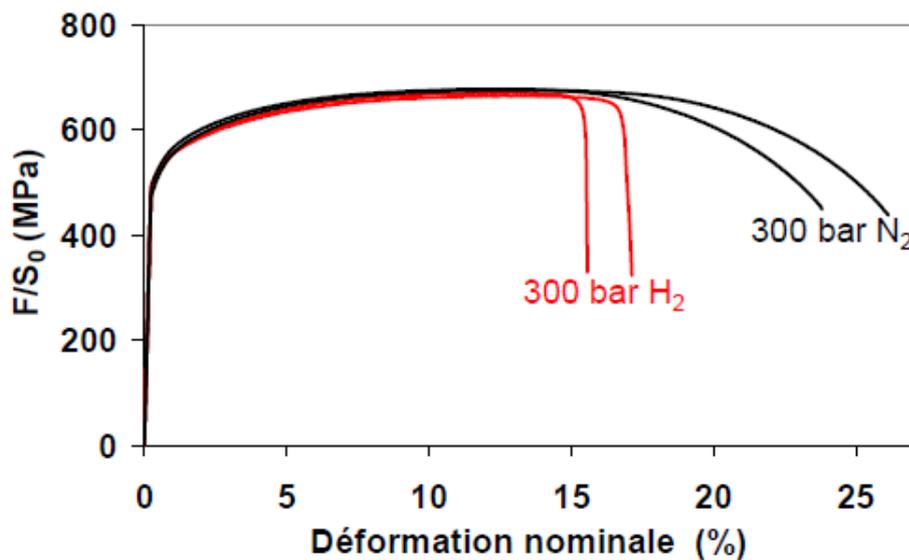


Figure I-5: Courbes contrainte-déformation d'un acier X80 sous azote et sous hydrogène gazeux [2]

Michler et Naumann [3] obtiennent également une forte réduction de l'allongement à rupture sur leur acier ferritique 430F, passant de 27% sous hélium à 21% sous hydrogène.

Biggiero et al. [5] obtiennent également une chute de l'allongement à rupture de l'acier AISI 420 en fonction du temps de chargement cathodique en hydrogène dans les mêmes conditions que celles décrites au paragraphe précédent, et après un passage par un minimum, l'allongement retrouve sa valeur initiale. L'auteur explique ce phénomène de recouvrance de propriété par la formation d'hydrures aux fortes concentrations d'hydrogène.

Tiwari et al. [6] observent de même une baisse significative de l'allongement à rupture de l'acier « mild steel » ferritique, celui-ci passant de 11,2% sous air à température ambiante à 4,1% lorsque chargé en hydrogène dans les conditions expérimentales détaillées au paragraphe précédent après 40 heures de chargement.

Gahr et al. [9] ont étudié les variations de l'allongement à rupture du niobium pur chargé en hydrogène gazeux en fonction de la température et observent également une diminution de l'allongement à rupture avec des concentrations en hydrogène croissantes. Ils mettent d'autre part en évidence deux minima d'allongement dans deux gammes différentes de températures qu'ils corrèlent avec des faciès de rupture particuliers (cf. Figure I-6).

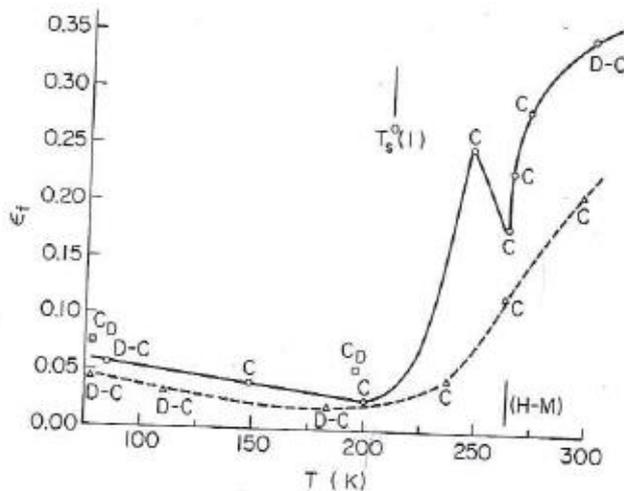


Figure I-6 : Courbes allongement à rupture en fonction de la température pour NbH0.01 (trait plein) et NbH0.013 (pointillés). C dénote une rupture par clivage, D-C une rupture mixte ductile clivage et CD une rupture très majoritairement par clivage [9].

La réduction de la ductilité, marquée par la chute de l'allongement à rupture et l'augmentation de la réduction d'aire en striction, semble donc être un phénomène unanimement observé dans la fragilisation par hydrogène des matériaux cubiques centrés.

I-1-3/ Hydrogène et faciès de rupture

Ici encore, comme dans le cas de l'allongement à rupture, une tendance commune aux différents matériaux cubiques centrés semble se dégager en ce qui concerne la modification des faciès de rupture obtenus sous air ou sous gaz neutre, et sous hydrogène.

En effet, le passage d'un mode ductile sous air à un mode de quasi-clivage apparaît dans toutes les études précédemment décrites, en particulier pour les matériaux purs tels que le vanadium de Wang et al. [4] et le niobium de Gahr et al. [9] qui montrent par ailleurs que les faciès de rupture par clivage apparaissent aux minima d'allongement à la rupture (cf. Figure I-6). Moro [2] obtient des résultats similaires sur l'acier X80 ferrito-perlitique (cf. Figure I-7).

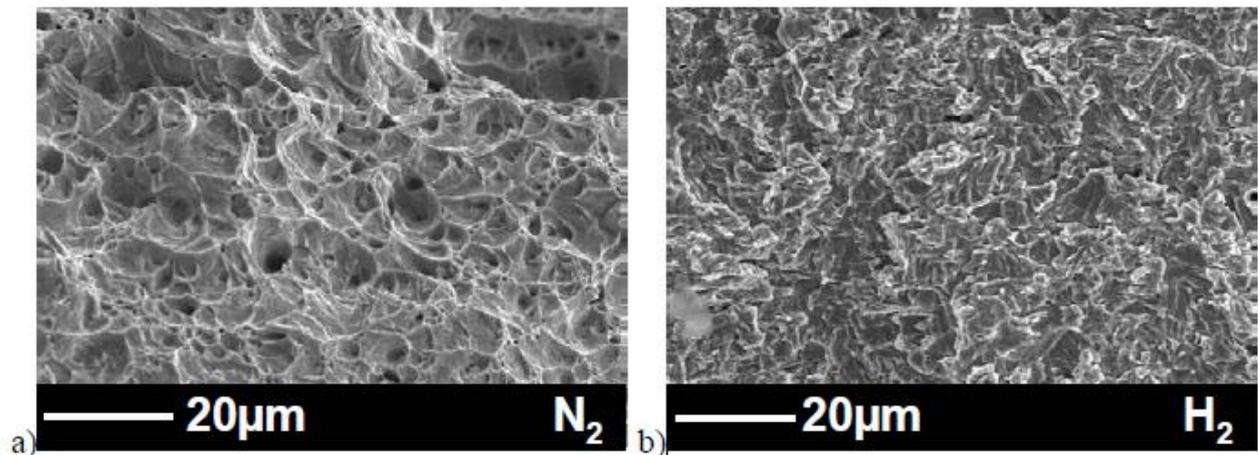


Figure I-7 : Faciès de rupture d'éprouvettes X80 rompues sous 300bars d'azote a) ou sous 300bars d'hydrogène b) [2].

I-1-4/ Hydrogène et module d'élasticité

Si la plupart des auteurs ne rapportent pas de modifications du module d'Young lié à un chargement en hydrogène, certains tels que Wriedt et Oriani [10] rapportent une augmentation du module d'Young de 2,4% dans du niobium chargé à 4,3% atomique en hydrogène. Matsui et al. [7] constatent également une modification notable du module d'Young lié à l'hydrogène introduit dans le fer pur. Toutefois, il apparaît que ces effets sont de faible amplitude, et il est probable qu'ils n'apparaissent que pour des conditions expérimentales particulières telles qu'après chargement en hydrogène au-delà de la solubilité théorique par application d'une précontrainte mécanique.

Par ailleurs, ces observations sont cohérentes avec les travaux de Girardin et de Delafosse [11] réalisés dans le cadre de l'étude des interactions hydrogène-plasticité dans les matériaux de structure cubique faces centrées. En se basant eux-mêmes sur les travaux de Larché et Cahn [12] et de Sofronis [13], ils montrent que la distorsion du réseau cristallin, indépendamment de sa nature, causée par l'introduction d'interstitiels, conduit à une modification du module d'Young et du coefficient de Poisson qui est fonction de la concentration en hydrogène, tandis que le module de cisaillement n'est pas affecté.

I-1-5/ Comparaison avec les alliages de structure cubique à faces centrées

Outre les distinctions liées aux structures cristallines entre ces deux types de matériaux, induisant notamment des différences sur les mouvements des dislocations et donc sur le comportement mécanique, deux différences notables entre cubiques centrés et cubiques faces centrées sont une plus grande diffusivité et une moindre solubilité de l'hydrogène dans les cc. Ceci est à mettre en parallèle avec le fait que l'hydrogène réticulaire occupe

préférentiellement les sites tétraédriques dans les cc et les sites octaédriques dans les cfc [14, 15]. Il est donc intéressant de comparer les phénomènes régissant leurs comportements sous hydrogène.

En se basant sur l'étude de Girardin [8] (cf. Figure I-8) sur le nickel et ses alliages, faisant elle-même suite à d'autres travaux [16-19], on observe une réduction notable de l'allongement à rupture des métaux et alliages purs (Ni pur, Ni-16Cr) qui est fonction croissante de la concentration en hydrogène dans le matériau. Une hausse de la limite d'élasticité dans le cas du Ni pur et du 316L apparaît. Une modification du taux d'écroissage θ est également mise en lumière. Alors que tous les matériaux cc ont un comportement fragile sous hydrogène, le 316L ne présente ni perte d'allongement à la rupture ni rupture fragile aux concentrations étudiées.

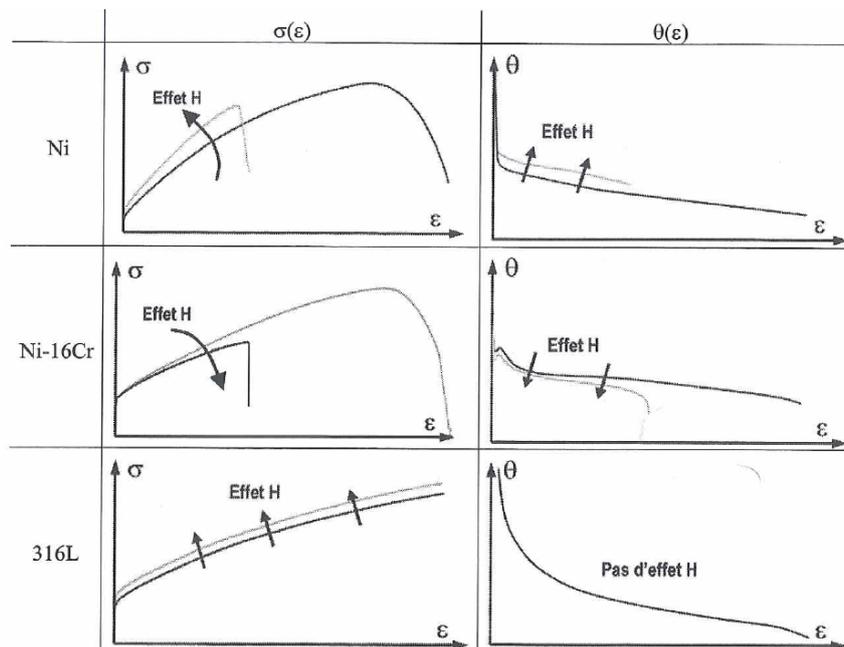


Figure I-8 : Schématisation des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de différents matériaux CFC [8].

I-2/ Les principaux mécanismes de FAH (Fragilisation Assistée par Hydrogène)

Pour tenter d'expliquer les perturbations induites par l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des matériaux, plusieurs théories bénéficiant d'un support expérimental variable ont été échafaudées à l'échelle microscopique, c'est-à-dire au niveau des interactions entre atomes d'hydrogène et dislocations ou entre atomes d'hydrogène et liaisons atomiques.

Le mécanisme HEDE [20, 21] (Hydrogen Enhanced Decohesion) est fondé sur l'affaiblissement des liens inter-atomiques du métal considéré dû à une concentration en hydrogène très forte en pointe de fissure. La rupture du matériau se produit donc par

destruction des liens atomiques sous contrainte mécanique, ce mécanisme prédominant sur les mécanismes de glissement ordinaires. A l'origine de ce phénomène, une baisse de la densité de charge électronique due à la présence d'atomes d'hydrogène interstitiels ou apparaissant à la surface libre de la fissure. La propagation de fissure se fera essentiellement selon les plans de clivage, les joints de grains, ou les interfaces particule-matrice. Ce mécanisme est difficile à isoler et caractériser expérimentalement car même fragile, la rupture par clivage s'accompagne toujours d'une activité plastique dans les matériaux de structure.

Le mécanisme AIDE (Adsorption Induced Dislocation Emission), proposé initialement par Lynch [22, 23], suggère comme pour le modèle HEDE que l'affaiblissement des liens interatomiques est à l'origine du phénomène de fragilisation. Toutefois, on ne considère pas ici la rupture des liaisons comme source directe de fragilisation. L'adsorption d'hydrogène sur les premières couches d'atomes de métal en pointe de fissure conduirait à l'affaiblissement des liaisons atomiques facilitant l'émission de dislocations depuis la surface en pointe de défaut. La propagation des dislocations s'accompagne de formation de micro-cavités en amont de la pointe de fissure facilitant l'avancement de celle-ci. En effet, de la totalité des dislocations émises depuis la surface, peu arriveront finalement à intercepter exactement la pointe de fissure, l'immense majorité d'entre elles ayant tendance à l'émousser. Ce mécanisme est celui qui explique le mieux les ruptures par clivage d'après l'auteur.

Le mécanisme HELP (Hydrogen Enhanced Localised Plasticity) est probablement celui qui bénéficie du meilleur support expérimental [8, 24-27] et théorique, notamment avec le développement de la théorie des interactions élastiques entre dislocations et atomes d'hydrogène [8]. Les mécanismes impliqués dans le modèle HELP font intervenir des interactions hydrogène-plasticité de nature élastique. L'origine de ces interactions repose sur la modification du champ de contrainte des dislocations coins induite par la ségrégation d'atomes d'hydrogène dans leur champ hydrostatique. Il s'en suit plusieurs résultats, tous obtenus dans le cadre de la théorie élastique des défauts discrets. Ainsi, l'hydrogène écrante les interactions de paires. En d'autres termes, la force d'interaction entre deux dislocations coins telle que définie par Peach et Koehler est amoindrie lorsque l'hydrogène ségrège dans les champs de contraintes hydrostatiques. La modification des champs de contraintes liées aux dislocations conduit également à une diminution de l'énergie de ligne des dislocations coins. L'effet de l'hydrogène sur l'énergie de ligne des dislocations a pour conséquence une activation des sources de Frank-Read existantes facilitée et une expansion des boucles de dislocations favorisée. L'élargissement du ruban de faute d'empilement dû à l'écrantage des interactions entre partielles de Shockley en présence d'hydrogène conduit à une diminution de la probabilité de glissement dévié.

Ces résultats vont dans le sens d'une augmentation de l'activité plastique sous hydrogène et d'une forte localisation du glissement. En s'appuyant sur ces deux points principalement, le modèle HELP permet d'expliquer la rupture du matériau hydrogéné par accumulation de contraintes matérialisée par des empilements denses de dislocations.

Ce mécanisme explique bien la perte de ductilité dans le cas de faciès ductile à cupules, ce qui correspond par exemple au cas des alliages de structure cubique à faces centrées lorsque l'activité de l'hydrogène est modérée.

I-3/ Le piégeage de l'hydrogène

On entend par piégeage de l'hydrogène la localisation d'atomes d'hydrogène hors des sites interstitiels tétraédriques (dans le cas des métaux cubiques centrés), c'est-à-dire hors du réseau cristallin où il diffuse le plus rapidement. L'atome ainsi piégé se trouve dans un puits d'énergie potentielle et ne diffuse plus.

La localisation de l'hydrogène dans la microstructure du matériau est un paramètre crucial pour la compréhension des phénomènes physiques. Pourtant l'identification et la visualisation des sites de piégeage de l'hydrogène est difficile à obtenir expérimentalement. La technique d'autoradiographie au tritium utilise le rayonnement β^- de cet isotope de l'hydrogène que l'on introduit dans le matériau. L'impression d'une émulsion de bromure d'argent permet de révéler les sites de ségrégation de l'isotope [28-31]. La technique de micro-impression met à profit la réduction des ions argent par l'hydrogène introduit dans le matériau. La présence de l'hydrogène est révélée par photographie d'une surface du matériau sur lequel a été déposée au préalable une solution photographique AgBr [32, 33].

Dans le cas d'une diffusion de l'hydrogène réticulaire dans le réseau cristallin, en l'absence de force de transport, la 1^{ère} et la 2^{nde} loi de Fick sont vérifiées :

$$\begin{cases} \vec{J} = -D_0 \overrightarrow{\text{grad}C_L} \\ \frac{\partial C_L}{\partial t} = \text{div}\vec{J} \end{cases} \quad (\text{I-3})$$

où C_L est la concentration d'hydrogène dans le réseau, J le flux d'hydrogène et D le coefficient de diffusion réticulaire dépendant du matériau et de la température. La diffusion est un phénomène thermiquement activé, elle est donc définie par une énergie d'activation ΔW_{diff} et modélisée par une loi de type Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta W_{diff}}{RT}\right) \quad (\text{I-4})$$

Pour le fer α pur, on a $D_0 = 5,12 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $\Delta W_{diff} = 4150 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ [34] :

La diffusion avec piégeage de l'hydrogène peut être schématisée comme sur la figure I-9. L'atome d'hydrogène saute de site interstitiel en site interstitiel d'énergie d'activation W_L (position (1) sur la figure I-9) jusqu'à ce qu'il rencontre un piège d'énergie d'activation W_A et d'énergie de piégeage W_T (position (2) sur la figure I-9). L'énergie de piégeage peut être quantifiée expérimentalement par thermodésorption ou TDS (Thermal Desorption Spectroscopy). Cette méthode consiste à chauffer le matériau hydrogéné en imposant une rampe de température. Le matériau est placé dans un tube sous vide. Les pics de désorption liés aux dépiégeages successifs sont enregistrés en fonction de la température. En faisant varier la vitesse de montée en température pour un même matériau, une estimation de l'énergie de piégeage liée à chaque pic de désorption peut être faite [35, 36]. L'essentiel de la

difficulté réside ensuite dans l'identification physique du piège. En outre, il est impossible de distinguer par cette méthode deux pièges ayant des énergies de piégeage comparables.

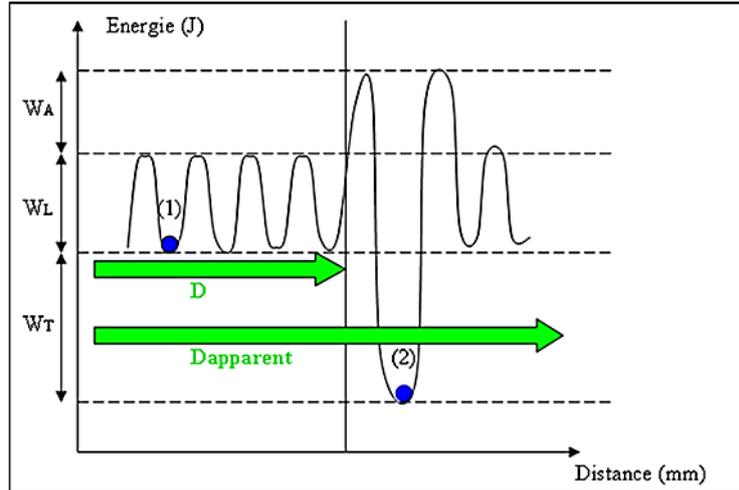


Figure I-9 : Coefficient de diffusion et piégeage de l'hydrogène réticulaire

Deux types de pièges sont habituellement considérés. Les pièges irréversibles de très fortes énergies de piégeage, qui empêchent tout atome d'hydrogène de s'échapper, et les pièges réversibles d'énergies de piégeage moindres, qui désorbent au bout d'un temps défini à température définie. Il est à noter que plus la température est élevée, plus les pièges deviennent réversibles.

Oriani [37] a défini les pièges réversibles comme étant en équilibre thermodynamique avec l'hydrogène réticulaire non-piéagé dans le réseau. Il a ainsi défini une constante K telle que :

$$K = \frac{a_T}{a_L} \exp\left(\frac{-\Delta W_T}{RT}\right) \quad (\text{I-5})$$

Où a_T est l'activité de l'hydrogène piégé et a_L l'activité de l'hydrogène réticulaire non-piéagé.

La dépendance entre la concentration d'hydrogène piégé et réticulaire est régie par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_L} = \frac{N_T}{N_L} K (1 - \theta_T)^2 \quad (\text{I-6})$$

Avec C_T la concentration d'hydrogène piégée, C_L concentration d'hydrogène dans le réseau, N_T densité de pièges dans le matériau, N_L densité de sites du réseau (sites tétraédriques dans le cas des cubiques centrés) et θ_T le taux d'occupation des pièges.

Puisqu'il y a dépendance de la concentration dans le réseau vis-à-vis de la concentration dans les pièges, la diffusion de l'hydrogène dans un matériau contenant N_T densité de pièges s'en trouve modifiée. Oriani définit une loi de Fick modifiée :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_{apparent} \Delta C_L \quad (I-7)$$

avec :

$$D_{apparent} = \frac{D}{1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}} = \frac{D}{1 + \frac{C_T(1-\theta_T)}{C_L}} \quad (I-8)$$

$D_{apparent}$ est le coefficient de diffusion de l'hydrogène modifié tenant compte de la présence de pièges et peut être mesuré expérimentalement par un essai de perméation en régime permanent [38-40]. Il est à noter que les équations présentées telles quelles ici ne sont valables qu'en l'absence de contraintes dans le matériau.

Les sites de piégeage sont de plusieurs natures et rendent compte de la microstructure du matériau. Les joints de grains, les interfaces précipités-matrice, les interfaces entre deux phases, les lacunes, les microcavités et fissures internes ainsi que les dislocations sont autant de défauts aptes à capter et retenir l'hydrogène diffusant dans le matériau [41].

Luppo et Ovejero-Garcia [47] estiment à 46kJ/mol l'énergie de piégeage moyenne de l'hydrogène dans un acier ferrito-perlitique A516 G60, ce qui correspond aux pièges réversibles tels que les dislocations, les interfaces.

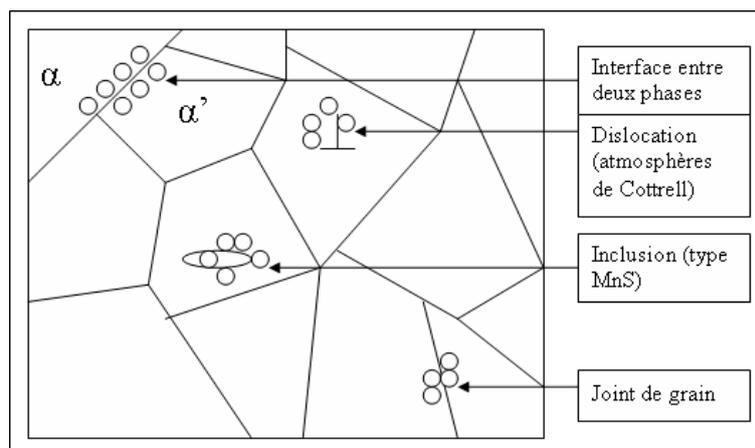


Figure I-10 : Sites de piégeage de l'hydrogène dans un matériau réel

Parmi tous les pièges précédemment cités (cf. Figure I-10), les dislocations jouent un rôle particulier, car ce sont des défauts mobiles à l'origine d'un mode de transport de l'hydrogène.

Le transport de l'hydrogène par les dislocations est un phénomène étudié par de nombreux auteurs, Bastien et Azou [42], Donovan [43], Chêne et al. [44], Girardin [8], et qui prend toute son importance dans le mécanisme de FAH HELP décrit au paragraphe précédent.

Comme le souligne Girardin [8], l'hydrogène ayant une forte mobilité, une faible solubilité et un grand volume molaire partiel, est très sensible aux contraintes hydrostatiques. En s'appuyant sur les travaux de différents auteurs, il étudie la relaxation du champ de contrainte autour d'une dislocation coin dans le cadre théorique de l'élasticité linéaire ainsi que les profils de distribution d'hydrogène, qui ségrège dans le champ hydrostatique des dislocations coins (cf. Figure I-11).

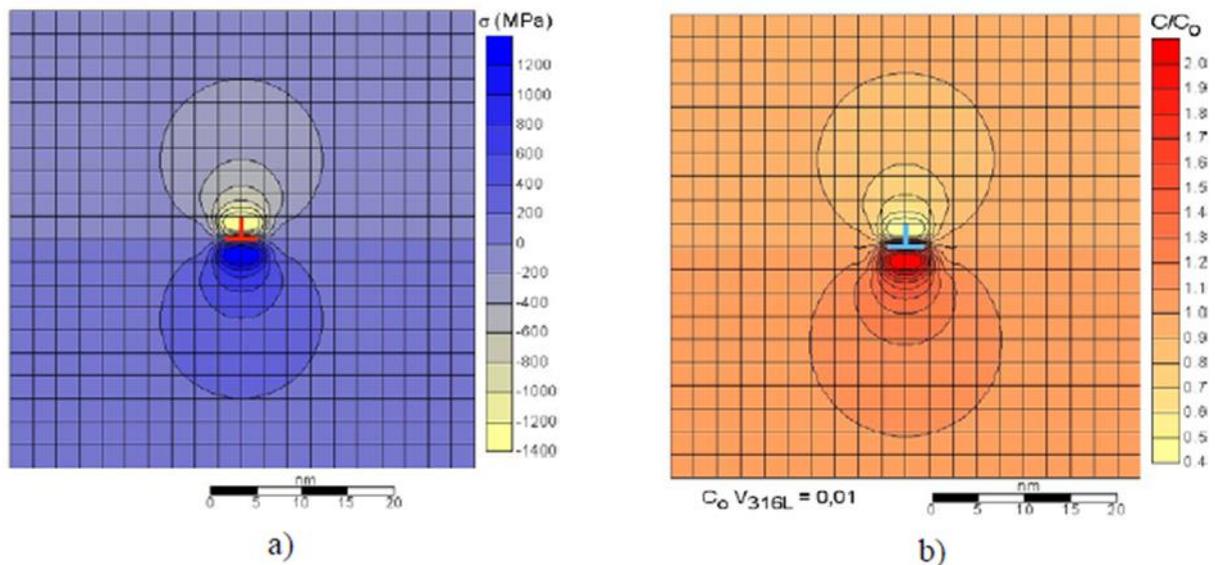


Figure I-11 : Distribution des contraintes a) et des concentrations d'hydrogène b) autour d'une dislocation coin dans le 316L à 390K [45]

Girardin [8] démontre ainsi une suite de résultats importants, entre autres que :

- L'hydrogène diminue l'énergie de ligne d'une dislocation coin
- L'hydrogène diminue la tension de ligne des dislocations vis et rigidifie les dislocations coin
- L'hydrogène facilite l'activation des sources de Frank-Read et diminue la force d'expansion des boucles de dislocations allant ainsi dans le sens de la multiplication des boucles de dislocations. Ceci contribue à la localisation du glissement.

De récents progrès, basés sur des simulations atomistiques de type EAM (Embedded Atom Method), ont permis d'affiner les résultats précédents en prenant notamment en compte la région proche du cœur de dislocation. Ces résultats prolongent ceux donnés par l'élasticité linéaire qui est alors théoriquement hors de son champ d'application.

Taketomi et al. [46] ont réalisé une simulation dans du fer α pur où tous les sites tétraédriques et octaédriques sont occupés par un atome d'hydrogène. Il a été démontré que les sites

octaédriques deviennent des positions plus stables pour les atomes d'hydrogène lorsque le matériau de structure cubique centrée est soumis à une tension uniaxiale. Une dislocation coin $\{112\}\langle 111\rangle$ est introduite dans le réseau ainsi modélisé et les auteurs déterminent la distribution des contraintes hydrostatiques et de cisaillement engendrées par la dislocation, ainsi que la distribution d'énergie des sites de piégeage autour de la dislocation coin (cf. Figure I-12).

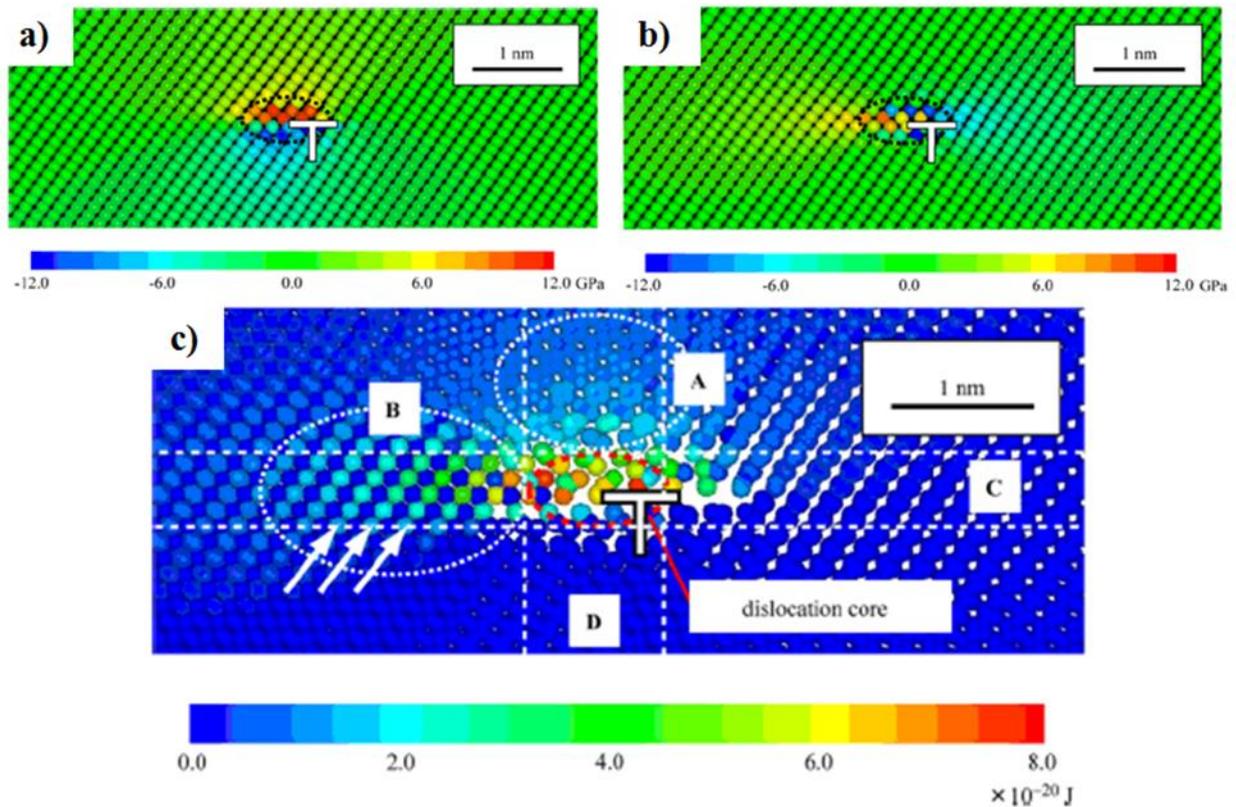


Figure I-12 : Distributions de contraintes, a) hydrostatiques, b) de cisaillement, autour d'une dislocation coin $\{112\}\langle 111\rangle$. c) Répartition des énergies de piégeage autour d'une dislocation coin dans du fer pur obtenues par simulation atomistique statique [46].

Ces travaux permettent d'obtenir les résultats suivants :

- Les énergies de piégeage dans la région où les contraintes de cisaillement sont prépondérantes (région B sur la figure I-12) sont nettement supérieures aux énergies de piégeages dans les régions où les contraintes hydrostatiques sont prépondérantes (région A sur la figure I-12).
- La région où les contraintes de cisaillement sont maximales correspond au plan de glissement des dislocations coins, par conséquent un empilement de dislocations peut engendrer une forte concentration en hydrogène et éventuellement être un site d'amorçage de fissure.
- Les résultats obtenus par la simulation restent cohérents avec les résultats issus de l'élasticité linéaire.

Le modèle le plus complet actuellement concernant l'interaction plasticité-piégeage de l'hydrogène est le modèle de Krom [48]. Basé sur l'hypothèse d'Oriani décrite plus haut, il est régi par une équation de Fick modifiée (I-9), semblable à l'équation (I-7) mais intégrant les paramètres de contrainte hydrostatique et de piégeage par les dislocations.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_{apparent} \Delta C_L - \frac{D_{apparent} V_H}{RT} \operatorname{div} [C_L \overrightarrow{\operatorname{grad}} \sigma_H] - \frac{D_{apparent}}{D} \theta_T \frac{\partial N_T}{\partial \varepsilon_p} \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} \quad (\text{I-9})$$

Le premier terme, déjà présent dans l'équation (I-8), décrit le phénomène de ralentissement de la diffusion du aux pièges dans le matériau par rapport à un monocristal parfait. Le second terme rend compte de la sensibilité de l'hydrogène aux champs hydrostatiques. Lorsque le réseau est dilaté, l'hydrogène a une forte tendance à ségréger. A contrario, la concentration en hydrogène diminue aux endroits où le réseau cristallin est comprimé. V_H représente la variation de volume de la maille de métal lorsque l'hydrogène occupe les sites interstitiels. Le dernier terme correspond à l'influence des dislocations, prépondérante en plasticité. Il dépend de la vitesse de déformation plastique, de l'accroissement du nombre de dislocations en fonction de la déformation plastique et du taux moyen d'occupation des dislocations par l'hydrogène.

Conclusion

Dans ce chapitre, une revue bibliographique des travaux portant sur les effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux de structure cubique centrée a été menée. Elle montre que les effets de l'hydrogène sont complexes et dépendent fortement du matériau et des conditions expérimentales, en particulier du type de chargement en hydrogène utilisé. Les effets observés dépendent donc très probablement de la concentration en hydrogène introduite et, le cas échéant, des gradients de concentration près de la surface. Toutefois, il apparaît globalement que l'hydrogène diminue la ductilité et favorise un faciès de rupture fragile de type clivage, ceci quel que soit le matériau et les conditions de chargement.

Pour expliquer cette fragilisation, plusieurs modèles de FAH ont été présentés. Certains d'entre eux, dont le HELP, font intervenir principalement les interactions entre atomes d'hydrogène et dislocations. Ces interactions ont plusieurs facettes. D'une part, les dislocations constituent des sites de piégeage mobiles et participent au transport des solutés. En ségrégeant dans le champ élastique des dislocations, les solutés s'organisent en nuages de Cottrell et peuvent ainsi se déplacer en pointe de fissure, par exemple. D'autre part, il a été démontré que le comportement individuel des dislocations est modifié en présence d'hydrogène, en particulier via l'écrantage des interactions de paires. Il est à souligner que la majeure partie de ces résultats ne fait intervenir que la théorie élastique des dislocations et est donc indépendante de la structure cristalline proprement dite. Comme dans le cas des matériaux de structure cubique à faces centrées, il semble difficile de relier directement les effets de l'hydrogène sur les dislocations individuelles à la contrainte d'écoulement macroscopique. Les modèles de FAH ne permettent pas de façon générale d'expliquer les effets de l'hydrogène sur la rhéologie des matériaux. Néanmoins, ils fournissent des interprétations plausibles quant aux modes de rupture en reprenant les mécanismes élémentaires d'interactions hydrogène-plasticité et en les faisant intervenir de façon complémentaire dans une zone confinée.

Devant la multitude des effets observés, une étude sur les effets de l'hydrogène dans les matériaux ferritiques à concentration en hydrogène connue et imposée est proposée. Le chapitre III sera donc consacré à la description d'un *modus operandi* permettant de quantifier et de contrôler la concentration en hydrogène introduite dans des éprouvettes d'essais mécaniques. Une étude des effets de l'hydrogène sur la rhéologie et sur la ductilité des matériaux cubiques centrés en fonction de la concentration en hydrogène totale sera menée. Le chapitre suivant est consacré aux mécanismes de la plasticité dans les cubiques centrés, fixant les prérequis à la compréhension des effets de la solution solide.

Bibliographie – I

- [1] A-M. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, Techniques de l'Ingénieur M176
- [2] I. Moro, « Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80 », Thèse de l'université de Toulouse (2009)
- [3] T. Michler, J. Naumann; Int. J. Hydrogen Energ., 35, 821 (2009)
- [4] Y. Wang, M. Kanedome, T. Yasuda, T. Suda, S. Watanabe, S. Ohnuki, T. Nagasaka, T. Muroga, J. Nucl. Mater., 329-333, 477 (2004)
- [5] G. Biggiero, A. Borruto, F. Gaudino, Int. J. Energy, 20 n°2, 133 (1995)
- [6] G.P. Tiwari, A. Bose, J.K. Chakravartty, S.L. Wadekar, M.K. Totlani, R.N. Arya, R.K. Fotedar, Mater. Sc. and Eng. A, 286, 269 (2000)
- [7] H. Matsui, H. Kimura, S. Moriya; Mater. Sc. and Eng. A, 40, 207 (1979)
- [8] G. Girardin, « Interactions hydrogène plasticité dans le nickel et ses alliages », Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne (2004)
- [9] S. Gahr, M.L. Grossbeck, H.K. Birnbaum, Acta Metall., 25, 125 (1977)
- [10] H.A. Wriedt, R.A. Oriani, Scripta Metall., 8, 203 (1973)
- [11] G. Girardin, D. Delafosse, Mater. Sc. and Eng. A, 387–389, 15 (2004)
- [12] F. Larché, J.W. Cahn, Acta Metall., 33, 331 (1985)
- [13] P. Sofronis, H.K. Birnbaum, J. of Mech. Phys. Sol., 43, 49 (1995)
- [14] Y. Fukai, K. Tanuka, H. Uchida, In Hydrogen and Metal. Tokyo: Uchida Rokakuho Publishing, pp.56 (1998)
- [15] Y. Fukai, J. Less Common Met., 101, 1 (1984)
- [16] A.J. West Jr., M.R. Louthan Jr., Metall. Trans. A, 13, 2049 (1982)
- [17] D.P. Abraham, C.J. Altstetter, Metall. Trans. A, 26, 2849 (1995)
- [18] G.R. Caskey, Scripta Metall., 15, 1183 (1981)
- [19] Y. Yagodzinski, O. Tarasenko, H. Hänninen, « Effect of hydrogen on plastic deformation of stable 18Cr-16Ni-10Mn austenitic stainless steel single crystals », dans International Conference on Hydrogen Effects on Material Behavior and Corrosion Deformation Interactions H-CDI, Jackson Lake Lodge, Morgan, Wyoming, USA (2002)
- [20] R.A. Oriani, Corrosion Sci., 43, 390 (1987)
- [21] S.P. Lynch; Hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions; pp. 449-463 (2003)
- [22] S.P. Lynch, Metals Forum, n°3, 189 (1979)
- [23] S.P. Lynch, Proceedings of NACE International, paper n°07493, 1 (2007)
- [24] I.M. Robertson, Eng. Fract. Mech., 64, 649 (1999)
- [25] C.D. Beachem, Metall. Trans. A, 3, 437 (1972)
- [26] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Mat. Sc. and Eng. A, 176, 191 (1994)
- [27] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Eng. Fract. Mech., 68, 671 (2001)
- [28] A.M. Brass, J. Chêne, Journal de physique, 9, 165 (1999)
- [29] G. Lapasset, J.P. Laurent, M. Aucouturier, P. Lacombe, Congrès International « L'hydrogène dans les matériaux », pp.108-113 (Paris 1972)

- [30] T. Otsuka, T. Tanabe, *J. Alloy. Compd.*, 446, 655 (2007)
- [31] Y. Zouev, I.V. Podgornova, V.V. Sagaragze, *Fusion Eng. Des.*, 49, 971 (2000)
- [32] T. Ohmisawa, S. Uchiyama, M. Nagumo, *J. Alloy. Compd.*, 356, 290 (2003)
- [33] G. Itoh, N. Haramura, T. Ihara, *Intermetallics*, 8, 599 (2000)
- [34] J. Chêne « L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité environnement », *PlastOx 2007*, EDP Sciences, pp. 131-145 (2009)
- [35] P.A. Redhead, *Vacuum*, 12, 203 (1962)
- [36] W. Choo, J. Lee, *Metall. Mater. Trans. A.*, 13, 135 (1982)
- [37] R.A. Oriani ; *Acta Metall.*, 18, 147 (1970)
- [38] M.A. V. Devanathan, Z. Stachurski, *Proc. Roy. Soc. A Mat.*, 270, 90 (1962)
- [39] T. Zakroczymski, *J. Electroanal. Chem.*, 475, 82 (1999)
- [40] P. Manolatos, C. Duret-Thual, J. Le Coze, M. Jerome, E. Bollinger, *Corrosion Sci.*, 37, 1785 (1995)
- [41] V. Ekkarut, « Numerical simulation of hydrogen assisted cracking in supermartensitic stainless steel welds », Thèse de l'université de Hamburg, 2005
- [42] P. Bastien, P. Azou, *Compte-rendu des séances de l'Académie des Sciences*, 232, 1845 (1951)
- [43] J.A. Donovan, *Metall. Trans. A*, 7, 1677 (1976)
- [44] J. Chêne, J. Ovejero-Garcia, C. Paes de Oliveira, M. Aucouturier et P. Lacombe, *J. de Microsc. Spect. Elec.*, 4, 37 (1979)
- [45] J.P. Chateau, D. Delafosse, T. Magnin, *Acta Mater.*, 50, 1507 (2002)
- [46] S. Taketomi, R. Matsumoto, N. Miyasaki, *Acta Mater.*, 56, 3761 (2008)
- [47] M.I. Luppo, J. Ovejero-Garcia; *Corrosion Sci.*, 32, 1125 (1991)
- [48] A. Krom, « Numerical modelling of hydrogen transport in steel », Mémoire de thèse, Delft University (1998)

Chapitre II :

PLASTICITE DES METAUX ET ALLIAGES DE STRUCTURE CUBIQUE CENTREE : MECANISMES ET MODELISATION

Introduction

D'un point de vue macroscopique, la plasticité des matériaux de structure cubique centrée se caractérise par une très forte dépendance de la contrainte d'écoulement à la température dans une plage comprise entre 0K et la température ambiante. Au-delà, la contrainte d'écoulement est stable et ne dépend plus de la température. Ce n'est pas le cas des matériaux cubiques à faces centrées. Ce comportement singulier est lié à la mobilité des dislocations, elle-même liée à la structure du réseau cristallin. La théorie de la plasticité activée thermiquement et ses modèles associés seront présentées ici sous sa forme communément admise qui bénéficie d'une base expérimentale conséquente, en particulier en ce qui concerne le fer et ses alliages. Cependant, cette théorie longtemps admise a été récemment remise en question, en particulier grâce aux progrès de la microscopie en transmission à haute résolution [1]. Les modèles proposés laissent certaines zones d'ombre, notamment en ce qui concerne le comportement aux très basses températures et la nature des systèmes de glissements activés. Toutefois, il n'a pas été présenté à l'heure actuelle de modèle plus complet et l'étude des effets de l'hydrogène sur l'activation thermique de la plasticité qui sera présentée au chapitre V sera donc basée sur ces travaux. Ce chapitre est donc consacré aux études fondamentales permettant de jeter les bases d'une discussion sur les interactions hydrogène-plasticité.

Dans une première partie, après une présentation des résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs dans du fer pur, on développera la modélisation de l'activation thermique de la plasticité. On s'attachera en particulier à la définition des différents paramètres et à leurs ordres de grandeur respectifs. Dans une seconde partie, une description du régime de microplasticité sera donnée. Bien que la plasticité des matériaux de structure cubique centrée soit globalement régie par la mobilité des dislocations existantes, il existe, sur une plage de déformation initiale très courte, un régime contrôlé par la multiplication de dislocations parfois appelé « stade 0 ». Une troisième partie sera consacrée à la structure de cœur des dislocations et à ses conséquences sur la mobilité. A cette occasion, une simple application de l'approche de Hirth et Lothe permettra de dégager une tendance quant aux effets de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations. Enfin, une dernière partie concernera la géométrie du glissement.

II-1/ Régime thermiquement activé

II-1-1/ Régimes thermiques et athermiques

Dans tous matériaux de structure cubique centrée, la réponse à une sollicitation mécanique dépend très fortement de la température et de la vitesse de sollicitation. A haute température ou à basse vitesse de déformation, la mobilité des dislocations n'est pas activée thermiquement (régime athermique), le mouvement des dislocations est isotrope et est régi par la tension de ligne et le franchissement de la forêt. Les mécanismes qui contrôlent la mobilité des dislocations se rapprochent alors de ceux des matériaux de structure cubique à faces centrées. A basse température ou à haute vitesse de déformation, le mouvement des dislocations n'est plus isotrope et est activé thermiquement. En fait, bien que les effets de tension de ligne ne soient pas totalement absents, la plasticité est alors régie par la mobilité des dislocations vis. Dans cette gamme de températures et de vitesses de déformations, la mobilité des dislocations vis est très inférieure à celle des dislocations coins. Du point de vue macroscopique, cette activation thermique se traduit par une hausse de la limite d'élasticité avec la baisse de la température ou la hausse de la vitesse de déformation, comme illustré Figure II-1. La transition entre ces deux régimes est déterminée par la température athermique T_a qui se situe aux environs de 300K pour le fer α et ses alliages à des vitesses de sollicitations de l'ordre de $10^{-4}s^{-1}$ [2-7]. Elle a été déterminée à 480K dans le cas du tantale [8, 9] et à 500K dans celui du molybdène [10].

D'un point de vue microscopique, la hausse de la limite d'élasticité, ou de la cission résolue critique dans le cas de monocristaux, est due à la forte friction de réseau. Les dislocations vis se déplacent par le mécanisme thermiquement activé de double-décrochement. Ce phénomène sera décrit en détail par la suite.

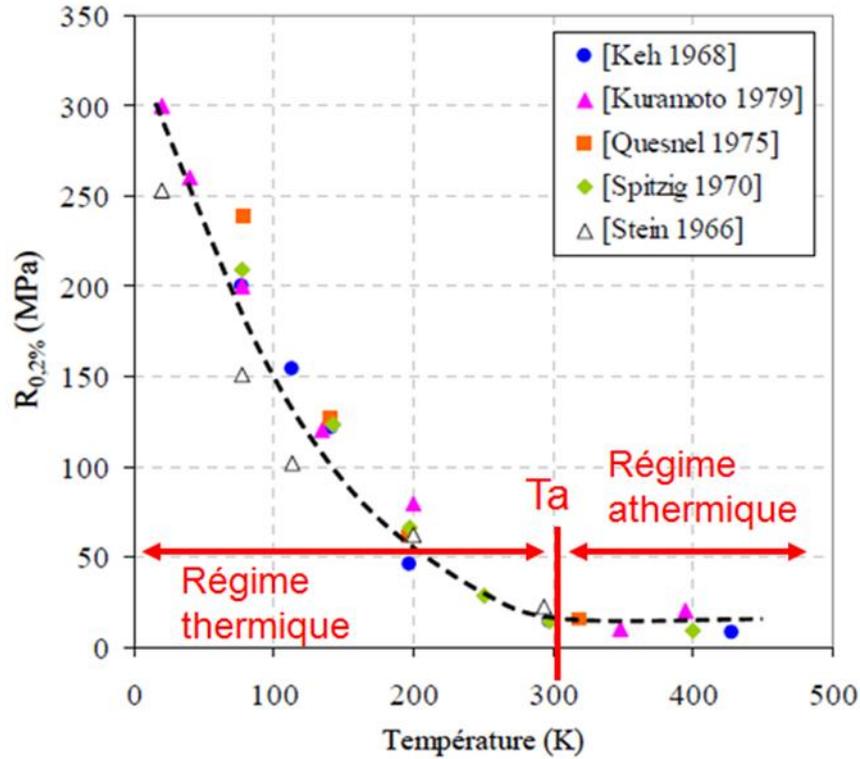


Figure II-1 : Variation de la contrainte critique $R_{0,2\%}$ avec la température pour des monocristaux de fer déformés à des vitesses de l'ordre de 10^{-4} s^{-1} [2-6, 11]

II-1-2/ Contrainte effective et contrainte interne

Dans le domaine de température thermiquement activé, c'est-à-dire en dessous de T_a , la contrainte d'écoulement τ est classiquement décomposée en une contrainte effective τ^* et une contrainte interne τ_i [10, 12-15].

$$\tau(T, \dot{\epsilon}) = \tau^*(T, \dot{\epsilon}) + \tau_i \quad (\text{II-1})$$

Au-delà de T_a , la contrainte effective est nulle. τ^* dépend de la température et de la vitesse de déformation tandis que τ_i ne dépend ni de la température, ni de la vitesse de déformation. τ^* est la contrainte nécessaire au franchissement thermiquement activé d'obstacles. La contrainte effective est relative à une énergie d'activation caractéristique de la force de l'obstacle à franchir. Celle-ci est donc liée aux interactions à courtes distance activables thermiquement telles que les interactions des dislocations avec les arbres de la forêt répulsifs, les précipités mais également l'effet de la friction de réseau. La contrainte interne est due aux interactions non activées thermiquement telles que les interactions à grande distances ou les interactions entre dislocations et arbres de la forêt attractifs [14]. Elle peut être évaluée à $\tau(T_a, \dot{\epsilon})$ [12]. Si τ_i ne dépend ni de la température ni de la vitesse de déformation, elle varie par contre selon la déformation au cours de l'écroutissage, résultat de l'évolution des structures de dislocations. Il

convient donc de comparer les contraintes effectives mesurées à différentes températures à déformation fixée. Dans la suite, le symbole τ désigne une contrainte résolue dans le plan de glissement considéré tandis que σ désigne une contrainte d'écoulement mesurée. La décomposition en contrainte interne et effective de la contrainte d'écoulement macroscopique non résolue reste valable.

II-1-3/ Mobilité des dislocations

La forte sensibilité des matériaux cubiques centrés à la température et à la vitesse de déformation a été décrite du point de vue macroscopique. Cette sensibilité est due principalement à la mobilité des dislocations vis de vecteur de Burgers $a_0/2\langle 111 \rangle$ [7, 16]

Pour des températures inférieures à la température de transition T_c (Figure II-2), la forte friction de réseau intrinsèque aux cubiques centrés et s'opposant au mouvement des dislocations vis conduit à une faible mobilité des vis par rapport aux coins. Pour vaincre la friction de réseau, les dislocations vis alors très rigides avancent par formation d'un seul double-décrochement par ligne. Cela signifie qu'un segment de longueur finie de la dislocation vis initiale passe de sa vallée de Peierls initiale à la vallée de Peierls suivante. Ce phénomène crée alors deux segments coins qui se propagent ensuite latéralement le long de la dislocation vis faisant ainsi passer la totalité de la dislocation d'une vallée de Peierls à l'autre. Avec l'augmentation de la température, plusieurs double-décrochements par ligne de dislocation vis apparaissent progressivement. Les dislocations prennent au fur et à mesure une « courbure par morceaux ». Le rôle des obstacles tels que les interstitiels ou les arbres de la forêt n'est plus complètement négligeable devant la friction de réseau. La mobilité des segments vis augmente progressivement pour atteindre celle des segments coins.

Lorsque la température athermique T_a est atteinte, l'activation thermique est suffisante pour que les dislocations puissent s'affranchir totalement de la friction de réseau. Les mobilités des segments coins et vis sont comparables et le comportement des dislocations est régi par la tension de ligne. Elles se courbent entre les points d'ancrage que constituent les différents obstacles. Le comportement des dislocations est alors comparable à celui observé dans les matériaux de structure cubique à faces centrées.

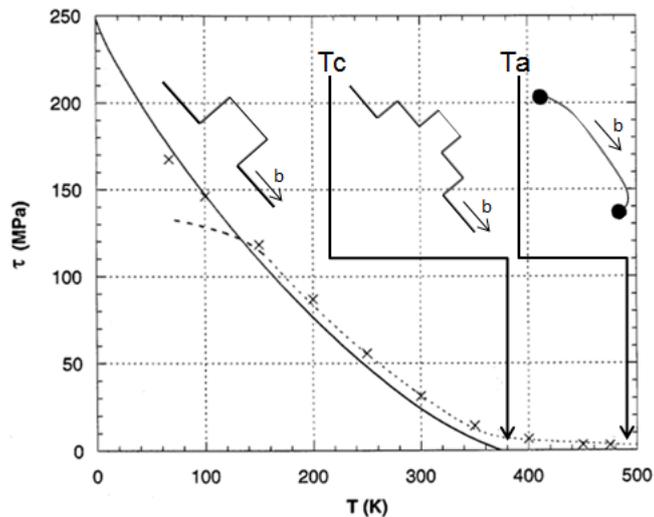


Figure II-2 : Cission résolue critique en fonction de la température dans du tantale pur monocristallin. En trait plein des données d'entrées de simulation numérique [7] basé sur des résultats en pointillés [8] et croix [9]. Les formes schématiques des lignes de dislocations vis initialement sous contrainte sont représentées dans chaque gamme de température.

