

**Université Paris 13**  
Institut Galilée

Mémoire de thèse présenté pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13**  
**SORBONNE PARIS CITE**

*Discipline : Mécanique des Matériaux*  
*Présentée et soutenue publiquement par*

**Sabrina AYADI**

*le 12 juin 2017*

**Fissuration induite par l'hydrogène de polycristaux de fer déformés  
plastiquement : Analyse expérimentale et simulation numérique**

**MEMBRES DU JURY**

Mme BOUHATTATE Jamaa, Université de La Rochelle	Rapporteuse
M. MONTESIN Tony, Université de Bourgogne	Rapporteur
Mme LEMAIRE CARON Isabelle, Supmeca	Examinatrice
Mme BACROIX Brigitte, LSPM-CNRS	Examinatrice
Mme GASPÉRINI Monique, Université Paris 13	Directrice de thèse
M. CHARLES Yann, Université Paris 13	Co-encadrant de thèse

Thèse préparée au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux  
LSPM-CNRS, UPR 3407, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité



## **Remerciements**

*Parfois notre lumière s'éteint, puis elle est rallumée  
par un autre être humain. Chacun de nous doit de sincères  
remerciements à ceux qui ont ravivé leur flamme.*

**Albert Schweitzer**

*Il me sera difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à toutes les personnes qui ont cru en moi et qui ont ravivé justement ma flamme, que j'ai pu arriver au bout de ce travail.*

*Je tiens tout d'abord à remercier Monique GASPERINI et Yann CHARLES respectivement directrice et co-encadrant de cette thèse, pour l'aide et le support à la fois humain et scientifique qu'ils m'ont apporté.*

*Merci à Monique pour la confiance qu'elle m'a accordée ainsi que pour les multiples conseils et toutes les heures qu'elle a consacrées à diriger cette recherche.*

*À Yann Charles, merci pour m'avoir soutenu et encouragé pendant tous les moments difficiles vécus, merci pour ta générosité, ta simplicité et ta bonne humeur, je te suis reconnaissante pour toutes les conversations enrichissantes et constructives.*

*Mes remerciements s'adressent ensuite à l'ensemble des membres du jury : Monsieur MONTESIN Tony et Madame BOUHATTATE Jamaa pour avoir accepté d'analyser et de rapporter ma thèse, Madame BACROIX Brigitte qui m'a fait l'honneur de présider le jury et enfin Madame LEMAIRE CARON Isabelle pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens également à remercier les chercheurs et ingénieurs du LSPM, notamment Aziz Hocini et Thierry Chauveau pour leur soutien, leur apport scientifique et tous les bons moments passés ensembles.*

*Je tiens également à remercier toutes personnes qui, de près ou de loin, ont participé à la réalisation de ce travail.*

*Enfin, un grand merci s'adresse à mes chers parents et à mes chers frères Ghassen, Aymen et Yassine, pour leur compagnie spirituelle, leur affection, amour, soutien et encouragement.*

*Papa, maman, merci d'être mes parents, de m'avoir donné des racines et des ailes. De m'avoir supporté et appuyé durant toutes ces années. De m'avoir inculqué de vraies valeurs et de m'avoir permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui. Grâce à vous j'ai pu m'épanouir et m'ouvrir à la vie. Je ne pourrais jamais vous remercier autant que je le devrais. **Je vous aime.***