A basse température, le mouvement des dislocations vis par double-décrochements a une influence particulière sur les sources de dislocations qui deviennent fortement anisotropes. La simulation numérique tridimensionnelle de dynamique des dislocations à l'échelle mésoscopique [7] a permis de décrire la génération de dislocation par le mécanisme de Frank-Read de façon séquentielle dans ce domaine de température (cf. Figure II-3).

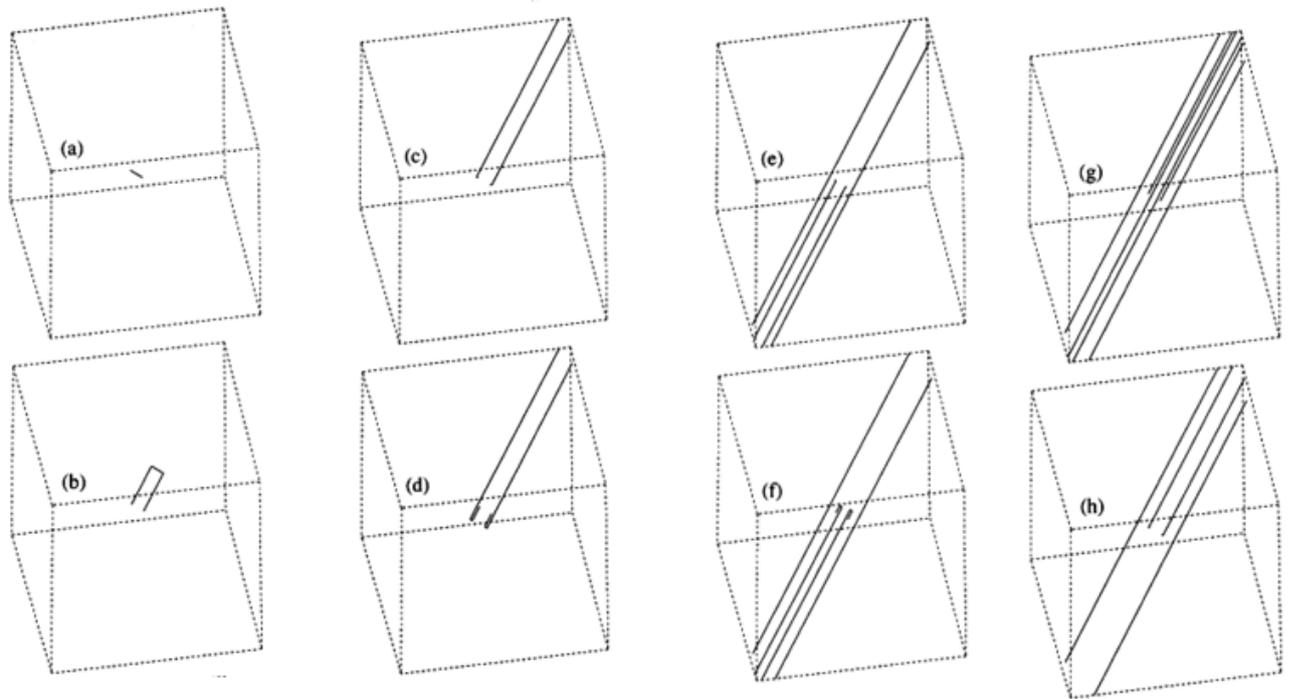


Figure II-3 : Etapes successives de multiplication de dislocations à 200K dans un volume de simulation cubique d'arête 20 μ m. a) Segment de type coin initialement présent dans le cristal ; b) Le segment coin se déplace sous la contrainte critique de 8MPa, créant ainsi deux segment vis ; c) sous la contrainte critique de 50MPa, les segments vis se déplacent générant ainsi deux crans de type coin ; d) Les deux crans se propagent en créant un second dipôle de dislocations vis ; e) f) g) Sous la contrainte critique, le dipôle de segments vis se déplace en laissant deux crans de type coins qui se propagent et créent un troisième dipôle de dislocations vis ; h) Les dislocations vis du deuxième dipôle créé (le plus au centre) s'annihile et les autres dipôles s'écartent du centre du volume de simulation [7].

La mobilité des dislocations vis contrôlée par le mécanisme de formation de double-décrochements suit une loi d'Arrhenius et est non-linéairement dépendante de la contrainte. Elle est communément exprimée sous la forme suivante [7, 11, 17, 18] :

$$v_{vis} = b \frac{L}{l_c} v_D \frac{b}{l_c} \exp\left(\frac{-\Delta H(\tau^*)}{k_B T}\right) \quad (\text{II-2})$$

b est le vecteur de Burgers, v_D est la fréquence de Debye, L est la longueur du segment de dislocations vis considéré, l_c est la longueur critique de stabilité du double-décrochement formé, k_B est la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin et $\Delta H(\tau^*)$ est l'enthalpie d'activation nécessaire à la création d'un double-décrochement sous la contrainte effective τ^* . La mobilité des dislocations vis est le produit du nombre de sites possibles par ligne de dislocation pour la formation d'un double-décrochement $\frac{L}{l_c}$, de la fréquence de création de double-décrochement par site et de l'amplitude du décrochement.

La fréquence de création de double décrochement par site s'écrit sous la forme :

$$v \propto \frac{v_D}{l_c} \exp\left(\frac{-\Delta H(\tau^*)}{k_B T}\right) \quad (\text{II-3})$$

L'amplitude du double-décrochement peut-être estimée par b.

D'un point de vue expérimental, les vitesses des dislocations vis et coins ont été directement mesurées dans des monocristaux de LiF pour des températures comprises entre -50°C et 25°C [19] à contrainte imposée. Il a été observé que la vitesse des segments coins est 50 fois supérieure à celle des segments vis sur la majeure partie de la gamme de contraintes imposées. Toutefois, à haute contrainte, les vitesses des segments vis et coins semblent limitées par la vitesse du son. Ces observations ont mené à la relation dite de Johnston-Gilman reliant la vitesse moyenne des dislocations vis à la contrainte imposée par une loi puissance : [14, 15, 19] :

$$v_{vis} = v_0 \left(\frac{\tau^*}{\tau_p}\right)^m \quad (\text{II-4})$$

Où m est un paramètre du matériau et vaut $\frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial \ln \tau^*}$, τ_p étant la contrainte maximale τ^* à 0K. $\dot{\gamma}$ représente la vitesse de déformation par cisaillement.

Stein et Low [20] ont obtenu $m \approx 35$ dans le cas de monocristaux de fer-silicium testés en traction à la température ambiante.

II-1-4/ Activation thermique

L'énergie de formation d'un double décrochement ΔG est liée par la loi thermodynamique suivante à l'enthalpie d'activation ΔH et à l'entropie d'activation ΔS de ce double décrochement:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II-5})$$

ΔS est généralement considéré comme négligeable devant ΔH [7, 11, 21]. En effet, la contribution de l'entropie a été quantifiée par Spitzig et Keh [22] à 5% de la valeur totale de l'énergie de formation d'un double décrochement dans le cas de monocristaux de fer. Conrad [21] a montré que le terme ΔS est principalement lié à la variation du module d'élasticité avec la température. Par la suite, on considèrera ΔH et ΔG comme égales.

La vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ contrôlée par le mouvement des dislocations vis dans le régime thermiquement activé, c'est-à-dire par le phénomène de double-décrochements, peut-être exprimé pour un système de glissement donné à l'aide de la loi d'Orowan :

$$\dot{\gamma} = \rho_m b v_{vis} \quad (\text{II-6})$$

Où ρ_m est la densité de dislocations mobiles, b le vecteur de Burgers et v_{vis} la vitesse moyenne des dislocations vis.

Si on considère que n systèmes de glissement sont activés simultanément, la loi d'Orowan prend alors la forme suivante :

$$\dot{\gamma} = \sum_{i=1}^{i=n} \rho_{m_i} b_i v_{vis_i} \quad (\text{II-7})$$

Le facteur de Schmidt F permet d'exprimer simplement la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ en fonction de la vitesse de cisaillement à travers l'équation (II-8) en tenant compte de l'orientation du système de glissement par rapport à la sollicitation mécanique appliquée, permettant ainsi de transposer la théorie au cas des polycristaux :

$$\dot{\epsilon} = F \dot{\gamma} \quad (\text{II-8})$$

En considérant l'expression de la mobilité des dislocations vis (II-2), la vitesse de cisaillement vaut :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(\frac{-\Delta H(\tau^*)}{k_B T}\right) \text{ où } \dot{\gamma}_0 = \frac{\rho_m b^3 v_{DL}}{l_c^2} \quad (\text{II-9})$$

L'équation (II-9) illustre l'importance de la détermination de $\Delta H(\tau^*)$ pour la caractérisation de la plasticité des matériaux de structure cubique centrée à basse température. Il faut donc déterminer des paramètres quantifiables expérimentalement permettant de déduire l'enthalpie d'activation. Il est important de souligner que l'on fera l'hypothèse dans la suite qu'un seul phénomène thermiquement contrôle l'enthalpie d'activation.

Le volume d'activation V est par définition la variation de l'enthalpie d'activation en fonction de la contrainte à température fixée et s'exprime donc sous la forme suivante :

$$V = -\left(\frac{\partial \Delta H(\tau)}{\partial \tau}\right)_T \quad (\text{II-10})$$

L'équation (II-9) donne :

$$V = k_B T \left(\frac{\partial \ln(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0)}{\partial \tau} \right)_T \approx k_B T \left(\frac{\Delta \ln \dot{\gamma}}{\Delta \tau} \right)_T \quad (\text{II-11})$$

Le volume d'activation peut être quantifié en pratique lors d'un essai de traction à température fixée par des changements de vitesse de déformation au cours de l'essai (cf. Figure II-4) [7]. Les variations de contrainte résultantes peuvent ainsi être mesurées. Il est également possible de procéder à un essai de relaxation [10, 12]. D'un point de vue pratique, on définit la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation S par :

$$S = \left(\frac{\Delta \tau}{\Delta \ln \dot{\gamma}} \right)_T = \frac{k_B T}{V} \quad (\text{II-12})$$

Une hypothèse importante de la méthode est que l'on considère que les densités de dislocations mobiles et de la forêt ne varient pas lors du saut de vitesse, sans quoi l'équation (II-11) n'est plus valable.

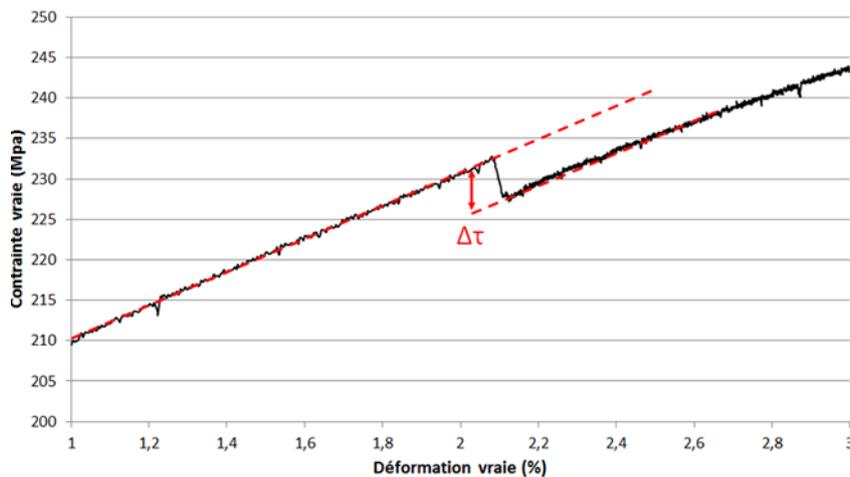


Figure II-4 : Détermination expérimentale de la sensibilité à la vitesse de déformation. La sensibilité à la vitesse S est donnée par la relation (II-12) lorsque le paramètre $\Delta \tau$ est déterminé expérimentalement. Ici le cas d'un saut de vitesse de $5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ à 10^{-4}s^{-1} à 2% de déformation plastique sur une éprouvette de traction d'alliage de haute pureté Fe15Cr à température ambiante. $\Delta \tau$ mesuré vaut 5,6MPa et S vaut donc 3,5MPa.

D'autre part, on a la relation suivante [23] obtenue grâce à l'expression différentielle de la contrainte effective :

$$\Delta H = -VT \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{\dot{\gamma}} \quad (\text{II-13})$$

L'équation (II-13) exprime la possibilité de déterminer l'enthalpie de formation de double décrochements en combinant un saut de vitesse à température fixée (II-11) à un saut de température à vitesse de déformation fixée lors d'un essai de traction [14] (cf. Figure II-5).

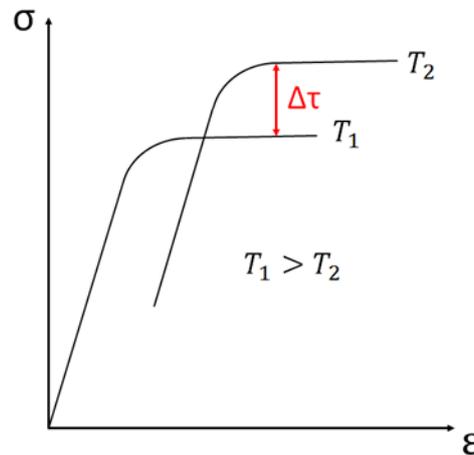


Figure II-5 : Courbes contrainte-déformation résultant d'un saut de température à vitesse de déformation fixée d'après les expériences de Smidt [14].

L'enthalpie d'activation à température fixée d'un double décrochement peut également être déterminée directement en intégrant l'équation (II-10), il vient alors :

$$\Delta H(\tau) = - \int_{\tau_0^*}^{\tau^*} V(\tau^*) d\tau^* \quad (\text{II-14})$$

τ_0^* correspond ici à la valeur de la contrainte effective à 0K.

Il a été démontré d'un point de vue expérimental dans de nombreux cas [24-28] que la dépendance de l'enthalpie d'activation à la température est de forme linéaire à vitesse de déformation imposée :

$$(\Delta H)_{\dot{\gamma}} = (Ck_B T)_{\dot{\gamma}} \quad (\text{II-15})$$

k_B est la constante de Boltzmann et C une constante dépendante du matériau, dont des valeurs issues de la littérature sont reportées dans le Tableau II-1.

Cette formulation est cohérente avec l'équation (II-9) qui prédit l'égalité du rapport des enthalpies avec celui des températures correspondantes.

	Matériau	C
Chomel et Cottu [12]	Fer polycristallin	25 – 28 suivant niveau d'alliage
Spitzig [24]	Fer monocristallin	30 – 34 suivant orientation du monocristal
Bazinski [25]	Potassium	20
Braillon et al. [13]	Calcite monocristalline	32
Takeuchi et al. [26]	Tantale	25
Cagnon [27]	Fluorure de lithium	21
Takeuchi et al. [28]	β -CuZn	32

Tableau II-1 : Comparaison de valeurs de C d'après la littérature

A partir des fonctions $\Delta H(T)$, obtenue par l'équation (II-15) et $\tau^*(T)$, obtenue expérimentalement, il est possible de déduire la fonction $\Delta H(\tau^*)$. La forme de cette fonction est représentée Figure II-6 pour du fer contenant différentes concentrations en carbone.

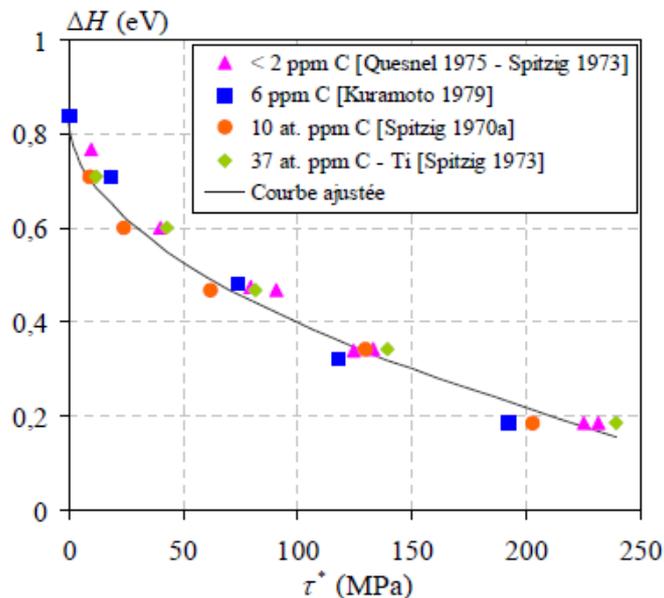


Figure II-6 : Enthalpie d'activation en fonction de la contrainte effective dans le cas de monocristaux de fer contenant différents taux de carbone. Synthèse de différents travaux [3-5, 24] réalisée par Naamane [11].

Il est à noter que l'influence de la température est bien représentée dans cette fonction, puisque les températures les plus basses correspondent aux contraintes effectives les plus élevées et aux énergies d'activations les plus basses, conformément à ce qui a été décrit précédemment.

Comme proposé par Kocks et al. [29], l'effet de la contrainte effective sur l'enthalpie d'activation peut être matérialisée par une fonction analytique de la forme suivante :

$$\Delta H(\tau^*) = \Delta H_0 \left(1 - \left(\frac{\tau^*}{\tau_0^*} \right)^p \right)^q \quad (\text{II-16})$$

ΔH_0 est l'enthalpie d'activation maximale extrapolée à haute température, τ_0^* la contrainte effective à 0K et p et q sont des paramètres qui décrivent la forme de la courbe respectivement à basse et à haute contrainte effective. Dans le fer α , τ_0^* vaut entre 290 et 370Mpa [5, 30] et ΔH_0 vaut entre 0.67 et 0.84eV [2, 11, 14] d'après la littérature.

L'équation (II-16) a été obtenue par Smidt [14] dans le fer α par le biais de sauts de températures à $\dot{\gamma}$ fixé au cours d'essais de traction uniaxiale. Il a en effet été observé par cet auteur que la sensibilité de la contrainte à la température $\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}}$ est une fonction linéaire de la température elle-même. Il en découle la loi empirique suivante :

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}} = aT + b \quad (\text{II-17})$$

L'intégration de l'équation (II-17) aboutit à la relation entre contrainte effective et température, exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 - \sqrt{\frac{\tau^*}{\tau_0^*}}\right) \quad (\text{II-18})$$

T_0 est la valeur de la température à contrainte effective nulle. Cette relation est cohérente avec l'équation (16) si on considère p=1/2 et q=1. Naamane [11] a obtenu des résultats identiques pour p et q en ajustant l'expression de Kocks sur une courbe $\Delta H(\tau^*)$ expérimentale basée sur les résultats de différents auteurs [3-5, 24] dans le fer α . Tang et al. [7] ont obtenu des résultats légèrement différents dans le cas du tantale et dans le cadre d'une simulation de dynamique des dislocations à échelle mésoscopique, avec p=0.748 et q=1.172.

II-2/ Microplasticité

Comme expliqué précédemment, les dislocations vis et non vis ont des mobilités différentes dans le régime thermiquement activé, puisque les dislocations de caractère coin sont peu affectées par la friction de réseau. Les premiers stades de la plasticité s'en trouvent logiquement affectés car la contrainte critique nécessaire au mouvement des segments de type coin est largement inférieure à celle des segments de type vis. De façon générale, ces instants initiaux de la plasticité correspondent à une phase de multiplication des segments vis dont la mobilité, intervenant dans un second temps, et décrite sur la Figure II-3, régira le comportement plastique et l'écrouissage du matériau.

Les étapes de la plasticité d'un cristal de structure cubique centrée sont représentées sur la Figure II-7. En deçà de la contrainte σ_E le comportement est purement élastique et aucun mouvement de dislocation n'a lieu. A partir de σ_E et jusqu'au niveau de contrainte σ_A une

hystérésis apparaît lors d'un cycle de chargement-déchargement, signifiant une dissipation énergétique alors qu'aucune déformation permanente du cristal n'apparaît. Cette dissipation est interprétée par des mouvements réversibles de faible amplitude des dislocations coins. A partir de σ_A , appelée limite anélastique, une déformation permanente $\Delta\varepsilon$ apparaît au cours d'un cycle de chargement-déchargement du cristal. Cette irréversibilité de la déformation correspond à des mouvements de segments de dislocations coins de plus grande amplitude qui en se déplaçant laissent derrière eux de longs segments de type vis. Ces segments coins sont finalement arrêtés par des obstacles communément présents dans les matériaux tels que des joints de grains, des sous-joints de grains ou des précipités. La limite élastique macroscopique communément admise, correspondant à fin de la linéarité de la courbe contrainte-déformation et notée σ_{pl} , est marquée d'un point de vue microscopique par la mobilité à grande échelle des dislocations vis suivant le mode de double décrochements. σ_A et σ_{pl} peuvent être considérées comme identiques [30]. La microplasticité des métaux et alliages cubiques centrés est en fait principalement dû aux dislocations de type coin.

Il a été observé que σ_E n'est affectée ni par la température, ni par la vitesse de déformation ni même par le taux de déformation imposé préalablement alors que le taux d'impuretés semble par contre l'influencer [30]. Ce phénomène est supporté par la théorie de Schoek et Seeger [30] de durcissement athermique par atomes interstitiels. σ_A est par opposition fortement dépendante de la température [32]. En effet, en dessous de cette contrainte, les interactions des dislocations de types coin et non-vis avec les impuretés interstitielles sont thermiquement activables. Par conséquent, en l'absence d'interstitiels, σ_A ne varie plus avec la température. Brown et Ekvall [30] mettent en évidence l'influence de la température sur l'écrouissage entre σ_A et la contrainte d'écoulement σ_F (cf. Figure II-8). Le taux d'écrouissage est une fonction décroissante de la température dans le fer polycristallin entre 90K et 295K. Les auteurs expliquent cette dépendance, en s'appuyant sur les observations en microscopie de Keh [33], par le fait que le glissement dévié des dislocations vis est limité à basses températures sur le domaine microplastique. L'écrouissage est donc plus intense et il est alors difficile de déterminer expérimentalement avec précision la valeur de σ_A .

Il est important de souligner qu'une modification de la densité d'interstitiels (impuretés) dans un matériau implique une modification de mobilité des dislocations coins dans le domaine compris entre σ_E et σ_A . En effet, la densité d'obstacles ainsi introduite réduit d'autant l'amplitude de mouvement des segments coins. Il en résulte une diminution de la densité de segments vis créée à ce stade de la microplasticité. La comparaison de taux d'écrouissage entre σ_A et σ_F entre matériaux de degrés de pureté différents doit donc être menée avec certaines hypothèses.

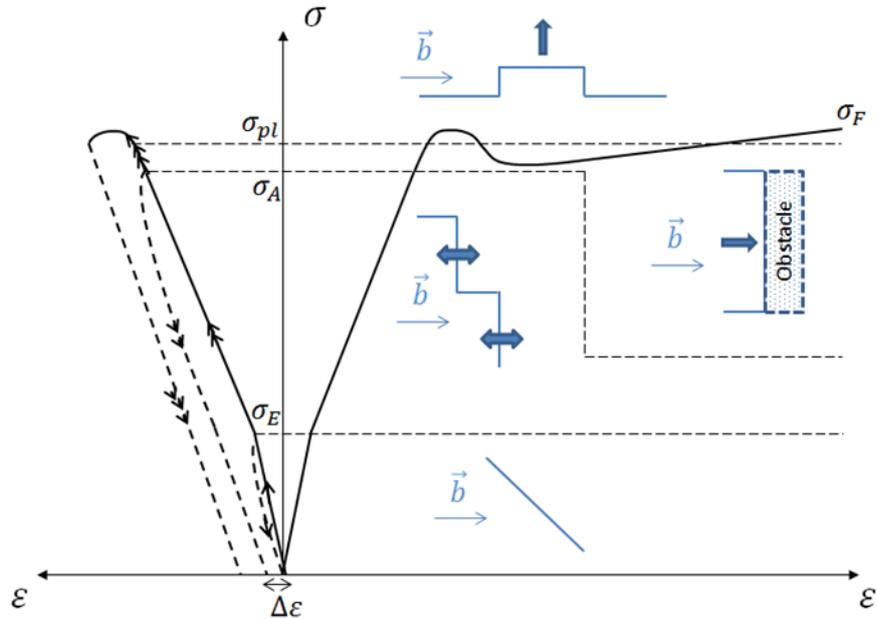


Figure II-7 : Schéma des stades de microplasticité d'un cristal sollicité en traction uniaxiale et formes schématiques des dislocations correspondantes.

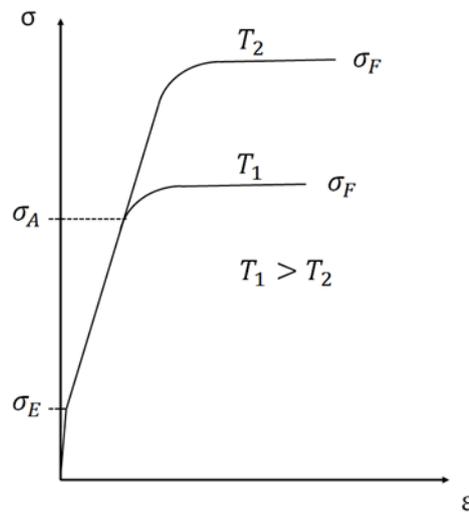


Figure II-8 : Courbes de traction contrainte-déformation idéalisées d'un fer ultra pur (absence totale d'interstitiels) à deux températures T_1 et T_2 différentes.

II-3/ Mécanismes élémentaires de formation de double décrochements

Dans la partie précédente, la nucléation et la mobilité des double décrochements a été traitée à l'échelle mésoscopique afin d'expliquer et de quantifier les observations expérimentales à l'échelle macroscopique. La formation de double décrochement a été introduite comme le mécanisme permettant de surmonter la forte friction de réseau caractéristique des structures

cubiques centrées. Ce paragraphe sera consacré à la description des doubles décrochements et aux origines de la friction de réseau dans les cubiques centrés à l'échelle microscopique et atomique.

En l'absence de toutes interactions avec de quelconques défauts, c'est-à-dire dans le cas d'un cristal parfait, le mouvement d'une dislocation est régi par sa structure de cœur, soit la distorsion localisée de la maille cristalline produite par cette dislocation. La mobilité d'une telle dislocation peut être affectée de deux manières différentes [17].

Si le cœur de la dislocation vis est peu étendu, l'énergie de cette dislocation est relative à sa position dans la maille cristalline et à son orientation. Sous chargement mécanique, cette dislocation passera de site de basse énergie (vallées de Peierls) en site de basse énergie en franchissant les barrières énergétiques successives (collines de Peierls) [18] (cf. Figure II-9). La contrainte à fournir à la dislocation pour la faire passer d'un site énergétiquement favorable à un autre est appelée contrainte de Peierls-Nabarro. Cette suite de cols énergétiques peut être franchie par la nucléation et la propagation de doubles décrochements. Comme décrit sur la Figure II-10 issue de simulations de dynamique moléculaire, sous l'effet de la contrainte appliquée, un double décrochement se forme après une période d'incubation et se propage le long de la dislocation vis. La périodicité spatiale de l'énergie d'une dislocation dans son plan de glissement est ici due à l'arrangement périodique des plans atomiques. Ceci correspond au premier effet de cœur influant sur le mouvement des dislocations.

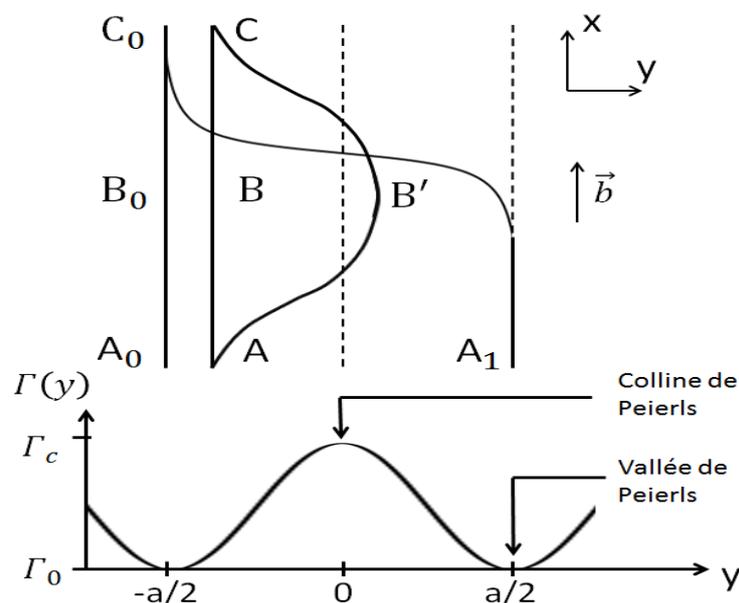


Figure II-9 : Franchissement de collines de Peierls par formation de double décrochements et profil d'énergie de ligne associé $\Gamma(y)$.

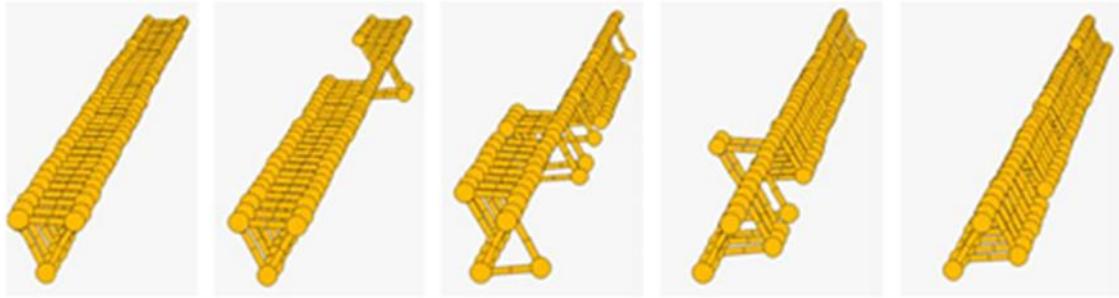


Figure II-10 : De gauche à droite : nucléation et propagation de double décrochements conduisant à un mouvement d'une dislocation vis [35].

Le deuxième effet de cœur est la dissociation de la dislocation en parties hors de son plan de glissement initial [36]. Ceci peut être la configuration minimisant l'énergie de la dislocation vis. Or, cette configuration rend la dislocation sessile et il est nécessaire de fournir une énergie supplémentaire afin de la rendre de nouveau glissile pour que le mouvement puisse se poursuivre : la dislocation doit se recombiner. Cette recombinaison se fait à contrainte ou à température élevée par le mécanisme décrit sur la Figure II-11.

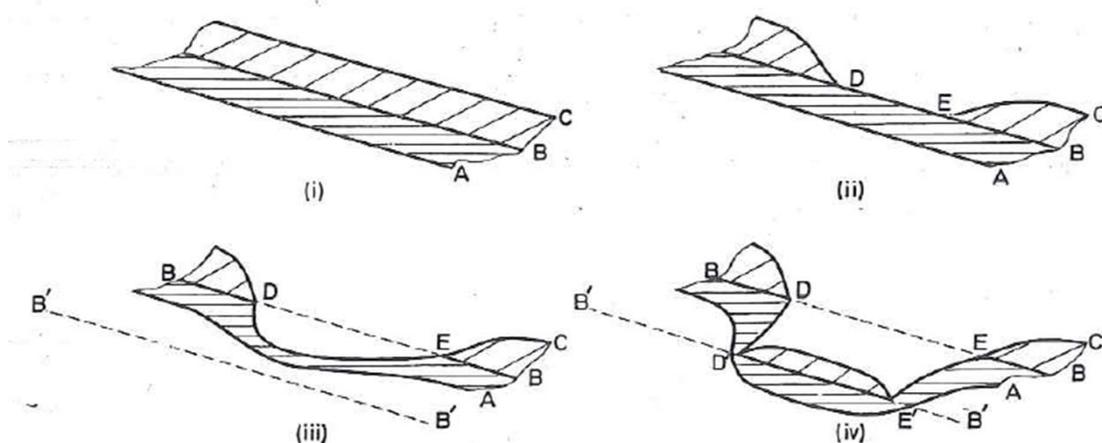


Figure II-11 : Mode de déplacement d'une dislocation vis dissociée dans un cristal de structure cubique centrée d'après [17]. (i) Dislocation vis sessile dissociée dont le cœur se trouve en partie dans le plan de glissement (AB), le reste étant dans le plan sécant (BC). (ii) Sous l'effet de la contrainte, recombinaison de la dislocation sur le segment DE qui devient glissile puisque ramené totalement dans son plan de glissement. (iii) Glissement du segment recombinaison DE vers le site suivant B'B'. (iv) Redissociation du segment D'E' minimisant l'énergie de la dislocation et formation d'un double-décrochement. Les crans DD' et BB' de caractère coin peuvent se déplacer latéralement, faisant passer l'intégralité de la dislocation vis dans la rangée suivante et permettant la minimisation de l'énergie.

Par ce mécanisme, la dislocation vis passe de site stable en site stable par la formation de double décrochements. Ces sites permettent la dissociation de la dislocation sur des plans

sécants et sont donc également périodiques dans l'espace puisque également dépendants de l'arrangement atomique intrinsèque aux structures cubiques centrées.

Le deuxième effet est considéré comme le principal responsable de la friction de réseau apparente dans les cubiques centrés [17], même s'il est probable que la contrainte de Peierls-Nabarro contribue au phénomène.

Il existe deux approches différentes pour la détermination de l'énergie d'activation de formation d'un double décrochement. La première se base sur la théorie de l'élasticité linéaire isotrope. Elle rend compte des variations d'énergie impliquées par la configuration de double-décrochement, dont les segments vis et coins sont soumis aux forces de Peach et Koehler [17, 36]. La deuxième est basée sur un potentiel énergétique, dit potentiel de Peierls [18, 37, 38]. Ces deux approches sont décrites dans la suite.

II-4/ Energie de formation de double-décrochement

II-4-1/ Potentiel de Peierls

Cette théorie repose sur l'hypothèse selon laquelle l'énergie d'une dislocation par unité de longueur $\Gamma(y)$ est périodique dans la direction y (cf. Figure II-9) de période a , où a est la distance séparant les directions denses dans le plan de glissement considéré.

$$\Gamma(y) = \frac{\Gamma_c + \Gamma_0}{2} + \frac{\Gamma_c - \Gamma_0}{2} \left(\frac{\alpha}{2} + \cos \frac{2\pi y}{a} - \frac{\alpha}{4} \cos \frac{4\pi y}{a} \right) \quad (\text{II-19})$$

Γ_c est l'énergie par unité de longueur d'une dislocation sur une colline de Peierls.

Γ_0 est l'énergie par unité de longueur d'une dislocation dans une vallée de Peierls.

α est un facteur compris entre -1 et 1.

L'énergie d'activation d'un double décrochement est équivalente au travail à fournir pour créer une paire de crans distants d'une longueur critique w en deçà de laquelle ce double décrochement ne serait pas stable. Le travail est fourni par la contrainte appliquée sur la dislocation, qui vaut la contrainte dite de Peierls lorsque celle-ci fait passer la dislocation d'une vallée de Peierls à l'autre.

En l'absence d'agitation thermique, la contrainte nécessaire au mouvement d'une dislocation de vecteur de Burgers b d'une distance y_0 vaut :

$$\tau = \frac{1}{b} \left[\frac{\partial \Gamma(y)}{\partial y} \right]_{y=y_0} \quad (\text{II-20})$$

L'énergie d'un cran U_k est définie comme la différence d'énergie résultant de la variation de longueur entre une dislocation présentant un décrochement (configuration C_0A_1 de la Figure II-9), et donc présente dans deux vallées de Peierls, et une dislocation rectiligne n'occupant qu'une seule vallée (configuration $A_0B_0C_0$), les projections de ces dislocations sur l'axe x étant par ailleurs égales (cf. Figure II-9). On obtient alors l'expression suivante :

$$U_k = \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(y) ds - \Gamma_0 dx \quad (\text{II-21})$$

Avec $ds = \sqrt{dx^2 + dy^2}$

La différence d'énergie entre la configuration ABC et AB'C de la Figure II-9 s'exprime donc sous la forme suivante lorsqu'une contrainte effective τ^* appliquée au système a produit un double décrochement :

$$U = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\Gamma(y) \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} - \Gamma(y_0) - \tau^* b(y - y_0) \right] dx \quad (\text{II-22})$$

$\Gamma(y) \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} - \Gamma(y_0)$ correspond à la différence d'énergie de ligne et le terme $\tau^* b(y - y_0)$ correspond au travail mécanique apporté pour former le double décrochement.

L'énergie d'activation d'un double décrochement U_n correspond au minimum de U associé à une forme particulière $y(x)$ de la dislocation.

Dans cette approche, l'effet de la température apparait à travers l'expression de la fréquence de nucléation de double décrochements v_n de longueur critique w sur une ligne de dislocation de longueur L .

$$v_n = v_D \frac{L}{w} e^{-U_n/kT} \quad (\text{II-23})$$

v_D est la fréquence de Debye

Si cette formulation est en assez bon accord avec les résultats expérimentaux [11, 39], il n'en reste pas moins que la résolution des équations complexes doit se faire numériquement et que l'énergie d'activation calculée dépend fortement du potentiel $\Gamma(y)$ choisi. Celui-ci est appliqué tant aux segments vis qu'aux segments coins alors que ces derniers ne voient pas la même friction de réseau. Le potentiel $\Gamma(y)$ ici présenté par l'expression (II-19) est celui utilisé par Dorn et Rajnak [18], mais d'autres potentiels peuvent également être choisis, tels que le potentiel sinusoïdal, ou le potentiel d'Eshelby [38, 40]

II-4-2/ Elasticité linéaire

II-4-2-1/ Présentation du modèle

Hirth et Lothe [37] ont proposé un modèle fondé sur la théorie élastique linéaire des dislocations en ne tenant pas compte des potentiels de franchissement des collines de Peierls, mais en intégrant dans le bilan énergétique l'énergie supplémentaire due à la création de deux crans de longueur a et les énergies d'interactions des segments de dislocations entre eux (cf. Figure II-13).

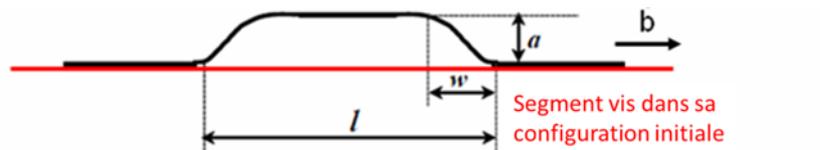


Figure II-12 : Formation d'un double-décrochement à partir de la configuration d'un segment vis initial.

Pour ce faire, on considère les hypothèses suivantes : $w \ll l$ et $a \ll l$ (cf. Figure II-12), ce qui permet d'obtenir le schéma de la Figure II-13.

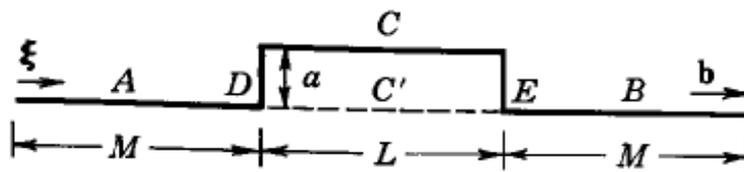


Figure II-13 : Double décrochement sur un segment de dislocation vis [37]

Ces deux hypothèses sont justifiées par les résultats de simulation par dynamique moléculaire [35]. Ces derniers ont montré que les sauts observés des atomes conduisant à la formation de crans correspondent à une amplitude équivalente à une vallée de Peierls. De plus, les crans sont suffisamment espacés pour que $w \ll l$ soit respecté.

L'énergie totale E d'une configuration de dislocation telle que celle décrite par la Figure II-13 peut être mise sous la forme suivante :

$$E = \sum_i W_{S_i} + \sum_{i < j} W_{int_{ij}} \quad (\text{II-24})$$

Avec W_{S_i} l'énergie propre au segment de dislocation i considéré et $W_{int_{ij}}$ les énergies d'interactions élastiques entre segments de dislocations droites. Dans le cas de la configuration présentée sur la Figure II-13, le différentiel d'énergie totale ΔW entre la

configuration initiale sans double décrochement et celle présentant un double décrochement s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta W = & W_{int}(C, A) - W_{int}(C', A) + W_{int}(C, B) - W_{int}(C', B) + W_{int}(C, D) + \\ & W_{int}(C, E) + W_{int}(D, A) + W_{int}(D, B) + W_{int}(E, B) + W_{int}(E, A) + \\ & W_{int}(D, E) + W_S(D)W_S(E) \end{aligned} \quad (II-25)$$

Etant donné la symétrie de la configuration et en prenant en compte le fait que les interactions entre segments de dislocations orthogonaux sont nulles, on obtient :

$$\Delta W = 2W_{int}(C, A) - 2W_{int}(C', A) + W_{int}(D, E) + 2W_S(D) \quad (II-26)$$

L'énergie propre à un segment droit de dislocation de nature quelconque s'exprime de la façon suivante :

$$W_S = \frac{\mu L}{4\pi} \left[(\vec{\xi} \cdot \vec{b})^2 + \frac{|\vec{b} \times \vec{\xi}|^2}{1-\nu} \right] \ln \frac{L}{e\rho} \quad (II-27)$$

Où μ est le coefficient de cisaillement, b est le vecteur de burgers, ξ est le vecteur de ligne de dislocation, L est la longueur de dislocation considérée, ν est le coefficient de poisson, ρ est la distance entre deux dislocations en dessous de laquelle il n'y a plus d'interaction élastiques entre elles. e est unitaire.

L'énergie d'interaction entre deux boucles de dislocations 1 et 2 s'écrit sous la forme suivante (cf. Figure II-14) :

$$W_{12} = \int_{A_1} dA_1 b_1 \sigma_2 \quad (II-28)$$

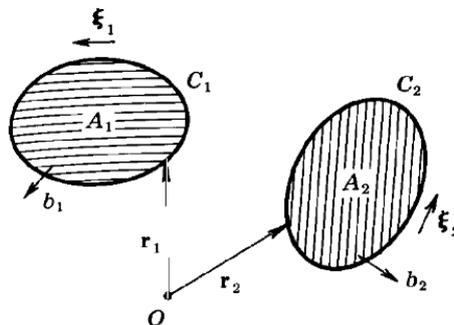


Figure II-14 : Interaction entre deux boucles de dislocations C_1 et C_2 [37].

Le calcul de l'énergie d'interaction W_{12} est détaillé en annexe II. En substituant les équations (27) et (28) dans (26), et en prenant la limite de ΔW lorsque la longueur du segment de dislocation vis M (cf. Figure II-13) tend vers l'infini, il vient :

$$W = \lim_{M \rightarrow \infty} \Delta W = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[(L^2 + a^2)^{1/2} - L - a + L \ln \left(\frac{2L}{L + (L^2 + a^2)^{1/2}} \right) \right] - \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \left[2L - 2(L^2 + a^2)^{1/2} + 2a \ln \left(\frac{a + (L^2 + a^2)^{1/2}}{L} \right) \right] + \frac{\mu b^2 a}{2\pi(1-\nu)} \ln \frac{a}{e\rho} \quad (\text{II-29})$$

Un développement limité au premier ordre en a/L de l'équation (II-29) aboutit à l'expression suivante :

$$W = 2W_f + W_{int} \quad (\text{II-30})$$

Avec :

$$W_f = \frac{\mu b^2 a}{4\pi(1-\nu)} \left[\ln \frac{a}{e\rho} - (1-\nu) \right] \quad (\text{II-31})$$

Et :

$$W_{int} = -\frac{\mu b^2 a^2}{8\pi L^2} \frac{1+\nu}{1-\nu} \quad (\text{II-32})$$

W_f représente l'énergie propre à un cran. Puisqu'il y a double-décrochement, il y a deux crans. W_{int} correspond à l'énergie d'interaction entre les deux crans, elle est négative et on peut lui associer une force d'attraction entre crans de la forme suivante :

$$F_{int} = \frac{dW_{int}}{dL} = \frac{\mu b^2 a^2}{8\pi L^2} \frac{1+\nu}{1-\nu} \quad (\text{II-33})$$

Hirth et Lothe ont donc estimé, en fonction des paramètres classiques de la théorie élastique des dislocations l'énergie nécessaire à la formation d'un double-décrochement formé de segments de dislocations rectilignes. En présence d'une contrainte appliquée τ , l'énergie de formation de double-décrochement W devient :

$$W = 2W_f + W_{int} - \tau b a L \quad (\text{II-34})$$

II-4-2-2/ Effet de la modification des constantes élastiques par l'hydrogène sur le modèle de Hirth et Lothe

Girardin [42] a évalué les effets de la distorsion du réseau cristallin par introduction d'hydrogène en solution solide développant l'approche chimio-élastique de Larché et Cahn [43] appliqué au cas de l'hydrogène en solution solide par Sofronis [44]. Il a mis en évidence le fait que les modifications apportées par l'hydrogène en solution solide conduisent à une modification des constantes élastiques. Le module de Young E devient E_H en présence d'hydrogène, de même que le coefficient de Poisson ν devient ν_H tandis que le module de cisaillement μ reste inchangé. Les expressions des constantes modifiées sont données dans l'équation (II-35) :

$$\begin{cases} \mu_H = \mu \\ E_H = \frac{E}{1 + \chi\eta^2 E} \\ \nu_H = \frac{\nu - \chi\eta^2 E}{1 + \chi\eta^2 E} \end{cases} \quad (\text{II-35})$$

Avec :

$$\chi = \frac{cV_M}{9RT} \quad (\text{II-36})$$

Et :

$$\eta = \frac{V^*}{V_M} \quad (\text{II-37})$$

V_M est le volume molaire du métal, T la température, R la constante des gaz parfaits, c le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de métal considéré et V^* le volume molaire partiel d'hydrogène. Le détail des calculs aboutissant à ces résultats est donné en annexe III.

En présence d'hydrogène, les équations (II-31), (II-32), (II-33) deviennent :

$$\begin{cases} W_f^H = \frac{\mu b^2 a}{4\pi(1 - \nu_H)} \left[\ln \frac{a}{e\rho} - (1 - \nu_H) \right] \\ W_{int}^H = -\frac{\mu b^2 a^2}{8\pi L^2} \frac{1 + \nu_H}{1 - \nu_H} \\ F_{int}^H = \frac{\mu b^2 a^2}{8\pi L^2} \frac{1 + \nu_H}{1 - \nu_H} \end{cases} \quad (\text{II-38})$$

L'expression de ν_H permet de conclure que $\nu_H < \nu$, c'est-à-dire que l'introduction d'hydrogène tend à réduire le coefficient de Poisson apparent du matériau. On vérifiera aisément que W_f et F_{int} sont des fonctions croissantes de ν tandis que W_{int} est une fonction décroissante de ν . On peut donc affirmer que l'introduction d'hydrogène tend à abaisser

l'énergie d'un cran et la force d'interaction entre crans, mais à augmenter l'énergie d'interaction :

$$\begin{cases} W_f^H < W_f \\ W_{int}^H > W_{int} \\ F_{int}^H < F_{int} \end{cases} \quad (\text{II-39})$$

Le développement de l'expression de l'énergie totale de formation d'un double-décrochement en présence d'hydrogène (II-34) donne :

$$W^H = \frac{\mu b^2 a}{2\pi(1 - \nu_H)} \left[\left(\ln \frac{a}{e\rho} - 1 - \frac{a}{4L} \right) + \nu_H \left(1 - \frac{a}{4L} \right) \right] \quad (\text{II-40})$$

Une analyse succincte permet d'affirmer que W^H est une fonction croissante de ν_H si $\ln \frac{a}{e\rho} > 0$ et décroissante si $\ln \frac{a}{e\rho} < 0$.

Par conséquent, si $a \gg \rho$, c'est-à-dire pour des crans multiples ou s'étendant sur plusieurs vallées de Peierls, l'énergie de formation de ces double-décrochements est abaissée par la présence d'hydrogène interstitiel. En revanche, pour $a \ll \rho$, l'énergie de formation est augmentée par l'hydrogène. Si, comme Hirth et Lothe, supposition est faite que dans le cas d'un double-décrochement simple $a \approx \rho$, l'incertitude demeure. Evidemment, la conclusion tient à la limite de validité de la théorie élastique des dislocations dont les solutions divergent aux abords du cœur des dislocations. Cette limite étant matérialisée par la valeur du paramètre ρ . Si on fait l'hypothèse, malgré tout raisonnable, que la longueur de saut du double-décrochement est suffisamment grande devant la largeur du cœur de dislocation, il vient que, à contrainte effective fixée, l'hydrogène interstitiel conduit à une diminution de l'énergie de formation de double-décrochement.

II-5/ Géométrie du glissement

De façon générale, la géométrie du glissement dans les systèmes cubiques centrés reste assez controversée. Les mécanismes de glissement y sont plus complexes que dans le cas des matériaux de structure cubique à faces centrées, car très dépendants de la température et de l'orientation de la contrainte appliquée par rapport à celle du cristal, et ceci bien qu'un durcissement en trois stades soit également généralement observé (cf. Figure II-15) [5, 45].

Si la direction de glissement est quasi systématiquement identifiée comme étant de la famille $\langle 111 \rangle$, c'est-à-dire la direction dense, la détermination des plans de glissement est très discutée et diffère parfois suivant les auteurs pour un même matériau. C'est le cas du fer [45-48], mais également des métaux de transition [49,50]. Globalement, les plans identifiés

appartiennent aux familles $\{110\}$ et $\{112\}$ et il apparait que les plans $\{110\}$ sont presque toujours observés.

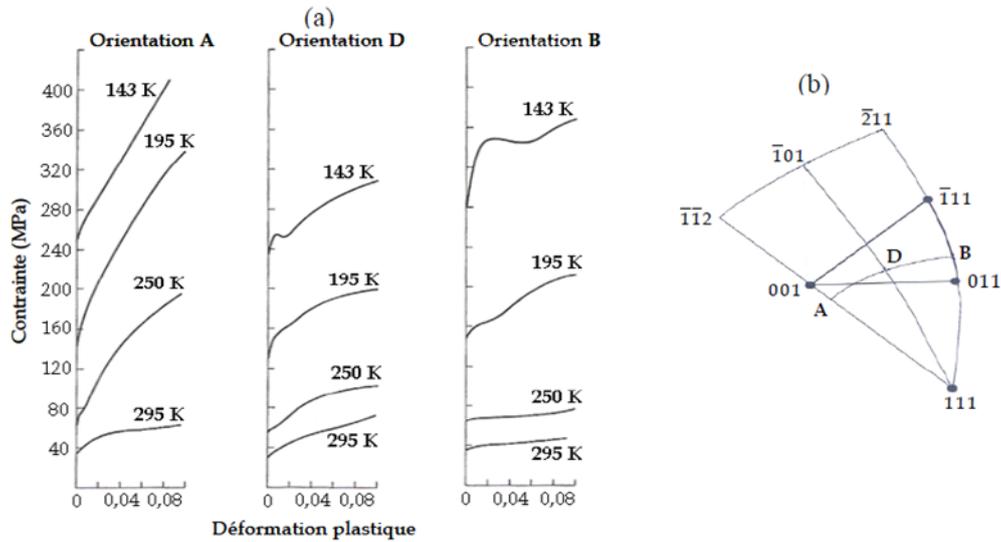


Figure II-15 : (a) Courbes contrainte-déformation pour trois orientations différentes de monocristaux de fer déformés à différentes températures, (b) repérage dans le triangle standard des orientations des monocristaux d'après [11]

En outre, il a été montré à de nombreuses reprises que la loi de Schmidt, ou loi de la cisssion résolue critique n'est pas respectée dans les matériaux de structure cubique centré [50-52]. En effet, celle-ci stipule que le glissement a lieu, sur un système de glissement donné, lorsqu'une valeur critique de contrainte de cisaillement dans ce plan, la cisssion résolue critique, est atteinte. Cette cisssion résolue critique est une constante indépendante du sens de glissement. Or, la structure cubique centrée possède suivant la direction $\langle 111 \rangle$ des symétries autour des plans $\{110\}$ et des antisymétries autour des plans $\{112\}$. Il en résulte un glissement dans les plans $\{112\}$ dépendant du sens de cisaillement. Le sens de maclage est défini comme le sens de glissement facile, tandis que le sens d'anti-maclage est le sens de glissement difficile. Takeuchi et al. [6] ont montré que la cisssion résolue critique dans le sens d'anti-maclage est supérieure de 13% à celle dans le sens de maclage dans le cas du fer monocristallin contenant 4.4% de silicium. Toutefois, Caillard [1] a montré très récemment sur la base d'études en microscopie à transmission à haute résolution que seuls les plans de glissements $\{110\}$ sont actifs dans le cas du fer pur.

Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant de la mobilité des dislocations vis dans la plasticité des alliages cubiques centrés, en particulier des alliages ferritiques. En dessous de la température de transition T_a , la formation de double-décrochements sur les segments de dislocations vis est le phénomène microscopique qui contrôle à lui seul la vitesse de déformation du cristal. Ce phénomène thermiquement activé est exprimé par une loi d'Arrhénius et est caractérisé par une enthalpie de formation. La réponse du cristal soumis à une sollicitation mécanique dépend de la valeur de cette enthalpie. A l'échelle atomique, la formation d'un double-décrochement résulte de mécanismes de cœur que sont la friction de réseau et la dissociation des segments vis. Par conséquent, à cette échelle, le phénomène est particulièrement difficile à appréhender expérimentalement. A l'échelle macroscopique, par contre, les paramètres des modèles présentés évaluant la mobilité des dislocations vis sont accessibles via des essais mécaniques classiques. En particulier, l'enthalpie de formation de double décrochement peut être obtenue par estimation du volume d'activation en fonction de la température, conjointement à l'estimation de la contrainte effective en fonction de la température. En pratique, une série d'essais de traction uniaxiaux à différentes températures au cours desquels le volume d'activation est mesuré par sauts de vitesse suffit. C'est l'approche qui sera mise en œuvre dans le chapitre V. Toutefois, cette approche nécessite de supposer la densité de dislocations constante. Il est donc important de s'assurer que la microplasticité n'est pas modifiée. Concernant les systèmes de glissement, nous considérons dans toute la suite, en nous appuyant sur les travaux les plus récents, que seul le glissement suivant les plans $\{110\}$ a lieu dans les matériaux étudiés. Cette hypothèse sera particulièrement importante dans le chapitre IV. En outre, une simple application des effets de l'hydrogène sur les modules élastiques au modèle de Hirth et Lothe a conduit à dégager une tendance quant aux effets de l'hydrogène réticulaire sur la formation de double-décrochements. Selon ce calcul analytique, la présence d'hydrogène entraîne une diminution de l'énergie nécessaire à la formation d'un double-décrochement. Néanmoins, ce modèle repose sur de nombreuses hypothèses et ne peut tenir compte de toute la réalité physique. En particulier, ce modèle fait abstraction de la friction de réseau périodique. Dans le chapitre suivant, nous décrivons la méthode expérimentale mise en œuvre afin de caractériser les effets de l'hydrogène sur la plasticité de deux alliages ferritiques.

Bibliographie – II

- [1] D. Caillard, *Acta Mater.*, 58, 3493 (2010)
- [2] A.S. Keh, Y. Nakada, *Trans. JIM*, 9, 876 (1968)
- [3] E. Kuramoto, A. Aono, K. Kitajima, *Scripta. Met.*, 13, 1039 (1979)
- [4] D.J. Quesnel, A. Sato, M. Meshii, *Mater. Sci. Eng.*, 18, 199 (1975)
- [5] W.A. Spitzig, A.S. Keh, *Acta Met.*, 18, 1021 (1970)
- [6] D.F. Stein, *Acta Met.*, 14, 99 (1966)
- [7] M. Tang, L.P. Kubin, G.R. Canova, *Acta Mater.*, 46, 3221 (1998)
- [8] W. Wasserbäch, *Phil. Mag. A*, 53, 335 (1986)
- [9] M. Lachenmann, H. Shultz, *Scripta. Met.*, 4, 33 (1970)
- [10] L. Hollang, D. Brunner, A. Seeger, *Mat. Sci. Eng.*, 319, 233 (2001)
- [11] S. Naamane, Thèse de l'université Pierre et Marie Curie (2008)
- [12] P. Chomel, J.P. Cottu, *Acta Met.*, 30, 1481 (1982)
- [13] P. Braillon, L.P. Kubin, J. Serughetti, *Phys. Stat. Sol.*, 45, 453 (1978)
- [14] F.A. Smidt, *Acta Met.*, 17, 381 (1969)
- [15] T. Magnin, Thèse de l'université scientifique et médicale de Grenoble (1980)
- [16] D. Brunner, *Int. J. of Mat. Research*, 101, 1003 (2010)
- [17] M.S. Duesbery, *Phil. Mag.*, 19, 501 (1969)
- [18] J.E. Dorn, S. Rajnak, *Trans. Met. Soc. AIME*, 230, 1052 (1964)
- [19] W.G. Johnston, J.J. Gilman, *J. Applied Phys.*, 30, 129 (1958)
- [20] D.F. Stein, I.R. Low *J. Appl. Phys.* **31**, 362 (1960)
- [21] H. Conrad, H. Wiedersich, *Acta Met.*, 14, 1183 (1960)
- [22] W.A. Spitzig, A.S. Keh, *Metall. Trans.*, 1, 2751 (1970)
- [23] G. Taylor, *Prog. Mater. Sci.*, 36, 29 (1992)
- [24] W.A. Spitzig, *Mater. Sci. Eng.*, 12, 191 (1973)
- [25] Z.S. Basinski, *Phil. Mag.*, 3, 393 (1959)
- [26] S. Takeuchi, K. Maeda, *Acta Met.*, 25, 1485 (1977)
- [27] M. Cagnon, *Phil. Mag.*, 24, 1465 (1971)
- [28] S. Takeuchi, T. Hashimoto, K. Maeda, *The structure and crystals defects*, Elsevier, Amsterdam, 127, (1984)
- [29] U.F. Kocks, A.S. Argon, M.F. Ashby, *Thermodynamics and Kinetics of Slip*, Progress in Materials Science, Vol.19, Pergamon Press, Oxford (1975)
- [30] A.S. Keh, Y. Nakada, *Can. J. Physics*, 45, 1101 (1967)
- [31] N. Brown, R.A. Ekvall, *Acta Met.*, 20, 1101 (1962)
- [32] G. Schoeck, A. Seeger, *Acta Met.*, 7, 495 (1959)
- [33] H.M. Solomon, C.J. McMahon, *Acta Met.*, 19, 291 (1971)
- [34] A.S. Keh, *United States Steel Report n°908* (1960)
- [35] C. Domain, G. Monnet, *Pys.Rev.Lett*, 95, 215506(10) (2005)
- [36] B. Escaig, *Journal de Physique Colloque C3*, supplément au N°7-8, Tome 27, 205 (1966)
- [37] J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of dislocations*, Ed. J. Wiley & Sons (1982)

- [38] A. Seeger, P. Schiller, *Acta Met.*, 10, 348 (1962)
- [39] A. Seeger, Structure and diffusion of kinks in monoatomic crystals, *Dislocations 1984*, Ed. P. Veyssière, Editions du CNRS, Paris (1984)
- [40] D. Brunner, J. Diehl, A. Seeger, *The structure and crystals defects*, Elsevier, Amsterdam, 175 (1984)
- [41] J.P Eshelby, *Proc. Roy. Soc London A226*, 222 (1962)
- [42] G. Girardin, Thèse de l'Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne (2004)
- [43] F. Larché, J.W. Cahn, *Acta Met.*, 33, 331 (1985)
- [44] P. Sofronis, *J. Mech. Phys. Solids*, 43, 1385 (1995)
- [45] W.A. Spitzig, A.S. Keh, *Acta Met.*, 18, 611 (1970)
- [46] S. Takeuchi, E. Furubayashi, T. Taoka, *Acta Mat.*, 15, 1179 (1967)
- [47] T.Taoka, S. Takeuchi et E. Furubayashi, *J.Physics Soc. Japan* 19, 701 (1964)
- [48] C.S. Barrett, G. Ansel et R.F. Mehl, *Trans. Am. Soc. Metals*, 25, 702 (1937)
- [49] B. Sestak et S. Libovicky, *Czech.J. Phys.* 34, 2919 (1963)
- [50] M.S. Duesbery, V. Vitek, *Acta Mater.*, 46, 1481 (1998)
- [51] F. Guiu, *Scripta Met.*, 3, 449 (1969)
- [52] L.P. Kubin. The low temperature plastic deformation of bcc metals. Review on the deformation behavior of materials I, 243 (1976)

Chapitre III :

CHARGEMENT EN HYDROGENE ET FRAGILISATION

Introduction

Les travaux présentés dans ce mémoire sont consacrés aux effets de l'hydrogène dans les matériaux ferritiques. Les caractérisations expérimentales porteront donc sur des alliages ferritiques. Nous avons mis en évidence au chapitre I de ce mémoire que les effets de l'hydrogène observés sont très dépendants des conditions expérimentales mises en œuvre, et en particulier des conditions de chargement en hydrogène. L'objectif de ce chapitre est donc de proposer un mode de chargement en hydrogène permettant de contrôler, et de quantifier un maximum de paramètres, en particulier la concentration totale d'hydrogène introduite. En outre, la technique de chargement en hydrogène devra être applicable à des éprouvettes d'essais mécaniques, notamment de traction et de compression. Dans les faits, la principale difficulté expérimentale consiste à retenir suffisamment d'hydrogène dans le fer pour que ses effets demeurent mesurables. En effet, par comparaison aux métaux de structure cristalline cubique à faces centrées, où à certains métaux de transition tels que le niobium ou le vanadium, la solubilité de l'hydrogène dans le fer α est faible et sa diffusivité élevée. Ceci constitue une des raisons pour lesquelles les effets de l'hydrogène dans les alliages ferritiques ont été globalement moins étudiés que dans les alliages austénitiques.

Dans une première partie, une présentation des matériaux utilisés dans cette étude sera faite, ainsi qu'une présentation des deux méthodes d'hydrogénation, par voie gazeuse et par voie cathodique. Dans une seconde partie, sera illustrée la problématique expérimentale liée à la désorption rapide de l'hydrogène dans les matériaux ferritiques, et une méthode basée sur la réalisation de dépôts électrolytiques de cuivre et de nickel permettant de faire varier la concentration en hydrogène introduite sera décrite. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la réduction de la ductilité en fonction de la concentration en hydrogène introduite, c'est-à-dire à la fragilisation par hydrogène proprement dite. Il s'agit d'une validation directe des méthodes de chargement mises en œuvre au travers d'effets macroscopiques mesurables.

III-1/ Matériaux et chargement en hydrogène

III-1-1/ Présentation des matériaux

Les matériaux présentés ici sont ceux qui seront utilisés dans toute la suite, en particulier aux chapitres IV et V. Il s'agit d'un acier industriel et d'un alliage modèle de haute pureté.

III-1-1-1/ L'acier ferritique X14CrMo17

L'acier X14CrMo17 est un acier inoxydable ferritique industriel classique, autrement dénommé AISI 430F. Fourni brut de réception sous forme de barres de diamètre 20mm, il est recuit à 450°C durant 48h pour recouvrer ductilité et capacité d'écrouissage. Sa composition chimique est donnée dans le Tableau III-1.

C	S	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni
0.11	0.35	0.17	1.38	0.025	16.57	0.26	0.38

Tableau III-1 : Composition chimique de l'acier X14CrMo17 en % massique

Comme illustré sur la Figure III-1, la taille de grain moyenne est de l'ordre de 10 μ m et une forte densité d'inclusions est présente, en particulier aux joints de grains. Il s'agit pour les plus importantes de sulfures de manganèse (diamètre 4 μ m environ) visibles sur la coupe métallographique en sens transverse au sens de laminage (cf. Figure III-1).

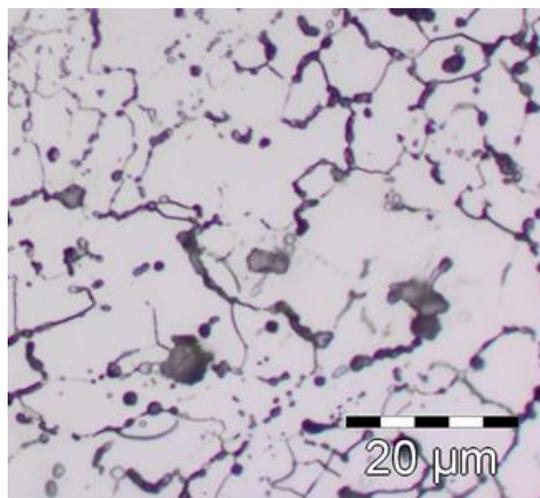


Figure III-1 : Coupe métallographique de l'acier X14CrMo17 en sens transverse. Observation en microscopie optique (x1000)

L'intérêt d'un tel matériau dans le cadre d'une étude fondamentale sur les effets de l'hydrogène sur les mécanismes élémentaires de plasticité réside dans sa forte densité d'interfaces, et par conséquent sur sa forte densité de pièges potentiels. De par ces caractéristiques, on peut anticiper des concentrations en hydrogène introduites supérieures à celle d'un alliage de haute pureté.

III-1-1-2/ L'alliage de haute pureté Fe15Cr

L'alliage Fe15Cr est un alliage binaire ferritique de haute pureté réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne dont la composition chimique est donnée Tableau III-2. Le matériau est transformé à chaud à 1050°C et est livré brut de laminage sous forme de barre de diamètre 14mm. Il est ensuite recuit à 700°C pendant 2h et subit une trempe à l'eau. A l'issue de ce traitement, aucune texture morphologique ne subsiste. Comme illustré sur la Figure III-2, la taille de grain moyenne est de l'ordre de 300µm.

Fe	Cr	C	O	N	S
matrice	14,97%	22ppm	12ppm	9ppm	2ppm

Tableau III-2 : Composition chimique de l'alliage Fe15Cr en proportions massiques

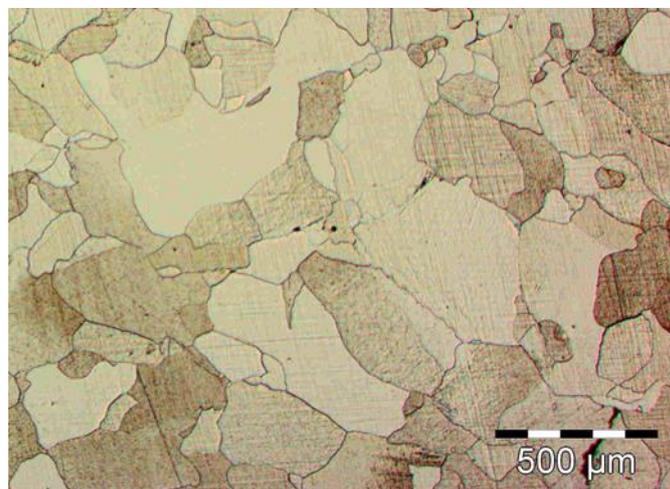


Figure III-2 : Coupe métallographique de l'alliage Fe15Cr en sens transverse. Observation en microscopie optique (x50)

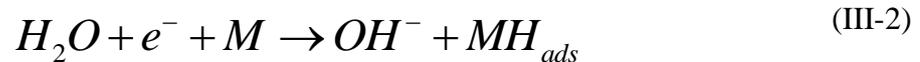
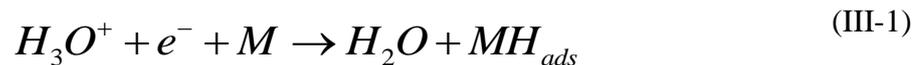
L'intérêt de ce matériau, pour notre étude, est la simplicité relative de sa microstructure qui permettra d'interpréter plus aisément les phénomènes observés.

III-1-2/ Les techniques de chargement en hydrogène

Il existe principalement deux façons de procéder à un chargement en hydrogène d'un matériau en conditions de laboratoire afin d'en étudier le comportement mécanique. La première consiste à faire pénétrer l'hydrogène dans le métal après réaction électrochimique, la seconde consiste à exposer le métal à une atmosphère d'hydrogène gazeux pur à température et pression fixées en autoclave.

III-1-2-1/ Chargement en hydrogène cathodique

Par ce procédé, l'hydrogène provient de la décomposition de la molécule H_2O ou H_3O^+ , suivant le type de milieu utilisé. Au cours de ces réactions, l'hydrogène est directement adsorbé sur la première couche atomique du métal selon les équations (III-1) et (III-2).



Dans le cas où le milieu est acide, il se produit la réaction de Volmer (III-1) au cours de laquelle la molécule H_3O^+ est dissociée, sinon il se produit la réaction (III-2) au cours de laquelle la molécule d'eau est dissociée. La réaction (III-1) a lieu par exemple lors d'un chargement dans une solution aqueuse à 0.1N de H_2SO_4 à densité de courant imposée. Il s'en suit la réaction (III-3) qui correspond à l'absorption et qui permet à l'hydrogène de pénétrer en profondeur dans le métal pour se retrouver en position interstitielle, susceptible de diffuser ou d'être piégé sur les défauts.



Toutes ces réactions ne sont pas totales, et seule une partie de l'hydrogène adsorbé sera en effet absorbé.

Brass [1] et Beloglazov [2], entre autres, ont démontré en réalisant des chargements cathodiques et gazeux sur un acier austénitique 316L les points suivants, résumés par Moro [3] :

- Le mode de chargement influe sur la concentration totale d'hydrogène absorbé par le matériau, qui est bien plus importante lorsque le chargement cathodique est employé.

- Il y a présence d'un fort gradient de concentration d'hydrogène entre la peau et le cœur de l'éprouvette chargée cathodiquement.

Ces considérations sont à mettre en parallèle avec les observations expérimentales de Szummer et al. [4] faites sur des aciers inoxydables ferritiques contenant 17% et 19,3% de chrome chargés cathodiquement à 0,1A/cm² durant 15min et 2h dans une solution de 1N H₂SO₄. L'auteur observe la formation de défauts en forme d'aiguille semblables à celles produites par une transformation quasi-martensitique à la surface chargée des éprouvettes, ainsi que des piqûres. La densité de dislocations en surface a également augmenté de façon très sensible et le nombre équivalent d'aiguilles et de dislocations sur la peau externe des éprouvettes laisse à penser que la formation de ces aiguilles s'accompagne d'une accommodation plastique du matériau. Un fort affinement des grains de ferrite est également remarqué par l'auteur sur la surface des éprouvettes. En outre, la concentration en hydrogène introduite est difficile à contrôler lors d'un chargement cathodique.

II-1-2-2/ Chargement en hydrogène gazeux

Le chargement en hydrogène gazeux se fait en trois étapes que sont l'adsorption de la molécule de dihydrogène en surface du métal à charger, la dissociation de cette molécule en deux atomes d'hydrogène et l'absorption des atomes d'hydrogène dans les sites interstitiels des premières couches atomiques du matériau.

L'adsorption est décrite par la réaction (III-4):



Tandis que l'absorption est régie par la réaction (III-5) :



La différence majeure par rapport au mécanisme de chargement par voie cathodique est l'ajout d'une étape de dissociation de la molécule de dihydrogène. L'avantage majeur de cette technique est l'homogénéité de la concentration d'hydrogène introduit dans le matériau, ainsi que démontré par Brass [1]. Elle semble donc bien indiquée pour le type quantitative que nous souhaitons conduire. La concentration d'hydrogène introduite peut être estimée par la loi de Sieverts directement en fonction des paramètres expérimentaux que sont la pression partielle d'hydrogène et la température imposées dans l'autoclave (cf. équation (III-6)).

$$S = S_0 \sqrt{P} \exp\left[\frac{-\Delta H_s}{RT}\right] \quad (\text{III-6})$$

Où S_0 est la solubilité maximale de l'hydrogène dans le matériau, P la pression de chargement, T la température et H_s l'enthalpie de dissolution.

A titre de comparaison, les solubilités de l'hydrogène dans le fer α pur et dans le nickel pur dans les conditions de chargement expérimentales correspondant à une pression en hydrogène de 200bars à la température de 450°C sont données par les expressions (III-7) et (III-8) [5] :

$$S_{Fe\alpha} = 33\sqrt{P} \exp\left(\frac{-28600}{RT}\right) \quad (\text{III-7})$$

$$S_{Ni} = 57,8\sqrt{P} \exp\left(\frac{-15466}{RT}\right) \quad (\text{III-8})$$

D'où :

$$\begin{cases} S_{Fe\alpha}(200bars, 450^\circ C) = 4.02ppm \text{ massique} \\ S_{Ni}(200bars, 450^\circ C) = 62.5ppm \text{ massique} \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

Compte tenu des observations faites sur les performances du chargement cathodique, il ne semble pas que cette méthode soit un choix judicieux pour l'étude en volume de la FAH des alliages de structure cubique centrée. On préférera dans notre cas une distribution homogène des concentrations d'hydrogène, et surtout on s'attachera à éviter les effets de peau et l'introduction de défauts dans le matériau au chargement pour ne pas parasiter l'étude concernant la plasticité du matériau. De plus, le chargement en hydrogène par voie gazeuse permet de faire varier la concentration en hydrogène introduite simplement en ajustant la pression et la température.

Dans le cadre de cette étude, tous les matériaux seront donc pré-chargés en autoclave en hydrogène gazeux pur à 99,99% sous des conditions de températures et de pressions fixées, à l'exception de l'alliage Fe15Cr utilisé en nanoindentation au chapitre IV.

III-1-3/ Protocole expérimental

Les échantillons destinés à être hydrogénés en autoclave reçoivent au préalable un revêtement de cuivre ou de nickel, ou sont laissés à l'état poli miroir pour des raisons et selon un procédé décrits en détail dans le paragraphe suivant.

Le chargement des échantillons en hydrogène est réalisé au moyen d'un autoclave du Centre de Recherche des Matériaux du Creusot. Température et pression d'hydrogène gazeux varient

respectivement entre 300°C et 650°C et 0 à 200bars. La durée du chargement est de 24h ou de 48h. Dans la suite, les conditions de pression, de température et la durée de l'hydrogénation seront systématiquement précisées. Dans chaque lot d'éprouvettes hydrogénées sont introduits des pions de dosages en hydrogène. Ces pions permettent d'estimer la concentration en hydrogène introduite dans les éprouvettes d'essais mécaniques. Les dosages en hydrogène obtenus par catharométrie sont également réalisés au Centre de Recherche des Matériaux du Creusot. A l'issue du chargement, la pression en hydrogène est coupée et 5 minutes environ sont nécessaires à l'ouverture de l'autoclave. Les échantillons sont immédiatement trempés dans l'eau puis conservés dans l'azote liquide. Les éprouvettes sont sorties de leur conditionnement cryogénique 14 heures avant le lancement de l'essai mécanique afin de s'assurer de l'homogénéité de leur température.

Afin de comparer des échantillons à histoire thermique équivalente, les éprouvettes non chargées servant de référence subissent un traitement thermique sous ampoule d'argon, de durée et de température correspondantes au chargement en autoclave subi par les éprouvettes hydrogénées auxquelles elles se réfèrent.

Sauf contre-indication, les dosages des pions par catharométrie sont réalisés simultanément aux essais mécaniques correspondants, et après 14h d'exposition des pions de dosage à température ambiante. On s'assure ainsi que la concentration en hydrogène mesurée dans le pion correspond à celle de l'éprouvette du même lot de chargement immédiatement avant essai.

III-2/ Problématique expérimentale et dépôts électrolytiques

Nous présentons dans cette partie la méthode expérimentale qui sera appliquée dans la suite, et en particulier la réalisation des revêtements de cuivre et de nickel.

III-2-1/ Désorption rapide de l'hydrogène dans la ferrite

La désorption rapide de l'hydrogène dans la ferrite tient d'une part à la faible solubilité de l'hydrogène dans ce matériau et d'autre part à la forte diffusivité de l'hydrogène dans le réseau cristallin cubique centré. Une comparaison avec le nickel pur est donnée dans le Tableau III-3.

	Fe α	Ni
D _{25°C} (cm ² /s)	9,6.10 ⁻⁵	5,3.10 ⁻¹⁰
S _{450°C/200bars} (ppm massique)	4,02	62,5

Tableau III-3 : Coefficients de diffusion D de l'hydrogène dans le fer pur et dans le nickel pur donnés à 25°C et solubilité S de l'hydrogène dans ces mêmes matériaux à 450°C/200bars [5-7]

En pratique, dans le cas d'éprouvettes d'alliages ferritiques pré-chargées, sous pression d'hydrogène à température donnée, la désorption peut avoir lieu à deux moments. Lors de l'ouverture de l'autoclave, un laps de temps de 5min environ est nécessaire avant que les éprouvettes chargées en hydrogènes ne soient stockées dans l'azote liquide. La pression d'hydrogène est alors nulle tandis que la température des échantillons est encore élevée du fait de l'inertie thermique. La désorption est alors rapide. Enfin, lorsque les éprouvettes d'essais mécanique sont sorties de leur conditionnement cryogénique pour être utilisées, elles sont naturellement soumises à la température ambiante pendant la durée de l'essai. Ainsi, la désorption des éprouvettes est également favorisée durant les essais. On considère, et on vérifiera par la suite, que la désorption de l'hydrogène est négligeable lorsque les éprouvettes sont stockées dans l'azote liquide.

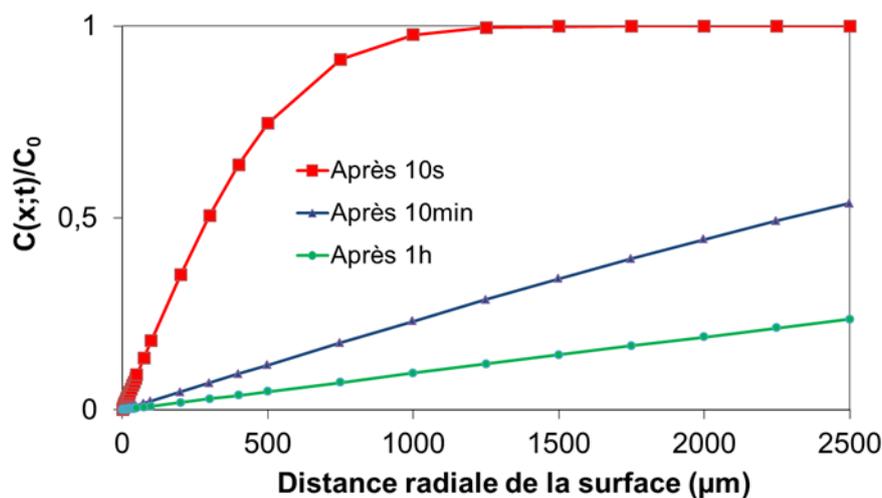


Figure III-3 : Profils normalisés de concentration en hydrogène selon le rayon d'une éprouvette de fer pur de diamètre 5mm, chargée initialement à C_0 ($450^\circ\text{C}/200\text{bars}$), et désorbant à température ambiante (23°C). Profils calculés selon les lois de Fick (I-3). Les données sont issues du Tableau III-3.

La Figure III-3 illustre la désorption à température ambiante d'une éprouvette de fer α pur pré-chargée en hydrogène. Les profils de concentrations calculées sont solutions des lois de Fick et sont de la forme :

$$\frac{C}{C_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{III-10})$$

Où x est la distance radiale et t le temps.

Il apparaît qu'au bout de 10min d'exposition à température ambiante, l'éprouvette voit sa concentration en hydrogène à cœur divisée par deux. Par conséquent, l'étude des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des alliages ferritiques pré-chargés nécessite la

mise en place d'une méthode limitant la diffusion de l'hydrogène, à la fois à la sortie de l'autoclave et durant les essais.

III-2-2/ Principe et réalisation des dépôts électrolytiques de cuivre et de nickel

L'idée de réguler la désorption de l'hydrogène, ou son absorption, au moyen de dépôts de différents matériaux a déjà été appliquée [8-10], et en particulier dans le cas des alliages ferritiques [8, 9]. Il s'agit dans le cas des travaux précédemment cités de réaliser un dépôt à la suite d'un chargement en hydrogène cathodique, afin d'éviter la désorption de l'hydrogène lors d'essais mécaniques ultérieurs. L'efficacité de ces dépôts repose sur le fait d'imposer à l'interface substrat-environnement une concentration maximale en hydrogène ou un flux d'hydrogène donné. Un dépôt dans lequel l'hydrogène a un faible coefficient de diffusion sur un substrat hydrogéné imposera à l'interface substrat-air ambiant un faible flux d'hydrogène. Dans ce cas, la cinétique de désorption de l'hydrogène hors du substrat se voit ralentie. Si la solubilité de l'hydrogène dans le dépôt réalisé sur le substrat hydrogéné est faible (en regard de la solubilité de l'hydrogène dans le substrat), le dépôt est rapidement saturé en hydrogène, le système se trouve alors à l'équilibre et le flux de désorption à l'interface substrat-air ambiant est quasi-nul. Ainsi la déposition en surface de matériaux présentant des coefficients de diffusion et de solubilité différents vis-à-vis de l'hydrogène permet de limiter, ou de favoriser la désorption de l'hydrogène hors du substrat.

Dans le but de faire varier la concentration en hydrogène, dans le cadre d'un même chargement en hydrogène gazeux, pour un même substrat et pour des conditions de températures et de pressions d'autoclave fixées, des dépôts de cuivre et de nickel ont été réalisés préalablement au chargement en hydrogène sur des éprouvettes des matériaux présentés au paragraphe III-1-1. Comme présenté dans le Tableau III-4, la solubilité de l'hydrogène dans le cuivre est particulièrement faible alors qu'elle est élevée dans le nickel. Par contre, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel est particulièrement bas.

	Fe α	Ni	Cu
$D_{25^{\circ}\text{C}}$ (cm ² /s)	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
$S_{350^{\circ}\text{C}/1\text{bar}}$ (ppm massique)	$1,3 \cdot 10^{-1}$	3,3	$3,3 \cdot 10^{-3}$

Tableau III-4 : Coefficients de diffusion D de l'hydrogène dans le fer pur, le nickel pur et le cuivre pur donnés à 25°C et solubilité S de l'hydrogène dans ces mêmes matériaux à 350°C/1bars [5-7, 11].

Parmi les différentes techniques de déposition de couche minces (dépôt chimique ou physique en phase vapeur, dépôt chimique...) le nickelage et le cuivrage électrolytique ont été choisis car ils sont relativement facilement réalisables dans notre laboratoire.

Avant toute électrodéposition, les échantillons à revêtir sont polis jusqu'à la pâte diamantée 1µm. Les dépôts électrolytiques de nickel sont réalisés en bain de Watt [12-15] dont la composition chimique est donnée dans le Tableau III-5. La densité de courant est de 6A/dm² à 55°C avec un pH contrôlé à 4,0.

Composants	NiSO ₄ .6H ₂ O	NiCl ₂ .6H ₂ O	H ₃ BO ₃
Concentrations	280g/L	65g/L	45g/L

Tableau III-5 : Composition chimique du bain de Watt

Les dépôts de cuivre sont quant à eux réalisés dans deux bains au sulfate successifs, le premier bain (pré-dépôt), plus acide, assurant l'adhérence du dépôt sur le substrat [16]. Leurs compositions chimiques respectives sont données dans le Tableau III-6. La densité de courant appliquée est de 2A/dm² et la température des bains est maintenue à 30°C.

Composants	CuSO ₄	H ₂ SO ₄
Concentrations du bain de pré-dépôt	110g/L	240g/L
Concentration du bain de dépôt	250g/L	30g/L

Tableau III-6 : Composition chimique des bains de cuivre électrolytiques au sulfate

Toutefois, dans le cas d'éprouvettes en Fe15Cr, le bain de pré-dépôt au sulfate sera avantageusement remplacé par un bain de cuivrage alcalin. Nous avons utilisé, le bain alcalin commercial Surtec[®] 864 car il présente l'avantage de ne pas contenir d'électrolyte cyanuré potentiellement dangereux. Les pré-dépôts sont réalisés dans ce bain dans les mêmes conditions que dans les bains au sulfate. Les bains au sulfate font intervenir les ions Cu²⁺ tandis les bains alcalins font intervenir les ions Cu⁺. Lorsque le substrat est trop proche en termes de composition chimique du fer pur, et pour des questions de potentiels électrochimiques, la déposition du cuivre dans les bains au sulfate se font de façon spontanée, c'est-à-dire sans qu'aucun courant ne soit appliqué, produisant un dépôt pulvérulent de faible adhérence [16].

Avant toute déposition en bain électrolytique, chaque éprouvette subit une attaque anodique dans une solution d'acide sulfurique à 30%. La perte massique est contenue entre 0,3% et 0,5%. Ce procédé garantit une adhérence maximale du dépôt sur le substrat. L'épaisseur des dépôts de cuivre et de nickel ainsi réalisés est comprise entre 25µm et 30µm et est contrôlée par fluorescence X au moyen d'un appareil Fischerscope Xan[®]. La Figure III-4 présente une vue en coupe d'un dépôt de cuivre sur un substrat en acier ferritique X14CrMo17. On remarquera l'adhérence correcte du dépôt sur le substrat.

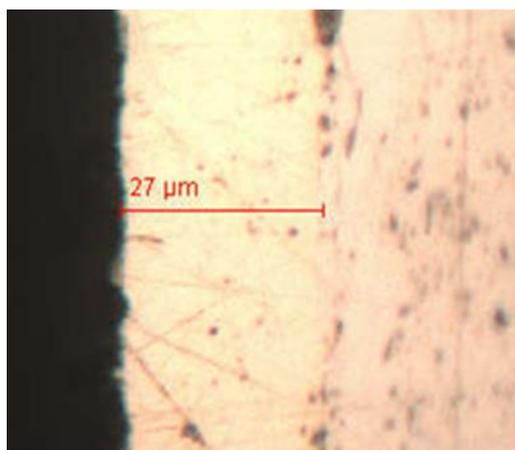


Figure III-4 : Vue en coupe d'un dépôt de cuivre d'épaisseur 27 μ m sur un substrat en acier ferritique X14CrMo17 (au microscope optique).

III-2-3/ Quantification de l'efficacité des dépôts électrolytiques

Afin d'évaluer les effets des dépôts électrolytiques sur la désorption de l'hydrogène dans la ferrite, des pions de diamètre 20mm et de hauteur 20mm sont usinés dans une barre d'acier X14CrMo17 (cf. Annexe I). Ils reçoivent ensuite différents traitements de surfaces. Une partie d'entre eux est revêtue de nickel, une autre est revêtue de cuivre, enfin, la dernière partie est laissée à l'état poli miroir.

Ces échantillons ont ensuite été chargés en hydrogène à différentes conditions de température et de pression d'autoclave : 450°C/200bars/48h, 300°C/150bars/48h et 650°C/170bars/24h. La durée du séjour en autoclave n'affecte pas la solubilité en hydrogène. Elle doit par contre être suffisante pour que la saturation soit atteinte. A l'issue des chargements en autoclave, la concentration en hydrogène totale retenue dans les pions est mesurée par catharométrie.

La catharométrie [17] est une technique permettant de mesurer précisément la concentration d'un élément volatil gazeux par comparaison de sa conductivité thermique avec celle d'un gaz porteur tel que l'azote ou l'hélium. L'échantillon hydrogéné est placé dans un tube de quartz, porté à un palier de température de 650°C et est balayé par le gaz porteur. L'analyse de la conductivité thermique du gaz porteur contenant l'hydrogène désorbé permet, en fonction du temps, d'obtenir la quantité d'hydrogène désorbé, et donc par intégration en fonction du temps, la concentration totale d'hydrogène contenue dans l'échantillon. Les courbes de désorption des pions de dosage revêtus et non revêtus, hydrogénés dans les conditions décrites précédemment sont données Figure III-5. L'aire sous ces courbes correspondent aux valeurs de concentrations données dans les Tableau III-7 et Tableau III-8. Le matériel utilisé dans le cadre de cette étude autorise une précision à 0,2ppm massique près.

Des mesures sont faites avant hydrogénation, après hydrogénation et 2h de stockage dans l'azote liquide, après hydrogénation et 144h de stockage dans l'azote liquide et après hydrogénation et 144h de stockage cryogénique suivi d'une exposition de 24h à l'ambiante.

Les concentrations en hydrogène retenues sont présentées dans les Tableau III-7 et Tableau III-8.

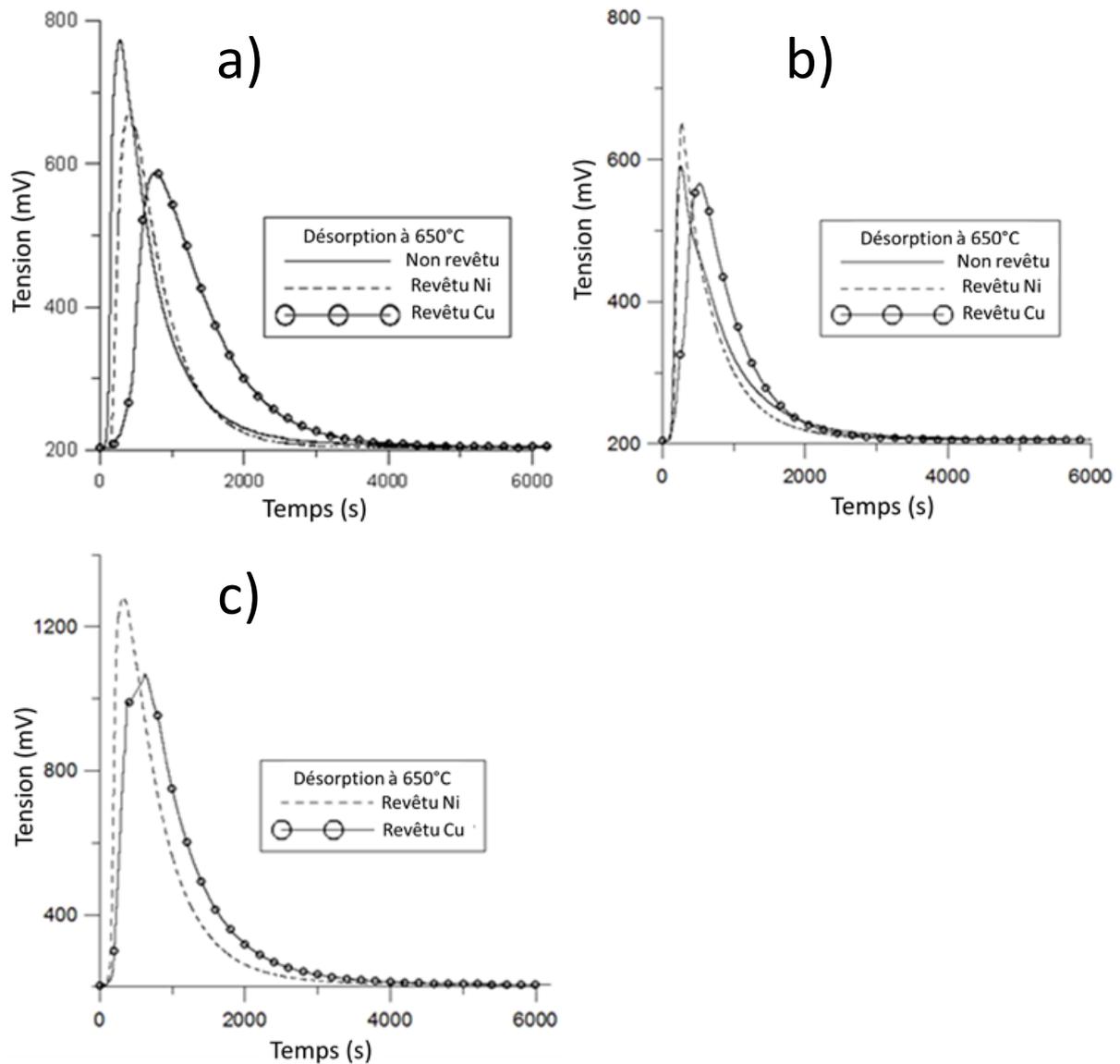


Figure III-5 : Courbes de désorption de l'hydrogène en fonction du temps obtenues par catharométries dans des pions d'acier X14CrMo17. Réalisées après hydrogénation, 144h de stockage cryogénique et 24h d'exposition à l'ambiante. Chargement à : a) 450°C/200bars/48h ; b) 300°C/150bars/48h ; c) 650°C/170bars/24h.

		Concentration en hydrogène (ppm massique)			
		Avant hydrogénation	Après hydrogénation et 2h dans l'azote liquide	Après hydrogénation et 144h dans l'azote liquide	Après hydrogénation, 144h dans l'azote liquide et 24h à l'ambiante
Revêtement de nickel	de	0,2	3,5	3,2	3,3
Sans revêtement		<0,1	3,9	3,8	3,8
Revêtement de cuivre	de	<0,1	4,3	4,3	4,3

Tableau III-7 : Concentrations en hydrogène mesurées par catharométrie des échantillons X14CrMo17 après chargement en hydrogène à 450°C/200bars/48h.

	Concentration en hydrogène (ppm massique)	
	300°C/150bars/48h	650°C/170bars/24h
Revêtement de nickel	2,4	8,0
Sans revêtement	2,8	-
Revêtement de cuivre	3,0	8,8

Tableau III-8 : Concentrations en hydrogène mesurées par catharométrie des échantillons X14CrMo17 après chargements en hydrogène à 300°C/150bars/48h et 650°C/170bars/24h après 144h de stockage cryogénique et 24h d'exposition à l'ambiante.

Comme mis en évidence dans le Tableau III-7, la concentration en hydrogène est nulle avant chargement en hydrogène, quel que soit l'état de surface de l'échantillon. Par conséquent, le procédé électrolytique n'introduit pas d'hydrogène dans le matériau [18, 19]. Il a également été vérifié que la concentration en hydrogène n'évolue pas dans l'azote liquide, ni après 24h d'exposition à température ambiante. Quelles que soient les conditions de chargement en hydrogène, les Tableau III-7 et Tableau III-8 montrent que les dépôts électrolytiques de cuivre permettent de conserver à l'issue du processus d'hydrogénation une concentration d'hydrogène supérieure à celle des échantillons sans revêtement. A contrario, les dépôts de nickel permettent de réduire la concentration en hydrogène par rapport aux échantillons non revêtus. Chaque mesure présentée dans les Tableau III-7 et Tableau III-8 a été réalisée 2 fois. La méthode proposée permet, pour un même chargement en hydrogène à conditions de températures et de pression fixées, de faire varier la concentration en hydrogène de plus ou moins 0,5ppm massique environ (cf. Tableau III-7). L'intérêt de la méthode est évident pour une étude paramétrique en fonction de la concentration en hydrogène.

La Figure III-5 met en lumière les bénéfices des dépôts de cuivre. Les pics de désorption des échantillons revêtus de cuivre ont une largeur à mi-hauteur supérieure à celles des échantillons non-revêtus, indiquant que la désorption de l'hydrogène est plus étalée dans le temps. Le début de la désorption est retardé de 60s par le dépôt de nickel et de 230s par les dépôts de cuivre si la courbe de désorption des échantillons non revêtus est prise comme référence (cf. Figure III-5 a)).

L'ensemble des observations permet de conclure que la solubilité de l'hydrogène dans le dépôt est le paramètre prépondérant contrôlant la désorption du substrat dans la méthode mise en œuvre ici. Il est toutefois possible que pour des épaisseurs de dépôts supérieures, la diffusivité de l'hydrogène dans les dépôts ait une influence plus importante.

Avant d'appliquer la méthode décrite ici au cas d'éprouvettes d'essais mécaniques, il est important de s'assurer que les dépôts en eux-mêmes ne modifient de façon majeure le comportement mécanique du matériau. Des essais de traction réalisés sur des éprouvettes de diamètre 5mm revêtues de cuivre et de nickel et non revêtues ont montré que les dépôts n'altèrent pas la contrainte d'écoulement du matériau de référence (cf. Figure III-6).

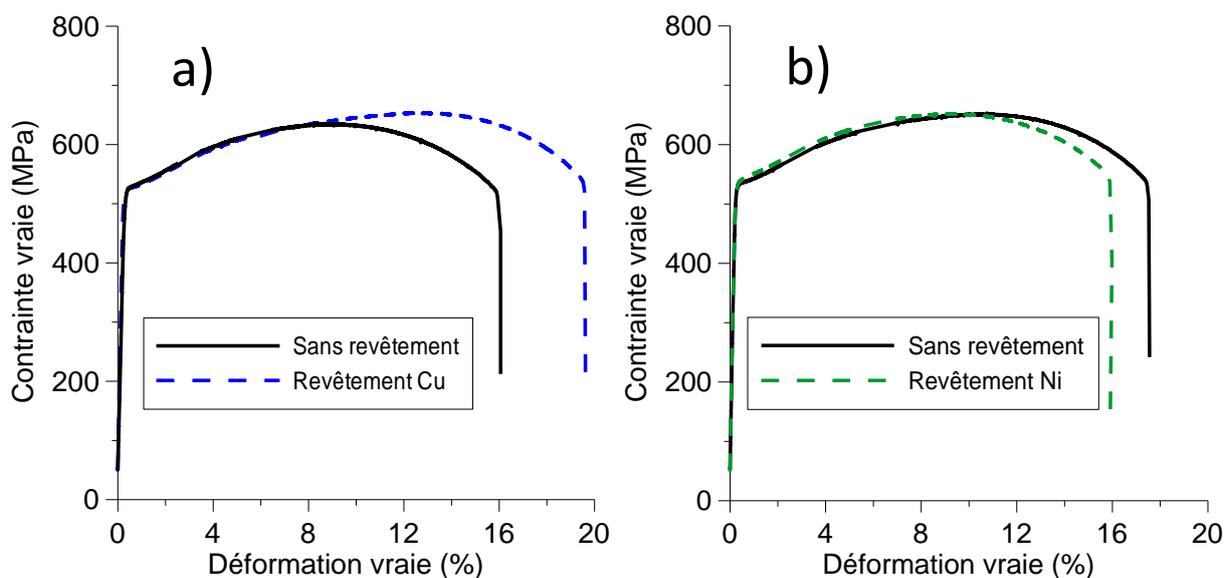


Figure III-6 : Courbes de traction d'éprouvettes d'acier X14CrMo17 non hydrogénées revêtues a) de cuivre et b) de nickel. Les essais sont réalisés à température ambiante à la vitesse de $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

III-3/ Effet de l'hydrogène sur la ductilité

Dans cette partie sera étudiée la fragilisation par l'hydrogène de l'acier X14CrMo17 en fonction de la concentration en hydrogène introduite. Des éprouvettes de traction revêtues de

cuivre, de nickel et non revêtues sont chargées en hydrogène en autoclave à 450°C/200bars/48h. Les éprouvettes de référence sont recuites à 450°C/48h afin que leurs histoires thermiques soient équivalentes aux éprouvettes hydrogénées. Les éprouvettes ont un diamètre nominal de 5mm. Des pions de dosage, de diamètre 20mm et de hauteur 20mm, dont l'état de surface est équivalent aux éprouvettes de tractions sont également introduits dans l'autoclave. Les dosages par catharométrie de ces pions permettent d'estimer la concentration en hydrogène retenue dans les éprouvettes de traction à l'issue du chargement. Ainsi, la concentration en hydrogène dans les éprouvettes revêtues de cuivre est évaluée à 4,3ppm massique, à 3,8ppm massique dans les éprouvettes non revêtues et à 3,3ppm massique lorsque celles-ci sont revêtues de nickel.

Les essais de traction réalisés à 298K et 203K à la vitesse de $5.10^{-4}s^{-1}$ permettent d'obtenir l'allongement à rupture ainsi que l'indice de réduction de la striction I_F^{RS} tel que défini au chapitre I de ce mémoire, ceci en fonction de la concentration en hydrogène. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-7. Les essais à 203K sont réalisés dans une enceinte thermique refroidie par brouillard d'azote liquide. Le dispositif est décrit au chapitre V.

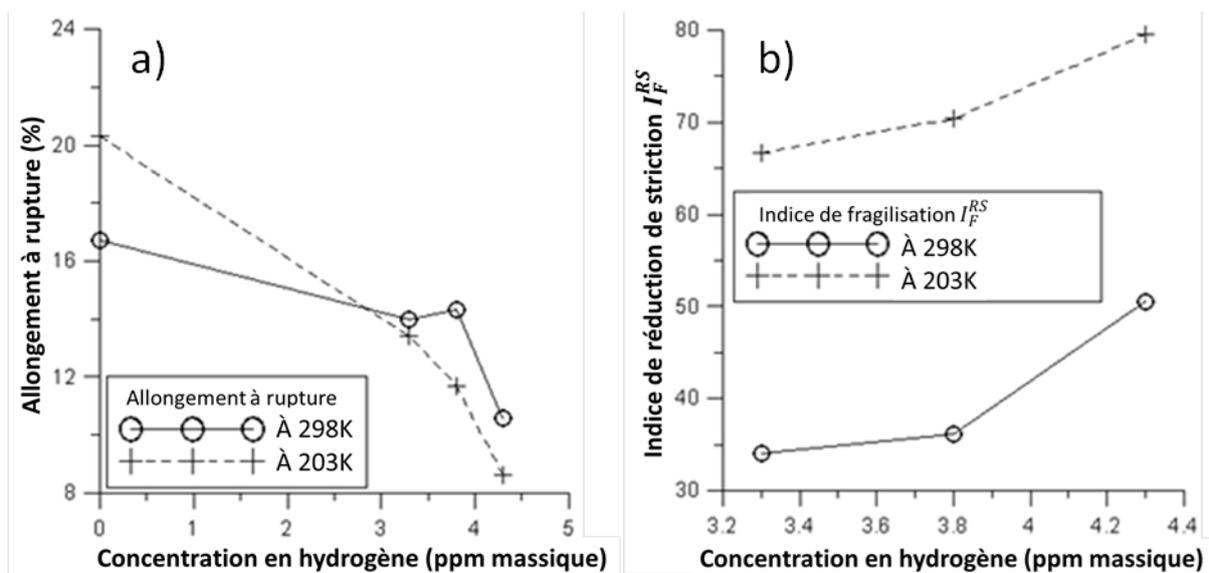


Figure III-7 : Fragilisation par l'hydrogène de l'acier X14CrMo17 en fonction de la concentration en hydrogène introduite. Tractions réalisées à 298K et 203K à la vitesse de $5.10^{-4}s^{-1}$. a) Allongement à rupture b) I_F^{RS} .

Il apparaît sur la Figure III-7 que la fragilisation est une fonction croissante, non-linéaire, de la concentration en hydrogène introduite dans le matériau. En comparant les courbes obtenues à température ambiante et à 203K, on remarque que la baisse de température amplifie le phénomène de fragilisation observé macroscopiquement.

Une analyse des faciès de rupture est menée sur les éprouvettes de traction rompues à 298K. A l'état de référence, c'est-à-dire non hydrogéné, l'acier X14CrMo17 rompt de façon

uniformément ductile à cette température. En revanche, pour des températures égales ou inférieures à 203K, le mode de rupture est presque exclusivement fragile (cf. Figure III-8).