*A ma famille,*



# Tables des Matières

<b>Tables des Matières.....</b>	<b>6</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>8</b>
<b>I Synthèse Bibliographique.....</b>	<b>11</b>
<b>I.1 Généralités sur l'hydrogène et mode de pénétration dans le matériau .....</b>	<b>12</b>
<b>I.2 Interaction hydrogène-matériau dans les matériaux métalliques .....</b>	<b>12</b>
I.2.a Adsorption, Absorption.....	12
I.2.b Diffusion et piégeage de l'hydrogène.....	15
<b>I.3 Mécanismes de FPH.....</b>	<b>18</b>
<b>I.4 Effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques.....</b>	<b>22</b>
I.4.a Observations macroscopiques .....	23
I.4.b Interaction hydrogène-dislocation.....	24
<b>I.5 Cloquage .....</b>	<b>25</b>
<b>I.6 Fissuration induite par hydrogène: effet de la déformation plastique, la microstructure et les orientations cristallines.....</b>	<b>29</b>
<b>I.7 Modélisation de la diffusion-piégeage de l'hydrogène en présence de plasticité.....</b>	<b>33</b>
<b>I.8 Conclusion.....</b>	<b>37</b>
<b>II Caractérisation du matériau et techniques expérimentales .....</b>	<b>40</b>
<b>II.1 Caractérisation du matériau avant chargement cathodique.....</b>	<b>41</b>
II.1.a Propriétés générales du fer Armco.....	41
II.1.b Caractérisation microstructurale / métallographique .....	41
II.1.c Microstructure MEB-EBSD de l'état initial .....	44
II.1.d Essais mécaniques avant chargement cathodique .....	46
<b>II.2 Techniques expérimentales de caractérisation de la sensibilité des tôles métalliques à l'hydrogène .....</b>	<b>51</b>
II.2.a Essai de pliage en U .....	52
II.2.b Développement d'une cellule de chargement électrolytique .....	53
II.2.c Tentatives de mesures de désorption d'hydrogène par catharométrie .....	57
<b>II.3 Conclusion.....</b>	<b>67</b>
<b>III Fissuration induite par l'hydrogène : effet de la déformation plastique .....</b>	<b>69</b>
<b>III.1 Analyse phénoménologique du cloquage en surface .....</b>	<b>70</b>
III.1.a Effet des conditions de chargement cathodique sur le cloquage dans le fer Armco .....	70
III.1.b Comparaison avec le cloquage dans le DP 600.....	75
III.1.c Effet de la déformation plastique.....	79
<b>III.2 Analyse MEB de la fissuration « interne » induite par l'hydrogène .....</b>	<b>88</b>
III.2.a Analyse quantitative de la fissuration dans l'épaisseur.....	88
III.2.b Analyse cristallographique MEB-EBSD de la fissuration .....	97
<b>IV Modélisation numérique du couplage entre la déformation plastique et transport d'hydrogène.....</b>	<b>115</b>
<b>IV.1 Implémentation de la loi de diffusion couplée .....</b>	<b>116</b>
IV.1.a Le code élément finis Abaqus.....	116
IV.1.b Procédures utilisateurs .....	117
IV.1.c Implémentation de l'équation de diffusion couplée .....	117
IV.1.d Cluster de calcul.....	118

IV.1.e Application.....	119
IV.1.f Conclusion .....	135
<b>IV.2 Modélisation de la croissance de porosités.....</b>	<b>135</b>
IV.2.a Théorie .....	136
IV.2.b Identification de la pression critique.....	137
IV.2.c Influence du pré-chargement sur le gonflement du matériau.....	139
<b>IV.3 Conclusion.....</b>	<b>141</b>
<b>Conclusion et Perspectives.....</b>	<b>143</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>147</b>

# Introduction générale

De nos jours le secteur énergétique pose beaucoup de questions ainsi que des difficultés sur le plan économique autant qu'humain.

Les principales ressources fossiles (pétrole, gaz, charbon) présentent 81% de la consommation énergétique mondiale [1], cependant ces ressources subissent un épuisement irréparable et ne présentent plus de garantie pour l'avenir, or d'une part selon l'AIE (Agence internationale de l'Energie), la demande mondiale d'énergie pourrait augmenter de 45% d'ici 2030, d'autre part la consommation de ses dérivés de carbone mènent au dégagement de gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ), induisant par la suite l'effet de serre responsable du réchauffement climatique ainsi que les pollutions atmosphérique et marines [2], Le développement des énergies dites renouvelables (solaire, éolienne, hydraulique, biomasse...) vise à améliorer cette situation. Dans ce contexte, l'hydrogène apparaît comme un vecteur énergétique d'avenir, notamment en raison de son fort pouvoir énergétique comparer à l'essence ou au gaz naturel.

L'hydrogène est l'élément le plus léger dans l'univers et le plus abondant, cependant il ne se présente pas sous forme atomique à l'état naturel. On le trouve essentiellement dans l'eau, ainsi que sous forme de dihydrogène  $\text{H}_2$  et de méthane  $\text{CH}_4$ . Sa production passe donc par l'électrolyse de l'eau ou par le reformage [3] [4] qui est la méthode la plus utilisée industriellement, à base d'hydrocarbures.

Après sa production, l'hydrogène doit être stocké et transporté, étapes au cours desquelles interviennent les interactions hydrogène-matériau, et c'est dans ce cadre que se pose le problème de la Fragilisation Par l'Hydrogène (FPH). La FPH, phénomène provoquant la fissuration brutale et la rupture prématurée de matériaux normalement ductiles, est un enjeu majeur pour la fiabilité des structures soumises à un environnement hydrogène [5] .

L'hydrogène peut préexister déjà dans le matériau (lors de son élaboration), il s'agit alors d'une source « interne » ou être apporté par des sources « externes » [6], comme le chargement cathodique considéré dans cette étude.

La FPH est connue depuis longtemps et de nombreuses études y ont été consacrées, notamment dans les aciers, et à différentes échelles, de la configuration électronique à l'échelle atomique jusqu'à la ruine de structures macroscopiques. Entre les deux, les défauts microstructuraux comme les solutés, les précipités, les lacunes, les dislocations, les joints de grains,...sont évoqués pour expliquer la fissuration induite par l'hydrogène HIC "Hydrogen Induced Cracking" [6] [7]. Dans le domaine de la mise en forme des matériaux métalliques, l'étude des interactions hydrogène-plasticité est particulièrement importante. Ce travail se situe dans le contexte des études sur les relations hydrogène-plasticité-fissuration développées depuis quelques années au LSPM, et qui se sont essentiellement consacrées à la mise en place de simulations numériques par éléments finis pour prendre en compte les couplages entre la diffusion de l'hydrogène et le piégeage par la déformation plastique [8].

Il s'agit de simulations sur des structures virtuelles, à l'échelle macroscopique et à l'échelle du polycristal, en utilisant les paramètres du fer trouvés dans la littérature.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'apporter des investigations expérimentales, de l'échelle macroscopique à l'échelle du polycristal sur la fissuration par l'hydrogène, avec un intérêt particulier pour l'effet de la déformation plastique, domaine peu abordé dans la littérature. Le but est

d'appliquer et d'améliorer les simulations numériques. Le fer polycristallin a été choisi vu son importance pour l'analyse de la FPH dans les aciers, et parce que s'agissant de matériau de structure cubique centré, il a été moins étudié à l'échelle du polycristal que les matériaux cubique face centrée.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres. Le premier constitue une revue bibliographique sur la FPH, la fissuration induite par l'hydrogène et le cloquage, avec une focalisation sur le cas du fer.

Dans le second chapitre, est présenté dans une première partie le matériau d'étude, sa caractérisation, les différents essais mécaniques effectués (traction, cisaillement, pliage en U), les différentes techniques utilisées dans le laboratoire LSPM pour l'analyse et l'étude de fer Armco (MEB, EBSD, DRX...). Dans une deuxième partie, on présente la mise au point des protocoles expérimentaux de chargement cathodique et des tentatives de mesures de désorption par catharométrie .

Dans le troisième chapitre, on présente toutes les analyses et les résultats expérimentaux de la caractérisation multi-échelle de phénomène de cloquage et de la fissuration induite par hydrogène dans le fer armco, effectuées par surfométrie mécanique et par MEB-EBSD.

Le dernier chapitre est focalisé sur la simulation éléments finis de la diffusion-piégeage de l'hydrogène pour différents essais mécaniques réalisés en se basant sur les outils numériques développés lors de la thèse de Nguyen [8].

Puis une modélisation phénoménologique de l'effet du type de chargement mécanique sur le cloquage est proposée pour tenter d'expliquer certaines tendances expérimentales.

Le manuscrit se termine par quelques conclusions et perspectives.



# **I Synthèse Bibliographique**

## I.1 Généralités sur l'hydrogène et mode de pénétration dans le matériau

L'hydrogène est le plus petit des atomes. Son rayon atomique ( $r_h \approx 0,53 \cdot 10^{-10}$  m) est de même ordre que la taille des sites de réseau cristallin des matériaux métalliques, ce qui facilite sa pénétration et sa diffusion dans les métaux [9]. Cette pénétration s'accompagne de nombreuses interactions entre l'atome d'hydrogène et le matériau, dont la plus spectaculaire est la fragilisation par l'hydrogène (FPH), c'est à dire la rupture prématurée de la structure.