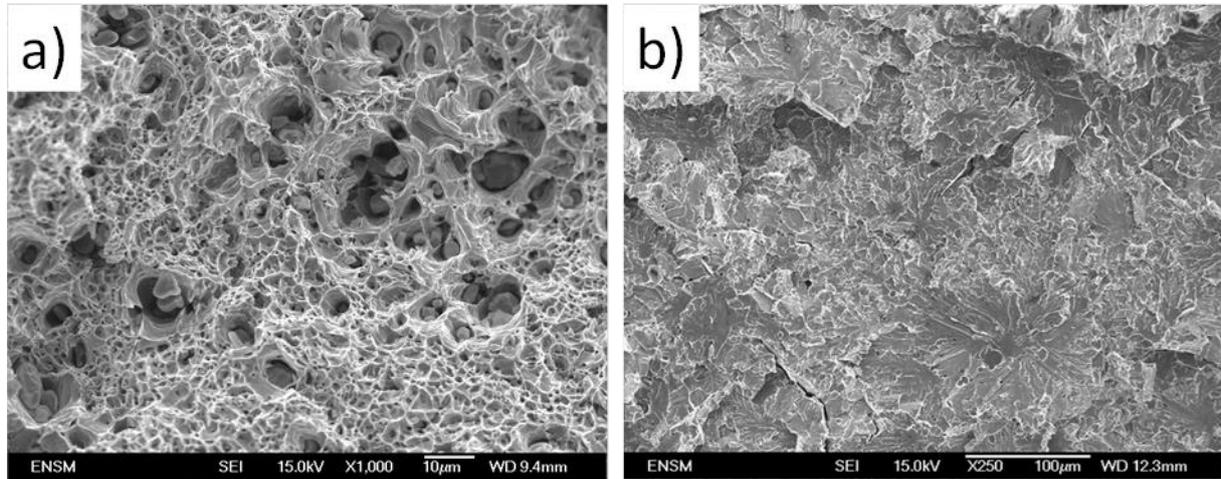


Figure III-8 : Faciès de rupture a) à 298K, b) à 203K de l'acier X14CrMo17 non hydrogéné de référence obtenus en traction à la vitesse de $5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

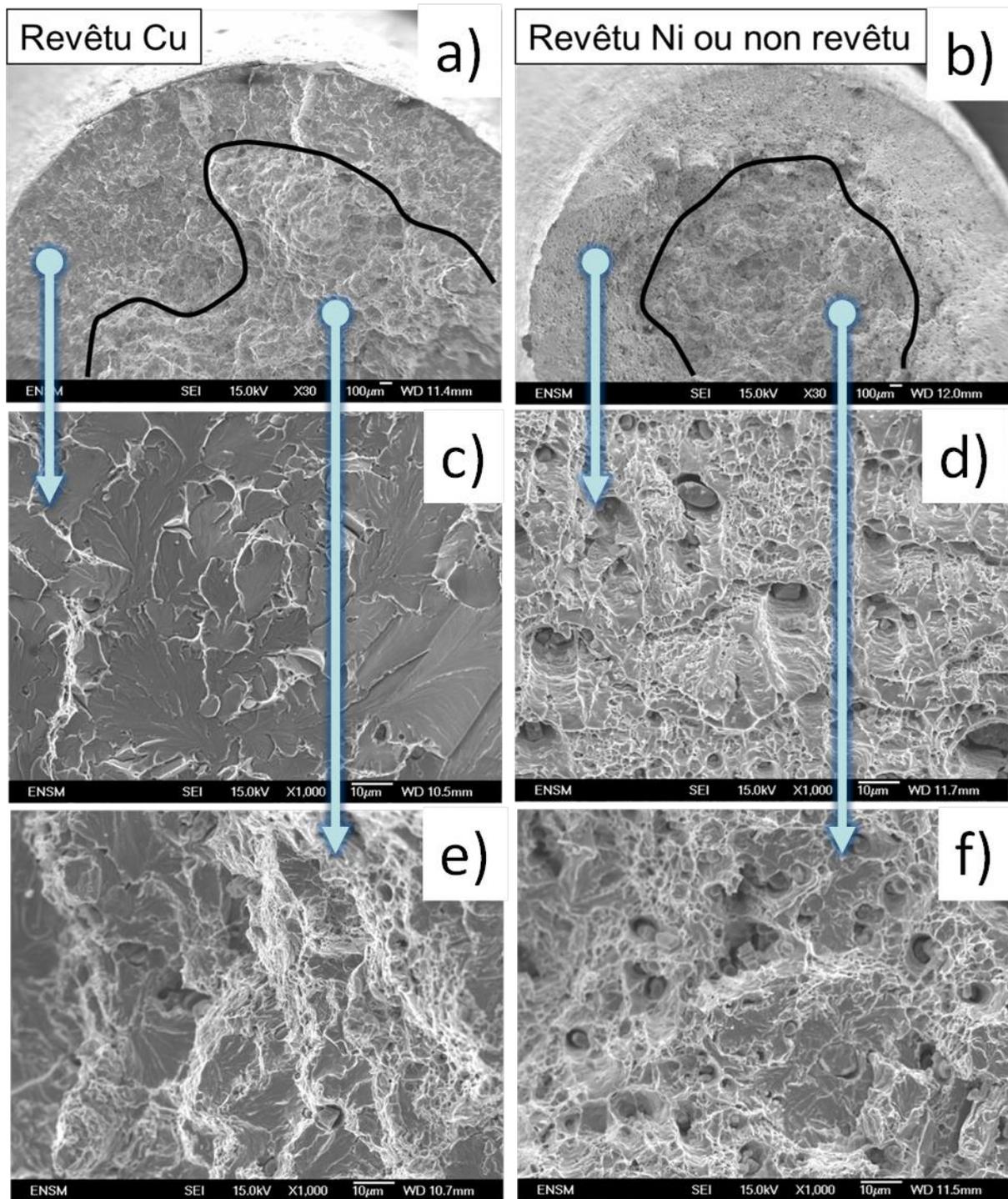


Figure III-9 : Essais de traction à 298K et à $5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ sur éprouvettes d'acier X14CrMo17 hydrogénées en autoclave à 450°C/200bars/48h a) Vue globale du faciès de rupture d'une éprouvette revêtue de cuivre, b) Vue globale du faciès de rupture des éprouvettes revêtues de nickel ou non revêtues, c) Clivage présent sur la couronne extérieure des éprouvettes revêtues de cuivre, d) Couronne extérieure exclusivement ductiles des faciès des éprouvettes revêtues de nickel ou non revêtues, e) Rupture mixte au cœur des éprouvettes revêtues de cuivre, f) Rupture mixte au cœur des éprouvettes revêtues de nickel ou non revêtues.

Les faciès de rupture des éprouvettes hydrogénées sont présentés sur la Figure III-9. Les éprouvettes revêtues de nickel présentent des faciès rigoureusement identiques à ceux des éprouvettes sans revêtement. Quel que soit l'état de surface de l'éprouvette hydrogénée, le faciès de rupture à cœur de l'éprouvette est identique et présente des traces de clivage. On remarque la présence d'une couronne extérieure sur tous les faciès, quel que soit le revêtement. Le mode de rupture dans cette couronne dépend du revêtement de l'éprouvette. Dans le cas où l'éprouvette est revêtue de cuivre, la couronne extérieure est entièrement fragile, présentant de nombreuses traces de clivage. Dans le cas où l'éprouvette est revêtue de nickel, ou non revêtue, la couronne extérieure est complètement ductile, ne présentant que des cupules.

Dans le cas étudié de l'acier X14CrMo17, on retrouve bien la perte de ductilité due à l'hydrogène, matérialisée par les chutes de l'allongement à rupture et de l'indice de réduction de la striction, telle que décrite au chapitre I de ce mémoire. De même, la présence de clivage semble être un marqueur de la présence d'hydrogène, conformément à la revue bibliographique faite dans la partie I-1-3/. Puisque, quel que soit le revêtement, le clivage est observé au cœur des faciès de rupture, où la triaxialité des contraintes est maximale, on peut conclure que la fragilisation par hydrogène est ici un phénomène volumique. Si l'hypothèse est faite que le clivage est un marqueur de la présence d'hydrogène dans le matériau, on peut supposer l'existence d'un gradient de concentration en hydrogène en sub-surface, très dépendant du revêtement de l'éprouvette. En effet, la couronne extérieure exclusivement fragile du faciès de rupture observée dans le cas des éprouvettes revêtues de cuivre semble indiquer une zone de forte concentration en hydrogène, en comparaison du cœur qui présente un mode de rupture mixte. De même, la couronne extérieure entièrement ductile obtenue dans le cas des éprouvettes non revêtues et revêtues de nickel tend à indiquer un appauvrissement en hydrogène dans cette zone. Ces observations peuvent être expliquées comme suit : Lors du chargement en hydrogène, quel que soit le revêtement, la saturation en hydrogène est atteinte et l'état est stationnaire. Lors de l'ouverture de l'autoclave, la température étant élevée, la cinétique de désorption rapide induit de forts gradients de concentrations en hydrogène dans les éprouvettes. La trempe et le stockage dans l'azote liquide figent finalement la désorption. La forte concentration d'hydrogène en sub-surface traduit la grande capacité du cuivre à retenir l'hydrogène et les mesures par catharométrie indiquent les concentrations les plus élevées. La forte solubilité de l'hydrogène dans le nickel aura contribué à appauvrir la sub-surface en hydrogène et les mesures de catharométrie donnent les valeurs les plus faibles.

L'effet de l'hydrogène sur le mode de rupture de l'acier X14CrMo17 est très similaire à ce qui a été observé par de nombreux auteurs. Ceux-ci attribuent généralement l'apparition d'un mode de rupture par clivage dans les alliages ferritiques au mécanisme HELP tel que présenté au chapitre I de ce mémoire, ou du moins à un mécanisme de localisation de la plasticité [20-27]. On notera toutefois que cette fragilisation apparaît pour des valeurs probablement assez basses de concentrations en hydrogène, puisque Moro et al. [26] et Michler et Naumann [25] obtiennent des résultats similaires pour un chargement gazeux à 300bars à température ambiante pour les premiers et 100bars à température ambiante pour les derniers. Dans

l'approximation du fer pur, l'équation (III-7) permet d'estimer les concentrations ainsi introduites à 5.10^{-3} et 3.10^{-3} ppm massiques.

Conclusion

Dans ce chapitre, les matériaux utilisés dans cette étude ont été présentés. Il s'agit de deux alliages ferritiques de puretés différentes. La forte diffusivité et la faible solubilité de l'hydrogène dans ces matériaux a nécessité le développement d'une méthode expérimentale basée sur la mise en œuvre de dépôts électrolytiques de cuivre et de nickel afin de pouvoir contrôler la concentration en hydrogène introduite. En particulier, un effet de barrière à la désorption de l'hydrogène était recherché. De façon plus générale, la méthode proposée permet l'étude des effets de l'hydrogène dans les matériaux ferritiques, avec la concentration en hydrogène comme paramètre. En effet, le chargement en hydrogène gazeux réalisé après revêtement des éprouvettes permet, contrairement au chargement cathodique, de faire varier la concentration en hydrogène introduite en ajustant pression et température dans l'autoclave. Nous avons montré par ailleurs que les dépôts d'épaisseur d'environ 25 μ m ne modifient pas notablement la contrainte d'écoulement dans des éprouvettes de référence non hydrogénées. Ainsi, on évite d'une part de coûteux et complexes essais de traction in-situ sous atmosphère hydrogénée, d'autre part on permet l'utilisation des éprouvettes ainsi hydrogénées lors d'essais mécaniques ultérieurs en température. En outre, et surtout, la technique permet une quantification précise à 0,2ppm massique près par catharométrie de la concentration d'hydrogène introduite. D'un point de vue pratique, il a été démontré que le paramètre prépondérant dans le contrôle de la désorption par la méthode proposée est la solubilité de l'hydrogène dans le métal électrodéposé, dans la gamme d'épaisseurs de dépôts utilisée. Ainsi le cuivre limite la désorption de l'hydrogène du substrat, tandis que le nickel tend à la favoriser.

La méthode expérimentale ici développée, et appliquée au cas de l'acier X14CrMo17, a permis de quantifier l'évolution de la perte de ductilité en fonction de la concentration en hydrogène introduite dans le matériau. On montre ainsi que la fragilisation par l'hydrogène de cet acier est une fonction croissante non-linéaire de la concentration en hydrogène. On retrouve par ailleurs les résultats reportés dans la littérature pour ce type d'étude, à savoir l'apparition d'un mode de rupture par clivage caractéristique en présence d'hydrogène et la réduction des indices de ductilité. On montre que la baisse de température est un paramètre aggravant la fragilisation et que la fragilisation est un effet volumique. Les effets de l'hydrogène sur la ductilité des alliages ferritiques a souvent été imputé au modèle HELP sur la base d'observations macroscopiques. Les chapitres IV et V de ce mémoire ont pour objectif la détermination des mécanismes microscopiques élémentaires d'interaction hydrogène-plasticité. La nature de ces mécanismes et leur degré d'implication dans les effets observés permettra de mesurer la pertinence des modèles de fragilisation existants dans le cas des alliages étudiés.

Par la suite, la méthode expérimentale de chargement en hydrogène présentée dans ce chapitre sera appliquée à l'étude des effets de l'hydrogène sur la rhéologie des matériaux à température ambiante. Il s'agira, dans le chapitre IV, de caractériser les effets durcissants ou adoucissants de l'hydrogène, ainsi que les effets sur l'écroutissage en fonction de la concentration en hydrogène introduite. L'augmentation des concentrations par les dépôts de cuivre autorise une étude des effets de l'hydrogène sur les mécanismes de plasticité à basses

températures dans les alliages ferritiques avec des amplitudes suffisantes. Ce sera l'objet du chapitre V de ce mémoire.

Bibliographie – III

- [1] A.M. Brass, *Corrosion Sci.*, 48, 3222 (2006)
- [2] S.M. Beloglazov, *J. Alloy. Compd.*, 356-357, 240 (2003)
- [3] I. Moro, « Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80 », Thèse de l'université de Toulouse (2009)
- [4] A. Szummer, E. Jezierska, K. Lublinska, *J. Alloy. Compd.*, 293-295, 356 (1999)
- [5] J. Chêne « L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité environnement », *PlastOx 2007*, EDP Sciences, pp. 131-145 (2009)
- [6] AM. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, *Techniques de l'ingénieur M175*
- [7] AM. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, *Techniques de l'ingénieur M176*
- [8] H.Dong, A.W. Thompson, *Mater. Sc. and Eng. A*, 188, 43 (1994)
- [9] D. Zander, I. Maroef, D. Olson, D. Eliezer, *J. Alloy. Compd.*, 356-357, 809 (2003)
- [10] T. Michler, J. Naumann, *Surf. Coat. Tech.*, 203, 1819 (2009)
- [11] R.B. Mc Lellan, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 1137 (1973)
- [12] P. Benaben, F. Durut, *Techniques de l'Ingénieur M1611*
- [13] P. Benaben, F. Durut ; *Techniques de l'Ingénieur M1610*
- [14] A. Shibata, H. Noda, M. Sone, Y. Higo, *Thin Solid Films*, 518, 5153 (2010)
- [15] J. Amblart, M. Froment, N. Spyrellis, *Surf. Technol.*, 5, 205 (1977)
- [16] Y. Badé, *Techniques de l'ingénieur M1605*
- [17] N.H. Ray, *J.Appl. Chem.*, 4, 21 (1954)
- [18] D. Figueroa, M.J. Robinson, *Corrosion Sci.*, 50, 1066 (2007)
- [19] E.M.K. Hillier, M.J. Robinson, *Corrosion Sci.*, 46, 715 (2004)
- [20] I.M. Robertson, *Eng. Fract. Mech.*, 68, 671 (2001)
- [21] T. Tabata, H.K. Birnbaum, *Scripta Metall.*, 18, 231 (1984)
- [22] T. Tabata, H.K. Birnbaum, *Scripta Metall.*, 17, 947 (1983)
- [23] I.M. Robertson, T. Tabata, W. Wei, F. Heubaum, H.K. Birnbaum, *Scripta Metall.*, 18, 841 (1984)
- [24] T. Michler, M.P. Balogh, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 35, 9746 (2010)
- [25] T. Michler, J. Naumann, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 35, 821 (2010)
- [26] I. Moro, L. Briottet, P. Lemoine, E. Andrieu, C. Blanc, G. Odemer, *Mater. Sc. and Eng. A*, 527, 7252 (2010)
- [27] I. Park, A.W. Thompson, *Metall. Trans. A*, 22, 1615 (1991)

Chapitre IV :

EFFETS DE L'HYDROGENE SUR LA RHEOLOGIE DES
ALLIAGES FERRITIQUES

Introduction

Ce chapitre est consacré, d'une part à l'étude de la rhéologie à la température ambiante des alliages ferritiques X14CrMo17 et Fe15Cr en fonction de la concentration en hydrogène introduite, d'autre part à l'effet de l'hydrogène sur la multiplication des dislocations. La bibliographie du chapitre I, sur les effets macroscopiques de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des alliages de structure cristalline cubique centrée, a mis en exergue la forte dépendance du comportement du matériau hydrogéné aux conditions expérimentales (électrolyte, potentiel et courant imposé si chargement en hydrogène cathodique, température...) et à la nature même du matériau (rôle des impuretés notamment). Ceci est particulièrement vrai en ce qui concerne la limite d'élasticité. On propose donc ici de fixer matériaux et conditions expérimentales de telle sorte que la concentration en hydrogène totale soit l'unique paramètre de l'étude. Ceci est rendu possible grâce à la méthode de chargement en hydrogène décrite au chapitre III. Le chargement gazeux permet de ne pas être tributaire d'effets électrochimiques, et autorise, lorsqu'il est combiné avec des dépôts de cuivre et de nickel, une variation contrôlée de la concentration en hydrogène introduite dans les éprouvettes, directement mesurable par catharométrie.

La loi d'Orowan, introduite au chapitre II de ce mémoire, exprime le fait que la vitesse de déformation macroscopique de tout matériau cristallin, indépendamment de sa structure cristalline, est le produit de la densité de dislocations mobiles participant à l'accommodation de la déformation par la vitesse de ces dislocations. Pour la microplasticité des métaux et alliages de structure cubique centrée, nous avons vu au chapitre II que les premiers stades de la plasticité sont liés à la multiplication des dislocations vis. En outre, la question de la définition de la limite d'élasticité a été clairement posée. Si la limite d'élasticité macroscopique correspond au mouvement généralisé des dislocations vis, il a été établi que des mouvements réversibles, puis irréversibles de dislocations coins avaient lieu en réalité pour des niveaux de contraintes bien inférieurs. Or, le mouvement précoce des segments coins est considéré comme une source de dislocations vis.

Dans une première partie, des résultats obtenus lors d'essais mécaniques menés sur des matériaux hydrogénés seront décrits et analysés à la lumière des travaux existants issus de la littérature. Une deuxième partie ciblera plus précisément les effets de l'hydrogène sur la nucléation de dislocations grâce à une méthode de nanoindentation in situ sous chargement en hydrogène cathodique. Après une description de la méthode expérimentale, ces résultats observés à l'échelle microscopique seront présentés puis interprétés dans le cadre de la plasticité à l'échelle macroscopique.

IV-1/ Effets de l'hydrogène sur la rhéologie des alliages ferritiques

IV-1-1/ Effets de l'hydrogène sur la rhéologie de l'acier X14CrMo17

Afin d'examiner l'influence de l'hydrogène sur le comportement plastique de l'alliage X14CrMo17, des essais de traction et de compression ont été mis en œuvre sur des éprouvettes de diamètre 10mm dont les plans sont donnés en annexe I. Les dépôts de cuivre et de nickel sont réalisés conformément à la méthode décrite au chapitre III. Etant donné la multiplicité des conditions d'hydrogénation employées ici, et bien que la concentration en hydrogène finalement obtenue soit le seul paramètre pertinent, les paramètres d'autoclaves (pression et température) ainsi que le revêtement employé seront stipulés pour chaque courbe présentée. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante à la vitesse de $5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

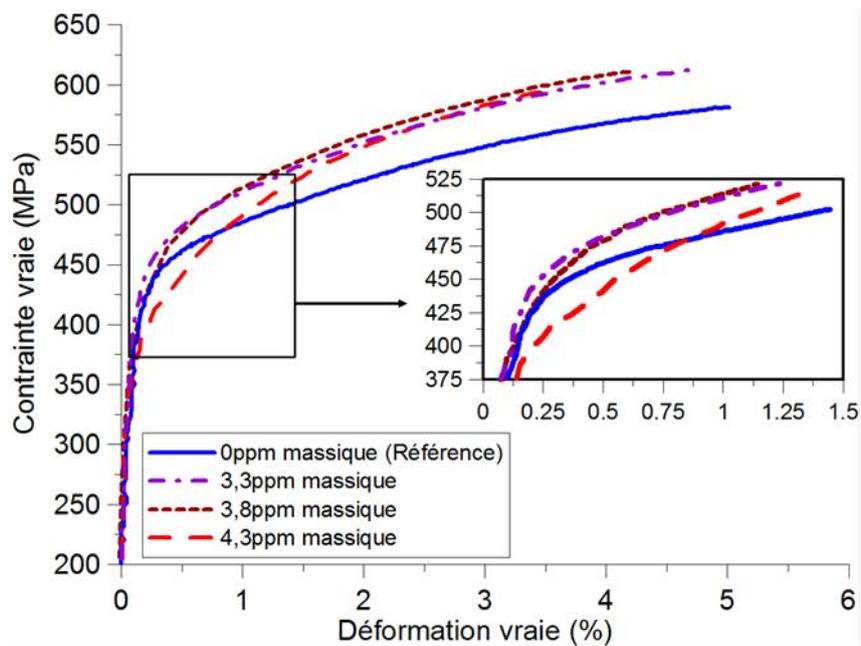


Figure IV-1 : Courbes de compression de l'acier X14CrMo17 à température ambiante à la vitesse de $5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$. L'éprouvette de référence est revêtue de cuivre et recuite à $450^\circ\text{C}/48\text{h}$. 3,3ppm massique ont été obtenus sur une éprouvette revêtue de nickel et hydrogénée à $450^\circ\text{C}/200\text{bars}/48\text{h}$. 3,8ppm correspondent à une éprouvette non revêtue hydrogénée à $450^\circ\text{C}/200\text{bars}/48\text{h}$ et 4,3 à une éprouvette revêtue de cuivre et hydrogénée à $450^\circ\text{C}/200\text{bars}/48\text{h}$.

La Figure IV-1 présente le comportement en compression de l'acier X14CrMo17 pour des concentrations en hydrogène comprises entre 0 et 4,3ppm massiques. Pour des taux de déformation totale supérieurs à 3%, il apparaît que l'hydrogène induit une hausse de la contrainte d'écoulement de 30MPa environ, peu sensible à la concentration en hydrogène

dans la gamme comprise entre 3,3 et 4,3ppm massiques. La plasticité de l'alliage est en revanche très sensible à la concentration en hydrogène entre la limite d'élasticité et 3% de déformation. Tandis que, dans cette gamme de déformations, l'introduction de 3,5ppm d'hydrogène conduit à ce qui peut être interprété simplement comme une hausse de la limite d'élasticité, un affaissement notable de la contrainte sur ce domaine est ensuite observé dès 3,8ppm, et amplifié pour 4,3ppm. Pour cette dernière valeur de concentration en hydrogène, la contrainte d'écoulement du matériau hydrogéné repasse en deçà de celle du matériau non hydrogéné entre 0,25% et 1% de déformation. Les courbes correspondantes présentant les taux d'écrouissages en fonction de la déformation sont tracées sur la Figure IV-2. On remarque qu'il est difficile sur la base des courbes présentées sur la Figure IV-1 de discerner avec précision la limite d'élasticité du matériau. En particulier, il est difficile de dire si l'hydrogène affecte réellement la limite d'élasticité ou si celui-ci affecte l'écrouissage dans les premiers stades de la déformation plastique. Ce point sera discuté dans le paragraphe IV-1-3. Puisqu'aucune limite d'élasticité n'est encore définie, les valeurs de déformation évoquées dans ce paragraphe font référence à des valeurs de déformation totale.

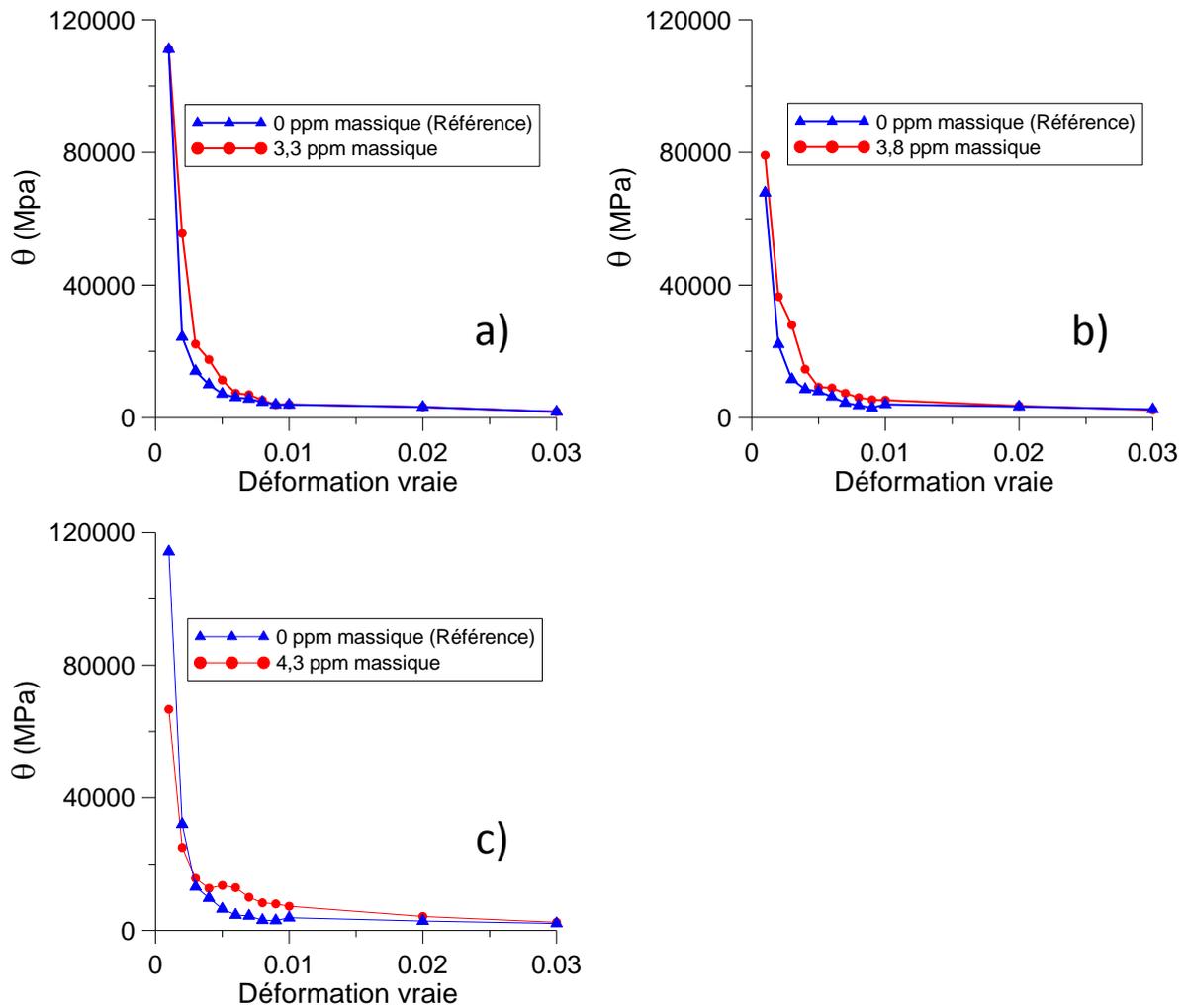


Figure IV-2 : Courbes d'écrouissage de l'acier X14CrMo17 obtenues à partir des essais de compression présentés sur la Figure IV-. a) Eprouvette de référence revêtue de nickel et recuite 450°C/48h, éprouvette hydrogénée à 450°C/200bars/48h revêtue de nickel contenant 3,3ppm massiques. b) Eprouvette de référence non-revêtue et recuite 450°C/48h, éprouvette hydrogénée à 450°C/200bars/48h non-revêtue contenant 3,8ppm massiques. c) Eprouvette de référence revêtue de cuivre et recuite 450°C/48h, éprouvette hydrogénée à 450°C/200bars/48h revêtue de cuivre contenant 4,3ppm massiques.

Pour des concentrations de 3,3 et 3,8ppm massiques, l'introduction d'hydrogène conduit à une hausse du taux d'écrouissage θ dès les plus faibles déformations jusqu'à un certain taux à partir duquel l'écrouissage du matériau hydrogéné rejoint celui du matériau de référence (cf. Figure IV-2). Cette valeur de déformation est de 0,01 pour 3,3ppm et 0,02 pour 3,8ppm. Pour une concentration en hydrogène de 4,3ppm massiques, le taux d'écrouissage du matériau hydrogéné est inférieur à celui du matériau de référence pour des déformations comprises entre 0,001 et 0,003. Au-delà, l'écrouissage du matériau hydrogéné redevient supérieur à celui du matériau de référence jusqu'à ce que 0,03 de déformation soit atteint. Pour cette valeur de

déformation, les taux d'écoulement du matériau de référence et du matériau hydrogéné deviennent identiques.

Les effets observés ne sont pas spécifiques aux essais de compression. En effet, on montre que l'hydrogène conduit à des effets identiques sur l'alliage X14CrMo17 sollicité en compression et en traction. La Figure IV-3 montre que 3,5ppm massiques d'hydrogène introduit conduit à une hausse de la contrainte d'écoulement de respectivement 24MPa et 20MPa à 2% et 4% de déformation totale en compression et en traction.

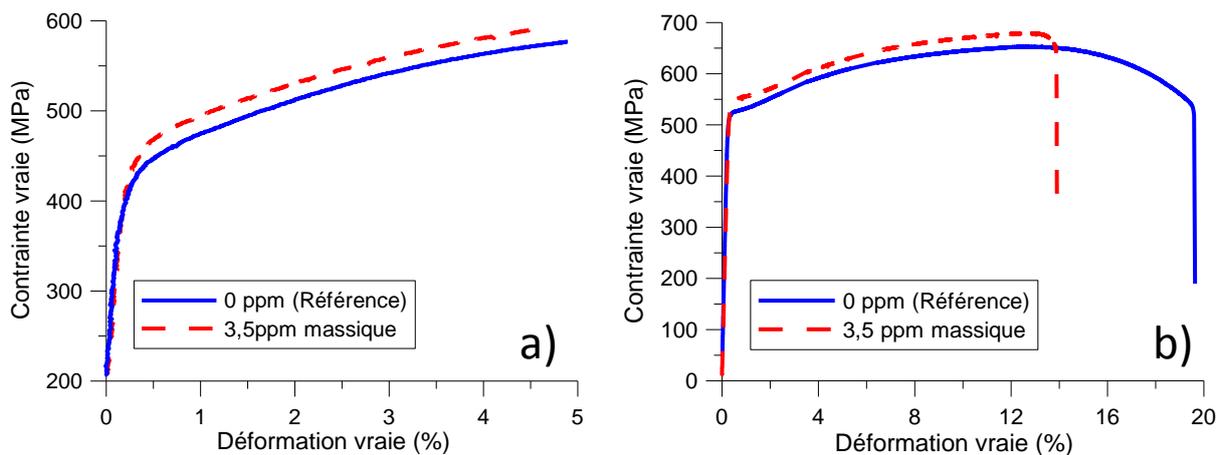


Figure IV-3 : a) Courbe de compression de l'alliage X14CrMo17 à température ambiante à la vitesse de $5.10^{-4}s^{-1}$. Les éprouvettes sont revêtues de cuivre puis recuites à $450^{\circ}C/48h$. L'éprouvette hydrogénée reçoit un traitement en autoclave à $300^{\circ}C/150bars/24h$. b) Courbes de traction obtenues dans des conditions d'hydrogénation identiques aux essais de compression.

IV-1-2/ Effets de l'hydrogène sur la rhéologie de l'alliage Fe15Cr

Des éprouvettes de traction et de compression de diamètres respectifs 5mm et 10mm sont usinées dans des barres d'alliage Fe15Cr. Les essais réalisés et présentés dans ce paragraphe sont en tous points identiques à ceux exposés plus haut pour l'acier X14CrMo17. Seules les conditions d'hydrogénation diffèrent et seront donc précisées pour chaque essai.

La Figure IV-4 présente le comportement mécanique en traction de l'alliage Fe15Cr de référence et l'influence sur celui-ci de l'hydrogène pour des concentrations de 2,3 et 2,6ppm massiques. La Figure IV-5 a) présente le comportement en compression du même matériau contenant 4,9ppm massiques d'hydrogène.

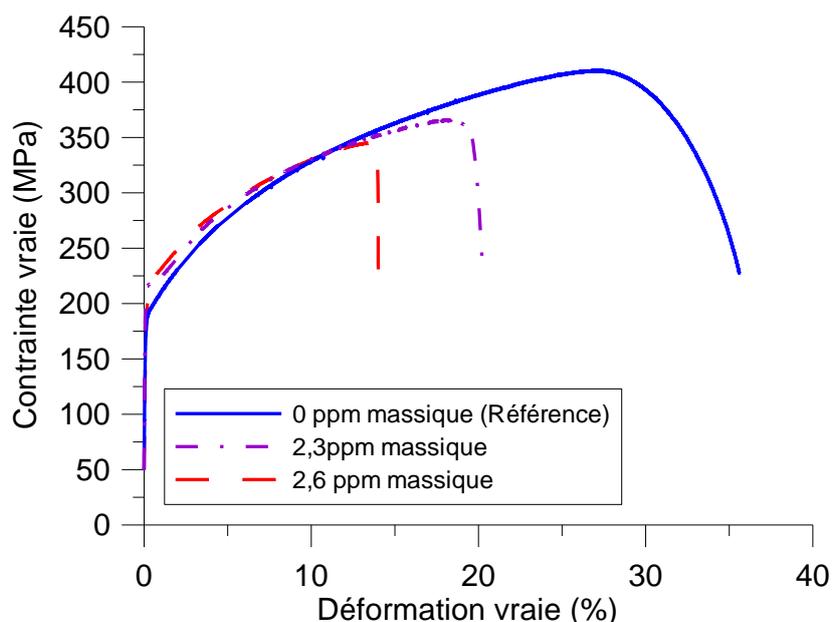


Figure IV-4 : Courbes de traction de l'alliage Fe15Cr à température ambiante à la vitesse de $5.10^{-4}s^{-1}$. L'éprouvette de référence est non-revêtue et recuite $650^{\circ}C/24h$. Les éprouvettes contenant 2,6 et 2,3ppm d'hydrogène sont revêtues de cuivre et hydrogénées à $650^{\circ}C/170bars/24h$. Le fait qu'elles ne soient pas issues du même lot de chargement en autoclave explique la légère différence de concentration obtenue.

D'emblée, on constate qu'en traction comme en compression, et pour des concentrations en hydrogène comprises entre 2,3 et 4,9ppm massiques, la limite d'élasticité macroscopique est nettement définie. De même, l'hydrogène a un effet plus nettement observable dans le premier pourcent de déformation plastique que dans le cas de l'acier X14CrMo17. D'un point de vue macroscopique, 2,3ppm d'hydrogène conduisent à une hausse de la limite d'élasticité conventionnelle de 20MPa, 2,6ppm à une hausse de celle-ci de 25MPa et 4,9ppm porte l'écart à 34MPa avec le matériau de référence. On constate de plus une baisse du taux d'écrouissage, fonction croissante de la concentration en hydrogène introduite comme indiqué sur la Figure IV-4. Les évolutions des taux d'écrouissage avec la déformation totale sont données pour 2,6ppm et 4,9ppm massiques sur les Figure IV-5 b) et Figure IV-6.

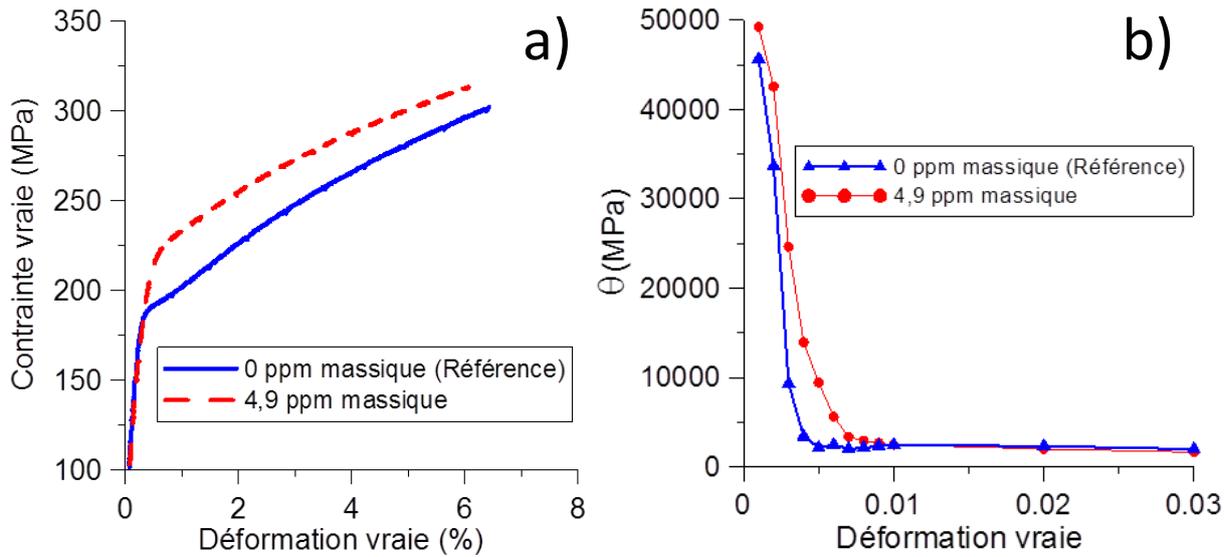


Figure IV-5 : a) Courbe de compression de l'alliage Fe15Cr à température ambiante à la vitesse de $5.10^{-4}s^{-1}$. L'éprouvette de référence est non-revêtue et recuite $650^{\circ}C/24h$ tandis que l'éprouvette hydrogénée a subi un traitement à $650^{\circ}C/170bars/24h$ en autoclave. b) Courbes d'évolution des coefficients d'écrouissage correspondantes en fonction de la déformation totale.

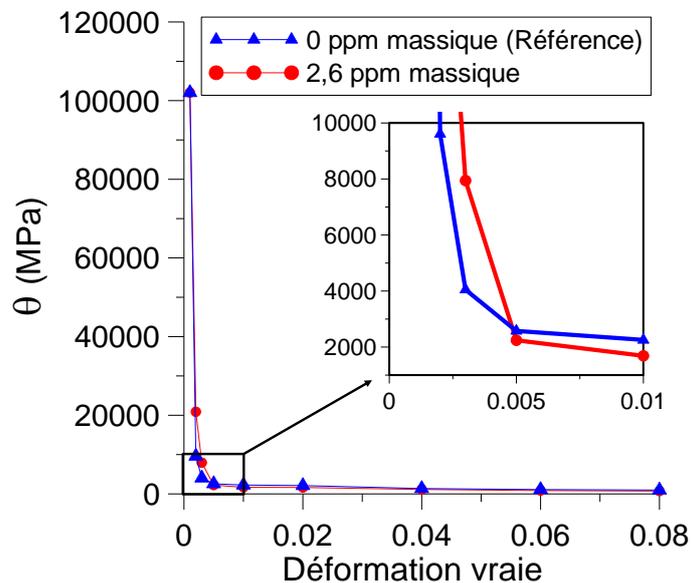


Figure IV-6 : Courbe d'évolution des coefficients d'écrouissages en fonction de la déformation totale obtenue lors d'essais de traction présentés sur la Figure IV-4.

Des résultats similaires sont obtenus pour des concentrations en hydrogène inférieures. Une hausse de 12MPa de la limite d'élasticité est constatée en traction pour une concentration de 1ppm (cf. Figure IV-7) tandis qu'un écart avec le matériau de référence de 10MPa est observé en compression pour 1,4ppm d'hydrogène mesurés (cf. Figure IV-8).

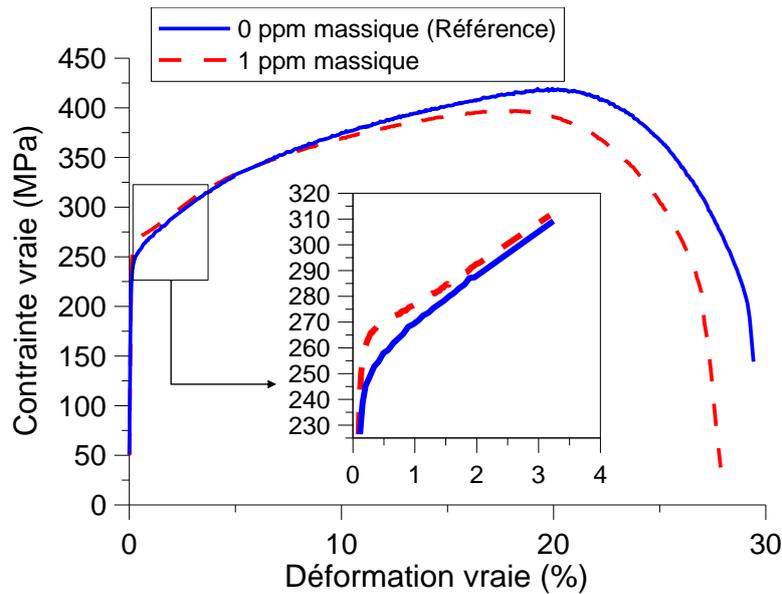


Figure IV-7 : Courbes de traction de l'alliage Fe15Cr à température ambiante à la vitesse de $5.10^{-4}s^{-1}$. L'éprouvette de référence est non-revêtue, recuite d'abord à $450^{\circ}C/48h$ puis à $300^{\circ}C/48h$. L'éprouvette hydrogénée est revêtue de cuivre puis recuite à $450^{\circ}C/48h$ avant de subir un traitement en autoclave à $300^{\circ}C/150bars/48h$.

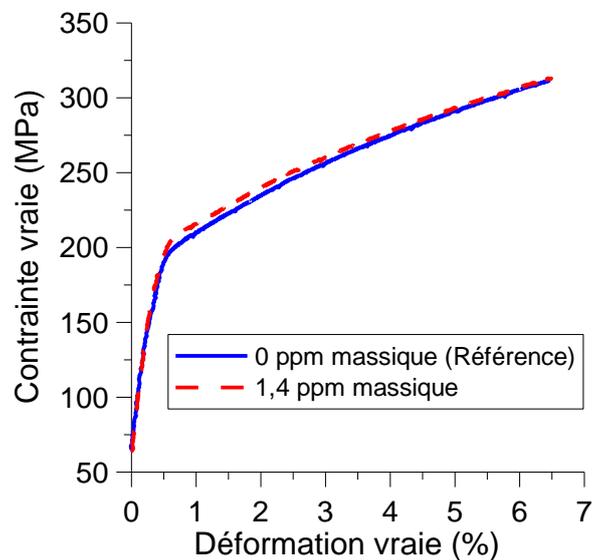


Figure IV-8 : Courbes de compression de l'alliage Fe15Cr à température ambiante à la vitesse de $5.10^{-4}s^{-1}$. L'éprouvette de référence est revêtue de cuivre, recuite d'abord à $450^{\circ}C/48h$ puis à $300^{\circ}C/48h$. L'éprouvette hydrogénée est revêtue de cuivre puis recuite à $450^{\circ}C/48h$ avant de subir un traitement en autoclave à $300^{\circ}C/150bars/48h$.

Dans le cas de l'alliage Fe15Cr, sur la gamme de concentrations en hydrogène comprise entre 1 et 4,9ppm massiques, on observe une augmentation de la limite d'élasticité macroscopique de l'ordre de 8MPa/ppm massique. Une hausse de la contrainte d'écoulement à 2% de déformation totale, dans des proportions similaires, apparaît également dans le cas de l'acier X14CrMo17 pour des concentrations allant jusqu'à 3,5ppm massiques.

IV-1-3/ Analyse de l'influence de l'hydrogène sur la rhéologie des alliages ferritiques à la température ambiante

Les résultats exposés dans les parties IV-1-1 et IV-1-2 sur les effets de l'hydrogène sur la rhéologie des alliages Fe15Cr et X14CrMo17 conduisent naturellement à la question de l'adoucissement ou du durcissement induit par l'hydrogène dans les alliages ferritiques. Certaines études menées par le passé ont mis en évidence un effet durcissant de l'hydrogène [1–3], d'autres un effet adoucissant [4–7]. La majorité de ces travaux portent sur des matériaux hydrogénés par voie cathodique. Enfin, certains articles ne rapportent aucun effet de l'hydrogène sur la rhéologie de matériaux hydrogénés par voie gazeuse [8,9]. Toutefois, l'hydrogénation de ces derniers étant réalisée à température ambiante. Il est légitime de supposer qu'une très faible concentration d'hydrogène est introduite dans ce cas. L'étude menée à ce sujet par Matsui et al.[1,4,5] fait sans nul doute partie des plus complètes. Les auteurs ont étudié les effets de l'hydrogène sur le comportement en traction de fers de puretés différentes, dans une gamme de température comprise entre 77K et 294K. Le chargement en hydrogène des éprouvettes a été réalisé par voie cathodique, en in-situ ou avant essai mécanique. Dans ce dernier cas, un temps d'exposition à température ambiante immédiatement après chargement a permis aux auteurs de moduler la concentration en hydrogène avant l'essai, sans toutefois permettre d'estimer celle-ci. Le chargement électrolytique en hydrogène est réalisé dans une solution à 0,1mol/l de $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ contenant une quantité de NaAsO_2 . Ce dernier est un poison pour la recombinaison de l'hydrogène adsorbé en dihydrogène. Si aucun dosage fiable n'a été réalisé, on peut supposer que l'activité de l'hydrogène dans ces conditions est très supérieure à celle de l'hydrogène gazeux.

Les chargements en hydrogène réalisés en cours d'essai de traction mettent en lumière un effet adoucissant de l'hydrogène pour des températures supérieures à 190K et un effet durcissant en-deçà. Toutefois, pour des grades de pureté inférieure, un durcissement est observé de nouveau à température ambiante. Les auteurs attribuent l'adoucissement à l'augmentation de la mobilité des dislocations vis en présence d'hydrogène et le durcissement à basses températures à l'épinglage par l'hydrogène des segments coins formant le double-décrochement.

Les résultats obtenus par Matsui et al. sur des éprouvettes de puretés variables, pré-chargées en hydrogène et tractionnées après des durées déterminées d'exposition à température ambiante sont similaires à ceux présentés dans les paragraphes IV-1-1 et IV-1-2. La Figure IV-9 a) montre l'effet de l'hydrogène sur la rhéologie du fer pur en traction à 200K pour des durées variables de désorption de l'hydrogène à température ambiante. On considère que les

concentrations en hydrogène retenues sont une fonction décroissante du temps d'exposition à l'ambiante. Les auteurs observent que pour une durée de désorption supérieure ou égale à 30 min, le chargement en hydrogène n'a plus d'effet, le comportement de l'éprouvette pré-hydrogénée étant équivalent à celui d'une éprouvette non hydrogénée.

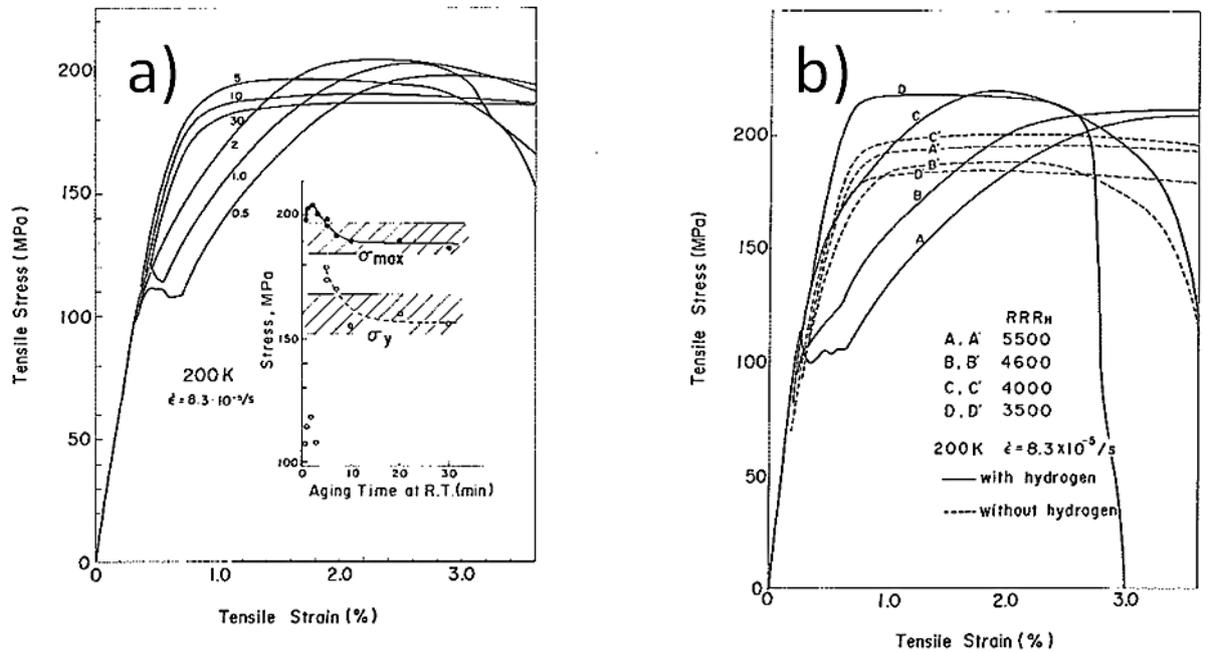


Figure IV-9 : a) Effet du vieillissement à température ambiante sur les courbes contrainte-déformation à 200K du fer pur ($RRR_H=4600$) hydrogéné. Le nombre sous les courbes est la durée d'exposition à température ambiante. σ_y est la contrainte à 0,1% de déformation plastique et σ_{max} est la contrainte maximale. b) Effet de l'hydrogène sur les courbes contrainte-déformation à 200K du fer de différents niveaux pureté. D'après [4].

Pour les durées de désorption les plus courtes, entre 30s et 2min, l'hydrogène conduit à une forte chute de la contrainte d'écoulement jusqu'à 2% de déformation totale. L'hydrogène diminue fortement la limite d'élasticité macroscopique du matériau et augmente le taux d'écroutissage. A partir de 2% de déformation totale, la contrainte d'écoulement du matériau hydrogéné devient supérieure de 20 à 30MPa à celle du matériau non-hydrogéné.

Pour les durées de désorption les plus longues, de 5 et 10min, l'effet de l'hydrogène peut être décrit comme une hausse de la limite d'élasticité, fonction croissante de la concentration retenue dans le matériau. On notera également que pour ces durées de désorption, la hausse apparente de la limite d'élasticité, de l'ordre de 5 à 10MPa, est suivie d'une chute de l'écroutissage.

A 200K, aux plus fortes concentrations d'hydrogène, la chute de la limite d'élasticité apparente suivie d'une augmentation importante du taux d'écroutissage en présence d'hydrogène est expliquée comme suit par les auteurs : L'hydrogène favorisant la mobilité des segments de dislocations vis, celles-ci deviennent mobiles pour des contraintes appliquées

inférieures à ce qui est observé en absence d'hydrogène et la limite d'élasticité chute. La forte mobilité des dislocations conduit à une rapide augmentation de leur densité. Conjointement, la concentration en hydrogène chute puisqu'il est supposé que l'hydrogène est transporté à la surface par les dislocations. Par conséquent, la mobilité des dislocations diminue pour atteindre son niveau en absence d'hydrogène et une franche augmentation du taux d'écroutissage est observée.

La Figure IV-9 b) présente les effets de l'hydrogène sur le comportement plastique à 200K du fer en fonction de la pureté de celui-ci. La pureté du matériau est indiquée par l'indice RRR_H (Residual Resistivity Ratio). Plus l'indice est élevé, plus le fer est pur. Matsui et al. observent que le fer de pureté supérieure ($RRR_H > 4600$) voit sa limite d'élasticité apparente chuter avec l'introduction d'hydrogène, tandis qu'une hausse de la limite élastique apparente est constatée pour les grades de pureté inférieures ($RRR_H = 3500$). Il a été montré par les mêmes auteurs que l'hydrogène produit une hausse de la limite d'élasticité du fer à température ambiante si la concentration en hydrogène introduite est inférieure à une valeur critique. Au-delà de cette concentration critique, une chute de la limite d'élasticité apparente est constatée. Selon les auteurs, plus le fer est pur, plus la valeur de cette concentration critique est basse.

Les essais réalisés sur l'acier X14CrMo17 et l'alliage Fe15Cr conduisent qualitativement aux mêmes résultats que ceux obtenus par Matsui et al. et décrits précédemment (cf. Figure IV-1 et Figure IV-9 a)). Comme présenté au paragraphe II-2 consacré à la microplasticité dans les alliages ferritiques, il est communément admis que la limite d'élasticité macroscopique ou apparente, qui correspond à la fin de linéarité de la courbe de contrainte-déformation, correspond au mouvement généralisé des segments de dislocations vis. Toutefois, cette limite d'élasticité ne correspond pas à un mouvement global, homogène et isotrope de l'ensemble des dislocations. En toute rigueur, dans le cas des alliages de structure cristalline cubique centrée, il faut différencier seuil de mobilité des dislocations coins et seuil de mobilité des dislocations vis, comme présenté figure II-7. On rappelle que l'intervalle entre la contrainte anélastique et la limite d'élasticité macroscopique donne lieu à la multiplication des dislocations vis. L'écart entre ces deux contraintes est faible en pratique, rendant complexe la distinction de ces deux contraintes lors d'essais mécaniques classiques. De plus, l'évolution de la contrainte d'écoulement immédiatement après franchissement de la contrainte anélastique est liée à la capacité de glissement dévié des segments de dislocations vis précédemment générées.

Dès lors, on peut interpréter en ces termes les phénomènes observés liés à l'introduction d'hydrogène. L'effet de l'hydrogène dans le fer pur observé par Matsui et al. après chargement suivi de 2 min d'exposition à l'ambiante et reporté Figure IV-9 peut être interprété de la même façon que l'effet observé Figure IV-1 pour une concentration d'hydrogène de 4,3ppm massiques dans l'acier X14CrMo17. On peut émettre l'hypothèse que l'hydrogène ne modifie pas la limite anélastique mais que celui-ci conduit à une extension du stade de multiplication de dislocations vis, et donc à une augmentation de la densité de segments vis. Ce phénomène adoucissant peut conduire à une baisse de la limite d'élasticité apparente. La contrainte liée au mouvement généralisé de segments vis peut ainsi apparaître dans le matériau hydrogéné pour des déformations plus importantes, sans pour autant que sa valeur soit modifiée. L'augmentation du taux d'écroutissage induit par l'hydrogène,

apparaissant aux environ de 0,5% de déformation totale dans le cas de l'acier X14CrMo17 contenant 4,3ppm d'hydrogène, peut être interprété comme un durcissement lié à la diminution de la probabilité de glissement dévié en présence d'hydrogène. Naturellement, la vérification de l'interprétation proposée ici n'est pas possible sur la seule base des essais de traction et de compression monotones réalisés dans le cadre de cette étude. Toutefois, Matsui et al. [1] notent bien l'augmentation de la densité de dislocations dans du fer pur déformé à 200K lors d'observations en microscopie électronique à transmission. Dans cette interprétation, on suggère l'existence d'une concentration en hydrogène seuil au-delà de laquelle la multiplication de segments vis est favorisée. On peut estimer cette concentration à 3,8ppm massiques dans le cas de l'acier X14CrMo17. On suppose dans ce cas que cette même concentration seuil n'a pas été atteinte pour 4,9ppm massiques dans le cas de l'alliage Fe15Cr.

La Figure IV-10 présente l'effet net de la concentration en hydrogène sur la contrainte d'écoulement à 300K de l'acier X14CrMo17 et de l'alliage Fe15Cr pour des déformations plastiques de 0,2% et 2%. La déformation plastique a été ici estimée par translation de la pente à l'origine du domaine linéaire élastique. Les courbes établies ici font référence aux essais de traction et de compression présentés dans les paragraphes IV-1-1 et IV-1-2.

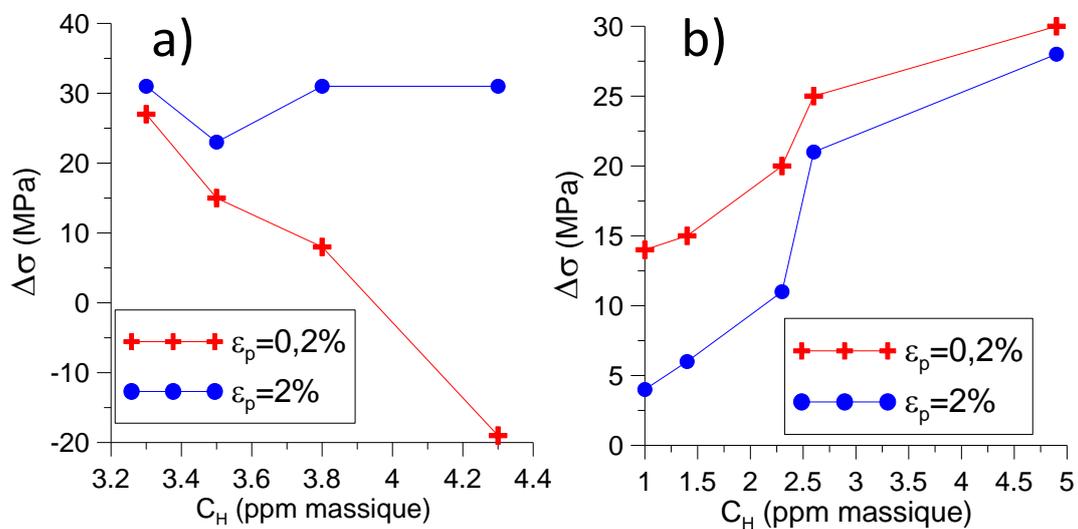


Figure IV-10 : Effet de la concentration en hydrogène C_H sur la contrainte d'écoulement à 300K à 0,2% et à 2% de déformation plastique dans : a) L'acier X14CrMo17 ; b) L'alliage Fe15Cr . Une valeur positive indique un effet durcissant, une valeur négative un effet adoucissant.

Globalement l'hydrogène a un effet plutôt adoucissant dans le cas de l'acier X14CrMo17 et plutôt durcissant dans le cas de l'alliage Fe15Cr. Ceci est en bon accord avec la littérature [1][4][10] si on considère l'alliage Fe15Cr et l'acier X14CrMo17 comme du fer de grades de

pureté différents, le premier de pureté supérieure au second, et si on tient compte du fait que la contrainte d'écoulement de l'acier à température ambiante est supérieure à celle de l'alliage Fe15Cr dans les conditions de référence. Contrairement à Matsui et al. [4] on n'observe pas que plus le fer est pur, plus l'hydrogène a un effet adoucissant et que plus le fer est allié et plus l'hydrogène a un effet durcissant. Comme Oguri et al. [10], nous constatons en revanche que plus la contrainte d'écoulement est élevée en l'absence d'hydrogène, plus l'hydrogène a tendance à provoquer un adoucissement et inversement, plus la contrainte d'écoulement est basse en l'absence d'hydrogène, plus celui-ci a tendance à causer un durcissement. Ces affirmations sont qualitativement équivalentes, puisque la contrainte d'écoulement est une fonction croissante du niveau de pureté dans les matériaux utilisés dans l'étude de Oguri et al. Toutefois, les résultats présentés ici semblent indiquer que le caractère plutôt adoucissant ou plutôt durcissant de l'hydrogène soit plus en relation avec un niveau de contrainte, c'est-à-dire avec un état microstructural initial avant hydrogénation, qu'avec la pureté des matériaux à proprement parler.

IV-2/ Effet de l'hydrogène sur la nucléation de dislocations

Au paragraphe précédent, une baisse de la contrainte d'écoulement aux premiers stades de la déformation plastique a été mise en évidence dans le cas des alliages ferritiques hydrogénés à partir d'une concentration seuil en hydrogène quantifiée à 3,8ppm massiques dans le cas de l'acier X14CrMo17. L'interprétation proposée suggère comme origine de ce phénomène une augmentation de la densité de dislocations en présence d'hydrogène, en se basant sur la théorie de la microplasticité des métaux et alliages de structure cubique centrée. On propose ici de vérifier cette hypothèse en utilisant la méthode de nanoindentation in situ sous chargement en hydrogène cathodique. Ces essais d'indentations ont été réalisés au sein du département Engineering Design and Materials du Norwegian University of Science and Technology de Trondheim en Norvège, en collaboration avec le Dr. Barnoush.

IV-2-1/ Présentation de la technique de nanoindentation

L'étude des effets de l'hydrogène sur la rhéologie a mis en évidence des effets différents, voire antagonistes suivant que l'on s'intéresse au régime micro-plastique, à la limite d'élasticité conventionnelle, ou au taux de durcissement. Il en ressort la nécessité de séparer les effets de l'hydrogène sur les différents mécanismes élémentaires de plasticité : Nucléation de dislocations, multiplication, mobilité, localisation ou dissémination du glissement sur un grain. Différentes techniques sont disponibles pour ces études. La présence sur nos échantillons de revêtements électrodéposés empêche la mise en œuvre de techniques de microscopie à sonde locale (AFM) pour le suivi des traces de glissement. La microscopie électronique à transmission est la technique privilégiée pour étudier qualitativement les

microstructures de déformation [1,11]. Une telle étude MET des microstructures de déformation de nos matériaux hydrogénés est présentée chapitre V. Son utilisation pour suivre les densités de dislocations est lourde à mettre en œuvre car elle nécessite une statistique importante. Notre laboratoire développe également des mesures globales de densités de dislocations par quantification de l'élargissement des pics en DRX [12–14]. Des premières tentatives ont été récemment conduites sur des matériaux hydrogénés cyclés en fatigue, mais les niveaux de déformation étudiés sont pour l'instant plus élevés que ceux qui nous intéressent ici. Dans une perspective de comprendre et modéliser les effets de l'hydrogène sur la plasticité de fond de fissure et la transition fragile ductile, il est important de connaître les effets de l'hydrogène sur la nucléation homogène de dislocations. Ce mécanisme joue en effet un rôle important dans le développement de la plasticité de fond de fissure des matériaux fragiles [15]. Le principe de la nanoindentation repose sur l'application d'une sollicitation mécanique locale à la surface d'un matériau à tester, de façon similaire à un essai de microdureté. D'un point de vue pratique, une force est appliquée sur une pointe en contact avec le matériau d'étude, comme schématisé Figure IV-11. Le rayon de la pointe, variable, peut être estimé à quelques centaines de nanomètres [16].

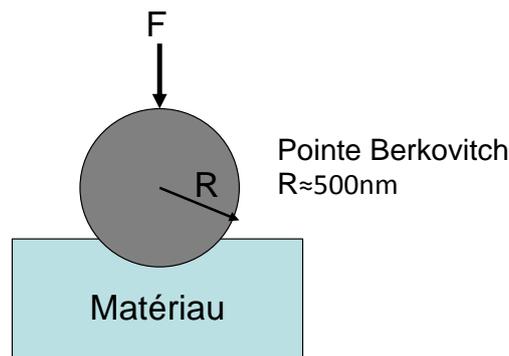


Figure IV-11 : Schéma de principe de nanoindentation.

Les essais de nanoindentation sont réalisés grâce à un triboindenteur faisant également fonction de microscope à force atomique (cf. Figure IV-12). Il est donc possible de relever la forme de l'indent laissée par la déformation plastique locale due à la pénétration de la pointe dans le matériau.

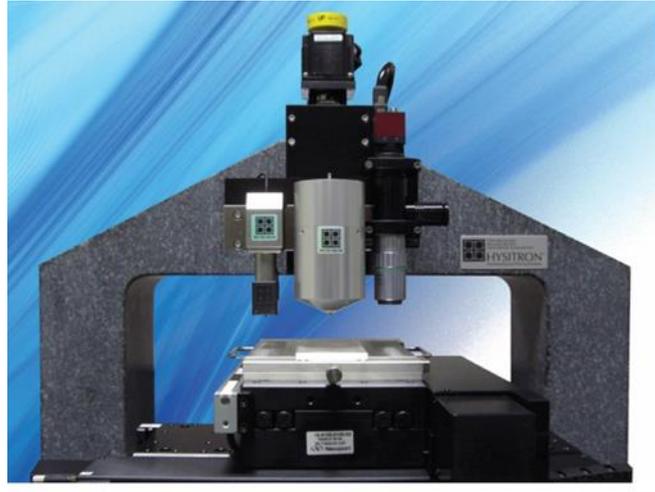


Figure IV-12 : Triboindenter Hysitron® TI950 utilisé dans notre étude présentée ici.

La réponse du matériau indenté à la sollicitation mécanique qui lui est imposée est caractérisée par les courbes force-déplacement de la pointe. Une courbe type est donnée Figure IV-13. Après une première portion de déformation élastique, survient généralement un enfoncement soudain de la pointe à force constante appelé « pop-in ». Au-delà de ce seuil de plasticité, le matériau indenté se déforme plastiquement.

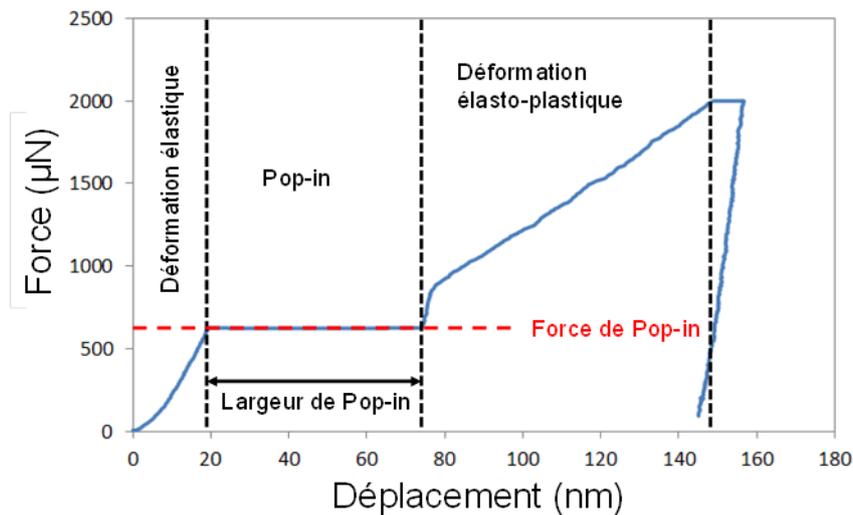


Figure IV-13 : Courbe de force-déplacement typique obtenue lors d'essais de nanoindentation sur des matériaux métalliques.

Le phénomène de pop-in peut avoir pour origine la rupture d'un film d'oxyde en surface du matériau indenté [17,18], la nucléation de dislocations à partir de sources existantes [19,20] ou la nucléation homogène de dislocations [21,22]. Le terme de nucléation homogène de dislocations désigne la nucléation d'un défaut à partir d'un cristal parfait sous l'effet d'une

contrainte de cisaillement s'approchant de la contrainte maximale théorique, autrement nommée cission résolue critique. Cette contrainte, résolue dans le plan de glissement de la dislocation ainsi nucléée, est généralement comprise entre $\mu/2\pi$ et $\mu/30$ où μ est le module de cisaillement du matériau considéré [16,23]. On considère que le volume de matière impactée par l'essai de nanoindentation est contenu dans un rayon de 200nm environ à l'apparition du pop-in [24]. La mesure des propriétés mécaniques du matériau se fait donc à une échelle très locale. Par conséquent, il est important de disposer d'une statistique suffisante afin de garantir la représentativité des résultats. Ceci implique que plusieurs indentations à condition expérimentale fixée sont nécessaires pour conclure quant aux propriétés mécaniques du matériau à cette échelle.

La nanoindentation in situ sous chargement en hydrogène cathodique est une technique mise au point très récemment et qui a prouvé son intérêt dans le cadre d'étude portant sur les effets de l'hydrogène sur la nucléation et la mobilité des dislocations dans différents métaux et alliages métalliques tel que l'aluminium pur polycristallin, le cuivre et le nickel monocristallins, les intermétalliques FeAl ou encore l'alliage Fe-3%Si polycristallin [16,24–28]. Le montage, mis au point initialement par Barnoush et Vehoff [25], se présente comme décrit Figure IV-14.

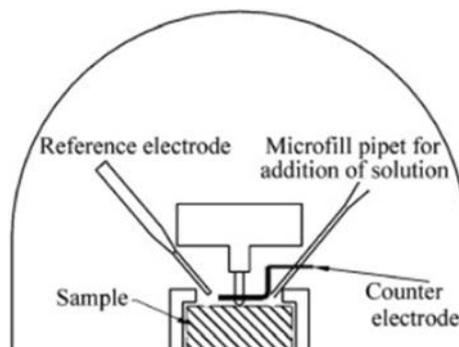


Figure IV-14 : Montage expérimental de nanoindentation in situ sous chargement en hydrogène cathodique. D'après [25].

Le matériau d'étude est placé sur le bâti rigide du nanoindenteur à l'intérieur d'une cellule électrochimique en Téflon[®] contenant l'électrolyte nécessaire au chargement en hydrogène. L'électrolyte est injecté dans la cellule depuis l'extérieur du nanoindenteur grâce à une pipette. Il est ainsi possible de contrôler le volume de solution et de maintenir son volume constant au cours de l'essai. Le chargement en hydrogène se fait à potentiel imposé grâce à un système à trois électrodes dont l'échantillon constitue l'électrode de travail. La contre-électrode est constituée d'un fil de platine et l'électrode de référence est de type Hg/Hg₂SO₄.

IV-2-2/ Procédure et résultats expérimentaux

Le matériau utilisé dans cette étude des effets de l'hydrogène sur la nucléation de dislocations est l'alliage Fe15Cr présenté au chapitre III de ce mémoire. Présenté brut de réception sous forme de barres de diamètre 14mm, le matériau a d'abord subi un recuit à 700°C/2h, puis un disque d'épaisseur 3mm et de diamètre 12mm a été prélevé. Un nouveau recuit sous argon de l'échantillon à 650°C durant 48h permet d'obtenir des grains d'une taille moyenne de 500µm environ. Ce dernier recuit permet également d'obtenir une microstructure équivalente à celle du matériau précédemment utilisé lors des essais mécaniques (cf.IV-1-2). En outre, ce traitement thermique permet d'obtenir une faible densité initiale de dislocations. La surface de l'échantillon est ensuite polie mécaniquement jusqu'à la pâte diamantée 0,25µm. Une cartographie EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) de l'échantillon permet de révéler l'orientation cristallographique des grains à la surface de l'échantillon. L'orientation des grains est présentée sur une figure de pôles inverse sur la Figure IV-15. Trois grains d'orientations cristallographiques différentes, dénommés dans la suite grain A, grain B et grain C sont repérés et choisis pour mener les essais d'indentation. Ces grains doivent présenter une désorientation moyenne la plus faible possible et une rugosité minimale afin de réduire autant que faire se peut la dispersion des résultats. Les orientations cristallographiques exactes des grains A, B et C sont définies selon les angles d'Euler (φ_1 , Φ , φ_2) [29] et consignées dans le Tableau IV-1.

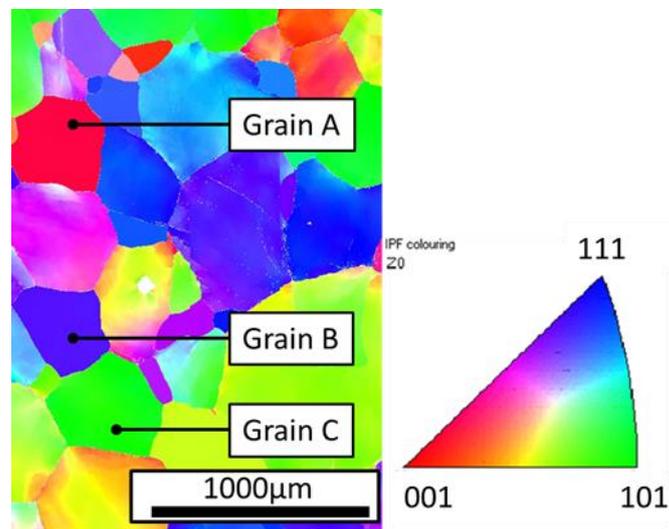


Figure IV-15 : Figure de pôles inverse de la surface de l'échantillon préparée pour les essais de nanoindentation. Les grains A, B, C d'orientation cristallographique uniforme sont choisis pour être indentés.

	φ_1	Φ	φ_2
Grain A	100°	10,7°	46,7°
Grain B	288°	41,5°	42,5°
Grain C	88°	40°	89°

Tableau IV-1 : Orientations cristallographiques moyennes des grains A, B et C définies par les angles d'Euler

Avant indentation, la surface de l'échantillon subit un électropolissage à potentiel imposé de 20V durant 30s dans une solution de méthanol à 1M H₂SO₄. La rugosité de la surface à indenter est ensuite contrôlée au moyen d'un microscope à force atomique et quantifiée par un indice RMS (Root Mean Square) d'environ 1nm sur 1μm².

Les essais d'indentation ont été réalisés au moyen d'un indenteur Hysitron TI 950 Triboindenter[®] équipé d'une pointe de diamant de type Berkovitch. Le montage utilisé est celui décrit sur la Figure IV-14. L'électrode de référence utilisée étant Hg/Hg₂SO₄, tous les potentiels électrochimiques annoncés dans la suite feront référence à cette électrode. Environ 0,23 mL de solution aqueuse à 0,05M Na₂SO₄ est introduite grâce à la pipette dans la cellule électrochimique de Téflon[®] contenant l'échantillon. Le pH de la solution électrolytique vaut 5,93. La courbe de polarisation de l'échantillon dans l'électrolyte choisi est présentée Figure IV-16.

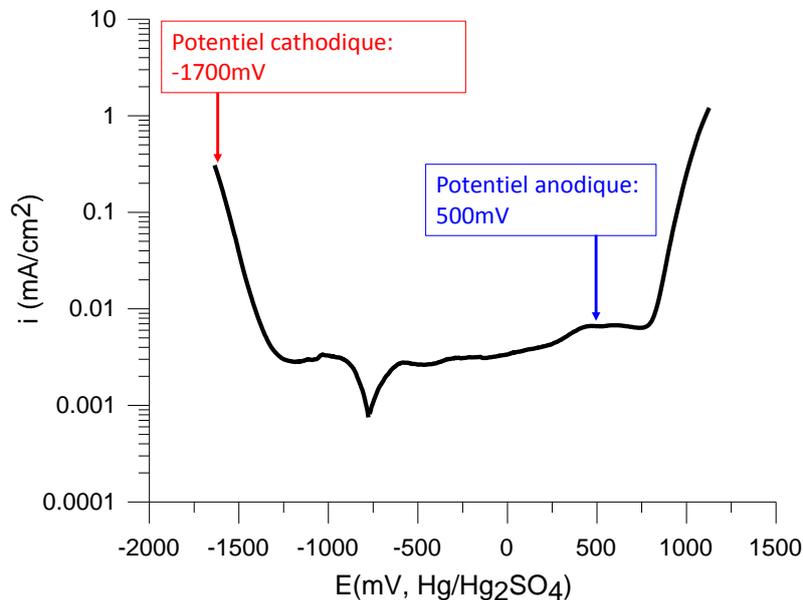


Figure IV-16 : Courbe de polarisation de l'échantillon d'alliage Fe15Cr dans 0,05M Na₂SO₄ établie à la vitesse de balayage de 10mV/s

Les séries d'indentations sont réalisées alternativement sous potentiel cathodique et sous potentiel anodique dans chaque grain. Le potentiel cathodique utilisé est fixé à -1700mV par rapport à l'électrode de référence, et a été choisi de façon à se placer dans le domaine de réduction des protons, donc de la formation de dihydrogène gazeux. Le potentiel anodique est fixé à 500mV par rapport à l'électrode de référence. Il correspond à un domaine de stabilité de l'eau et de passivation de l'alliage Fe15Cr. Aucune piqûration n'apparaît au potentiel de 500mV. Une désorption de l'hydrogène présent dans le matériau est attendue sous potentiel anodique [25].

Le profil de force imposé à l'indenteur correspond à une rampe de 8000 μ N/s suivi d'un maintien à 2000 μ N pendant 0,5s puis d'un second maintien au cours du déchargement de 0,25s à 10% de la valeur maximale de la force pour correction de la dérive [24]. Le profil de force imposé est présenté Figure IV-17 et reste inchangé quel que soit le potentiel électrochimique utilisé.

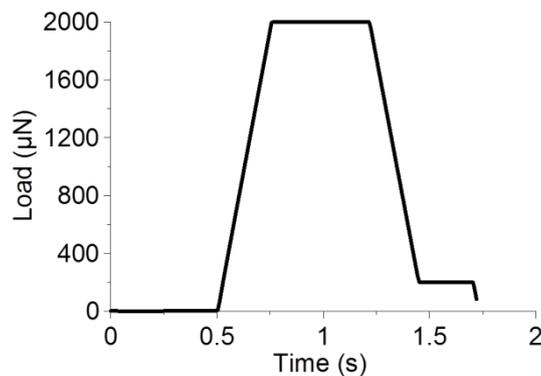


Figure IV-17 : Profil de force imposé à l'indenteur

Les courbes force-déplacement relevées sont de formes similaires dans chacun des trois grains. Deux courbes, l'une correspondant à une indentation sous potentiel anodique, l'autre à une indentation sous potentiel cathodique, toutes deux réalisées dans le grain B, sont présentées sur la Figure IV-18. On note en particulier que chaque courbe présente un pop-in tel que défini précédemment, indépendamment du potentiel électrochimique. De même, quel que soit le potentiel électrochimique imposé, le pop-in apparaît pour des déplacements supérieurs à 15nm dans chacun des grains indentés. Par conséquent, les pop-in ne peuvent pas dans le cas présent être liés aux films d'oxydes puisqu'il a été démontré que les oxydes natifs ont une épaisseur maximale de 4nm dans le cas des alliages fer-chrome à température ambiante en solution acide [30]. En particulier, Sugimoto et Sawada [31] ont montré par ellipsométrie que les alliages Fe (5-60)Cr ne produisent pas de couche d'oxyde d'épaisseur supérieure à 3,2nm dans une solution aqueuse à 1M Na₂SO₄, c'est-à-dire dans le cas précis de l'électrolyte utilisé ici.

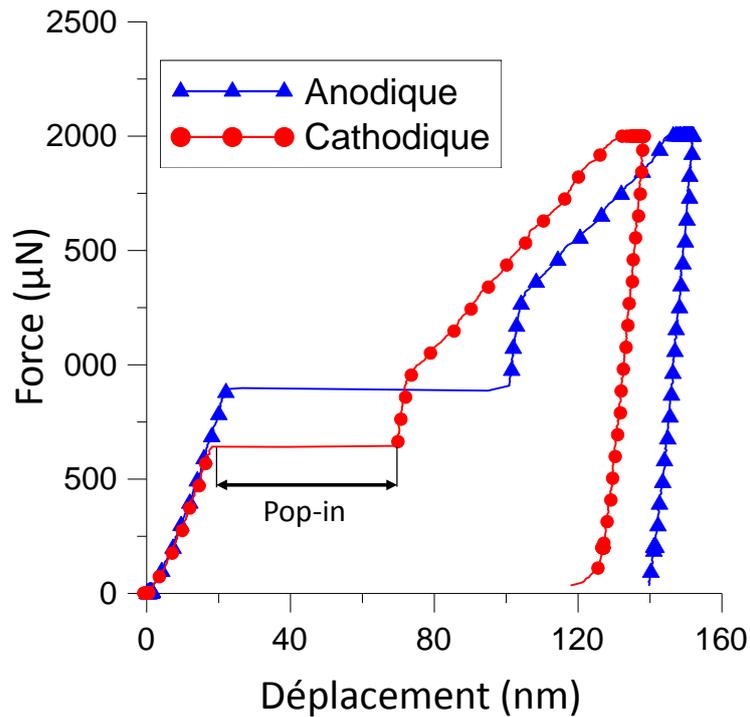


Figure IV-18 : Exemples de courbes force-déplacement correspondant à deux indentations réalisées sous potentiel anodique et cathodique dans le grain B

La distribution des forces de pop-in en polarisation anodique et cathodique dans les grains A, B et C est présentée Figure IV-19. Le nombre d'indentations réalisées sous polarisation anodique et représentées Figure IV-19 est, dans les grains A, B et C respectivement, de 119, 115 et 100. Sous polarisation cathodique, le nombre d'indentation est de 16, 7 et 36 dans les grains A, B et C respectivement. Les forces de pop-in moyennes dans les grains A, B et C, dans les cas de polarisations anodiques et cathodiques, sont données dans le Tableau IV-2 . On remarque que la force de pop-in moyenne dépend fortement de l'orientation cristallographique des grains indentés, indépendamment de la polarisation. De plus, il apparaît clairement que la force de pop-in moyenne est inférieure sous polarisation cathodique à celle obtenue sous polarisation anodique. Cette observation est valable dans les trois grains indentés.

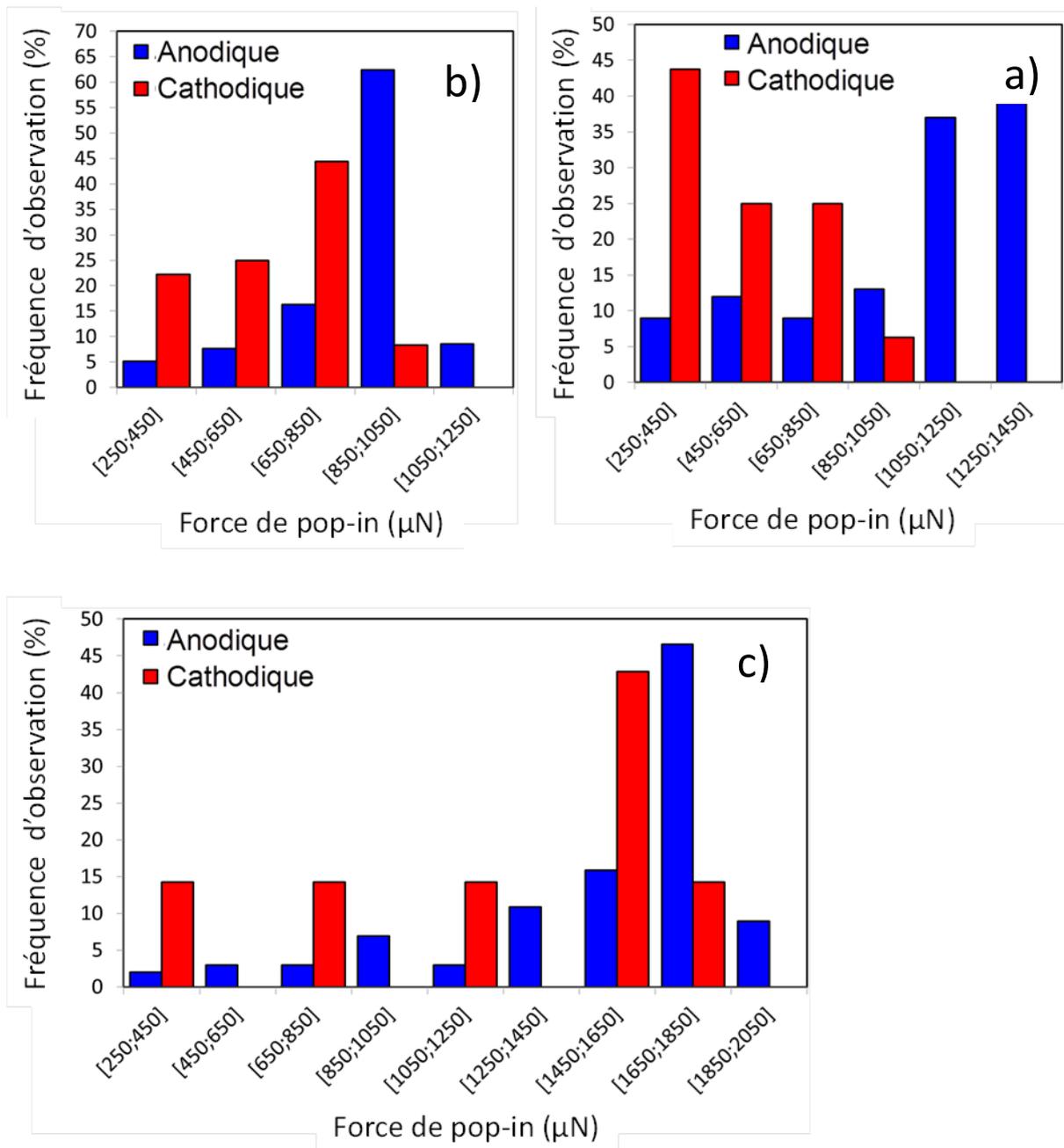


Figure IV-19 : Histogrammes de distribution des forces de pop-in sous polarisation anodique et cathodique dans : a) Le grain A, b) Le grain B, c) Le grain C.

$P_{\text{pop-in}}$ moyenne (μN)	Grain A	Grain B	Grain C
Anodique	1048	882	1527
Cathodique	558	627	1150

Tableau IV-2 : Force de pop-in moyenne dans les grains A, B et C sous potentiel anodique et cathodique

IV-2-3/ Analyse et interprétation des effets de l'hydrogène sur la force de pop-in

Dans le cas des matériaux recuits, la densité de dislocations est comprise entre $10^6/\text{cm}^2$ et $10^8/\text{cm}^2$ [32,33], ce qui équivaut à un espace moyen entre dislocations de 1 à $10\mu\text{m}$ [24]. Le volume de matériau impacté lors d'une indentation est contenu dans un rayon de 200nm à l'apparition du pop-in. Par conséquent, à l'échelle des expériences menées ici, le réseau cristallin peut être considéré comme parfait avant indentation, c'est-à-dire sans dislocations. La nucléation homogène de dislocations apparaît lorsque la contrainte dans le cristal indenté atteint une valeur seuil sous la pointe de l'indenteur. La contrainte de cisaillement requise pour l'émission d'une dislocation à partir d'un cristal parfait est définie dans les systèmes de glissement considérés et porte le nom de cission résolue critique. Le système de glissement activé est celui qui présente le facteur de Schmid le plus élevé.

Le cristal étant localement exempt de défaut, la contrainte de cisaillement maximale τ_{max} sous l'indenteur et la profondeur correspondante $z_{\tau_{max}}$ peuvent être évaluées en élasticité linéaire et exprimés sous la forme suivante [34]:

$$\tau_{max} = 0.31 \left(\frac{6PE_r^2}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3} \quad (\text{IV-1})$$

$$z_{\tau_{max}} = 0.48 \left(\frac{3PR}{4E_r} \right)^{1/3} \quad (\text{IV-2})$$

Où P est la force appliquée, R le rayon de la pointe Berkovitch utilisée et E_r le module d'élasticité réduit tel que :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (\text{IV-3})$$

L'indice 1 est relatif à la pointe en diamant de l'indenteur et l'indice 2 est relatif au matériau indenté. E et ν sont respectivement les modules de Young et de Poisson des deux solides. Le module d'élasticité réduit est obtenu expérimentalement pour chaque indentation réalisée au même titre que les courbes force-déplacement. Le rayon de la pointe Berkovitch noté R peut être estimé par ajustement du modèle de contact hertzien (Eq. IV-4) à la partie élastique des courbes force-déplacement obtenues expérimentalement [34].

$$P = \frac{4}{3} E_r \sqrt{R} h^{3/2} \quad (\text{IV-4})$$

h est la profondeur de pénétration de l'indenteur.

La contrainte de cisaillement maximale, calculée selon l'approche linéaire élastique isotrope et donnée par l'expression (IV-1), n'a toutefois pas de signification particulière si le matériau considéré est un cristal anisotrope dans lequel le glissement, donc l'accommodation de la déformation imposée, a lieu dans des plans et directions spécifiques définis comme systèmes de glissement. Si la solution découlant de la mécanique des milieux continus isotropes fournit une approximation largement usitée de la valeur absolue de la contrainte de cisaillement maximale sous la pointe au cours de l'indentation [24,28], elle ne permet pas d'expliquer la dépendance à l'orientation cristallographique de la force de pop-in moyenne mesurée.

Afin d'évaluer, dans les trois grains A, B et C, les contraintes de cisaillement correspondantes aux forces moyennes de pop-in observées et résolues dans les systèmes de glissement des matériaux de structure cubique centrée, une modélisation par éléments finis a été mise en place. Le modèle est linéaire élastique et utilise le logiciel Abaqus®. Le rayon de la pointe, considérée comme sphérique, a été évalué par ajustement du modèle de contact hertzien régi par l'expression (IV-4) à la portion élastique des courbes force-déplacement expérimentales présentées Figure IV-18. La valeur de 750nm ainsi déterminée est utilisée dans la simulation. Par manque de données expérimentales, les constantes élastiques choisies pour l'alliage Fe15Cr sont celles du fer pur et correspondent à la symétrie cubique du cristal [35] :

$$\begin{cases} C_{11} = 237 \text{ GPa} \\ C_{12} = 141 \text{ GPa} \\ C_{44} = 116 \text{ GPa} \end{cases} \quad (\text{IV-5})$$

La loi de Hooke généralisée s'exprime sous la forme :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & \dots & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & \vdots & & \vdots \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & C_{44} & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & C_{44} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \\ 2\varepsilon_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-6})$$

Les constantes élastiques de la pointe sont celles du diamant, le coefficient de Poisson valant 0,07 et le module de Young 1140GPa [16]. Le maillage compte 167636 éléments de type linéaire hexaédrique C3D10.

Les orientations du réseau cristallin vis-à-vis de la direction d'application de la charge sont données par les angles d'Euler mesurés par EBSD et donnés dans le Tableau IV-1 et correspondent au cas expérimental. Les contraintes de cisaillement sont calculées dans le cas des grains A, B et C dans les 12 systèmes de glissement du réseau cubique centré constitués des plans denses {110} et des directions denses <111> (cf. Chapitre II). Pour chaque grain, le système de glissement dans lequel la contrainte de cisaillement est la plus élevée est identifié. La contrainte de cisaillement résolue dans ce système de glissement de facteur de Schmid le plus élevé est tracée en fonction de la force appliquée sur la Figure IV-20. La contrainte de cisaillement maximale calculée analytiquement d'après la théorie de la mécanique des milieux continus isotrope est donnée pour référence.

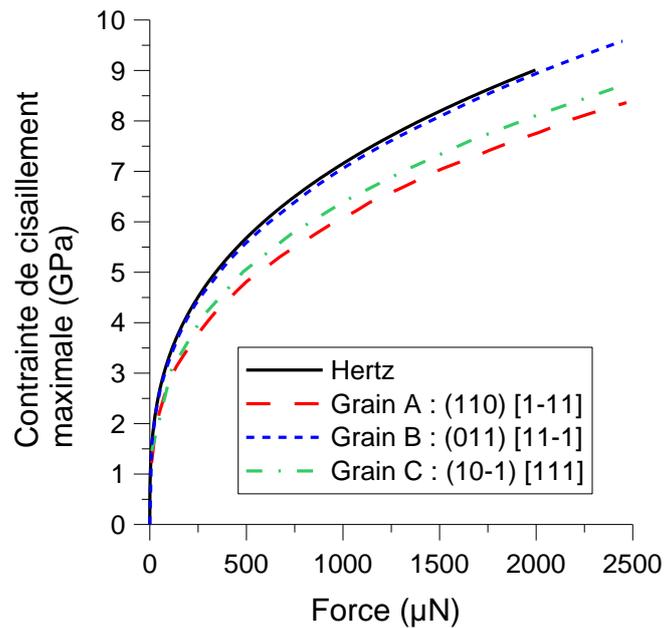


Figure IV-20 : Contraintes de cisaillement maximales obtenues dans les systèmes de glissement de facteur de Schmid le plus élevé pour les orientations cristallographiques des grains A, B et C. Les systèmes de glissement correspondant aux contraintes de cisaillement représentées sont spécifiés dans la légende. La contrainte de cisaillement maximale issue de la solution linéaire isotrope tracée d'après l'expression (IV-1) est référencée « Hertz » dans la légende.

Les différences entre la contrainte issue de la solution analytique et les contraintes résolues calculées par éléments finis correspondent à des différences de position du point de contrainte de cisaillement maximal sous la pointe de l'indenteur, comme mis en évidence sur la Figure IV-21. Ceci correspond avec ce qui a par ailleurs déjà été remarqué par différents auteurs dans des cas similaires [22,36].

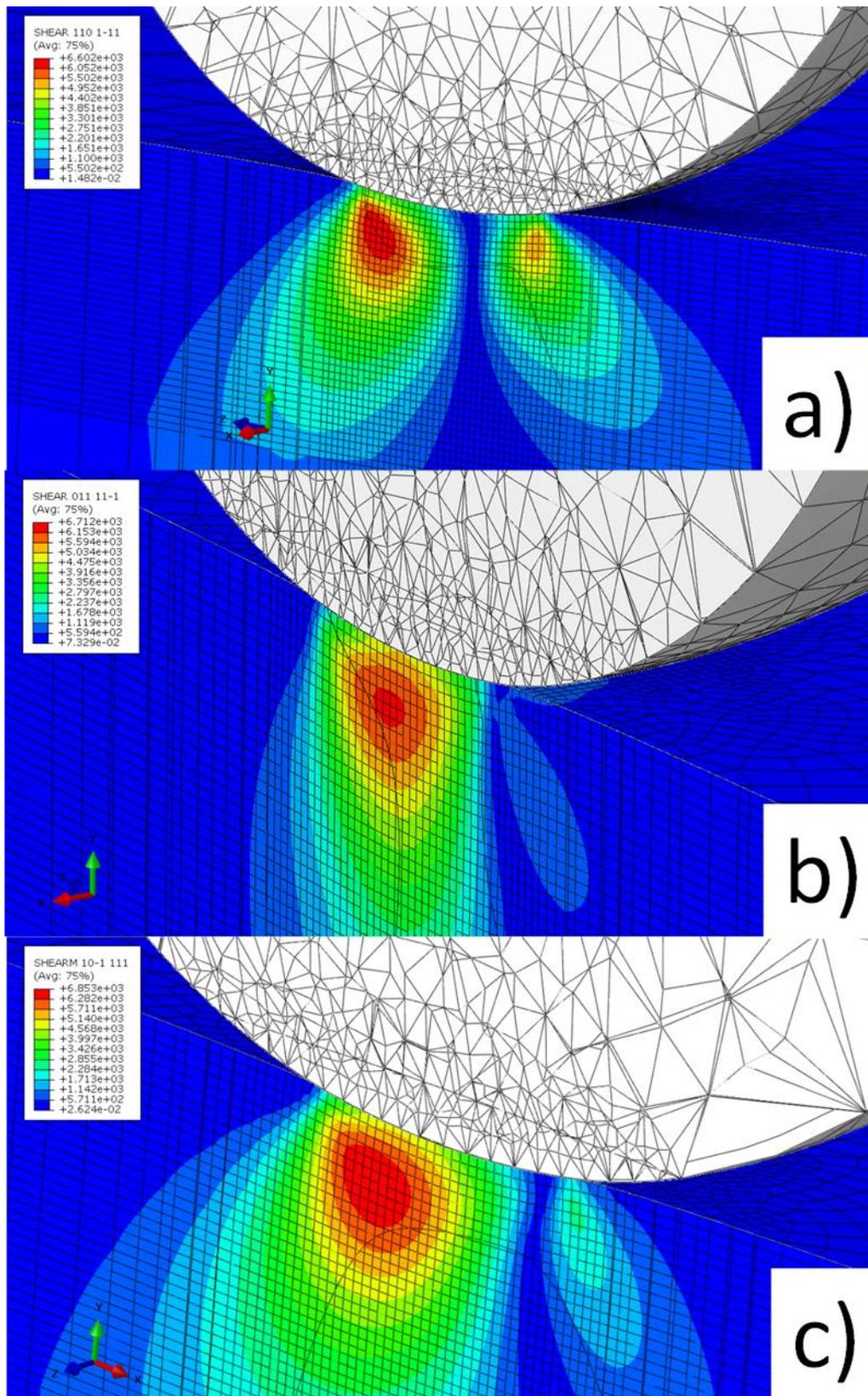


Figure IV-21 : Contraintes de cisaillement résolues a) dans le grain A dans le système de glissement (110)[1-11] ; b) dans le grain B dans le système de glissement (011)[11-1] ; c) dans le grain C dans le système de glissement (10-1)[111]. Les contraintes sont exprimées en MPa.

Les évolutions des contraintes de cisaillement en fonctions de la force appliquée (cf. Figure IV-20) permettent d'obtenir la contrainte de cisaillement résolue dans le système de glissement de plus haut facteur de Schmid correspondant à la force de pop-in moyenne mesurée expérimentalement. Les contraintes de cisaillement résolues, τ_{pop-in} , correspondantes aux forces de pop-in moyennes dans les grains A, B et C sous polarisation anodique et cathodique sont données dans le Tableau IV-3. Le module de cisaillement du fer pur, μ , vaut approximativement 83GPa [37]. La contrainte de cisaillement correspondant à l'apparition du pop-in peut être présentée sous la forme d'une fraction du module de cisaillement. Dans ce cas, comme mis en évidence dans le Tableau IV-3, τ_{pop-in} est comprise entre $\mu/12$ et $\mu/13$ sous polarisation anodique tandis sous polarisation cathodique, τ_{pop-in} vaut entre $\mu/13$ et $\mu/17$. Sur la base de cette dernière observation, on conclut que la polarisation cathodique induit une baisse de la contrainte de cisaillement de pop-in, résolue sur les systèmes de glissement de facteurs de Schmid les plus élevés, de respectivement 19,8%, 11,5% et 8,5% dans les grains A, B et C.

		Système de glissement	τ_{pop-in} (GPa)	τ_{pop-in}/μ
Grain A	Anodique	(110)[1-11]	6,21	1/13
	Cathodique		4,98	1/17
Grain B	Anodique	(011)[11-1]	6,75	1/12
	Cathodique		5,98	1/14
Grain C	Anodique	(10-1)[111]	7,10	1/12
	Cathodique		6,50	1/13

Tableau IV-3 : Contraintes de cisaillement résolues correspondant aux forces de pop-in moyennes observées expérimentalement dans les grains A, B et C.

La diminution de la force de pop-in, due à l'augmentation de la concentration en hydrogène, est parfaitement cohérente avec les résultats de différentes études menées sur le sujet. Ce phénomène apparaissant simultanément avec une diminution de la largeur de pop-in a en effet été observé entre autres dans le cas du vanadium pur [28], du nickel pur [25] et dans l'alliage Fe-3%Si [27].

L'hypothèse selon laquelle l'apparition de pop-in est due au mécanisme de nucléation homogène de dislocations est supportée par le fait que dans cette étude, l'apparition de ce phénomène ne peut pas être due à la rupture de films d'oxydes d'une part, et que d'autre part la probabilité d'activer une source existante est assez faible étant donné la densité de dislocation estimée et le volume de matière impacté par l'indentation. La modélisation de nanoindentation par éléments finis présentée a permis d'estimer les contraintes résolues dans chaque plan de glissement du cristal cubique centré, quel que soit son orientation cristallographique vis-à-vis de la direction de la charge appliquée. Il a été montré, sur la Figure IV-20, que les valeurs de contraintes maximales résolues dans les systèmes de glissement les plus favorablement orientés pour le glissement sont du même ordre de grandeur

que l'estimation obtenue analytiquement par le modèle isotrope basé sur la théorie du contact de Hertz. Si on considère que les systèmes de glissement opérant dans l'alliage Fe15Cr sont du type $\langle 111 \rangle \{110\}$ [38], et qu'un unique système de glissement est activé à l'apparition du pop-in, celui-ci étant celui ayant le facteur de Schmid le plus élevé, la contrainte de cisaillement résolue τ_{pop-in} doit nécessairement correspondre à la cission résolue critique du matériau indenté.

En effet, en l'absence d'hydrogène dans le matériau, c'est-à-dire sous polarisation anodique, τ_{pop-in} est comprise entre $\mu/12$ et $\mu/13$ tandis que la cission résolue critique des alliages et métaux cristallins est généralement estimée entre $\mu/2\pi$ et $\mu/30$ [16,23]. De plus, il a été montré plus haut que τ_{pop-in} varie peu en fonction du grain considéré. En d'autres termes, l'orientation du cristal vis-à-vis de la direction de la charge ne modifie pas la contrainte de cisaillement dans le cristal liée à l'apparition du pop-in. Ceci est en bon accord avec le mécanisme de nucléation homogène de dislocations et abonde dans le sens de l'hypothèse de départ selon laquelle le pop-in est une manifestation de ce mécanisme de nucléation de dislocations.

Par ailleurs, la cohérence des résultats concernant l'estimation de τ_{pop-in} issu de grains d'orientations cristallographiques différentes démontre la pertinence de la méthode de calcul des contraintes de cisaillement résolues basée sur la simulation par éléments finis. Par exemple, pour une force de $1000\mu\text{N}$ appliquée sur l'indenteur, le modèle isotrope basée sur la théorie du contact hertzien surestime de 19% la contrainte de cisaillement maximale sous la pointe dans le grain A (cf. Figure IV-20).

Les résultats sur les effets de l'hydrogène, consignés dans le Tableau IV-3, montrent que la contrainte de cisaillement requise pour la nucléation homogène de dislocations est réduite de 8,5% à 19,8% sous polarisation cathodique, donc en présence d'hydrogène. Ceci signifie bien que l'hydrogène promeut la nucléation homogène de dislocations. Cet effet de l'hydrogène peut être expliqué par la théorie du « defactant concept » d'abord introduite par Kirchheim [39] et ensuite appliquée au cas des effets de l'hydrogène observés par nanoindentation [27]. Selon cette théorie, la diminution de l'énergie d'activation de nucléation homogène de dislocations est la conséquence d'une réduction de l'énergie de faute d'empilement et d'une diminution de l'énergie de cohésion des liens interatomiques. Ce dernier point est en bon accord avec la diminution du module de cisaillement observé par Lunarska et al. dans du fer pur hydrogéné [40] et avec les simulations de dynamique moléculaire réalisées par Taketomi et al. [41].

La nucléation homogène de dislocations, apparaissant pour des contraintes inférieures en présence d'hydrogène, va dans le sens d'une augmentation de la densité de dislocations. Il s'agit donc ici d'un effet adoucissant de l'hydrogène, en référence à la discussion menée au paragraphe IV-1-3/. Une augmentation de la densité de dislocations en présence d'hydrogène est en bon accord avec l'étude par microscopie en transmission de Matsui et al. [1] dans le cas du fer pur chargé cathodiquement et déformé à 3% à 200K en traction. Tabata et Birnbaum [11] ont également conclu à une augmentation de la densité de dislocations due à l'hydrogène dans du fer pur à la suite d'une étude en microscopie en transmission au cours de laquelle des lames sont déformées in situ sous pression partielle d'hydrogène gazeux.

Conclusion

Dans une première partie, une étude des effets de l'hydrogène sur la rhéologie des alliages ferritiques X14CrMo17 et Fe15Cr a été menée sur une plage de concentrations comprise entre 1ppm massique et 4,9ppm massique, à température ambiante et à vitesse de déformation imposée de $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Dans cette gamme de concentration, plusieurs effets de l'hydrogène sur les alliages ferritiques ont été mis en évidence. Premièrement, on a montré qu'il existe une concentration en hydrogène seuil en dessous de laquelle une simple augmentation de la contrainte d'écoulement macroscopique par rapport au matériau non-hydrogéné est observée, et au-dessus de laquelle la contrainte d'écoulement macroscopique est en plus affectée dans les premiers stades de la plasticité. Ces résultats obtenus au moyen d'essais de traction et de compression sont en bon accord avec les différentes études disponibles dans la littérature. On montre que cette concentration en hydrogène seuil est dépendante de la microstructure initiale du matériau. Plus la contrainte d'écoulement du matériau de référence est élevée, plus la concentration en hydrogène seuil est basse. Cette concentration seuil est estimée à 3,8ppm massique dans le cas de l'acier X14CrMo17. Cette constatation rejoint celle émise par Matsui et al. [4] et Oguri et al. [10]. Toutefois, ces derniers ne sont pas parvenus à quantifier la valeur de la concentration seuil. Pour des concentrations inférieures à la concentration seuil, les effets de l'hydrogène peuvent être interprétés en termes d'effets sur la mobilité des dislocations vis, et macroscopiquement, l'effet de l'hydrogène peut être interprété comme une hausse de la limite d'élasticité. Pour des concentrations supérieures à la concentration seuil, la présence d'hydrogène dans le matériau affecte sensiblement le domaine de déformations lié à la microplasticité des métaux et alliages de structure cubique centrée. Ce qui peut être interprété d'abord comme une baisse de la limite d'élasticité macroscopique peut également être compris dans le cadre du formalisme introduit par Brown et Ekvall [42]. Dans ce cas, l'effet de l'hydrogène peut être vu comme une extension du stade de déformation compris entre la limite anélastique et la contrainte à laquelle la saturation de la densité de dislocations est atteinte. D'un point de vue macroscopique, cette extension, compatible avec une hausse de la densité de dislocation, est de nature à diminuer la contrainte d'écoulement sur la plage de déformation associée. La forte augmentation du taux d'écrouissage qui s'en suit peut être interprétée comme une diminution de la probabilité de glissement dévié. Si, pour des concentrations supérieures à la concentration seuil, le stade de multiplication des dislocations vis est étendu, la densité de dislocations doit s'en trouver modifiée. C'est ce qui est en effet remarqué par différents auteurs en microscopie en transmission.

Dans une seconde partie de ce chapitre, les effets de l'hydrogène sur la nucléation homogène de dislocations ont été étudiés au moyen d'essais de nanoindentation in situ sous chargement en hydrogène électrolytique dans le cas de l'alliage Fe15Cr. Cette méthode permet d'estimer le cisaillement nécessaire à la nucléation d'une dislocation dans un cristal parfait. L'analyse des résultats expérimentaux, faite à l'aide d'une modélisation par éléments finis dans le domaine élastique linéaire, permet de calculer les contraintes correspondant à la nucléation homogène de dislocations dans tous les systèmes de glissement du cristal. On montre, d'une part, qu'en l'absence d'hydrogène la contrainte de nucléation résolue est comprise entre $\mu/12$ et $\mu/13$, soit proche de la valeur théorique de cisaillement résolue critique généralement estimée à

$\mu/10$. D'autre part on montre que cette contrainte est réduite de 8,5% à 19,8% en présence d'hydrogène. Bien que la méthode ne permette pas d'estimer la concentration en hydrogène introduite, et que les résultats ne tiennent pas compte d'éventuels effets de l'hydrogène sur les sources de dislocations existantes, les résultats obtenus vont dans le sens d'une augmentation de la densité de dislocation pendant les tout premiers stades de la déformation lorsque le matériau est hydrogéné. En supposant que la concentration en hydrogène introduite dans l'alliage Fe15Cr par voie cathodique est supérieure à celle introduite par voie gazeuse, le mécanisme de nucléation homogène de dislocations est proposé comme l'un des facteurs expliquant la modification de la microplasticité des alliages ferritiques par l'hydrogène.