Dans une première partie, seront présentées les différentes interactions de l'hydrogène avec le matériau (adsorption, absorption, diffusion-transport dans le réseau cristallin, piégeage sur les défauts de la microstructure, sensibilité au gradient de champ mécanique, ...).

Dans une deuxième partie, les phénomènes de FPH sont présentés, et notamment la fissuration et le cloquage induits par l'hydrogène, ainsi que l'état de l'art en ce qui concerne le fer, matériau d'intérêt pour cette étude.

## I.2 Interaction hydrogène-matériau dans les matériaux métalliques

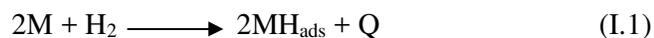
L'hydrogène peut être présent dans le matériau, suite à son introduction lors des opérations d'élaboration, ou du fait de sa présence dans le milieu extérieur (environnement aqueux ou gazeux). On ne s'intéresse ici qu'à l'hydrogène introduit par le milieu extérieur, en détaillant les différentes étapes de pénétration de l'hydrogène dans le matériau.

### I.2.a Adsorption, Absorption

La pénétration de l'hydrogène dans le matériau passe d'abord par l'étape d'adsorption, basée sur des mécanismes d'interaction physiques et chimiques de l'hydrogène avec la surface du métal. Ensuite l'hydrogène adsorbé est absorbé par le réseau cristallin, puis diffuse dans le matériau. Ces processus d'adsorption-absorption dépendent surtout du mode de chargement (aqueux ou gazeux).

#### I.2.a.i Environnement gazeux

La pénétration de l'hydrogène à partir d'un environnement gazeux commence par un mécanisme de physisorption de la molécule  $H_2$  en surface permettant de créer des liaisons de faible valeur d'énergie d'activation avec les atomes de la surface. Ensuite une dissociation de la molécule d'hydrogène se produit, suivi d'une chimisorption permettant de créer de forte liaison des atomes d'hydrogène avec les atomes du métal. L'interaction métal-dihydrogène est présentée par l'équation (I.1) [9] :



$H_{ads}$  présente l'hydrogène adsorbé au niveau de la surface,  $Q$  représente l'échange de chaleur associé à cette réaction qui est, selon son signe positif ou négatif, exothermique ou endothermique.

L'étape d'absorption correspond au transfert qui se produit des atomes d'hydrogène de surface vers le volume du matériau (eq (I.2)), cette réaction est réversible voir (Figure I.1).



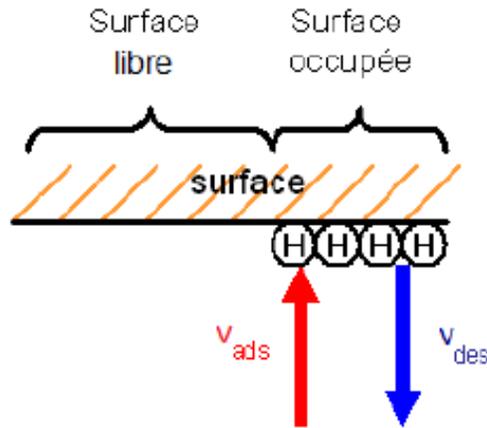


Figure I.1. Schéma de l'équilibre adsorption-désorption de l'hydrogène en surface d'un métal [10].

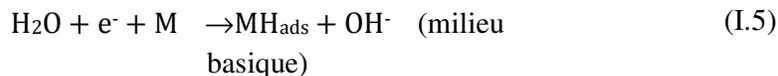
La solubilité de l'hydrogène est exprimée en fonction de la pression et de la température par la relation (I.3) [11] :

$$S = S_0 \sqrt{P} e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (I.3)$$

où  $S_0$  constante de solubilité de l'hydrogène,  $\Delta H$  est l'enthalpie de dissolution,  $R$  constante molaire des gaz parfaits ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ).

### I.2.a.ii Environnement cathodique

La pénétration de l'hydrogène à partir d'un milieu aqueux se résume dans des réactions anodiques et cathodiques nécessitant la présence d'électrolyte et d'électrodes. Lors d'un chargement cathodique, le matériau est plongé dans une solution productrice d'ions hydrogène. La figure I.2 présente un schéma explicatif de principe de chargement cathodique [12]. Ces réactions dépendent de nombreux facteurs, notamment la nature de milieu, qui peut influencer le processus de chargement (eqs (I.4) et (I.5)).