Bibliographie - IV

- [1] H. Matsui, H. Kimura, S. Moriya, *Mater. Sci. Eng.* 40, 207(1979)
- [2] S. Asano, R. Otsuka, *Scr. Metall.* 10, 1015 (1976)
- [3] S. Asano, R. Otsuka, *Scr. Metall.* 12, 287 (1978)
- [4] S. Moriya, H. Matsui, H. Kimura, *Mater. Sci. Eng.* 40, 217 (1979)
- [5] H. Matsui, H. Kimura, A. Kimura, *Mater. Sci. Eng.* 40, 227(1979)
- [6] H. Dong, A.W. Thompson, *Mater. Sci. Eng. A* 188, 43 (1994)
- [7] E. Lunarska, V. Novak, N. Zarubova, S. Kadeckova, *Scr. Metall.* 17, 705 (1983)
- [8] I. Moro, L. Briottet, P. Lemoine, E. Andrieu, C. Blanc, G. Odemer, *Mater. Sci. Eng. A* 527, 7252 (2010)
- [9] T. Michler, J. Naumann, *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 821 (2010)
- [10] K. Oguri, H. Kimura, *Scr. Metall.* 14, 1017 (1980)
- [11] T. Tabata, H.K. Birnbaum, *Scr. Metall.* 17, 947 (1983)
- [12] A. Borbély, J.H. Driver, T. Ungár, *Acta Mater.* 48, 2005 (2000)
- [13] A. Borbély, T. Ungár, *Comptes Rendus Phys.* 13, 293 (2012)
- [14] P. Gay, P. Hirsch, A. Kelly, *Acta Metall.* 1, 315 (1953)
- [15] G. Schoeck, W. Püschl, *Philos. Mag. A* 64, 931 (1991)
- [16] A. Barnoush, *Acta Mater.* 60, 1268 (2012)
- [17] W.W. Gerberich, S.K. Venkataraman, H. Huang, S.E. Harvey, D.L. Kohlstedt, *Acta Metall. Mater.* 43, 1569 (1995)
- [18] M. Pang, D. Eakins, M. Norton, D. Bahr, *Corrosion* 57, 523 (2001)
- [19] D.F. Bahr, D.E. Kramer, W.W. Gerberich, *Acta Mater.* 46, 3605 (1998)
- [20] M.J. Cordill, N.R. Moody, W.W. Gerberich, *Int. J. Plast.* 25, 281 (2009)
- [21] D. Catoor, Y.F. Gao, J. Geng, M.J.N.V. Prasad, E.G. Herbert, K.S. Kumar, G.M. Pharr, E.P. George, *Acta Mater.* 61, 2953 (2013)
- [22] T.L. Li, Y.F. Gao, H. Bei, E.P. George, *J. Mech. Phys. Solids* 59, 1147 (2011)
- [23] J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press Ltd., 1964.
- [24] A. Barnoush, H. Vehoff, *Corros. Sci.* 50, 259 (2008)
- [25] A. Barnoush, H. Vehoff, *Scr. Mater.* 55, 195 (2006)
- [26] A. Barnoush, M. Asgari, R. Johnsen, *Scr. Mater.* 66, 414 (2012)
- [27] A. Barnoush, H. Vehoff, *Acta Mater.* 58, 5274 (2010)
- [28] E. Tal-Gutelmacher, R. Gemma, C.A. Volkert, R. Kirchheim, *Scr. Mater.* 63, 1032 (2010)
- [29] H.-J. Bunje, *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods*, Butterworth-Heinemann, 1983.
- [30] S. Jin, A. Atrens, *Appl. Phys. A Solids Surfaces* 50, 287 (1990)
- [31] K. Sugimoto, Y. Sawada, *Corros. Sci.* 17, 425 (1977)
- [32] C. Dunn, E. Kogh, *Acta Metall.* 5, 548 (1957)
- [33] D. Moon, *Mater. Sci. Eng.* 7, 103 (1971)
- [34] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, 2003.
- [35] H.M. Ledbetter, R.P. Reed, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2, 531 (1973)

- [36] I. Salehinia, S.K. Lawrence, D.F. Bahr, *Acta Mater.* 61, 1421 (2013)
- [37] G. Ghosh, G.B. Olson, *Acta Mater.* 50, 2655 (2002)
- [38] D. Caillard, *Acta Mater.* 58, 3493 (2010)
- [39] R. Kirchheim, *Int. J. Mater. Res. (formerly Zeitschrift Fuer Met.)* 100, 483 (2009)
- [40] E. Lunarska, A. Zielinski, M. Smialowski, *Acta Metall.* 25, 305 (1977)
- [41] S. Taketomi, R. Matsumoto, N. Miyazaki, *Int. J. Mech. Sci.* 52, 334 (2010)
- [42] N. Brown, R.. Ekvall, *Acta Metall.* 10, 1101 (1962)

Chapitre V :

EFFETS DE L'HYDROGENE SUR L'ACTIVATION
THERMIQUE DE LA PLASTICITE DANS LES ALLIAGES
FERRITIQUES

Introduction

Dans le chapitre II, une description des mécanismes de plasticité des métaux et alliages de structure cubique centrée a été présentée. Il ressort qu'en deçà d'une température de transition T_a , température athermique, la mobilité des segments de dislocation vis est thermiquement activée et contrôle la contrainte d'écoulement du matériau. Au-delà de T_a , les segments vis et coins ont des mobilités comparables et la contrainte d'écoulement atteint un seuil correspondant à la contrainte interne. D'un point de vue microscopique, le régime thermiquement activé est associé à un mode de mobilité particulier des dislocations vis appelé double-décrochement. Celui-ci résulte du franchissement par les segments vis de la friction de réseau engendrée par la dissociation en plans sécants du cœur de ces mêmes dislocations vis. La friction de réseau est un phénomène lié à la structure de cœur des dislocations et ne peut donc pas être entièrement décrite par la théorie de l'élasticité linéaire. La grandeur caractéristique du mécanisme de double-décrochement est l'enthalpie de formation de double-décrochements.

Au chapitre précédent, les effets de l'hydrogène sur la contrainte d'écoulement à température ambiante ont été mis en évidence dans l'acier ferritique X14CrMo17 ainsi que dans l'alliage modèle Fe15Cr. Il est apparu que le caractère tantôt adoucissant, tantôt durcissant de l'hydrogène est lié à la concentration introduite ainsi qu'au taux de déformation considéré. Afin d'analyser l'origine de ces comportements, il est primordial de déterminer l'effet de l'hydrogène sur les paramètres d'activation thermique de la plasticité dans ces matériaux.

Dans ce chapitre, nous présentons des résultats concernant les effets de l'hydrogène sur l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la température obtenus lors d'essais mécaniques. Puis, nous évaluerons l'effet de l'hydrogène sur les volumes d'activation. Ces essais nous ayant fourni les valeurs des paramètres nécessaires à la modélisation de l'activation thermique de la plasticité, nous déterminerons dans un deuxième temps les caractéristiques liées à la mobilité des dislocations à la lumière des modèles existants présentés au chapitre II. Il s'agit entre autres de la détermination de l'enthalpie d'activation de double-décrochements. Dans une quatrième partie, nous présenterons les effets de l'hydrogène sur les microstructures de dislocations issues d'éprouvettes déformées en traction. Enfin, une revue des effets des différents éléments d'alliages sur la plasticité des matériaux de structure cubique centrée fournira une base de discussion des résultats obtenus.

V-1/ Effets de l'hydrogène sur l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la température

V-1-1/ Moyens expérimentaux et méthodes

Les matériaux étudiés dans ce chapitre, l'acier ferritique X14CrMo17 et l'alliage de haute pureté Fe15Cr sont sensiblement équivalents à ceux présentés dans les chapitres précédents. Les seules différences concernent l'alliage Fe15Cr qui n'est pas issu de la même coulée que celui utilisé au chapitre précédent. En dépit d'un procédé d'élaboration strictement identique, quelques différences apparaissent dans la composition chimique et la taille de grain, accrue en comparaison de la coulée utilisée au chapitre IV. La composition chimique de la coulée utilisée ici est donnée dans le Tableau V-1 et la métallographie dans le sens transverse du laminage est donnée sur la Figure V-1.

Analyse	Fe	Cr	C	O	N	S
Proportions massiques	matrice	14,86%	24ppm	8ppm	1ppm	2ppm

Tableau V-1: Composition chimique de la coulée Fe15Cr utilisée pour l'étude de l'activation thermique



Figure V-1 : Coupe métallographique de l'alliage Fe15Cr en sens transverse au laminage après recuit 700°C pendant 2h suivi d'une trempe à l'eau

Etant donné ces différences, et la sensibilité des alliages de haute pureté aux paramètres microstructuraux, les valeurs de contrainte d'écoulement obtenues ici ne sont pas strictement comparables avec celles obtenues au chapitre précédent, dans l'alliage Fe15Cr.

Des éprouvettes de traction sont usinées à l'aide d'une machine à commande numérique dans chacun des deux matériaux utilisés. Les éprouvettes de Fe15Cr ont un diamètre de 5mm tandis que les éprouvettes de X14CrMo17 ont un diamètre de 10mm. Les géométries exactes de ces éprouvettes sont les mêmes que celles utilisées au chapitres précédents et décrites dans l'annexe I. De même qu'au chapitres III et IV de ce mémoire, des pions de dosage en hydrogène de Fe15Cr de diamètre 5mm et de X14CrMo17 de diamètre 10mm sont usinés conjointement. Les éprouvettes destinées au chargement en hydrogène reçoivent un dépôt de cuivre électrolytique tandis que les éprouvettes dites de référence, non hydrogénées, ne sont pas revêtues. Les dépôts de cuivre sont réalisés dans les conditions décrites aux chapitres III et IV. Le chargement en hydrogène gazeux a été réalisé comme précédemment pour les deux matériaux, à 450°C sous 150bars pendant 48 heures dans le cas de l'acier X14CrMo17 et à 650°C sous 170bars pendant 24h dans le cas de l'alliage de haute pureté Fe15Cr. Les éprouvettes de référence subissent un traitement thermique sous ampoule d'argon à températures et durées équivalentes à celles induites par le chargement en hydrogène. Les dosages par catharométrie sont réalisés comme décrit au chapitre III après une semaine de stockage dans l'azote liquide suivie de 24h à température ambiante. De même, les éprouvettes de traction sont exposées environ 24h à la température ambiante avant l'essai. Ceci permet d'homogénéiser la température des éprouvettes à la valeur de la température ambiante avant essai. Ainsi, la désorption éventuelle de l'hydrogène durant ces 24h est sensiblement équivalente dans toutes les éprouvettes d'un même matériau et prise en compte dans la mesure de la teneur totale en hydrogène. Les mesures par catharométrie réalisées indiquent une concentration en hydrogène total de 3.5ppm massiques dans le cas de l'acier X14CrMo17 et de 2.2ppm dans le cas de l'alliage Fe15Cr.

Les essais de traction sont réalisés sur une machine hydraulique INSTRON 8502, de capacité 200 kN en statique, munie d'une enceinte climatique de maintien PYROX EC05. Le chauffage par convection et le refroidissement par brouillard d'azote liquide permettent d'atteindre des températures comprises entre -150°C et +500°C avec une reproductibilité de l'ordre du degré. L'asservissement en température de l'enceinte est réalisé via le thermocouple interne à l'enceinte tandis que la mesure de la température retenue est faite grâce à deux thermocouples, l'un placé à proximité du fût de l'éprouvette, l'autre fixé sur le mors inférieur au niveau de la tête de l'éprouvette. Le dispositif expérimental est présenté Figure V-2.

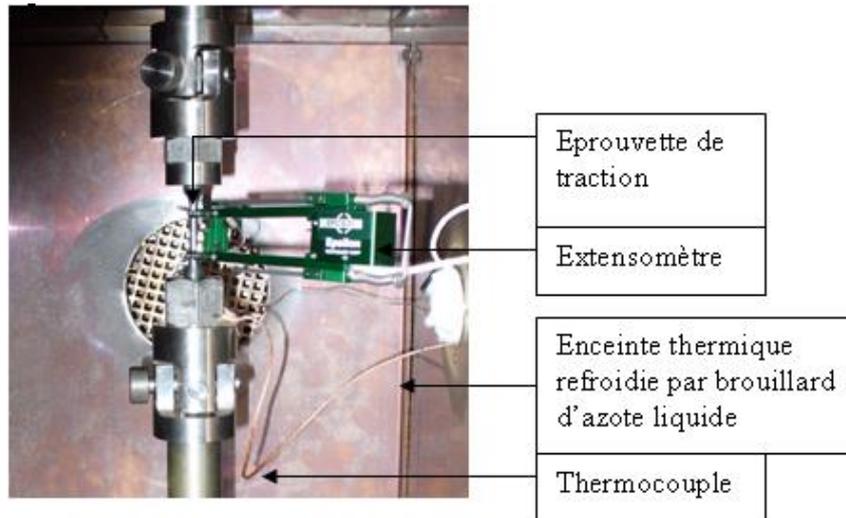


Figure V-2 : Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation de la plasticité en fonction de la température

Les mesures de déformations sont effectuées par un extensomètre Epsilon de longueur de jauge 25mm conçu pour une utilisation à basse températures, entre 8K et 373K. Les essais de traction réalisés dans cette étude balaient une plage de température comprise entre 123K et 373K. Quelle que soit la température de l'essai, la descente ou la montée en température se fait à charge de 1kN imposée pour éviter toute pré-déformation de l'éprouvette due à une dilatation ou contraction du montage. Cette charge minimale permet d'éviter les jeux dans le montage. L'essai de traction est lancé lorsque l'équilibre thermique est atteint, c'est-à-dire lorsque les deux thermocouples de mesure font état d'un régime stationnaire et affichent des valeurs de températures équivalentes à 1K près.

Les essais de traction sont réalisés aux différentes températures à vitesse de déformation imposée de $5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Pour chaque essai réalisé à température donnée, le volume d'activation est estimé par mesure de la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation. Des sauts de vitesse d'amplitude 5 vers le bas sont effectués au cours de l'essai entre 2% et 3% de déformation plastique. Des sauts d'amplitude négative permettent de ne pas provoquer prématurément d'instabilités pour les valeurs négatives de la sensibilité. La sensibilité à la vitesse $S(\varepsilon_p)$ est définie comme suit :

$$S(\varepsilon_p) = \lim_{\delta \varepsilon_p} \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta \ln \dot{\varepsilon}_p} \right) \approx \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta \ln \dot{\varepsilon}_p} \right)_T \quad (V-1)$$

où $\Delta \sigma$ correspond à l'incrément de contrainte mesuré et $\Delta \ln \dot{\varepsilon}_p$ l'incrément de vitesse de déformation plastique. En pratique, la sensibilité à la vitesse de déformation est déterminée comme représenté sur la figure II-4 et le volume d'activation associé en est déduit par l'équation II-12. Ici, la valeur de l'incrément de contrainte relevé expérimentalement $\Delta \sigma$ n'est

pas résolu dans le plan de glissement du cristal, puisque les matériaux utilisés ici sont polycristallins et $\dot{\epsilon}_p$ correspond à la vitesse de déformation uniaxiale macroscopique.

La mesure des volumes d'activation par sauts de vitesse présente l'avantage sur la mesure par relaxation de ne pas nécessiter de correction tenant compte de l'écrouissage du matériau pendant la durée de l'essai.

V-1-2/ Cas de l'acier ferritique X14CrMo17

Les essais de traction réalisés entre 123K et 373K sur les éprouvettes d'acier X14CrMo17 hydrogénées et non hydrogénées sont menés jusqu'à rupture. Pour chaque essai à température donnée, on relève sur la courbe de traction correspondante la limite élastique σ_e , la limite élastique conventionnelle $R_{p0.2}$ ainsi que la contrainte d'écoulement à 2% de déformation plastique $\sigma_{2\%}$. L'évolution de la contrainte d'écoulement pour différents taux de déformation en fonction de la température est représentée sur les Figure V-3, Figure V-4 et Figure V-5. Sur ces courbes, chaque point correspond à une éprouvette. Ces courbes sont analogues à celle présentée figure II-1, hormis le fait que nous sommes ici dans le cas de polycristaux.

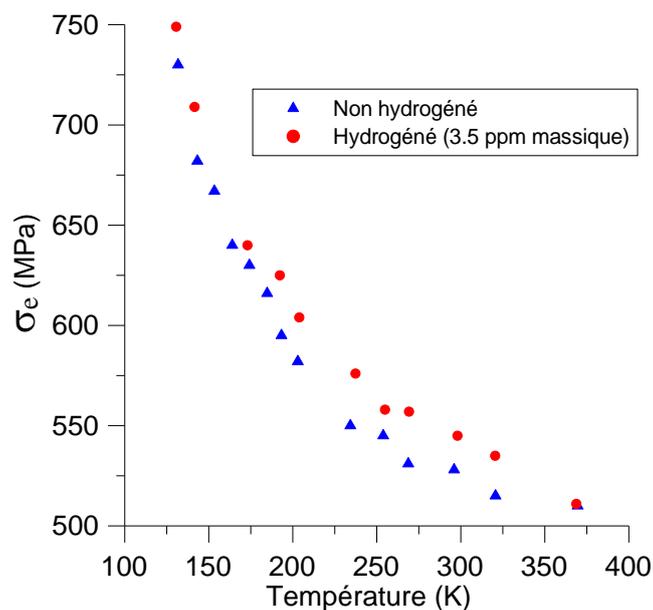


Figure V-3 : Evolution de la limite d'élasticité en fonction de la température

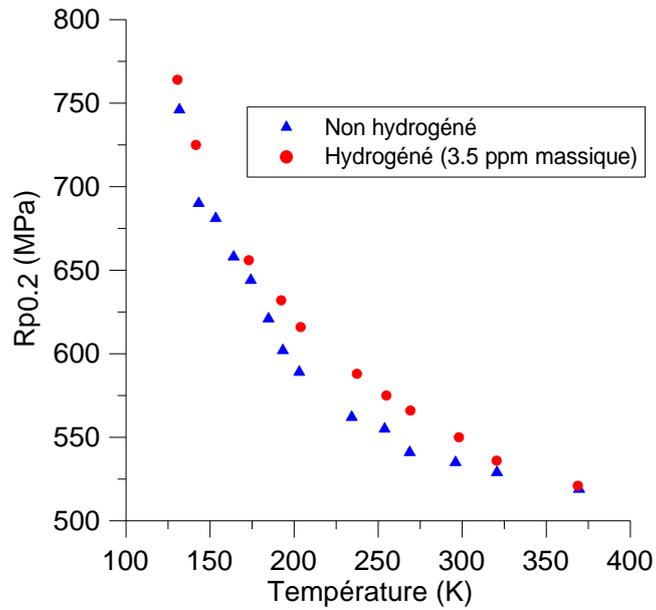


Figure V-4 : Evolution de la limite d'élasticité conventionnelle $R_{p0,2}$ avec la température

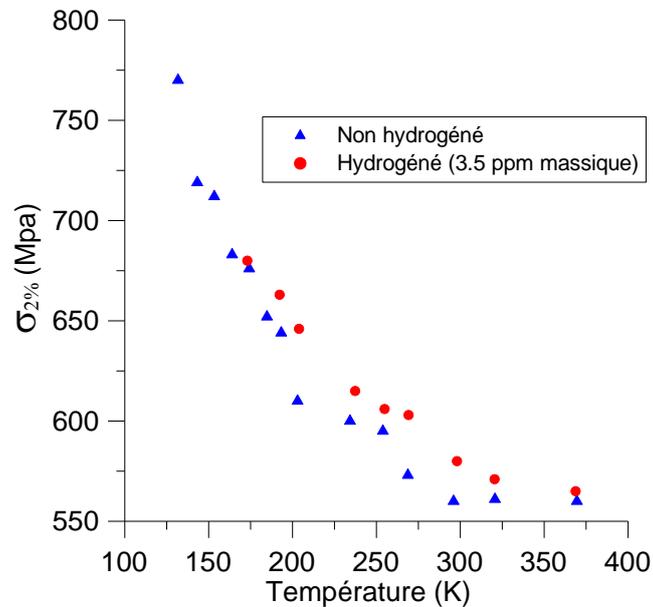


Figure V-5 : Evolution de la contrainte d'écoulement à 2% de déformation plastique avec la température

Les résultats présentés ici sont analysés selon les termes du chapitre II. On admet que la contrainte d'écoulement σ peut être décomposée en deux termes, la contrainte effective σ^* et la contrainte interne σ_i :

$$\sigma(T, \dot{\epsilon}) = \sigma^*(T, \dot{\epsilon}) + \sigma_i \quad (V-2)$$

Sur les courbes présentées ci-dessus, il est assez difficile de déterminer avec précision les températures athermiques T_a des matériaux de référence et hydrogéné. Néanmoins, un palier

de contrainte apparait clairement pour des températures supérieures à 300K dans le cas du matériau non hydrogéné. Dans le cas du matériau hydrogéné, le palier de contrainte apparait aux alentours de 330K. De même, puisqu'il est assez compliqué de déterminer avec exactitude la valeur des contraintes internes, la contrainte d'écoulement à 373K sera prise comme estimation. Les valeurs sont reportées dans le Tableau V-2.

σ_i	σ_e (MPa)	$Rp_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_{2\%}$ (MPa)
Non hydrogéné	510	519	560
Hydrogéné (3.5ppm massique)	511	521	565

Tableau V-2 : Effet de l'hydrogène sur les contraintes internes aux différents taux de déformation plastique

La température athermique estimée à 300K dans le cas du matériau non hydrogéné est en parfait accord avec la littérature (Chapitre II). Il apparait d'après le Tableau V-2 que l'hydrogène n'ait que peu influencé la contrainte interne de l'acier X14CrMo17. Entre 173K et 321K, l'augmentation sensible de la contrainte d'écoulement avec l'hydrogène est donc à attribuer à un effet de l'hydrogène sur la composante effective de la contrainte. Il est important de signaler qu'à 373K l'hydrogène n'a pas complètement désorbé pendant l'essai comme en attestent les marques de clivage présentes sur le faciès de rupture (cf. Figure V-6).

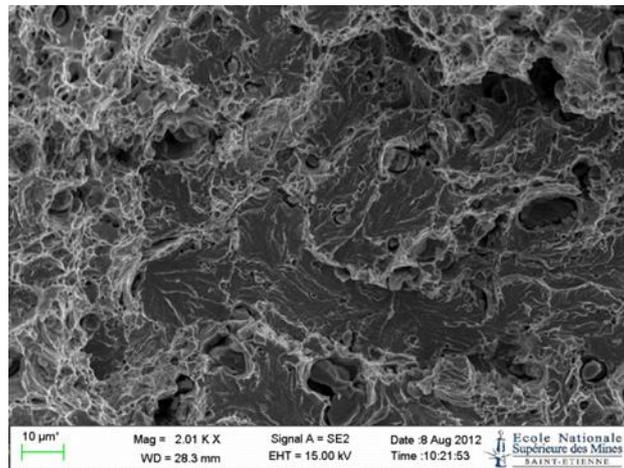


Figure V-6 : Faciès de rupture obtenu à 373K sur une éprouvette X14CrMo17 hydrogénée

V-1-3/ Cas de l'alliage de haute pureté Fe15Cr

Les essais de traction conduits à basse température entre 130K et 367K dans l'alliage Fe15Cr mènent aux résultats présentés sur les Figure V-7Figure V-8 et Figure V-9.

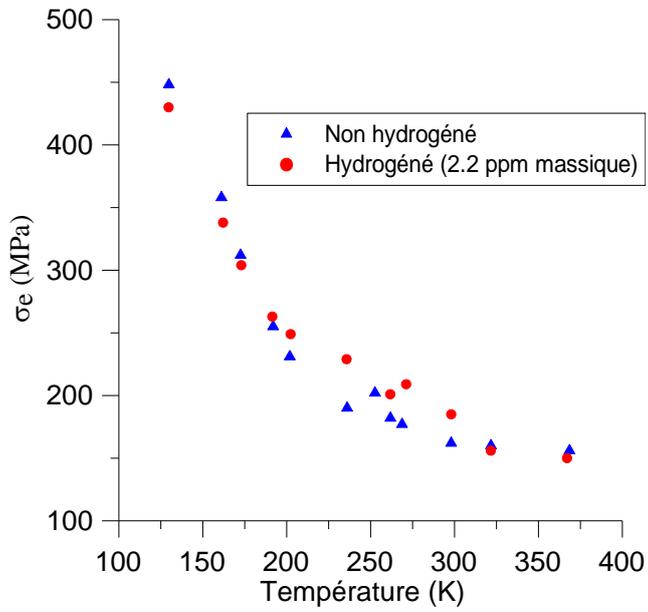


Figure V-7 : Evolution de la limite d'élasticité en fonction de la température

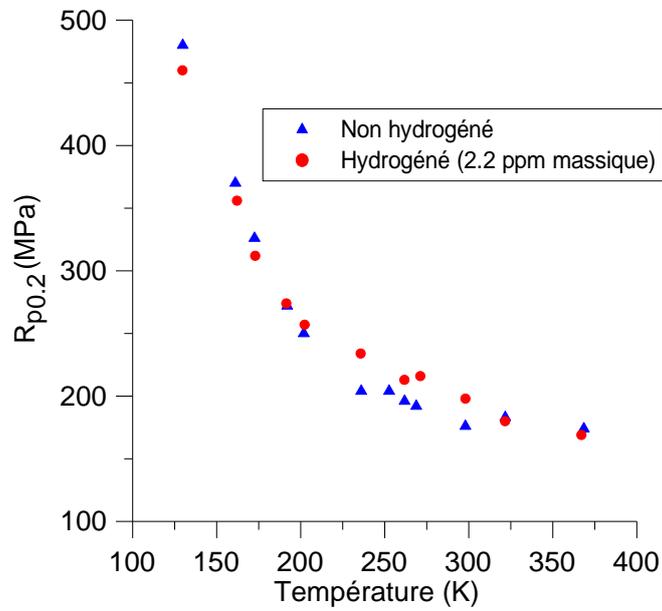


Figure V-8 : Evolution de la limite d'élasticité conventionnelle $R_{p0.2}$ avec la température

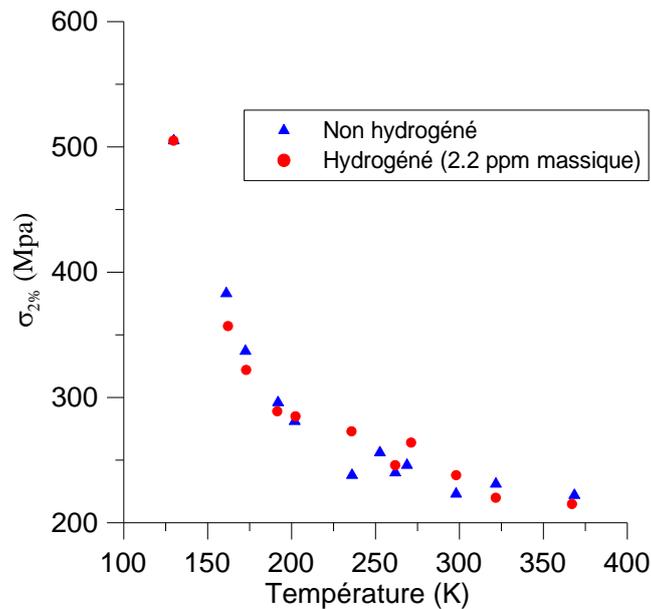


Figure V-9 : Evolution de la contrainte d'écoulement à 2% de déformation plastique avec la température

On observe que, de façon similaire au cas de l'acier X14CrMo17, un palier de contrainte apparaît à partir de 300K jusqu'à 367K pour le matériau non hydrogéné. On estime donc T_a à 300K pour le matériau de référence. Ce palier apparaît aux environs de $T_a=320K$ pour le matériau hydrogéné d'après les Figure V-7, Figure V-8 et Figure V-9. De même, on estimera les valeurs des contraintes internes aux valeurs des contraintes d'écoulement à 367K pour les différents taux de déformation plastique. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau V-3.

σ_i	σ_e (MPa)	$R_{p0.2}$ (MPa)	$\sigma_{2\%}$ (MPa)
Non hydrogéné	156	174	222
Hydrogéné (2.2ppm massique)	150	169	215

Tableau V-3 : Effet de l'hydrogène sur les contraintes internes aux différents taux de déformation plastique

Comme dans l'acier X14CrMo17, la contrainte interne ne subit pas de variations importantes dues à l'hydrogène. Toutefois, une légère diminution de l'ordre de 5Mpa apparaît à tous les taux de déformation en présence d'hydrogène. Ce résultat est conforme à ce qui a été observé par différents auteurs [1, 2].

L'évolution de la contrainte appliquée en fonction de la température dans le cas du Fe15Cr est très similaire au cas de l'acier X14CrMo17 et peut être décrite en trois stades. Entre 130 et 195K, les éprouvettes hydrogénées ont une contrainte d'écoulement plus faible que les éprouvettes de référence, avant que la tendance ne s'inverse entre 191K (cf. Figure V-10) et 320K. Au-delà de 320K, la contrainte d'écoulement égale à la contrainte interne est amoindrie par l'hydrogène.

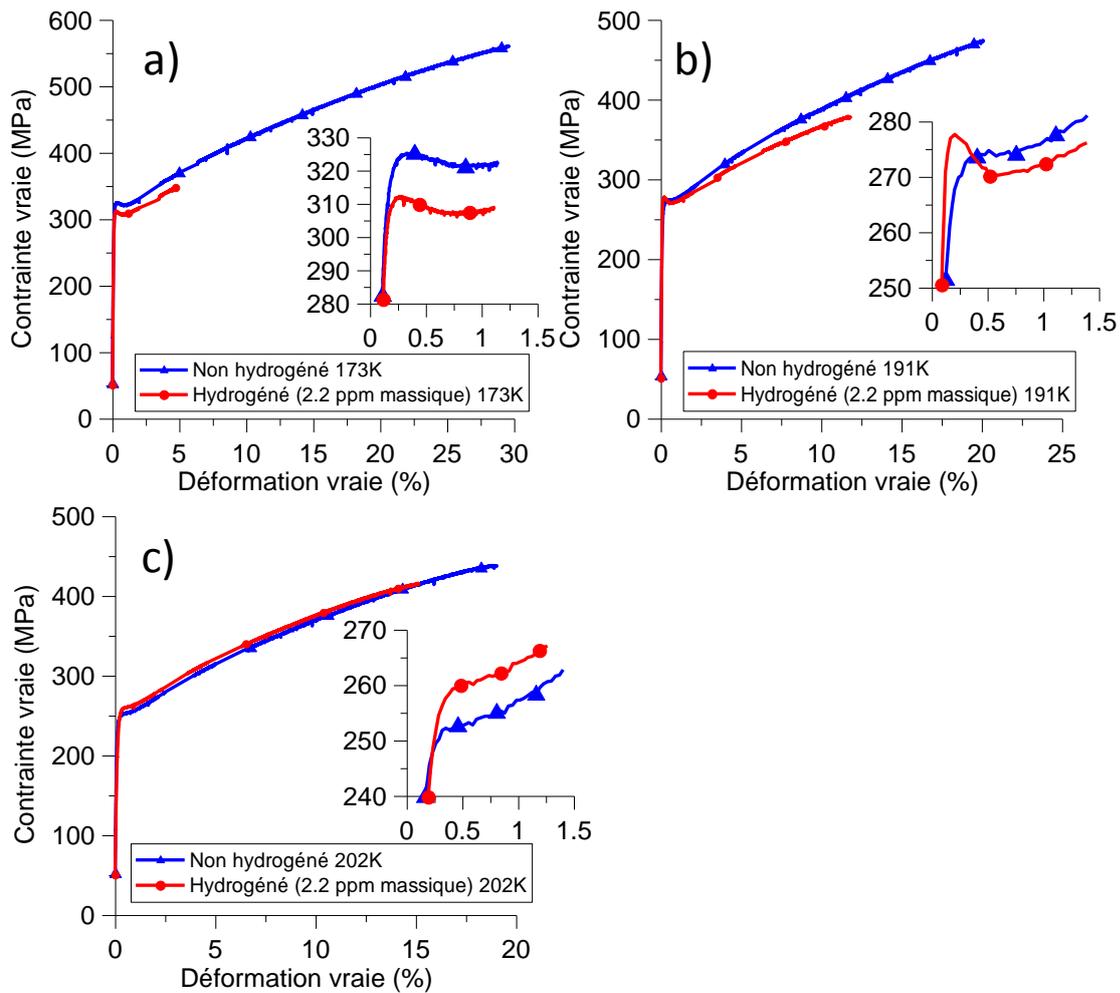


Figure V-10 : Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes d'alliage Fe15Cr réalisées à a) 173K, b) 191K, c) 202K

V-2/ Effets de l'hydrogène sur le volume d'activation

Les valeurs de volumes d'activation V sont tracées en fonction de la température et de la contrainte effective à 2% de déformation plastique $\sigma_{2\%}^*$, pour l'acier X14CrMo17 et l'alliage Fe15Cr hydrogénés et non-hydrogénés (cf. Figure V-11 et Figure V-12). Le vecteur de Burgers b vaut $15,35 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ dans le cas de la ferrite.

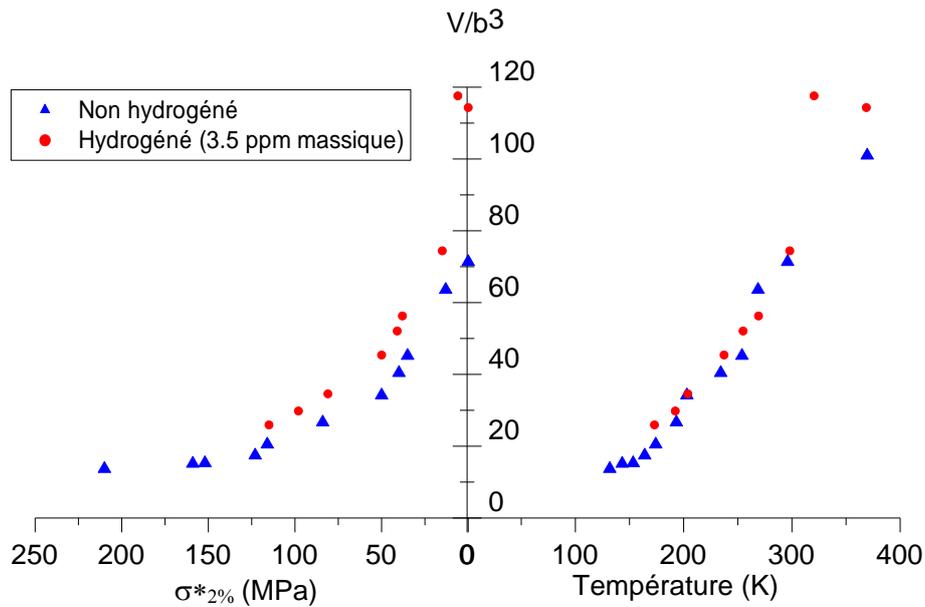


Figure V-11 : Evolution du volume d'activation en fonction de la contrainte effective et de la température dans l'acier X14CrMo17 de référence et hydrogéné

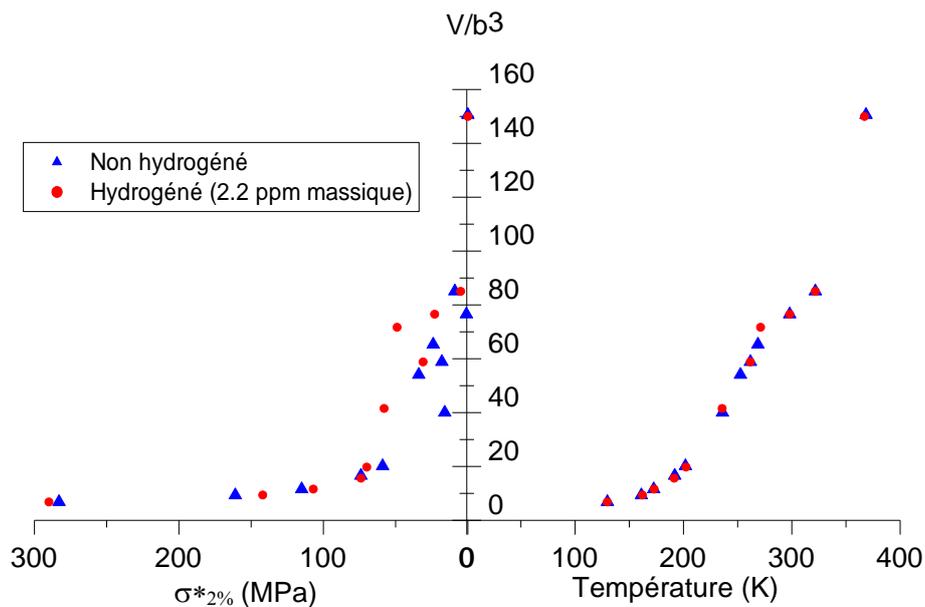


Figure V-12 : Evolution du volume d'activation en fonction de la contrainte effective et de la température dans l'alliage Fe15Cr de référence et hydrogéné

L'évolution avec la contrainte et les ordres de grandeurs des volumes d'activation obtenus dans les matériaux de référence sont en bon accord avec la littérature sur le fer pur et ses alliages [3-5]. Le volume d'activation est bien une fonction croissante de la température et une fonction décroissante de la contrainte.

Dans les deux matériaux, l'hydrogène semble n'avoir aucun effet notable sur l'évolution du volume d'activation avec la température. C'est spécialement le cas pour l'alliage Fe15Cr. Ce résultat est en accord avec ceux de Dong et Thompson [1] obtenus dans du fer Armco et dans

un alliage Fe-0,17%Ti chargés cathodiquement en hydrogène à 4.0 ppm massiques environ. A température ambiante, Wang et al. [2] observent une baisse significative du volume d'activation du fer pur, dans leur alliage Fe8Cr et l'acier F82H lorsque ceux-ci sont soumis à chargements cathodiques en hydrogène couvrant une plage de concentration estimée entre 0,4 et 28 ppm massiques. A l'inverse, l'effet de l'hydrogène est visible sur l'évolution du volume d'activation en fonction de la contrainte effective. Pour des contraintes effectives inférieures à 120Mpa dans le cas de l'acier X14CrMo17 et inférieures à 70 Mpa dans le cas de l'alliage Fe15Cr le volume d'activation augmente en présence d'hydrogène. Dans le cas de l'alliage binaire, l'effet est moins marqué car les mesures sont fortement dispersées (cf. Figure V-12). Ceci est dû à un fort écrouissage entre 0 et 2% de déformation plastique (chapitre IV), qui indiquent que les interactions des dislocations mobiles avec la forêt ne sont plus négligeables et que par conséquent plusieurs phénomènes thermiquement activés opèrent à ce stade de la plasticité. Il est probable que les effets observés à 2% de déformation plastique ne soient qu'en partie attribuables au franchissement thermiquement activé de la friction de réseau dans le cas du Fe15Cr.

V-3/ Modélisation des effets de l'hydrogène sur l'activation thermique de la plasticité

Dans cette partie, les résultats expérimentaux obtenus sur la contrainte effective et le volume d'activation sont analysés sur la base théorique présentée au chapitre II. Il s'agit de déterminer les effets de l'hydrogène sur les grandeurs caractéristiques de la plasticité que sont la contrainte de Peierls, l'enthalpie d'activation de double-décrochements, la température athermique ainsi que sur les fonctions $\Delta H(\sigma^*)$, $\Delta H(T)$ et $\sigma^*(T)$.

V-3-1/ Modélisation des effets de l'hydrogène sur l'évolution de la contrainte effective avec la température

La contrainte effective σ^* prise en considération pour cette analyse correspond à une déformation plastique de 2% dans le cas de l'acier X14CrMo17. Comme Chomel et Cottu [6] nous ferons l'hypothèse que la mesure de la contrainte d'écoulement à 2% de déformation plastique est une bonne estimation de la cission résolue critique. En effet, dans le cas de l'acier X14CrMo17, l'écrouissage entre 0 et 2% de déformation plastique est relativement faible et constant, et ne varie pas avec la concentration d'hydrogène introduite ici (3.5 ppm massique). De plus, compte tenu de l'origine du matériau, il est raisonnable de supposer que la densité de dislocations est constante d'une éprouvette à l'autre. Ce n'est pas le cas de l'alliage Fe15Cr (cf. paragraphe V-2) et pour cette raison, la contrainte effective prise en compte pour ce matériau correspondra à une déformation plastique de 0.2%.

Les courbes présentées Figure V-13 représentent l'évolution des racines carrées des contraintes effectives avec la température pour chacun des deux matériaux étudiés.

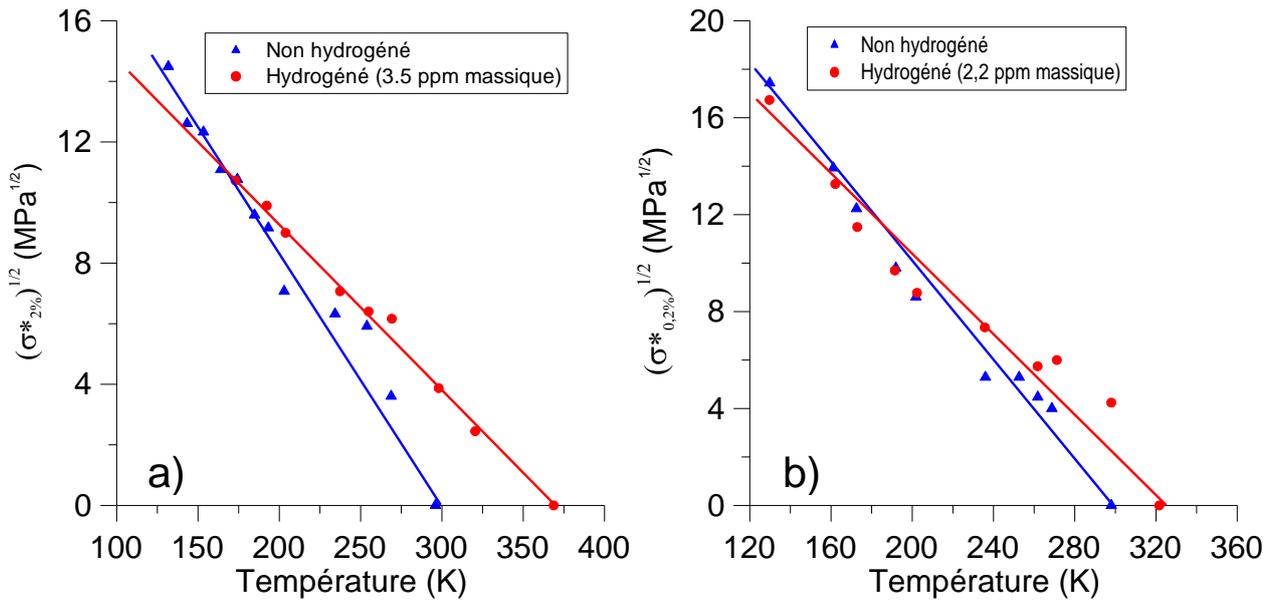


Figure V-13 : Racines carrées des contraintes effectives en fonction de la température dans a) X14CrMo17 ; b) Fe15Cr

Dans les deux matériaux, les mesures font état d'une évolution linéaire de la racine carrée de la contrainte effective avec la température, du type :

$$\sqrt{\sigma^*} = a_0 T + b_0 \quad (\text{V-3})$$

Le meilleur ajustement conduit aux paramètres $a_0 = -8,25 \cdot 10^{-2} \sqrt{\text{MPa}} \cdot \text{K}^{-1}$ et $b_0 = 24,8 \sqrt{\text{MPa}}$ dans le cas de l'acier X14CrMo17 de référence et aux paramètres $a_0 = -5,60 \cdot 10^{-2} \sqrt{\text{MPa}} \cdot \text{K}^{-1}$ et $b_0 = 20,6 \sqrt{\text{MPa}}$ dans le cas hydrogéné. Les paramètres correspondant à l'alliage Fe15Cr de référence sont $a_0 = -10,03 \cdot 10^{-2} \sqrt{\text{MPa}} \cdot \text{K}^{-1}$ et $b_0 = 30,6 \sqrt{\text{MPa}}$. Dans le cas hydrogéné, on obtient $a_0 = -8,06 \cdot 10^{-2} \sqrt{\text{MPa}} \cdot \text{K}^{-1}$ et $b_0 = 25,9 \sqrt{\text{MPa}}$.

Dans l'acier X14CrMo17 comme dans l'alliage Fe15Cr, pour les matériaux hydrogénés comme pour les matériaux de référence, l'expression de la température en fonction de la contrainte effective prend la forme suivante, et est conforme à la littérature des alliages de fer évoquée au chapitre II. Elle prend la forme suivante :

$$T = T_0 \left(1 - \sqrt{\frac{\sigma^*}{\sigma_0^*}} \right) \quad (\text{V-4})$$

Les valeurs de la température à contrainte effective nulle T_0 , et de la contrainte effective, $\sigma_{0,2\%}^*$ pour l'acier X14CrMo17 et $\sigma_{0,2\%}^*$ pour l'alliage Fe15Cr, sont reportées dans le Tableau V-4.

D'un point de vue théorique, ce serait un non-sens que d'assimiler $\sigma_{0,2\%}^*$ et $\sigma_{0,2\%}^*$ à la contrainte de Peierls τ_p , car cette dernière n'a de sens que si elle est résolue dans son système de glissement. Toutefois, il est possible d'estimer la contrainte de Peierls en supposant que les matériaux polycristallins étudiés sont non-texturés. La valeur de la cission résolue τ_p est alors donnée par application du facteur de Taylor $m=3,06$ [7]:

$$\tau_p = \frac{1}{m} \sigma_0^* \quad (V-5)$$

Les valeurs de contrainte de Peierls estimées dans les deux matériaux pour les cas hydrogénés et de référence sont reportées dans le Tableau V-4.

	X14CrMo17		Fe15Cr	
	Non hydrogéné	Hydrogéné (3,5 ppm massique)	Non hydrogéné	Hydrogéné (2,2 ppm massique)
T_0 (K)	300	368	298	321
$\sigma_{0,2\%}^*$ (MPa)	-	-	934	670
$\sigma_{0,2\%}^*$ (MPa)	613	424	-	-
$\tau_{p0,2\%}$ (MPa)	-	-	305	219
$\tau_{p2\%}$ (MPa)	200	139	-	-

Tableau V-4 : Paramètres de la fonction $\sigma^*(T)$ dans les matériaux X14CrMo17 et Fe15Cr de référence et hydrogénés

De nouveau, les valeurs des contraintes extrapolées à 0K dans les matériaux de référence correspondent avec les résultats généralement obtenus dans le fer- α et ses alliages (cf. Chapitre II) [3]. Les courbes des contraintes effectives en fonction de la température extrapolées à 0K d'après l'équation (V-4) sont données Figure V-14.

Il apparait ici que l'hydrogène diminue de 31% la contrainte effective extrapolée à 0K dans le cas de l'acier X14CrMo17 et de 28% dans le cas de l'alliage Fe15Cr. La valeur de T_0 obtenue par la loi précédente dans le cas de l'acier hydrogéné, 368K, est supérieure à l'estimation faite de T_a sur la base des Figure V-7 Figure V-8 Figure V-9. Cette différence peut venir du fait qu'il est difficile d'estimer T_a , et en particulier de différencier T_c de T_a (cf. Chapitre II), sur la base des courbes présentées dans la partie V-1-2/. Cette difficulté est amplifiée si le palier de contrainte se situe près de la limite haute de la gamme de températures étudiée, ce qui est le cas ici. Toutefois, nous conserverons l'estimation de T_a à 330K faite au V-1-2/ qui nous semble être en meilleur accord avec l'effet de l'hydrogène globalement observé sur l'ensemble des courbes contrainte effective-température.

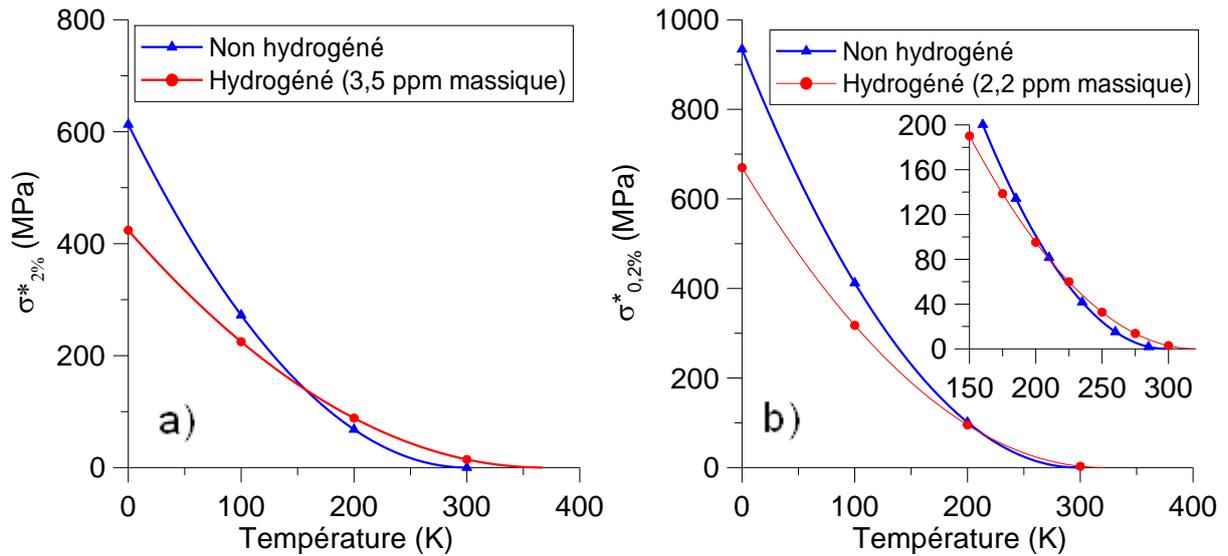


Figure V-14 : Contraintes effectives en fonction de la température dans a) X14CrMo17 ; b) Fe15Cr d'après l'équation (V-4).

V-3-2/ Modélisation des effets de l'hydrogène sur l'enthalpie d'activation de double-décrochements

Dans cette partie, nous cherchons à déterminer les effets de l'hydrogène sur l'enthalpie d'activation de double décrochements $\Delta H(\sigma^*)$. Si celle-ci doit être définie en toute rigueur en fonction de τ^* la contrainte effective dans le plan de glissement des dislocations, comme cela a été fait au chapitre II, en pratique, elle sera exprimée en fonction de la contrainte effective σ^* non résolue. $\Delta H(\sigma^*)$ n'est ainsi qu'une enthalpie d'activation apparente. On fait d'autre part l'hypothèse que sur la plage de températures observées un seul phénomène thermiquement activé opère, celui-ci étant le franchissement thermiquement activé de la friction de réseau par formation de double-décrochements. L'estimation de l'enthalpie d'activation ne sera menée que dans le cas de l'acier X14CrMo17, la dispersion des mesures de volumes d'activation à 2% de déformation plastique étant trop importante dans l'alliage Fe15Cr.

L'évolution du volume d'activation en fonction de la contrainte effective tracée Figure V-15 en échelle logarithmique tend vers une fonction linéaire de coefficient directeur $-1/2$, ce qui implique :

$$V = b^3 \left(\frac{\sigma_c^*}{\sigma_{2\%}^*} \right)^{1/2} \quad (V-6)$$

Avec $\sigma_c^* = 55270$ MPa dans le matériau de référence et $\sigma_c^* = 94845$ MPa dans le cas hydrogéné.

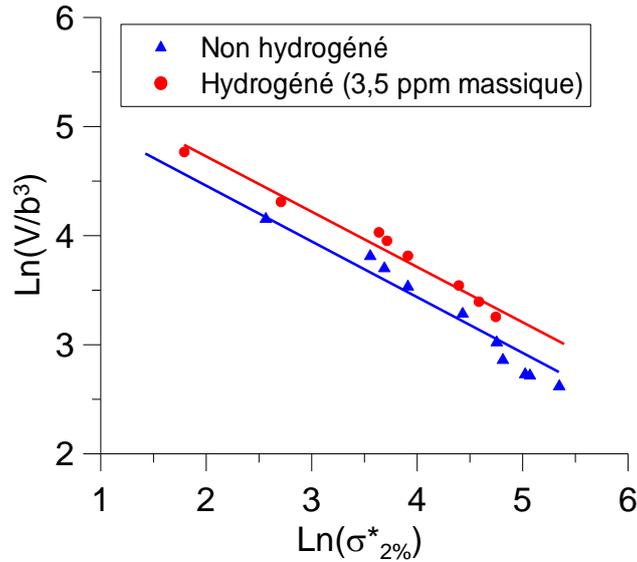


Figure V-15 : Evolution du volume d'activation en fonction de la contrainte effective à 2% de déformation plastique en échelle logarithmique dans l'acier X14CrMo17 de référence et hydrogéné

Comme décrit au chapitre II de ce mémoire, L'enthalpie d'activation $\Delta H(\sigma^*)$ peut être obtenue par intégration du volume d'activation :

$$\Delta H(\sigma^*) = - \int_{\sigma_0^*}^{\sigma^*} V(\sigma^*) d\sigma^* \quad (V-7)$$

Puisque la contrainte effective à 0K, σ_0^* , n'a pas été mesurée mais seulement obtenue par extrapolation (cf. V-3-1/), elle sera considérée comme inconnue, et il vient :

$$\Delta H(\sigma^*) = \delta H - \int_{\sigma_M^*}^{\sigma^*} V(\sigma^*) d\sigma^* \quad (V-8)$$

σ_M^* est la plus haute contrainte effective mesurée et δH est l'enthalpie donnée par l'intégration entre σ_0^* et σ_M^* .