Dans le cas d'un chargement cathodique, l'étape de dissociation de la molécule  $H_2$  au niveau de la surface n'existe pas (contrairement au cas de chargement gazeux) puisque l'hydrogène est présent dans la solution sous forme protonique. Après l'étape d'adsorption en surface, l'hydrogène peut subir deux mécanismes de recombinaison dans le milieu acide (par une réaction électrochimique (Heyrovsky) [13] ou chimique (Tafel) [13]), et peut être absorbé par le métal sous forme atomique.

Les mécanismes se produisant au niveau de la surface dépendent de nombreux paramètres tels que la nature du métal et son état de surface, le pH de la solution, la surtension imposée, la nature de l'électrolyte, etc [14-16].

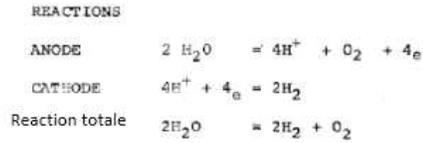
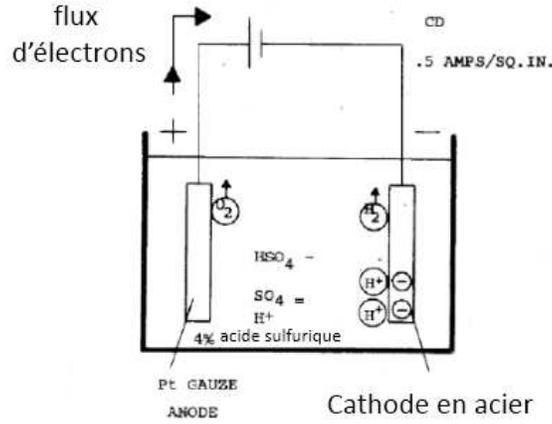


Figure I.2. Représentation schématique du principe de chargement cathodique [12].

### I.2.a.iii Pression équivalente associée à l'hydrogénation cathodique

L'activité chimique d'une espèce chimique correspond à la concentration active de cette dernière dans une solution.

Les interactions se produisant entre les différentes espèces chimiques influencent leur potentiel de réactivité, pour corriger le terme de concentration on introduit le coefficient d'activité  $\gamma$  qui rend compte du caractère non idéal du mélange (eqs (I.6) et (I.7)).

La pression équivalente associée à l'hydrogénation cathodique exprime et estime la sévérité de condition de chargement en hydrogène, elle est proportionnelle à la fugacité.

La relation de la fugacité s'exprime à l'équilibre entre l'hydrogène adsorbé et l'hydrogène dissous en fonction de la surtension cathodique  $\eta$  (V), des fonctions des cinétique de décharge et de recombinaison d'hydrogène  $K$  et  $\alpha$ , de la température et de la constante de Faraday  $F$  par [17] :

$$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^0} \quad (\text{I.6})$$

$$f_i = \gamma_i P_i \quad (\text{I.7})$$

$$f_{\text{H}_2} = K e^{\left(\frac{\alpha \eta F}{RT}\right)} \quad (\text{I.8})$$

où  $P_i$  est la pression partielle du composé,  $X_i$  la fraction molaire du composé en mélange,  $P_{\text{tot}}$  la pression totale, et  $P^0$  la pression standard.  $f_i$  est la fugacité ou encore la pression partielle d'une espèce en tenant compte des interactions électrostatiques dans la solution.

La relation entre la fugacité et la pression équivalente est exprimée par [18] :

$$\mu_{\text{H}_2(\text{g})} = \mu_{\text{H}_2(\text{g})}^0(T) + RT \ln p_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2(\text{g})} \quad (\text{I.9})$$

$\mu_{\text{H}_2(\text{g})}$  et  $\mu_{\text{H}_2(\text{g})}^0$  désignent respectivement le potentiel chimique molaire et le potentiel chimique molaire standard de l'hydrogène moléculaire.

## I.2.b Diffusion et piégeage de l'hydrogène

L'hydrogène passant de l'étape d'adsorption à l'étape d'absorption, se loge dans les sites interstitiels de réseau cristallin. Il peut également se piéger dans les défauts cristallins (lacunes, dislocations, joints de grains...).

### I.2.b.i Diffusion réticulaire de l'hydrogène

L'hydrogène, vu sa faible taille peut facilement occuper les sites interstitiels de réseau, ce qui induit à une distorsion de réseau (voir figure I.3).