En substituant $V(\sigma^*)$ par son expression obtenue précédemment, on obtient :

$$\Delta H(\sigma^*) - \delta H = \frac{1}{1-n} V_0 \sigma_c^{*n} (\sigma_M^{*1-n} - \sigma^{*1-n}) \quad (V-9)$$

Avec les valeurs numériques suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} n = n_{référence} = n_{hydrogéné} = 1/2 \\ \sigma_{c\ référence}^* = 55270\text{MPa} \\ \sigma_{c\ hydrogéné}^* = 94845\text{MPa} \\ V_0 = b^3 = 1,535 \cdot 10^{-29}\text{m}^3 \\ \sigma_{M\ référence}^* = 210\text{MPa} \\ \sigma_{M\ hydrogéné}^* = 115\text{MPa} \end{array} \right.$$

On a finalement dans le cas du matériau de référence :

$$(\Delta H(\sigma^*) - \delta H)_{eV} = 0,65 - 4,5 \cdot 10^{-5} \sqrt{\sigma^*} \quad (\text{V-10})$$

Et dans le cas du matériau hydrogéné :

$$(\Delta H(\sigma^*) - \delta H)_{eV} = 0,63 - 5,9 \cdot 10^{-5} \sqrt{\sigma^*} \quad (\text{V-11})$$

En substituant $\sqrt{\sigma^*}$ dans les équations précédentes, dans les cas hydrogéné et de référence, par leurs expressions en fonction de la température, on obtient dans le matériau de référence avec $k = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{eV/K}$:

$$(\Delta H(\sigma^*) - \delta H)_{eV} = -0,46 + 42kT \quad (\text{V-12})$$

Et dans le matériau hydrogéné :

$$(\Delta H(\sigma^*) - \delta H)_{eV} = -0,58 + 38kT \quad (\text{V-13})$$

En supposant que $\Delta H(T=0) = 0$ [8], $(\Delta H(\sigma^*) - \delta H)$ est une fonction linéaire de la température et il vient $\delta H = 0,46 \text{ eV}$ dans le cas du matériau de référence et $\delta H = 0,58 \text{ eV}$ dans le cas du matériau hydrogéné. Par conséquent, on peut déterminer l'enthalpie maximale $\Delta H_0 = \Delta H(\sigma^*=0)$. Celle-ci vaut $1,11 \text{ eV}$ dans le cas du matériau non hydrogéné et $1,21 \text{ eV}$ dans le cas du matériau hydrogéné. Les expressions des fonctions $\Delta H(\sigma^*)$, $\Delta H(T)$ et $\sigma^*(T)$ et des grandeurs caractéristiques de l'activation thermique sont reportées dans le Tableau V-5.

	$T = T_0 \left(1 - \sqrt{\frac{\sigma^*}{\sigma_{0\ 2\%}^*}} \right)$		$\Delta H(T) = CkT$	$\Delta H(\sigma^*) = \Delta H_0 \left(1 - \sqrt{\frac{\sigma^*}{\sigma_{0\ 2\%}^*}} \right)$	
	T_0 (K)	$\sigma_{0\ 2\%}^*$ (MPa)	C	ΔH_0 (eV)	$\sigma_{0\ 2\%}^*$ (MPa)
Non hydrogéné	300	613	42	1,11	613
Hydrogéné (3,5 ppm massique)	368	424	38	1,21	424

Tableau V-5 : Paramètres de l'activation thermique de l'acier X14CrMo17 à l'état de référence et hydrogéné.

La cohérence de l'expression de la contrainte effective en fonction de la température a déjà été discutée au paragraphe précédent. De façon générale, on retrouve, pour les états hydrogéné et de référence, une dépendance linéaire de l'enthalpie d'activation en fonction de la température. La fonction $\Delta H(\sigma^*)$ est dans les deux cas « de type Kocks », tel que défini au chapitre II, avec des paramètres p et q valant respectivement $\frac{1}{2}$ et 1. Ces résultats sont conformes à la littérature sur le fer et ses alliages exposée au chapitre II. On remarquera que la valeur de C obtenue à l'état de référence est de 20% à 30% supérieure à ce qui est généralement observé dans le cas de fer pur polycristallin. Toutefois, Chomel et Cottu [6] ont montré dans une étude des effets des éléments en substitution dans le fer pur sur la formation thermiquement activée de double-décrochements, que l'ajout de 0,015 at.% de nickel conduisait à une augmentation de 7% de la valeur de C et que l'ajout de la même quantité de platine augmente la valeur de C de 15%. La composition chimique de l'acier X14CrMo17 étudié fait intervenir de nombreux éléments, de l'ordre du pourcent en proportions massiques. Les valeurs de C obtenues pour cet alliage sont donc plausibles. La valeur de ΔH_0 à l'état de référence est supérieure aux valeurs communément observées dans le fer pur (cf. chapitre II) mais de l'ordre de grandeur de ce qui a été observé par Wang et al. [2] dans l'acier F82H non hydrogéné (1.39 eV). Une représentation graphique des fonctions du Tableau V-5 est donnée Figure V-16.

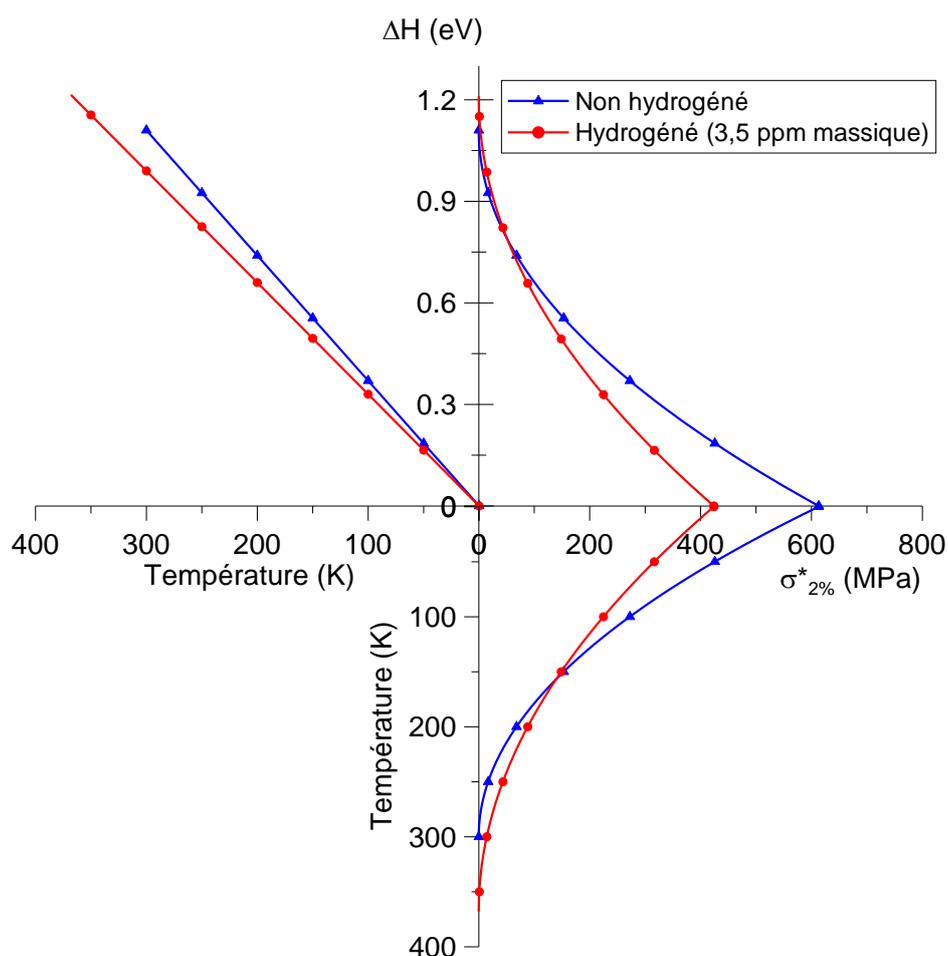


Figure V-16 : $\Delta H(\sigma^*)$, $\Delta H(T)$ et $\sigma^*(T)$ dans l'acier X14CrMo17 de référence et hydrogéné

Outre la baisse de la contrainte effective extrapolée à 0K et l'augmentation de la température athermique T_a déjà décrites, on observe que l'introduction d'hydrogène conduit à une augmentation de l'enthalpie d'activation à contrainte effective nulle et à une diminution de l'enthalpie d'activation à température fixée (diminution du coefficient C). Ces résultats ne sont que partiellement en accord avec la littérature puisque si Wang et al. [2] observent bien une baisse de l'enthalpie d'activation à 293K, ils observent également une baisse de l'enthalpie d'activation à contrainte effective nulle dans le cas du fer pur et de leur alliage Fe-8Cr à des concentrations en hydrogène estimées à 0,4 ppm massique dans Fe pur et entre 1,3 et 1,6 ppm massiques dans Fe-8Cr. Dong et al. [1] n'observent quant à eux aucune variation de l'enthalpie d'activation due à l'hydrogène dans le cas du fer Armco et du Fe-17wt.%Ti pour une concentration en hydrogène estimée à 4 ppm massique.

V-4/ Effets de l'hydrogène sur les microstructures de dislocations

Dans le paragraphe V-1/ un décalage de la température de transition T_a vers les hautes températures a été observé dans les matériaux X14CrMo17 et Fe15Cr lorsque ceux-ci sont hydrogénés. D'après le chapitre II, T_a correspond à une transition de régimes de mobilité des dislocations associés à des géométries caractéristiques. Cette partie est donc consacrée à l'étude des effets de l'hydrogène sur ces géométries au moyen de la microscopie électronique à transmission (MET).

V-4-1/ Préparation des lames minces

L'étude MET porte sur l'acier X14CrMo17 à l'état de référence et à l'état hydrogéné. Les éprouvettes de traction sont identiques en tous points à celles décrites au V-1/. Les lames observées sont issues d'éprouvettes déformées à 298K et à 133K jusqu'à 2% de déformation plastique.

Compte tenu de la complexité chimique et microstructurale de l'acier X14CrMo17, une méthode de préparation de lames minces par abrasion ionique a été préférée à la méthode classique de polissage électrochimique. L'abrasion ionique permet, grâce à la technologie FIB (Focused Ion Beam), d'extraire directement d'un volume de matière une lame mince observable en microscopie en transmission. Les lames ont été réalisées au sein du laboratoire Mateis de Lyon. Les dimensions de la lame ainsi extraite sont de l'ordre de $10\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ pour une épaisseur de l'ordre de 200nm. Un cube de longueur d'arête 1mm est d'abord usiné dans l'éprouvette puis poli au $\frac{1}{4}$ de micron. De ce cube on extrait ensuite directement la lame mince (cf. Figure V-17). Le plan observable de la lame mince est toujours perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette.

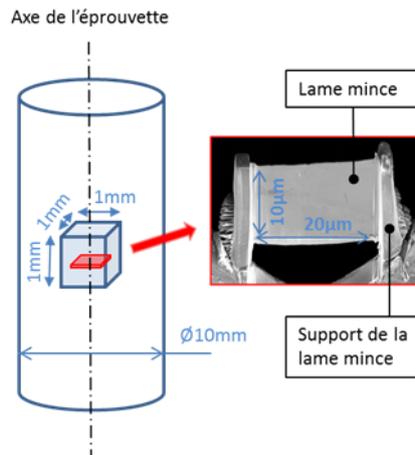


Figure V-17 : Extraction de lames minces par FIB dans une éprouvette de traction d'acier X14CrMo17

V-4-2/ Effet de l'hydrogène sur les structures de dislocations dans l'acier X14CrMo17

Toutes les structures de dislocations ont été observées en diffraction en condition de deux ondes suivant $g=[110]$. Un diagramme de diffraction correspondant est donné Figure V-18.

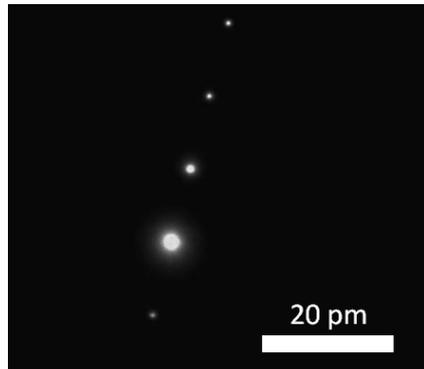


Figure V-18 : Diagramme de diffraction en deux ondes suivant $g=[110]$.

Les structures de dislocations typiques induites par la déformation plastique de 2% à 298K sont présentées Figure V-19.

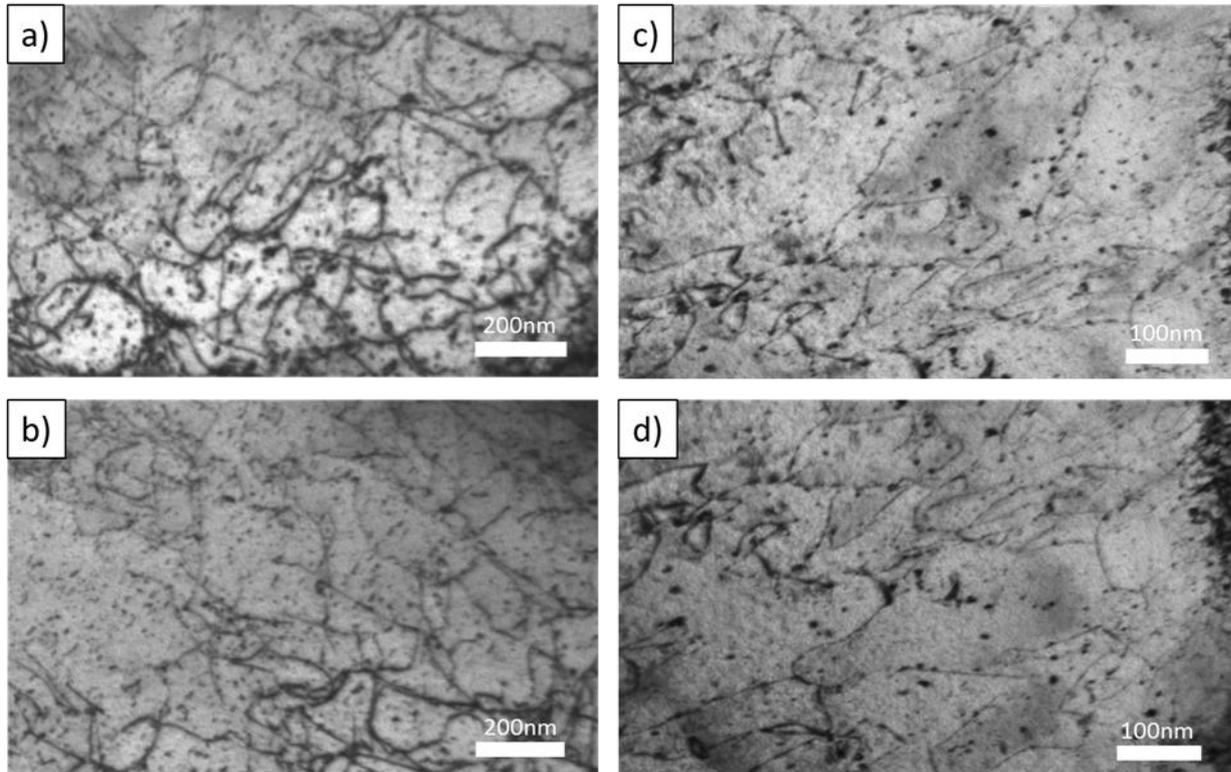


Figure V-19 : Structures de dislocations dans X14CrMo17 déformé à 2% plastique à 298K ; a) et b) non hydrogéné ; c) et d) contenant 3,5 ppm massique d'hydrogène

Conformément à ce qui a été observé dans le cas d'alliages à base de fer par Dong [1] et Wang et al. [2], il est difficile de discerner les effets de l'hydrogène sur les structures de dislocations présentées Figure V-19. Dans les deux cas, les dislocations sont courbes et enchevêtrées, et l'épinglage par les nombreux précipités est clairement mis en évidence. Il ne se dégage aucune orientation ni structure particulière en présence ou en absence d'hydrogène. Les structures de dislocations présentées ici, curvilignes et équiaxes, sont caractéristiques du régime athermique décrit au chapitre II.

La déformation plastique de l'acier X14CrMo17 à 2% à 133K conduit aux structures de dislocations présentées Figure V-20. On retrouve, dans l'état hydrogéné comme dans l'état de référence, des structures de dislocations différentes de celles observées à 298K, globalement rectilignes et organisées selon des directions préférentielles (cf. Figure V-20 a) et d)). Dans l'état hydrogéné uniquement, de longs segments parallèles de dislocations rectilignes d'une taille de l'ordre du micron ont pu être observés (cf. Figure V-20 e)). Ces dislocations rectilignes présentent en outre une forte densité de crans (cf. Figure V-20 f)). Dans l'état de référence, des dislocations courbes peuvent encore être observées (cf. Figure V-20 b) et c)), ce qui n'est quasiment plus le cas dans l'état hydrogéné. Wang et al. [2] ont déjà observé la formation de structures de dislocations polygonales dans le cas de matériau ferritique chargé sous polarisation cathodique et déformé à température ambiante. Les observations faites ici peuvent être considérées comme similaires.

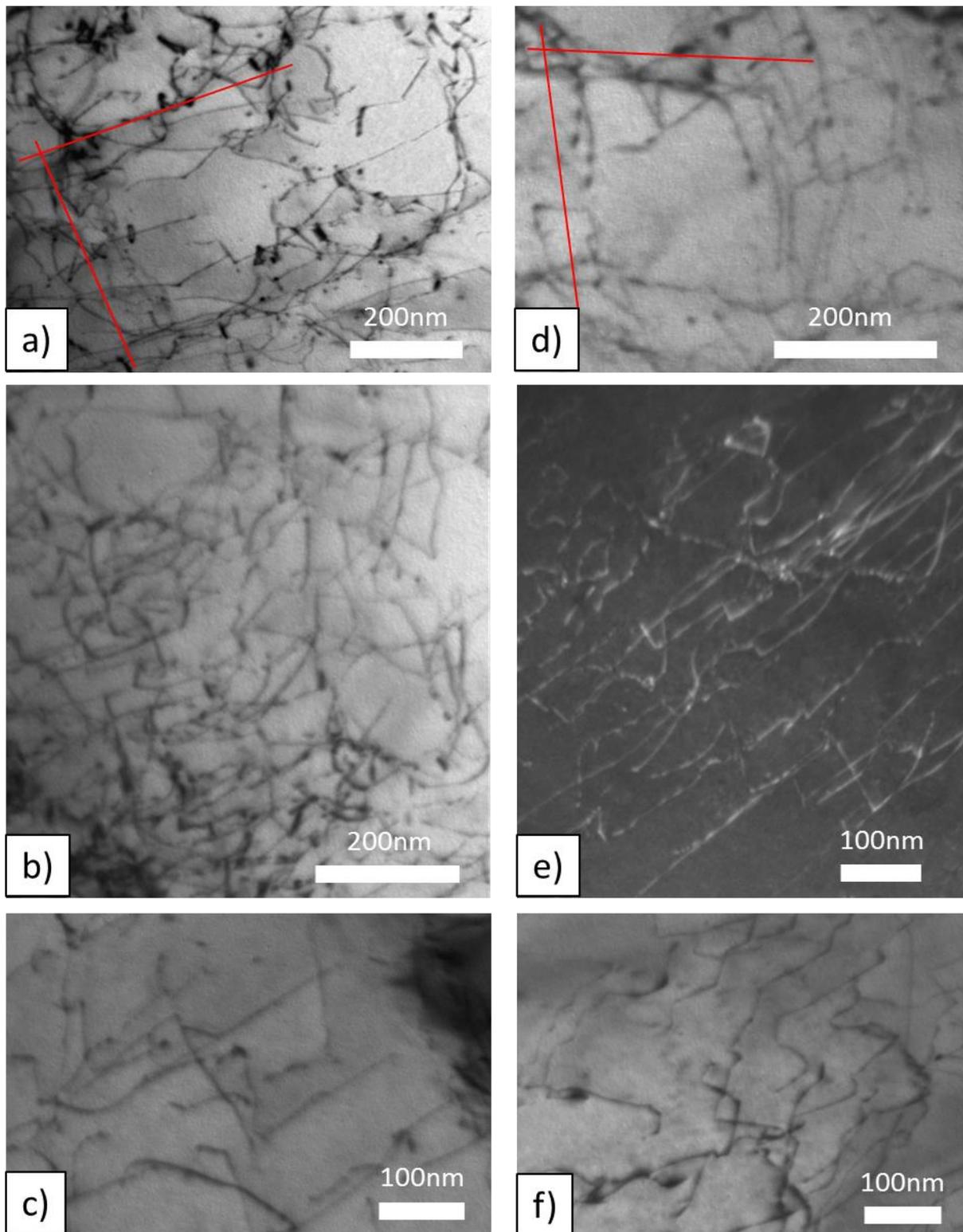


Figure V-20 : Structures de dislocations dans X14CrMo17 déformé à 2% plastique à 133K ; a) b) et c) non hydrogéné ; d) e) et f) contenant 4,3 ppm massique d'hydrogène. Les orientations préférentielles des dislocations sont schématisées par des segments de droites rouges en a) et d)

De façon générale, il semble qu'à 133K le matériau hydrogéné présente des structures de dislocations correspondant à une déformation à plus basse température, caractéristique du régime thermiquement activé. Les structures de dislocations deviennent en effet fortement anisotropes et rectilignes. On notera d'ores et déjà que l'observation des effets de l'hydrogène sur les structures de dislocations va dans le même sens que le décalage de la température de transition athermique vers les hautes températures décrit précédemment. A température donnée, le matériau hydrogéné se comporte qualitativement comme le matériau de référence à plus basse température.

V-5/ Mécanismes d'interaction hydrogène-plasticité

V-5-1/ Mécanisme de « Locking-Unlocking »

Afin de quantifier les effets de l'hydrogène sur l'activation thermique de la plasticité dans les alliages étudiés, la modélisation classique décrite au chapitre II associée aux double-décrochements a été utilisée. Si elle est largement admise et utilisée, elle présente néanmoins des zones d'ombre, comme indiqué par Caillard [9, 10]. En effet, certains auteurs ont observé une discontinuité de l'évolution du volume d'activation en fonction de la température aux environs de 200-250K dans le fer [11-13]. De plus, il existe un désaccord entre les valeurs de contraintes de Peierls extrapolées à 0K à partir de données expérimentales et les valeurs obtenues par simulations atomistiques. Dans le premier cas, la contrainte vaut environ 370 MPa dans le fer pur, dans le deuxième cas, elle est estimée entre 1200 MPa et 1900 MPa [14, 15]. Caillard [10] a mis en évidence, sur la base des travaux de Kuramoto et al. [12] et Brunner et Diehl [16], un minimum local dans l'évolution de l'aire d'activation en fonction de la contrainte. Ceci correspond par ailleurs à une rupture de pente sur la courbe contrainte - température apparaissant à 250K (cf. Figure V-21).

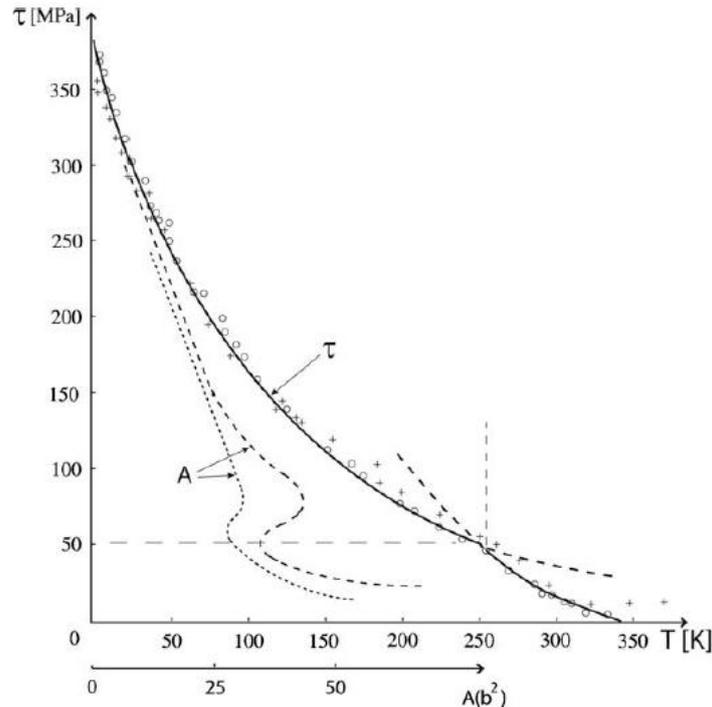


Figure V-21 : Dépendance en température de la limite d'élasticité τ projetée sur le plan $\{110\}$ de plus haute contrainte dans le fer pur. Essais de traction réalisés par Kuramoto et al. [12] (croix) et [16] (cercles). Les aires d'activation correspondantes sont données respectivement en pointillés grossier et fin. L'axe de traction est proche de $\langle 148 \rangle$. [10]

Cette discontinuité à 250K est interprétée par Caillard comme une transition de mécanismes de mobilité des dislocations vis. En se basant sur des essais de tractions réalisées in situ dans un microscope en transmission entre 100K et 300K, Caillard met en évidence l'apparition d'un régime de mobilité des dislocations vis par mouvements saccadés. Ce régime, prédominant en dessous de 250K, est différent du régime de mobilité par formation de double-décrochements et conduit à des variations de vitesses instantanées de dislocations d'un facteur de l'ordre de 40000 [17]. Lors d'un évènement, les dislocations peuvent sauter quasi instantanément des distances allant jusqu'à 22 nm (dislocation B de la Figure V-22), soit une distance 10 fois supérieure à celle séparant deux vallées de Peierls dans les plans $\{110\}$. La Figure V-22 représente l'évolution d'une population de dislocation de l'état initial (frame 0) à l'état final (frame 106) dans du fer pur en traction à une vitesse de déformation fixée à 10^{-6} s^{-1} . 4 secondes se sont écoulées entre l'état initial et l'état final. Les sauts sont suivis généralement de longues périodes de latence.

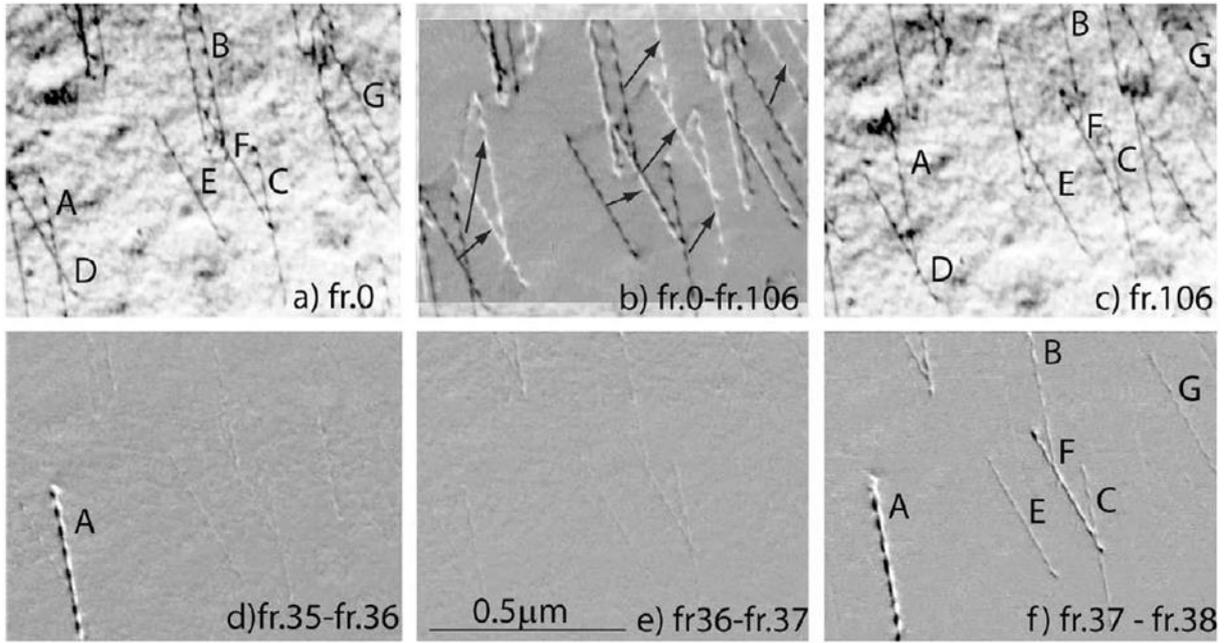


Figure V-22 : Mouvements de dislocations dans Fe pur à 110K. Les dislocations sont repérées par les lettre A à G, en b) apparaissent les flèches symbolisant le déplacement observé [10].

La transition entre les phénomènes de double-décrochements et de sauts saccadés est décrite sur la Figure V-23. A hautes contraintes (supérieure à 100MPa) et à basses températures, la configuration critique est un renflement de hauteur y_c inférieure à la distance h entre deux vallées de Peierls successives et largement inférieure à la distance de saut λ ($y_c < h < \lambda$). A contraintes comprises entre 75MPa et 100MPa, la configuration critique du renflement formé est un arc de hauteur y_c supérieur à la distance entre vallées de Peierls mais inférieur à la longueur du saut effectué ($h < y_c < \lambda$). A faibles contraintes, entre 50MPa et 75MPa, la configuration critique est supérieure à la longueur de saut effectué par la dislocation. Il en résulte un arc tronqué ou un double-décrochement couvrant plusieurs vallées de Peierls (macro kinks) ($h < \lambda < y_c$). Enfin, à très faibles contraintes, proche de T_a , la longueur du saut effectuée est égale à la distance entre vallées de Peierls et la configuration critique est un double décrochement de longueur x_c ($h = \lambda < y_c$).

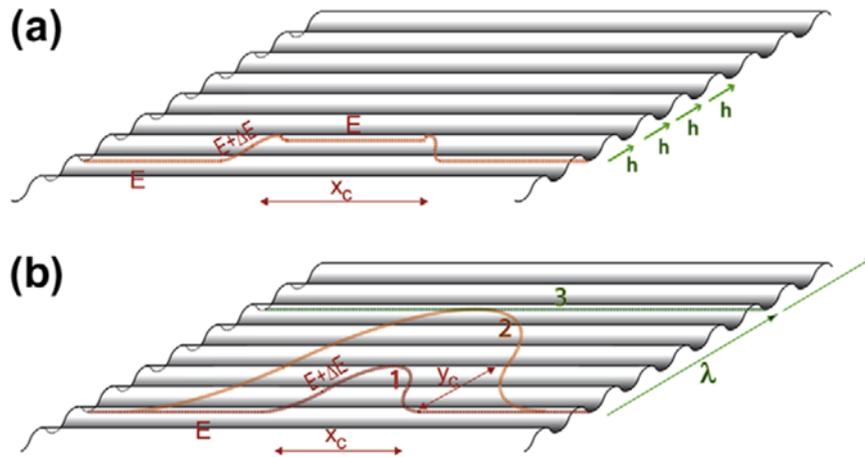


Figure V-23 : Description schématique : a) de la formation d'un double-décrochements ; b) du franchissement par une dislocation vis de plusieurs vallées de Peierls par mouvement saccadé [10].

D'un point de vue fondamental, ces phénomènes de sauts saccadés peuvent être justifiés en considérant que les dislocations en deçà de T_a peuvent prendre deux configurations. La première est stable, sessile et de basse énergie. Le cœur de la dislocation est dissocié sur plusieurs plans. La seconde est métastable, de plus haute énergie et glissile. Les transitions entre ces deux états sont thermiquement activées dans les deux sens. On considère toutefois que la barrière énergétique est plus faible dans le sens glissile vers sessile. Les passages successifs entre ces deux états sont désignés par Caillard : mécanisme « Locking-Unlocking ».

La probabilité de passage de l'état sessile vers l'état glissile s'exprime de la manière suivante [18] :

$$P_B = v_D \frac{bL}{x_c^2} \exp\left(\frac{-G_B}{kT}\right) \quad (\text{V-14})$$

La probabilité de passage de l'état glissile vers l'état sessile s'exprime :

$$P_L = v_D \frac{bL}{x_c'^2} \exp\left(\frac{-G_L}{kT}\right) \quad (\text{V-15})$$

Où G_B est l'énergie de formation de la configuration critique. A basse température, ce terme correspond à l'énergie nécessaire pour former un renflement de hauteur y_c et peut être estimé par un calcul basé sur la tension de ligne [19]. A haute température, G_B correspond à la formation de deux crans stables à laquelle s'opposent les interactions élastiques. G_L correspond à l'énergie de constriction de la dislocation dissociée. v_D est la fréquence de Debye, T la température, L la longueur de dislocation considérée, b le vecteur de Burgers, x_c défini comme sur la Figure V-23 et x_c' la longueur de la constriction.

La vitesse des dislocations V peut donc être exprimée comme suit [18] :

$$V = V_g \left(\frac{x'_c}{x_c} \right)^2 \exp \left(\frac{-(G_B - G_L)}{kT} \right) \quad (\text{V-16})$$

Avec :

$$\lambda = \frac{V_g}{P_L} \quad (\text{V-17})$$

L'équation (V-17) exprime bien le fait que la distance du saut effectué par la dislocation dépend de l'énergie G_L associée au mécanisme de constriction de la dislocation. Lorsque la température augmente, P_L augmente et λ tend vers h.

Caillard montre que le phénomène « Locking-Unlocking » peut être à l'origine de la différence entre les résultats expérimentaux et les simulations atomistiques du mécanisme de double-décrochement concernant les valeurs de contrainte extrapolées à 0K [10].

Ces travaux menés dans le cas du fer pur soulèvent plusieurs questions au sujet de l'interprétation de l'étude réalisée ici. En premier lieu, la détermination des paramètres d'activation thermique, et en particulier de l'enthalpie d'activation, a été faite sous l'hypothèse qu'un unique phénomène thermiquement activé opérait sur la gamme de températures étudiée. Ce n'est plus vrai si on considère la plage de températures comprises entre 133K et 300K, puisque le mécanisme Locking-Unlocking apparaît d'après Caillard dès 250K. Il s'en suit que l'enthalpie déterminée expérimentalement (cf. V-3-2) correspond au mieux à une enthalpie apparente ou moyenne de deux mécanismes. De plus, Caillard attribue la contrainte à 0K à la différence d'énergie entre les états stable et métastable, cette différence étant possiblement inférieure au potentiel de Peierls. Par conséquent, les effets de l'hydrogène observés sur l'enthalpie d'activation déterminée au cours de cette étude sont à interpréter en termes d'effets de l'hydrogène sur les énergies d'activation G_B et G_L liées aux états stables et métastables des dislocations. Toutefois, expérimentalement, aucune rupture de pente sur les courbes contrainte – température n'a été constaté, ni dans le cas de l'acier X14CrMo17 ni dans le cas de l'alliage Fe15Cr, ni aucun extremum sur les courbes des volumes d'activation. De plus, les observations MET statiques présentées au paragraphe précédent ne permettent pas de mettre en évidence le phénomène Locking-Unlocking.

V-5-2/ Effets des éléments d'alliage dans la ferrite

Si peu d'études ont été menées au sujet des effets de l'hydrogène, différents travaux ont mis en évidence les effets des interstitiels tels que le carbone [3, 29] et l'azote [20] sur les paramètres d'activation thermique de la plasticité dans la ferrite à basses températures. Cottu a montré qu'un ajout de 70ppm de carbone conduisait à un déplacement vers les basses

températures de 70K de la température athermique du fer pur [3] (cf. Figure V-24 a)). Globalement, l'ajout d'interstitiels dans une matrice de fer pur conduit à un adoucissement aux températures intermédiaires, entre 100K et 250K environ. Ces effets ont été observés par Nakada et Keh [20] et Aono [21] dans le cas de l'azote et Christian [22], Chomel, Cottu et Peyrade [3, 23] dans le cas du carbone. Toutefois, cette diminution de la contrainte n'est observée que pour de faibles concentrations. Brunner [24] montre que l'effet adoucissant sature pour des concentrations en azote supérieures à 1000ppm tandis que Quesnel [11] montre qu'au-delà de 150ppm de carbone, à 197K, l'adoucissement ne varie plus. A hautes et basses températures, c'est-à-dire en dessous de 100K et au-dessus de 250K, l'ajout d'azote ou de carbone augmente la contrainte d'écoulement du fer pur. Par conséquent, l'ajout de carbone ou d'azote implique une augmentation de la contrainte interne du fer pur.

Le même type d'effets a également été observé par ajout d'éléments substitutionnels dans du fer pur [25] (cf. Figure V-24 b)). Le manganèse, le titane, l'aluminium sont autant d'éléments conduisant à une diminution de la température de transition T_a . En revanche, Magnin [26] montre que le silicium repousse T_a vers les hautes températures.

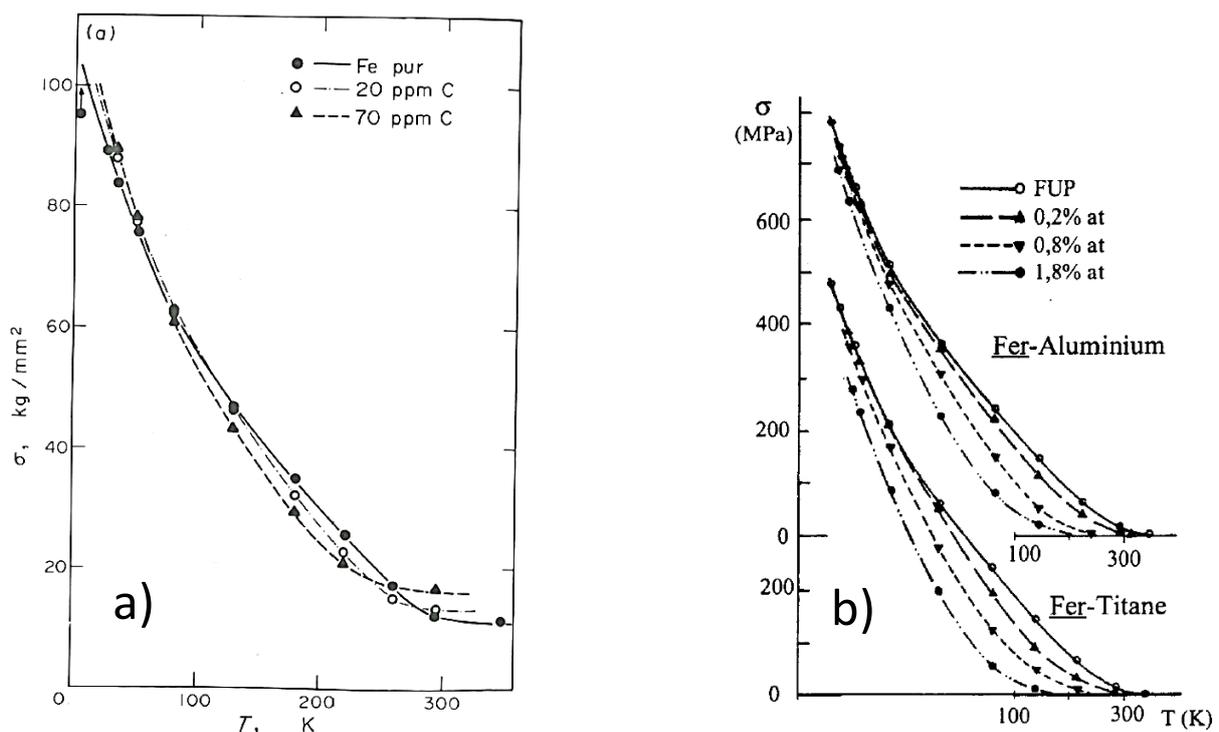


Figure V-24 : a) Evolution de la contrainte d'écoulement dans du fer pur dopé à 20 et 70 ppm carbone [3] ; b) Evolution de la contrainte effective en fonction de la température pour différentes teneurs en éléments substitutionnels [25].

Pour rendre compte des effets des interstitiels, à la fois durcissants et adoucissants suivant la gamme de température considérée, la théorie de Sato et Meshii [27] a souvent été mise en avant. Cette analyse numérique tient compte de la friction de réseau du fer à travers un potentiel de Peierls sinusoïdal et les éléments interstitiels sont représentés par des centres de

déformations sphériques. L'énergie d'activation E nécessaire au mouvement des dislocations par formation de doubles décrochements au travers des centres de déformation et du potentiel de Peierls est tracée en fonction de la contrainte Figure V-25. Les auteurs prennent pour valeur de τ_p , la contrainte de Peierls, 600 Mpa. Γ_0 correspond ici à l'énergie de ligne des dislocations dans les vallées de Peierls.

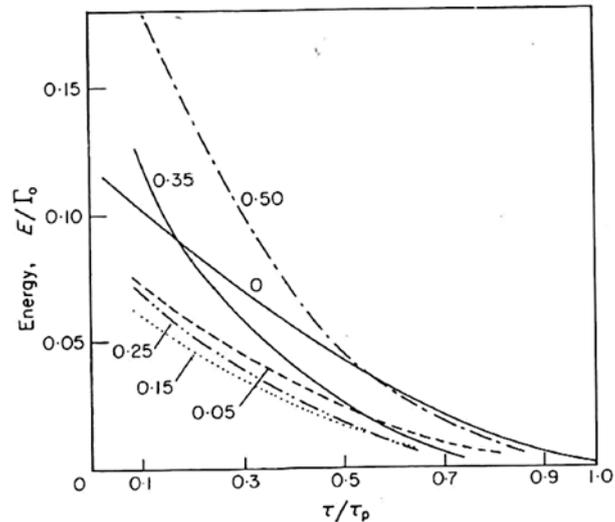


Figure V-25 : Energie d'activation liée au mouvement des dislocations au travers des centres de déformations modélisant les atomes interstitiels et le potentiel de Peierls. Les nombres figurant à côté des courbes correspondent à la déformation du réseau cristallin d'après [27].

Il apparaît que l'introduction d'interstitiels diminue l'énergie d'activation de double décrochements, particulièrement à contrainte élevée, ceci allant dans le sens d'un adoucissement aux faibles températures. Le croisement des courbes à contrainte plus faible indique un durcissement à plus hautes températures. L'accord avec l'expérience permet aux auteurs de conclure sur l'origine des effets des interstitiels sur la contrainte d'écoulement du fer pur. Les centres de déformation exercent une force sur la dislocation vis, favorisant la formation de doubles décrochements, tandis que ces mêmes centres de déformations tendent à freiner la propagation latérale des crans ainsi formés. Si on considère que la nucléation de double décrochement est plus activée thermiquement que la propagation, il en résulte un durcissement à haute température et un adoucissement à basse température, cohérent avec les courbes expérimentales. Toutefois, cette théorie également supportée par Kubin et al. [28], ne permet pas de tenir compte du durcissement observé à très basses températures, en deçà de 100K, qui, comme expliqué par Caillard [29], doit nécessairement impliquer une hausse de la barrière énergétique liée à la friction de réseau. Cottu et al. [3] montrent que l'effet du carbone à faible concentration porte sur le terme pré-exponentiel ϵ_0 de l'expression de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$, tandis qu'à forte concentration, le carbone induit une diminution de l'enthalpie d'activation ΔG (cf. Figure V-26).

Ces grandeurs sont reliées par l'équation (V-18), semblable à l'équation (II-9) :

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon} = \varepsilon_0 \exp\left(\frac{-\Delta G(\sigma^*)}{kT}\right) \\ \Delta G = CkT = kT \ln \frac{\varepsilon_0}{\dot{\varepsilon}} \end{cases} \quad (\text{V-18})$$

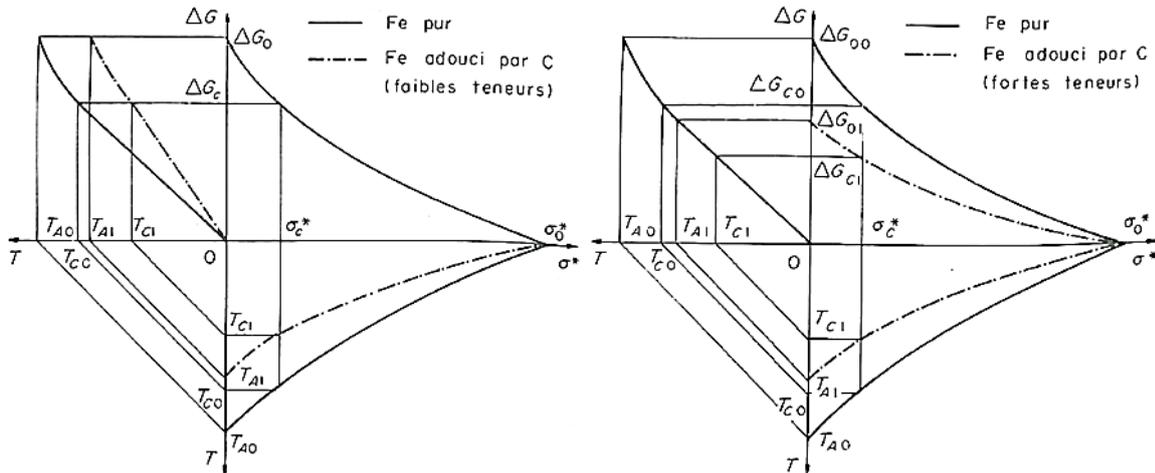


Figure V-26 : Représentations schématiques des effets du carbone à faibles (<14ppm) et fortes (>100ppm) concentrations sur l'activation thermique du fer [3].

V-5-3/ Effets de l'hydrogène sur la transition fragile-ductile des alliages cubiques centrés

Les alliages de structure cubique centrée, comme la plupart des matériaux cristallins à l'exception des matériaux de structure cubique à faces centrées présentent une transition fragile-ductile. La transition fragile-ductile, notée TFD ou DBT (Ductile to Brittle Transition) dans la suite se manifeste par une dépendance fortement non-linéaire avec la température d'une ou plusieurs propriétés mécaniques représentatives de la résistance à la rupture. Ces propriétés peuvent être l'allongement à la rupture ou la striction qui caractérisent la ductilité. La résilience G_{IC} , qui représente la résistance aux chocs, ou la ténacité K_{IC} qui mesure le facteur d'intensité des contraintes critiques pour la propagation de défauts pré-existants. La dépendance en température de ces propriétés présente une forme caractéristique « en S », avec une transition rapide (quelques degrés ou dizaines de degrés) entre un régime haute température ductile et un régime basse température fragile. La propriété associée chute typiquement d'un ordre de grandeur au passage de la transition. Les faciès de rupture présente un aspect lisse et clivé dans le régime basse température et ductile à cupules au-dessus de la température de transition. Le régime haute température est associé à une activité plastique importante, qui devient la contribution dominante du taux de restitution G_I . Enfin, la température de transition fragile-ductile est thermiquement activée : Une augmentation de la

vitesse de sollicitation la décale vers le haut. Il n'existe à ce jour pas de modèle permettant de prédire la valeur de la TFD en fonction des paramètres de mobilité des dislocations et de la vitesse de chargement. Ceci est en partie dû à l'influence prépondérante de paramètres métallurgiques tels que l'état de précipitation ou les ségrégations interfaciales par exemple. En revanche, il est très bien établi expérimentalement que la TFD est fortement corrélée à la mobilité des dislocations. Une revue des données expérimentales faites par Roberts [30] montre très clairement que les énergies d'activation de la mobilité des dislocations d'une part et de la TFD d'autre part sont identiques dans une large gamme de matériaux cristallins qui présentent une TFD. Parmi eux, le silicium, le germanium, l'alumine [31] et la zircone [32]. Ceci donne tout son sens à une étude centrée sur les paramètres d'activation thermique de la mobilité des dislocations.

D'autre part, les études menées sur les effets de l'hydrogène sur la température de transition des alliages de structure cubique centrée ont toutes conclu au fait que l'introduction d'hydrogène conduisait à un décalage de la température de transition fragile-ductile vers les hautes températures. Lors d'essais de traction réalisés à $8,3 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ Owen et al. [33] ont montré que l'introduction de 0,10 at.% d'hydrogène, soit environ 18 ppm massiques, conduisait à une hausse de 150K de la température de transition fragile-ductile de l'alliage réfractaire V-15Cr-5Ti, comme présenté Figure V-27. Pillot et al. [34] obtiennent le même type de résultats dans des aciers ferritiques. Ces résultats sont présentés Figure V-28 et corroborent les résultats de Sakai et al. [35] obtenus dans le même type d'aciers.

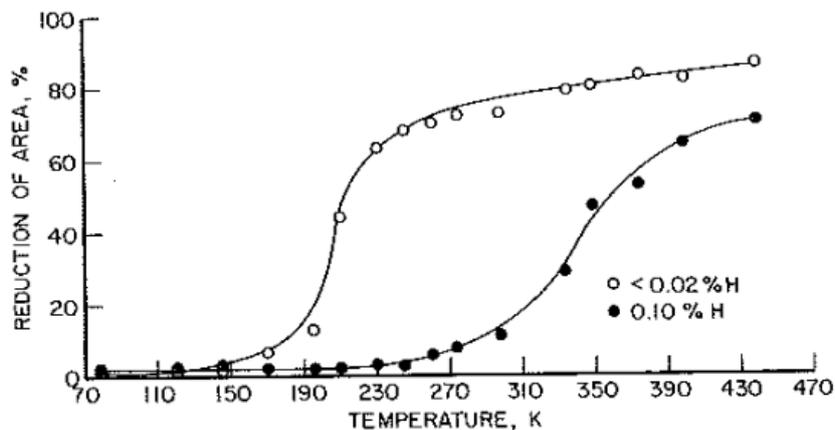


Figure V-27 : Dépendance en température de la ductilité (réduction de la surface de rupture) dans le cas de l'alliage V-15Cr-5Ti avec et sans hydrogène [33].

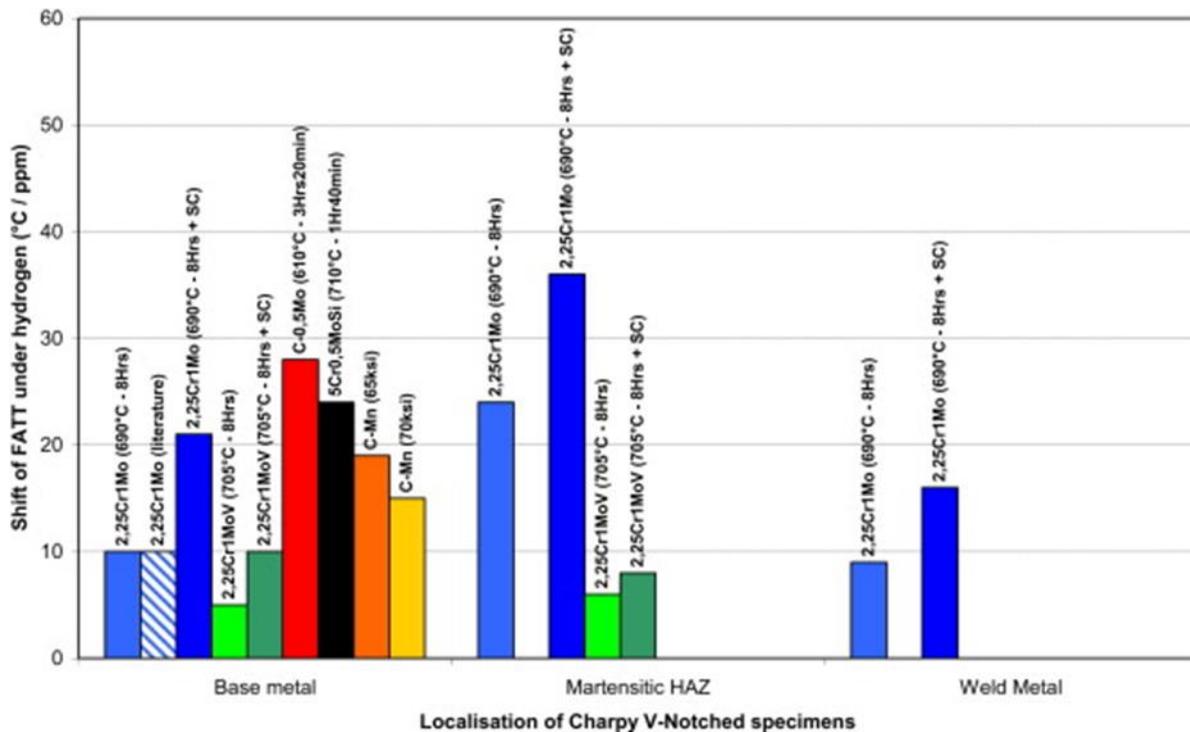


Figure V-28 : Décalage vers les hautes températures de la température de transition fragile-ductile (FATT : Fracture Apparence Transition Temperature) par ppm massique d'hydrogène introduit. L'étude est conduite dans le cas du matériau de base, du matériau en zone thermiquement affectée (HAZ) et dans le matériau soudé. Les données entre parenthèses suivant la dénomination de l'acier correspondent au traitement thermique préalablement effectué [34].

L'introduction d'hydrogène dans les matériaux cubiques centrés, et particulièrement dans les aciers ferritiques, produit un décalage de la température de transition fragile – ductile vers les hautes températures de l'ordre de 10K/ppm massique.

V-5-4/ Proposition d'interprétation des effets de l'hydrogène sur l'activation thermique de la plasticité des alliages ferritiques

Dans cette partie, une interprétation des effets de l'hydrogène sur les paramètres d'activation thermique de la plasticité dans les alliages de fer est proposée sur la base des résultats expérimentaux exposés précédemment. Tout d'abord, les observations expérimentales faites ici rendent nécessairement compte d'effets de cœur essentiellement, c'est-à-dire d'interactions entre atomes d'hydrogène et cœurs des dislocations vis. En effet, les concentrations en hydrogène sont relativement faibles et ne peuvent pas être à l'origine d'effets importants sur les interactions élastiques telles que celles rencontrées dans les matériaux cubiques à faces centrées (cf. Chapitre IV). De plus, dans la gamme de températures étudiée, la plasticité des matériaux de structure cubique centrée est contrôlée par la mobilité des dislocations vis. Ces

dernières s'affranchissent de la friction de réseau liée à leur structure de cœur par des mécanismes thermiquement activés (cf. Chapitre II). Puisque les paramètres d'activation thermique sont modifiés par ajout d'hydrogène, les effets observés sont d'origine intrinsèque. Il est frappant de constater que les effets de l'hydrogène sur l'évolution de la contrainte en fonction de la température et sur les paramètres d'activation thermique sont diamétralement opposés aux effets produits par le carbone interstitiel. T_a est décalé vers les hautes températures par l'hydrogène et vers les basses températures par le carbone, le carbone produit un adoucissement entre 100K et 250K et un durcissement en dehors de cet intervalle tandis que l'hydrogène produit un durcissement entre 200K et 320 K et un adoucissement en dehors de cet intervalle (cf. Figure V-14 et Figure V-24). L'hydrogène diminue la valeur du coefficient C tandis que le carbone l'augmente (cf. Figure V-16 et Figure V-26).

S'il n'est pas possible de reprendre les conclusions des travaux de Sato et Meshii au sujet des effets du carbone dans une matrice de fer pur, puisque les effets diffèrent, il est intéressant de remarquer que l'effet de l'hydrogène observé sur l'évolution de l'enthalpie d'activation avec la contrainte (cf. Figure V-16) est assez bien prédite par leur modèle (cf. Figure V-25), en particulier pour un centre de déformation de 0,35. Par ailleurs, la baisse de l'enthalpie de formation de double-décrochements à contrainte fixée est le seul effet commun aux deux interstitiels. On remarque toutefois qu'il existe un domaine limité aux faibles contraintes effectives dans lequel l'enthalpie d'activation est accrue par l'hydrogène interstitiel. Ce domaine correspond à des contraintes effectives inférieures à 50 MPa dans le cas de l'acier X14CrMo17 (cf. Figure V-16). Ce phénomène apparaît dans le modèle de Sato et Meshii et est interprété comme le résultat de la limitation du mouvement des dislocations entre deux défauts adjacents. Dans le cas de l'acier X14CrMo17, il est possible que l'enthalpie d'activation relevée expérimentalement ne corresponde plus uniquement à la formation de double-décrochements. Ce mécanisme durcissant est possiblement le résultat des effets de l'hydrogène sur d'autres mécanismes thermiquement activés apparaissant aux environs de T_a . De façon générale, les atomes de carbone ou d'hydrogène en contact avec une dislocation vis facilitent la nucléation de double-décrochements sur celle-ci. Cette conclusion est appuyée par les observations des structures de dislocations faites en microscopie en transmission dans l'acier X14CrMo17 déformé à basse température (cf. Figure V-20).

Outre l'effet de l'hydrogène sur $\Delta H(\sigma^*)$, une baisse significative du coefficient C et donc du terme pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$ est observée (cf. Tableau V-5). A l'échelle polycristalline, $\dot{\epsilon}_0$ s'exprime sous la forme :

$$\dot{\epsilon}_0 = \frac{\rho_m b^3 v_D L}{l_c^2} \quad (\text{V-19})$$

Où ρ_m est la densité de dislocations mobiles, b le vecteur de Burgers, L la longueur libre moyenne des dislocations vis, l_c la longueur critique de double-décrochements et v_D la fréquence de Debye. On peut considérer que la densité de dislocation vis mobiles n'est pas différente dans les matériaux hydrogénés et dans les matériaux de référence, du moins en ce qui concerne l'acier X14CrMo17, car aucune variation du taux d'érouissage en traction n'apparaît à la concentration en hydrogène de 3,5ppm massiques. Les dislocations vis ont une longueur donnée, dépendante de l'état microstructural initial du matériau, mais aucunement

dépendante du fait qu'il ait été hydrogéné ou non. Nous ferons donc l'hypothèse que l'hydrogène augmente la longueur critique de formation de double-décrochement. Ceci signifie qu'en présence d'hydrogène une recombinaison de la dislocation vis sur une plus grande longueur est nécessaire pour que le double-décrochement soit stable énergétiquement et puisse se propager. La présence d'hydrogène implique donc une hausse du travail de recombinaison à fournir pour atteindre la stabilité du double décrochement. On peut en déduire que le cœur de la dislocation vis est plus étalé en présence d'hydrogène, c'est-à-dire que la distance entre partielles d_0 donnée à l'équilibre par l'équation (V-20) [36] est plus importante.

$$d_0 = \frac{\mu b_p^2}{8\pi\Gamma} \frac{2 - \nu(1 + 2\cos 2\theta)}{1 - \nu} \quad (\text{V-20})$$

μ est le module de cisaillement, b_p le vecteur de Burgers des partielles, ν le coefficient de Poisson, Γ l'énergie de faute d'empilement et θ correspond au caractère de la dislocation dissociée, comme présenté Figure V-29.

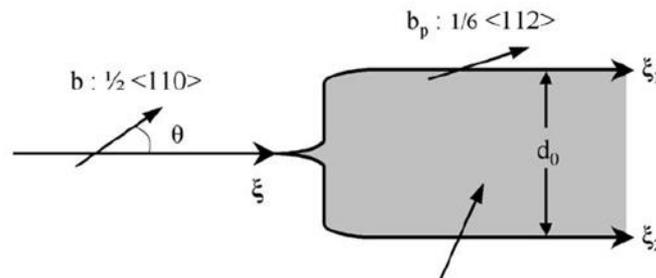


Figure V-29 : Dissociation d'une dislocation parfaite de vecteur de Burgers b , de vecteur de ligne ξ et de caractère θ en deux partielles (b_p, ξ_1 et b_2, ξ_2) reliées par une bande de faute d'empilement de largeur d_0 dans le cas de matériaux CFC [37].

Girardin [38] montre dans le cas des matériaux cubiques faces centrées que les interactions élastiques entre dislocations coins affectent la largeur du ruban de faute d'empilement d_0 à travers un terme d'écrantage s'appliquant au coefficient de Poisson. La Figure V-29 est à rapprocher de la figure II-11 présentant un cœur de dislocations vis dissocié lié aux matériaux cubiques centrés. Il n'est pas possible, sur la seule base des travaux présentés ici, de relier les effets de l'hydrogène observés expérimentalement à l'effet exact sur la faute d'empilement liée à la dissociation du cœur des dislocations vis. En particulier, il n'est pas possible d'établir l'influence de l'hydrogène sur les termes Γ et ν de l'équation (V-20). Girardin met en évidence dans le cas de matériaux de structure cubique à faces centrées un effet de l'hydrogène d'ordre élastique se basant sur deux hypothèses fondamentales. Premièrement, la théorie de l'élasticité linéaire est applicable, i.e on se place à une distance suffisante du cœur des dislocations de telle sorte que la solution élastique ne diverge pas. Deuxièmement, la

concentration en hydrogène est importante, de telle sorte que l'indice d'écrantage [39] qui est fonction croissante de celle-ci ait une valeur significative. Ces hypothèses sont sujettes à interrogation dans le cas du fer- α . La dissociation des segments vis est un problème de cœur et la théorie de l'élasticité linéaire est en principe hors de son champ d'application. De plus, la solubilité de l'hydrogène dans la ferrite est faible, et l'écrantage devrait donc être minime. Toutefois, le cœur des dislocations vis est connu pour être un fort site de piégeage d'hydrogène avec une énergie de piégeage évaluée à 0,449eV [40, 41]. On peut donc considérer que localement, aux cœurs des dislocations vis, la concentration en hydrogène est importante.

Au vu de l'interprétation faite dans cette partie des effets de l'hydrogène sur les paramètres d'activation thermique, on suggère que l'influence de l'hydrogène sur la courbe contrainte d'écoulement-température de l'acier X14CrMo17 et de l'alliage Fe15Cr peut être décrite par trois phénomènes. A basses températures, deux mécanismes thermiquement activés opèrent : la constriction des dislocations vis initialement dissociées puis la formation de double-décrochements. La formation de double-décrochements semble facilitée par l'hydrogène, et il en résulte un adoucissement, tandis qu'au contraire le mécanisme de constriction serait rendu plus difficile, générant ainsi un durcissement. A plus hautes températures, le régime athermique est atteint, dislocations vis et coins ont des mobilités comparables, les structures de dislocations sont isotropes, et la diminution de la contrainte interne induite par l'hydrogène peut-être dûe à un écrantage des interactions élastiques tel que supposé par Wang et al. [2] et observé dans les alliages de structure cristalline c.f.c [42] ou à une réduction du durcissement dû aux autres impuretés si on suppose la formation de clusters [1, 43-45]. La Figure V-30 présente schématiquement les effets de l'hydrogène sur la courbe contrainte d'écoulement-température dans l'acier X14CrMo17 et l'alliage Fe15Cr. Le déplacement de la température de transition athermique T_a peut être compris comme étant une conséquence des effets durcissant et adoucissants de l'hydrogène.

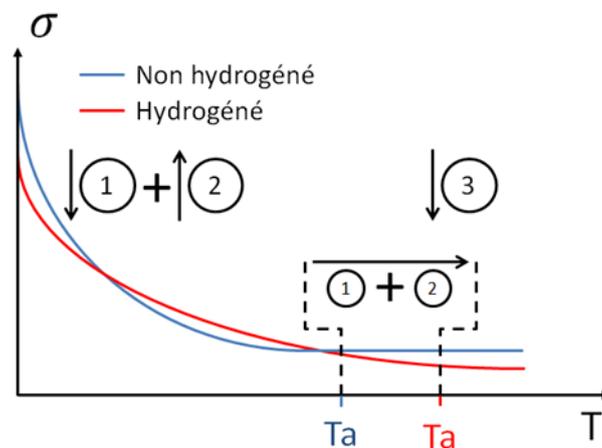


Figure V-30 : Représentation schématique des effets de l'hydrogène dans l'acier X14CrMo17 et l'alliage de haute pureté Fe15Cr. Les chiffres entourés correspondent aux effets de l'hydrogène. 1 : Effet adoucissant lié à une formation de double-décrochements facilitée ; 2 : Effet durcissant lié à une recombinaison plus difficile ; 3 : Baisse de la contrainte interne σ_i .

Cette interprétation s'appuie sur les travaux de Caillard présentés dans la partie V-5-1/ puisqu'il est question ici de différencier recombinaison et nucléation de double-décrochements, liées à deux énergies d'activation probablement différentes.

La baisse de l'ordre de 30% de la contrainte effective extrapolée à 0K obtenue dans les matériaux hydrogénés entre 2 et 3,5 ppm massiques est un résultat notable. C'est une extrapolation issue de modèles analytiques qui peut légitimement soulever de nombreuses interrogations. Peu d'études ont été réalisées sur le sujet, mais on notera que Owen et al. [33] ont également observé un adoucissement net dû à l'hydrogène introduit dans leur alliage de vanadium à 70K, tandis qu'un durcissement était obtenu à plus hautes températures (cf. Figure V-31).

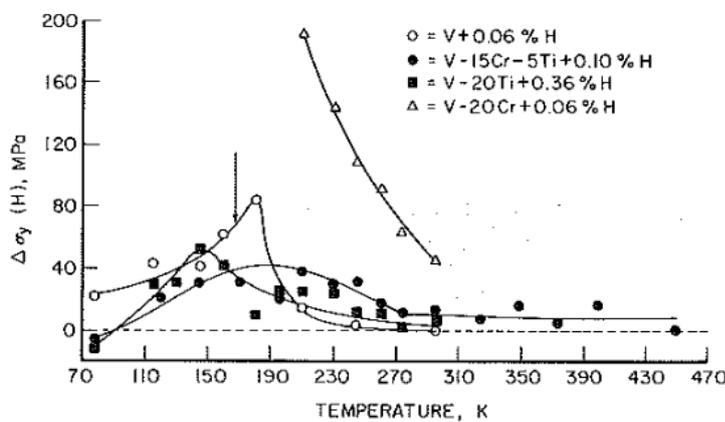


Figure V-31 : Effet de l'hydrogène sur la limite élastique en fonction de la température pour du vanadium, du V-20Ti, du V-20Cr et du V-15Cr-5Ti. Toutes les proportions sont en pourcentage atomique [33].

Le fait que l'hydrogène abaisse la contrainte à 0K implique que le mécanisme prédominant à cette température est le mécanisme facilitant la formation de double-décrochement.

Les quelques travaux concernant les effets de l'hydrogène sur la ténacité des alliages de structure cubique centrée ont conclu à un décalage de la température de transition fragile-ductile vers les hautes températures de l'ordre de 10K/ppm massique. La similitude de ces résultats avec le décalage observé sur la température de transition T_a est avérée, puisque 3,5ppm massiques ont conduit à un décalage de 30K dans l'acier X14CrMo17 et 2,2 ppm massique à un décalage de 23K dans l'alliage Fe15Cr. Ici encore, il n'est pas possible de conclure sur les mécanismes sous-jacents sur la seule base des travaux décrits dans ce mémoire. Néanmoins, les effets de l'hydrogène sur la température de transition fragile-ductile sont parfaitement cohérents avec nos observations concernant T_a . Il est donc possible que les effets de l'hydrogène sur la température de transition fragile-ductile aient pour origine les effets de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations vis.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une méthode pour quantifier l'évolution des paramètres d'activation thermique de la plasticité des matériaux de structure cubique centrée en connaissant la concentration totale d'hydrogène introduite. En supposant d'abord qu'un seul phénomène thermiquement activé opérait, celui-ci étant la nucléation de double-décrochement, et en se basant sur un modèle parfaitement connu, nous avons quantifié les effets de l'hydrogène sur les contraintes internes et effectives et sur la température de transition athermique. Ainsi, dans les deux matériaux étudiés que sont l'acier X14CrMo17 et l'alliage de haute pureté Fe15Cr, les données expérimentales montrent que l'hydrogène conduit à un décalage vers les hautes températures de la température de transition T_a de l'ordre de 10K/ppm massique d'hydrogène total et à une baisse de la composante interne de la contrainte d'écoulement de l'ordre de 5 MPa pour 2,2 ppm massique. Les volumes d'activation semblent ne pas être affectés par l'hydrogène. En appliquant un modèle analytique classique caractérisé par une évolution de la température en racine carrée de la contrainte effective, nous avons montré que l'hydrogène dans l'acier X14CrMo17 induisait une baisse de la contrainte de Peierls de l'ordre de 200MPa par ppm massique d'hydrogène ainsi qu'une baisse de l'enthalpie d'activation de formation de double-décrochement. Ceci nous a conduit à la conclusion que l'hydrogène interstitiel favorise la formation de double-décrochement, conclusion confirmée par les observations faites au MET. En mettant les effets de l'hydrogène observés en regard des effets d'autres interstitiels, tels que le carbone, sur la plasticité du fer- α , on remarque que les effets de l'un sont exactement inverses des effets de l'autre, à l'exception de l'effet sur l'enthalpie d'activation. A ce sujet, l'effet des interstitiels, indépendamment de leur nature, est assez bien prédit par le modèle de Sato et Meshii. Ce modèle met en lumière un effet adoucissant.

A la lumière des dernières études concernant l'activation thermique de la plasticité des cubiques centrés à basse température d'une part et des résultats au sujet de l'hydrogène et de la plasticité appliquée au cas des alliages de structure cubique à faces centrées d'autre part, le décalage de T_a est interprété comme résultant d'un effet adoucissant de l'hydrogène et d'un effet durcissant. L'effet durcissant est attribué à un effet de l'hydrogène sur la recombinaison des segments vis, étape préalable à la formation de double-décrochements. Ces résultats nous permettent de suggérer une interprétation quant au décalage de la température de transition fragile-ductile observé dans les alliages de structure cubique centrée hydrogénés.

Finalement, il est à souligner que les mécanismes décrits ici sont intrinsèques à la plasticité des cubiques centrés et ne font aucunement intervenir les mécanismes de fragilisation par hydrogène usuels tels que le HELP, AIDE ou HEDE exposés au chapitre I de ce mémoire.

Bibliographie – V

- [1] Hao Dong, Anthony W. Thompson, *Mater. Sci. Eng.*, A188, 43 (1994)
- [2] S. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki, *Mater. Sci. Eng.*, A562, 101 (2013)
- [3] J.P. Cottu, J.P. Peyrade, P. Chomel, P. Groh, *Acta Met.*, 26, 1179 (1978)
- [4] W.A. Spitzig, A.S. Keh, *Acta Metall.*, 18, 1021 (1970)
- [5] E. Kuramoto, A. Aono, K. Kitajima, *Scripta Metall.*, 13, 1039 (1979)
- [6] P. Chomel, J.P. Cottu, *Acta Metall.*, 30, 1481 (1982)
- [7] Taylor G.I. *J. Inst.Met.*, 62, 307
- [8] P. Brailon, L. Kubin, J. Serughetti, *Phys. Stat. Sol.*, 45, 453 (1978)
- [9] D. Caillard, *Acta Mat.*, 58, 3493 (2010)
- [10] D. Caillard, *Acta Mat.*, 58, 3504 (2010)
- [11] D.J. Quesnel, A. Sato, M. Meshii, *Mater. Sci. Eng.*, 18, 199 (1975)
- [12] E. Kuramoto, Y. Aono, K. Kitajima, *Scripta Met.*, 13, 1039 (1979)
- [13] Y. Aono, K. Kitajima, E. Kuramoto, *Scripta Met.*, 15, 275 (1981)
- [14] J. Chaussidon, M. Fivel, D. Rodney, *Acta Mat.*, 54, 3407 (2006)
- [15] L. Ventelon, Ph.D. Université Claude Bernard, Lyon (2008)
- [16] D. Brunner, J. Diehl, *J. Phys. Stat. Sol. (a)*, 125, 203 (1991)
- [17] D. Caillard, *Philos. Mag. Lett.*, 89, 517
- [18] D. Caillard, A. Couret, *Mater. Sci. Eng.*, A322, 108 (2002)]
- [19] J. Friedel ; *Int stresses and fatigue in metals*. Amsterdam ; Elsevier ; pp.220 (1959)
- [20] Y. Nakada, A.S. Keh, *Acta Met.*, 16, 903 (1968)
- [21] Y. Aono, K. Kitajima, E. Kuramoto, *Scripta Met.*, 14, 321 (1980)
- [22] J.W. Christian; *Metallurgical Transaction A*, 14, 1237 (1983)
- [23] P. Chomel, J.P. Cottu, J.P. Peyrade, *Scripta Met.*, 11, 123 (1977)
- [24] D. Brunner, J. Diehl, *Mater. Sci. Eng. A*, 164, 350 (1993)
- [25] P. Chomel, *Adoucissement du fer à basse temperature par des elements de substitution*, these de l'université Paul Sabatier de Toulouse, 1979
- [26] T. Magnin, *Etude de la déformation plastique cyclique d'alliages de fer à l'aide de cristaux orientés*, thèse INPG, 1980
- [27] A. Sato, M. Meshii, *Acta Met.*, 21, 753, (1973)
- [28] L.P. Kubin, F. Louchet, J.P. Peyrade, P. Groh, J.P. Cottu, *Acta Met.*, 27, 343 (1979)
- [29] D. Caillard, *Acta Mat.*, 59, 4974 (2011)
- [30] S.G. Roberts ; *Multiscale Phenomena in Plasticity : From Experiments to Phenomenolgy, Modelling & Materials Engineering* ; 8 sept 1999 – 19 sept 1999 : Ouranopolis Greece
- [31] Roberts S.G. (1996) *Modelling the brittle to ductile transition in single crystals*, in « *Computer Simulation in Materials Science – nano / meso / macroscopic space and time scales* », edition H.O. Kirchner, L.P. Kubin & V. Pontikis, NATO ASI series, serie E, 308, Kluwer Academic Publishers, pp.409-434
- [32] T.J. Marrow, S.G. Roberts, A.K. Pearce-Higgins, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 14, 447
- [33] C.V. Owen, W.A. Spitzig, A.J. Bevolo, *Mater. Sci. Eng.*, A110, 69 (1989)

- [34] S. Pillot, C. Chauvy, S. Corre, L. Coudreuse, A. Gingell, D. Héritier, P. Toussaint, International Journal of Pressure Vessels and Piping, xxx ; pp.1-7 (2013) (Article in Press)
- [35] T. Sakai, T. Takahashi, M. Yamada, S. Nose, M. Katsumada, Effect of hydrogen on MPT and de-hydrogenation during shut down in hydroprocessing reactors. PVP. In high pressure technology; Vol.344 ASME (1997)
- [36] J.P. Hirth, J. Lothe, Theory of dislocations, Krieger publishing company, Malabar, USA (1982)
- [37] G.Girardin, Thèse de l'Ecole Nationales Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004
- [38] G. Girardin, D. Delafosse, Mater. Sci. Eng. A, 387-389, 51 (2004)
- [39] J.P. Chateau, D. Delafosse, T. Magnin, Acta Mat., 50, 1507 (2002)
- [40] M. Wen, S. Fukuyama, K. Yokogawa, Acta. Mat., 51, 1767 (2003)
- [41] S. Wang, K. Takahashi, N. Hashimoto, S. Isobe, S. Ohnuki, Scripta Mat., 68, 249 (2013)
- [42] D. Delafosse, Hydrogen effects on the plasticity of face centered (fcc) crystals, in "Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies", Vol.2, edition R.P. Gangloff and B.P. Somerday, Woodhead Publishing, pp.247-283
- [43] H. Kimura, H. Matsui, A. Kimura, T. Kimura, K. Oguri, I.M. Bernstein, A. Thompson, (eds.), Hydrogen Effects in Metals, Metallurgical society of AIME, Warrendale, PA, 1981, pp.191-208
- [44] I.M. Bernstein, Scripta Met., 8, 343 (1974)
- [45] G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein, Metallurgical Transaction A, 9, 1571 (1978)

Conclusion

D'un point de vue macroscopique la fragilisation par hydrogène est liée à un mode de rupture. Dans le cas des matériaux de structure cristalline cubique centrée, et des alliages ferritiques en particulier, la rupture en présence d'hydrogène est caractérisée par l'apparition de clivage et par la réduction des indices de ductilité. Ces observations macroscopiques sont la conséquence d'un ensemble de mécanismes élémentaires issus d'interactions entre microstructure du matériau et atomes d'hydrogène. En fonction des conditions rencontrées : sévérité du milieu hydrogénant, état mécanique et thermodynamique, état microstructural du matériau, l'occurrence et la complémentarité de ces mécanismes conduisent à la construction de modèles permettant d'expliquer les constatations faites à l'échelle macroscopique. Ainsi, le modèle HELP a permis d'expliquer le comportement en corrosion sous contrainte des matériaux de structure cubique à faces centrées, en particulier du nickel et de ses alliages. Le modèle HELP résulte, toujours dans le cas des alliages de structure cubique à faces centrées, de mécanismes microscopiques que sont la modification du champ de contrainte autour d'une dislocation coin conduisant à un écrantage des interactions de paires, la diminution de la tension de ligne des dislocations coins et l'augmentation de celle des dislocations vis, la diminution de l'énergie de faute d'empilement impliquent une certaine localisation du glissement. Cette liste n'est pas exhaustive, mais met en évidence le fait que les interactions élémentaires entre microstructure et hydrogène mises en jeu sont par nature dépendantes des mécanismes de plasticité intrinsèques au matériau considéré. Nous avons montré dans la première partie de ce mémoire, que, suivant les matériaux, les conditions d'hydrogénation, la sollicitation mécanique imposée, les effets macroscopiquement observés étaient différents voire contradictoires. Les mécanismes élémentaires d'interactions hydrogène-plasticité, ou du moins les proportions dans lesquelles ils coexistent, diffèrent donc selon les conditions expérimentales imposées. Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire ont pour objectif de déterminer la nature des interactions entre hydrogène et microstructure, en se restreignant aux interactions hydrogène-plasticité, dans le cas des alliages ferritiques. A terme, il s'agit donc de proposer un modèle de fragilisation permettant d'expliquer le comportement mécanique de ces alliages en présence d'hydrogène.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord réalisé une étude bibliographique poussée permettant de dégager les mécanismes de plasticité intrinsèques aux matériaux de structure cubique centrée. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence de deux domaines de température délimités par une température de transition, dite température athermique. Au-delà de cette température, la plasticité du matériau est réglée par un mouvement de dislocations isotrope. Segments vis et coins ont le même rôle. L'écoulement plastique correspond au modèle de franchissement des obstacles par les dislocations tel que décrit par Friedel. Comme dans le cas des matériaux de structure cubiques à faces centrées, la tension de ligne est le paramètre prépondérant. En deçà de la température athermique, le mouvement des dislocations n'est plus isotrope. La mobilité des segments coins est très supérieure à celle des segments vis. Ces dernières, subissant la friction de réseau, prépondérante au fur et à mesure que la température

diminue, adoptent un régime de mobilité particulier basé sur des décrochements successifs et soudains des segments vis d'une vallée de Peierls à l'autre. Ces décrochements donnent naissance à des segments coins qui permettent dans leur mouvement latéral le déplacement de toute la ligne de dislocations vis. Ce mécanisme, dit de double-décrochement, est fortement activé thermiquement et est caractérisé par une énergie d'activation. L'étude bibliographique réalisée à ce sujet a montré que le glissement des dislocations par ce mécanisme se fait suivant les plans et directions cristallographiques denses, c'est-à-dire selon les systèmes de glissement du type $\langle 111 \rangle \{110\}$. Si pour des températures supérieures à la température athermique, on suppose que la multiplication, donc l'évolution de la densité de dislocations au cours de l'écoulement plastique, est liée à l'activation des sources de Frank-Read, ce n'est plus le cas en deçà. Pour des températures inférieures à la température athermique, l'évolution de la densité de dislocations est liée à la différence de mobilité entre segments coins et segments vis. La multiplication est confinée au premier stade de la plasticité, dit « stade 0 ». La mobilité précoce des segments coins initialement présents dans le cristal donne naissance à de longs segments vis. Le fait que les mobilités des segments vis et coins apparaissent pour des niveaux de contraintes différents pose la question de la définition de la limite d'élasticité. La transition du régime élastique linéaire au régime plastique est en réalité définie par trois contraintes que sont le seuil de mobilité réversible des segments coins, la limite anélastique liée au mouvement irréversible de segments coins et à la création de segments vis, et le seuil de mobilité généralisée des segments vis. De par cette étude préliminaire, nous avons souligné le fait que la multiplication des dislocations est confinée à la microplasticité et que la définition arbitraire d'une limite d'élasticité macroscopique ne permet pas de statuer sur les mécanismes microscopiques opérant à ce stade de la plasticité.

Afin d'identifier et de caractériser à l'échelle macroscopique les interactions hydrogène-plasticité, nous avons spécifiquement développé un mode opératoire expérimental innovant. Il permet de faire varier indépendamment concentration en hydrogène et température dans le matériau, toutes choses étant égales par ailleurs. La démarche est, en faisant varier ces deux paramètres, de mettre en évidence les manifestations macroscopiques des interactions hydrogène-plasticité sous-jacentes. Cette technique expérimentale repose sur la réalisation de dépôts électrolytiques de cuivre et de nickel en surface d'éprouvettes d'essais mécaniques conventionnels, préalablement à un chargement en hydrogène gazeux en autoclave. Cette méthode présente les avantages suivants : Le chargement en hydrogène gazeux permet d'obtenir des concentrations homogènes et modifiables par ajustement de la pression et de la température en autoclave. Pour des conditions de température et de pression d'hydrogénation fixées, les revêtements des éprouvettes permettent de faire varier les concentrations retenues. En particulier, nous avons montré que les revêtements de cuivre sont particulièrement efficaces pour limiter la désorption de l'hydrogène, d'ordinaire rapide, hors des matériaux ferritiques. La catharométrie permet de quantifier à 0,2ppm massiques près la concentration totale en hydrogène introduite pour chaque matériau et chaque condition de chargement. Nous avons démontré qu'aucune désorption d'hydrogène n'apparaît ni avant ni pendant l'essai mécanique réalisé en enceinte thermique après chargement en hydrogène. De ce fait, nous avons mis au point une méthode expérimentale permettant la caractérisation mécanique d'éprouvettes pré-chargées en hydrogène dont la température et la concentration en hydrogène sont des paramètres indépendants et ajustables sur des gammes comprises entre 0 et 4,9ppm

massiques et entre 133K et 373K. La technique ici mise au point est de fait une alternative aux essais mécaniques in situ sous hydrogène gazeux tout en étant plus simple de mise en œuvre.

L'étude de la rhéologie des alliages X14CrMo17 et Fe15Cr à température fixée en fonction de la concentration en hydrogène introduite a permis de mettre en évidence des comportements macroscopiques très différents pour un même matériau dans une plage de concentration en hydrogène réduite, puisque comprise entre 0 et 4,9ppm massiques. Nous avons montré qu'il existe une concentration seuil en hydrogène en deçà de laquelle, macroscopiquement, une hausse de la limite d'élasticité conventionnelle est observée, éventuellement suivie d'une altération de l'érouissage. Au-delà de cette concentration seuil, une baisse de la limite conventionnelle d'élasticité est constatée et suivie d'un fort érouissage. Contrairement aux études similaires menées sur le sujet et conduisant qualitativement aux mêmes conclusions, nous avons pu estimer cette concentration seuil à 3,8ppm massiques dans le cas de l'acier X14CrMo17. Nous avons d'autre part montré que cette concentration seuil est fortement dépendante de l'état microstructural du matériau avant déformation, plus encore que de la pureté de celui-ci. Si en dessous de la concentration seuil les effets macroscopiques observés peuvent être compris d'un point de vue microscopique comme un effet de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations, nous avons mis en évidence qu'un simple effet de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations vis ne pouvait expliquer le comportement macroscopique obtenu aux concentrations les plus élevées. Faisant référence à la théorie de la microplasticité des matériaux de structure cubique centrée, nous avons montré que le comportement macroscopique du matériau hydrogéné dans ce dernier cas implique nécessairement un effet de l'hydrogène sur la multiplication des dislocations. Sans pouvoir toutefois fournir de démonstration complète sur la seule base des travaux ici réalisés, nous montrons que les effets macroscopiques pour des concentrations supérieures à la concentration seuil peuvent résulter d'une extension du stade de multiplication de dislocations en présence d'hydrogène combiné à une réduction de la probabilité de glissement dévié. Cette interprétation est en outre cohérente avec une augmentation de la densité de dislocations en présence d'hydrogène observée par différents auteurs en microscopie à transmission.

En marge de l'étude des mécanismes d'interactions hydrogène-plasticité fondée sur les observations du comportement du matériau soumis à des essais mécaniques macroscopiques, une étude des effets de l'hydrogène à l'échelle du cristal a été menée par le biais d'essais de nanoindentation in situ sous chargement cathodique. Nous avons pu démontrer que l'hydrogène introduit par voie cathodique conduit à une diminution de l'ordre de 8,5% à 19,8% de la cission résolue critique nécessaire à la nucléation homogène de dislocations, c'est-à-dire à la nucléation de dislocations à partir d'un cristal parfait. Les résultats ainsi obtenus tendent vers une multiplication des dislocations favorisée, donc à une augmentation de la densité de dislocations en présence d'hydrogène. Si le chargement cathodique in situ ne permet pas d'estimer avec précision la concentration en hydrogène introduite, il est raisonnable de penser qu'elle est supérieure à celle obtenue lors de chargements gazeux. De ce fait, la nucléation homogène de dislocations favorisée par l'hydrogène est proposée comme un des mécanismes conduisant à une augmentation de la densité de dislocations à concentration en hydrogène élevée. D'un point de vue des mécanismes élémentaires, les résultats expérimentaux obtenus, communs à différents matériaux hydrogénés dont le nickel,

sont interprétés dans la littérature comme une réduction de l'énergie de faute d'empilement et un affaiblissement des liens interatomiques du cristal en présence d'hydrogène. Cette interprétation est issue du «defactant concept» et reprend les résultats de travaux expérimentaux et issus de simulation moléculaire mettant en lumière une diminution du module de cisaillement comme effet de l'hydrogène dans le fer pur.

L'étude du comportement macroscopique des alliages de structure cubique centrée en traction en fonction de la température, à concentration en hydrogène fixée, a permis de cerner l'effet de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations. Nous avons bien pris soin de nous placer à concentrations en hydrogène inférieures à la concentration seuil en-deçà de laquelle les effets de l'interstitiel sur la multiplication n'est pas observable. En adoptant le formalisme présenté au chapitre II de ce mémoire, nous avons pu démontrer que l'hydrogène conduit à une diminution de la composante interne de la contrainte d'écoulement de l'ordre de 5Mpa pour 2,2ppm massique. Autrement dit, la présence d'hydrogène entraîne une baisse de la composante de la contrainte d'écoulement liée aux interactions à longue distances. De manière plus notable, la température athermique se trouve décalée vers les hautes températures de l'ordre de 10K/ppm massique d'hydrogène introduit. Autrement dit, le matériau hydrogéné se comporte qualitativement comme le matériau de référence à plus basse température. L'application des modèles analytiques aux résultats expérimentaux obtenus prévoient de plus une baisse de la contrainte de Peierls d'environ 10% par ppm massique d'hydrogène introduit. En supposant que la nucléation de double-décrochement est le seul phénomène thermiquement activé, nous avons abouti à la conclusion que l'hydrogène favorise la formation de double-décrochement en diminuant leur enthalpie d'activation. Cette conclusion est appuyée par les observations réalisées en microscopie en transmission dans le cas de l'acier X14CrMo17. Nous avons interprété le décalage de la température athermique en nous basant sur le concept récemment développé par Caillard, revisitant la théorie de mobilité des dislocations dans les alliages de structure cubique centrée. Ce dernier suggère de distinguer dans le mécanisme de double-décrochement la constriction des segments vis sur un même plan de glissement d'une part, et la nucléation du double-décrochement d'autre part ; événements auxquels deux énergies d'activations distinctes sont associées. Le décalage de la température de transition est compris comme résultant de deux effets antagonistes, l'un, durcissant, attribué à un effet de l'hydrogène sur la recombinaison des segments vis dissociés, l'autre, adoucissant, attribué à une diminution de l'enthalpie de nucléation de double-décrochements en présence d'hydrogène.

Si la variation de la limite d'élasticité macroscopique est prise pour marqueur des effets de l'hydrogène dans les alliages métalliques, nous avons montré que celle-ci est de l'ordre de 10MPa/ppm massique dans les alliages ferritiques étudiés tandis qu'elle est de l'ordre de 1MPa/ppm massique dans le cas de l'acier austénitique AISI 316L d'après les travaux de Girardin. On se place ici dans le cas où l'effet sur la contrainte macroscopique des alliages ferritiques est entièrement attribuable à la mobilité des dislocations. Cette observation indique que, contrairement au cas des matériaux de structure cubique à faces centrées, les interactions hydrogène-plasticité dans les matériaux de structure cubique centrée ne sont majoritairement pas explicables par la seule théorie élastique des défauts discrets. Seul l'effet de l'hydrogène sur la contrainte interne peut être attribué directement à un écrantage des interactions élastiques entre dislocations. On notera que la nucléation de double-décrochements favorisée

en présence d'interstitiel peut être ramenée à une interaction entre cœur de dislocation vis et champ de déformation élastique extérieur, d'après le modèle de Sato et Meshii. Il s'agit bien d'un effet élastique, mais hors du champ d'application de la théorie linéaire élastique des dislocations. Nous avons montré que les interactions hydrogène-plasticité dans les alliages ferritiques étudiés font principalement intervenir des effets de cœur. Nous pouvons signaler qu'il n'existe pas de modèle de fragilisation par l'hydrogène tenant compte des mécanismes relatés ici. En particulier, le modèle HELP est hors de son champ d'application pour les matériaux et conditions expérimentales exposés ici.

De nombreuses questions restent ouvertes concernant les interactions hydrogène-plasticité dans les alliages ferritiques. La question de l'influence de l'hydrogène sur la phase de multiplication des dislocations dans la ferrite est encore mal évaluée et représente la suite logique du travail présenté dans ce mémoire. La méthode expérimentale mise au point dans cette étude peut être appliquée à la quantification des densités de dislocations présentes dans les mêmes matériaux ferritiques déformés en traction à concentration en hydrogène imposée et connue. L'estimation des densités de dislocations pourra être réalisée par diffraction des rayons X. En parallèle, la détermination selon la procédure décrite par Brown et Ekvall des effets de l'hydrogène sur les contraintes caractéristiques liées à la microplasticité permettraient une meilleure compréhension de l'évolution de la contrainte d'écoulement des matériaux hydrogénés, tout spécialement dans les premiers stades de la plasticité. L'effet de l'hydrogène sur le glissement dévié est un sujet restant encore en suspens dans le cas des matériaux de structure cubique centrée, même si l'étude menée au chapitre IV de ce mémoire laisse à penser qu'il serait inhibé en présence de l'interstitiel, de façon similaire à ce qui a été démontré par ailleurs dans le cas des matériaux de structure cubique à faces centrées. Une étude en microscopie à transmission sur monocristaux déformés serait à même de fournir une réponse par analyse des systèmes de glissement activés. Cette interrogation est étroitement liée à la question des effets de l'hydrogène sur l'énergie de faute d'empilement. Si l'effet de l'hydrogène sur celle-ci n'est pas non plus précisément quantifié, les effets de l'hydrogène sur la nucléation homogène de dislocations observés par nanoindentation et le décalage de la température de transition, dont l'interprétation fait intervenir un effet défavorable de l'hydrogène sur la recombinaison des segments vis, sont autant d'éléments tendant à montrer que l'hydrogène diminue l'énergie de faute d'empilement. Seule l'approche de Caillard permet de relier mobilité des dislocations vis et énergie de faute d'empilement. Les effets de l'hydrogène dans ce cadre récent restent entièrement à évaluer. Enfin, les réponses à ces questions pourront permettre l'identification des mécanismes élémentaires d'interaction hydrogène-plasticité impliqués dans la propagation d'une fissure en milieu hydrogénant et dont un marqueur macroscopique est le décalage de la température de transition fragile-ductile vers les hautes températures. Un modèle spécifique pourra ainsi être proposé.

Annexe I

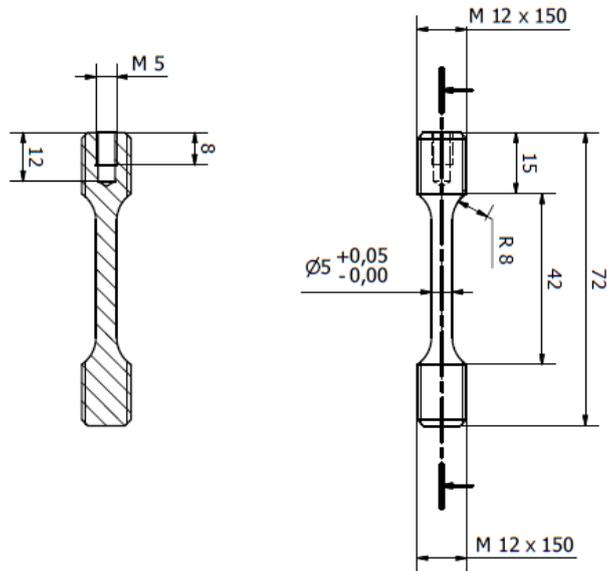


Figure A-I-1 : Plans des éprouvettes de traction de diamètre 5mm

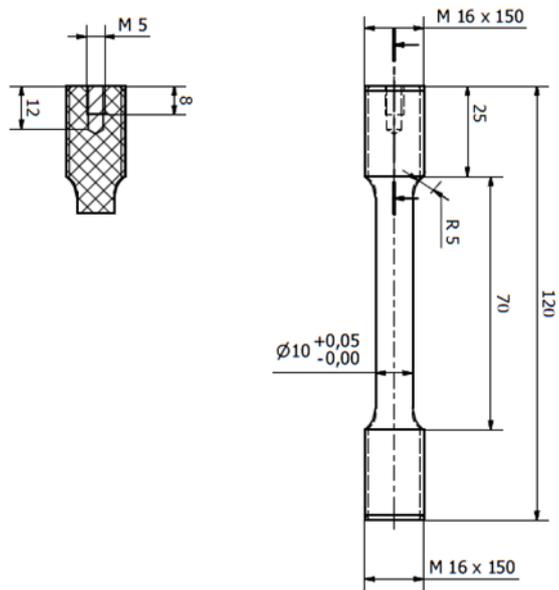


Figure A-I-2 : Plans des éprouvettes de traction de diamètre 10mm

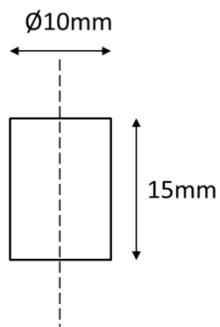


Figure A-1-3 : Plans des éprouvettes de compression ou pions de dosage de diamètre 10mm

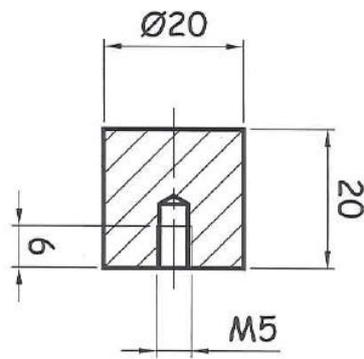


Figure A-1-4 : Plans des pions de dosage de diamètre 20mm

Annexe II

L'énergie d'interaction entre deux boucles de dislocations 1 et 2 s'écrit comme suit avec les dénominations de la figure A-II-1 :

$$W_{12} = \int_{A_1} dA_{1\beta} b_{1\beta} \sigma_{2\alpha\beta} \quad (\text{A-II-1})$$

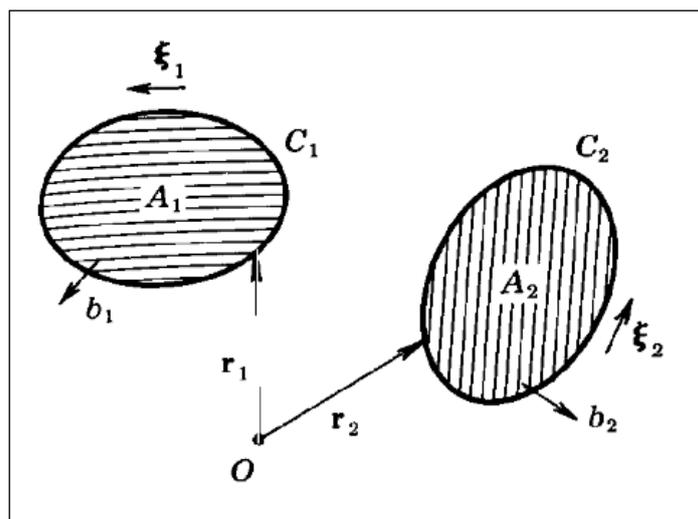


Figure A-II-1 : Interaction entre deux boucles de dislocations [1]

Or le tenseur des contraintes σ_{ij} lié aux boucles de dislocations 1 et 2 peut s'exprimer comme produit du tenseur d'élasticité C_{ijkl} et du tenseur des déformations $\varepsilon_{kl} = \frac{\partial U_k}{\partial x_l}$. Ce résultat est donné par la théorie de l'élasticité linéaire appliquée aux défauts discrets.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial U_k}{\partial x_l} \quad (\text{A-II-2})$$

Avec :

$$C_{ijkl} = \mu(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) + \lambda\delta_{ij}\delta_{kl} \quad (\text{A-II-3})$$

Où δ est le symbole de Kronecker, μ le module de cisaillement et $\lambda = \frac{2\mu\nu}{1-2\nu}$ le coefficient de Lamé.

Ceci implique :

$$W_{12} = -\frac{\mu}{2\pi} \int_{C_1} \int_{C_2} \frac{(b_1 \times b_2) \cdot (dl_1 \times dl_2)}{R} + \frac{\mu}{4\pi} \int_{C_1} \int_{C_2} \frac{(b_1 \times dl_1) \cdot (b_2 \times dl_2)}{R} + \frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} \int_{C_1} \int_{C_2} (b_1 \times dl_1) \cdot T \cdot (b_2 \times dl_2) \quad (\text{A-II-4})$$

Avec :

$$T = T_{ij} = \frac{\partial^2 R}{\partial x_i \partial x_j} \quad (\text{A-II-5})$$

Où R est la distance entre deux points des deux dislocations considérées comme illustré sur la figure A-II-2

Dans le cas de dislocations droites (cf. Figure A-II-2), on obtient la formulation équivalente suivante :

$$W_{12} = \left[-\frac{\mu}{2\pi} (b_1 \times b_2) \cdot (\xi_1 \times \xi_2) + \frac{\mu}{4\pi} (b_1 \times \xi_1) \cdot (b_2 \times \xi_2) \right] \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{R} \quad (\text{A-II-6})$$

$$+ \frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} (b_1 \times \xi_1) \cdot T \cdot (b_2 \times \xi_2)$$

Avec :

$$T = \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{y_1}^{y_2} dy \left[\xi_2 \otimes \xi_1 \left(-\frac{\cos \theta}{\sin^4 \theta} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^4 \theta} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - \frac{\cos \theta}{\sin^4 \theta} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \right. \quad (\text{A-II-7})$$

$$+ e_3 \otimes \xi_1 \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} + \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right)$$

$$\left. + \xi_2 \otimes e_3 \left(-\frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right) + e_3 \otimes e_3 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] R(x, y)$$

Et :

$$e_3 = \frac{\xi_1 \times \xi_2}{|\xi_1 \times \xi_2|} \quad (\text{A-II-8})$$

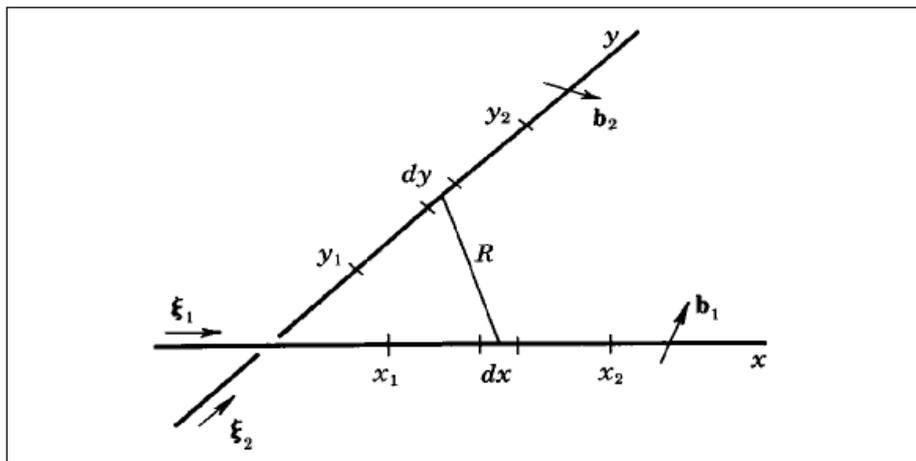


Figure A-II-2 : Interaction entre deux segments droits de dislocations [1]

[1] J.P. Hirth, J. Lothe, Theory of dislocations, Ed. J. Wiley & Sons (1982)

Annexe III

Il est ici question de rappeler les principaux résultats obtenus par Larché et Cahn [1], Sofronis et Birnbaum [2], Chateau et al. [3] et Girardin [4] concernant l'effet de dilatation isotrope du réseau cristallin par introduction d'hydrogène en solution solide, et les modifications apportées par l'hydrogène sur l'élasticité linéaire à l'équilibre entre solution interstitielle solide et métal.

Soit C_0 la concentration volumique de référence d'un cristal isotrope, la déformation isotrope de ce même cristal obtenue par introduction d'une concentration homogène d'hydrogène C en l'absence de contrainte s'exprime sous la forme :

$$\varepsilon_{ij}^d = H_{ij}(C - C_0) \quad (\text{A-III-1})$$

Et sous contrainte mécanique :

$$\varepsilon_{ij}^d = K_{ijkl}\sigma_{kl} + H_{ij}(C - C_0) \quad (\text{A-III-2})$$

Avec K_{ijkl} le tenseur de compliance lié à l'état de référence et H_{ij} le tenseur d'expansion lié à la nature de l'atome interstitiel, ici l'hydrogène.

Dans ces conditions, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu(\sigma_{ij}, T, C) = \mu_0 + kT \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) - H_{ij}\sigma_{ij} \quad (\text{A-III-3})$$

Et la première loi de Fick, qui traduit le flux d'hydrogène induit par le gradient de potentiel chimique valable pour des solutions diluées :

$$\vec{J} = -\frac{DC}{kT}\vec{\nabla}\mu \quad (\text{A-III-4})$$

Où D est le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le métal considéré.

Avec (A-III-3) et (A-III-4), on obtient finalement la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = D \cdot \nabla^2 C - \frac{DC_0}{kT} \nabla^2 (H_{ij}\sigma_{ij}) \quad (\text{A-III-5})$$

A l'état stationnaire, lorsque le flux d'hydrogène est nul, l'intégration de (A-III-5) donne :

$$C - C_0 = \frac{H_{ij}\sigma_{ij}}{kT} C_0 \quad (\text{A-III-6})$$

(A-III-6) dans (A-III-2) donne :

$$K_{ijkl}^d = K_{ijkl} + C_0 \frac{H_{ij} H_{kl}}{kT} \quad (\text{A-III-7})$$

Avec :

$$\varepsilon_{ij} = K_{ijkl}^d \sigma_{kl} \quad (\text{A-III-8})$$

Le tenseur de compliance est donc modifié par l'introduction de l'hydrogène en solution solide dans le métal.

D'autre part, on peut écrire que l'introduction d'hydrogène de façon homogène conduit à une dilatation isotrope Δv du matériau directement liée à la concentration introduite et le tenseur des déformations prend une forme hydrostatique :

$$\varepsilon_{ij}^d = \frac{\Delta v}{3} (C - C_0) \delta_{ij} \quad (\text{A-III-9})$$

Où δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

En comparant les équations (A-III-1) et (A-III-9), il ressort que le tenseur d'expansion s'écrit de la forme suivante :

$$H_{ij} = \frac{\Delta v}{3} \delta_{ij} \quad (\text{A-III-10})$$

Les équations (A-III-5) et (A-III-8) permettent d'exprimer les déformations en fonction des contraintes dans le cadre de la théorie élastique linéaire en présence d'une concentration homogène d'hydrogène interstitiel. Il apparaît que les coefficients du tenseur de compliance en présence d'hydrogène sont modifiés par rapport au tenseur de compliance classique sans hydrogène et que, par identification, les constantes élastiques apparentes avec hydrogène deviennent :

$$\begin{cases} \mu_H = \mu \\ E_H = \frac{E}{1 + \chi\eta^2} \\ \nu_H = \frac{\nu - \chi\eta^2 E}{1 + \chi\eta^2 E} \end{cases} \quad (\text{A-III-11})$$

Avec :

$$\chi = \frac{cV_M}{9RT} \quad (\text{A-III-12})$$

Et :

$$\eta = \frac{V^*}{V_M} \quad (\text{A-III-13})$$

V_M étant le volume molaire du métal, T la température, R la constante des gaz parfaits, c le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de métal considérés et V^* le volume molaire partiel d'hydrogène.

- [1] F. Larché, J.W. Cahn, *Acta Met.*, 33, 331 (1985)
- [2] P. Sofronis, H.K. Birnbaum, *J. Mech. Phy. Sol.*, 43, 49 (1995)
- [3] J.P. Chateau, D. Delafosse, T. Magnin, *Acta Mater.*, 50, 1507 (2002)
- [4] G. Girardin, Thèse de l'école Nationale des Mines de Saint-Etienne (2004)