Une série de saut d'un site interstitiel à un autre définit le processus de diffusion réticulaire. Ceci nécessite une énergie d'activation  $\Delta W_L$ , qui dépend de la nature du métal et du site interstitiel [19, 20]. Sa valeur a été évaluée entre 6,7 et 7,12 kJ/mol pour le fer pur [21].

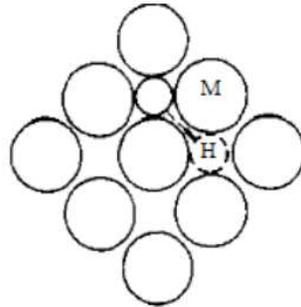


Figure I.3. Déplacement de l'atome d'hydrogène réticulaire dans le réseau cristallin [22].

La valeur du coefficient de diffusion  $D$  varie suivant la nature du matériau, et sa structure cristallographique. Dans le cas du fer et des aciers, les valeurs de  $D$  varient de plusieurs ordres de grandeur entre le fer $_{\alpha}$  (cc) et l'acier austénitique (cfc) [9].

Pour le fer $_{\alpha}$  le coefficient de diffusion est exprimé par l'équation (I.10):

$$D = 5.12 \times 10^{-4} e^{\frac{-4150}{RT}} \quad (\text{I.10})$$

à 20°C sous 1 atm  $H_2$ ,  $D = 9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'acier austénitique est exprimé par l'équation (11):

$$D = 5.8 \times 10^{-3} e^{\frac{-53800}{RT}} \quad (\text{I.11})$$

à 20°C sous 1 atm  $H_2$ ,  $D = 1.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

La diffusion de l'hydrogène peut être influencée par différents facteurs, et en particulier, le champ de contrainte.

### I.2.b.ii Piégeage de l'hydrogène

Lors de sa diffusion dans le matériau, l'atome d'hydrogène peut se piéger sur un défaut microstructural (joints de grains, dislocations, lacunes, interfaces entre phases...). La nature des pièges est définie suivant la valeur de l'énergie d'interaction hydrogène-piège : une forte énergie d'interaction caractérise les pièges "irréversibles", une faible énergie caractérise les pièges "réversible" [9, 23]. La figure I.4 synthétise schématiquement les différents types de pièges dans un matériau ; tandis que dans les tableaux I.1 et I.2 sont donnés quelques exemples d'énergies de piégeage pour les aciers et les alliages Fe-Ti.

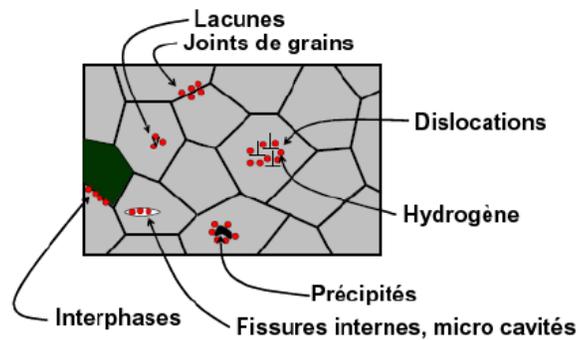


Figure I.4. Présentation schématique des différents types de sites de piégeage [11].

Nature du site	Energie de piégeage $\Delta W_B$ (kJ/mol)	
	<i>Fer/aciers ferritiques</i>	<i>Aciers austénitiques/Ni</i>
Dislocation	20 à 58	10 à 20
Joints de grain	10 à 58	10 à 20
Précipités & inclusions	MnS : 29 à 57	–
	AlN : 48 à 58	–
	Fe <sub>3</sub> C : 57 à 84	–
	TiC : 95	–
Lacune	46 à 54	20 à 42
Surface interne, cavité	28 à 96	41 à 53

Tableau I.1. Energie de piégeage de l'hydrogène dans les différents défauts microstructuraux dans les aciers ferritiques et matériaux cfc (acier austénitiques ou Nickel) [9].

Site de piégeage	Nature du piège à température ambiante
Carbure de titane (TiC)	Irréversible
Joint de grain	Réversible
Dislocation	Réversible
Atome de titane en substitution	Réversible
Site interstitiel	Site de diffusion très réversible

Tableau I.2. Classification des pièges présents dans des alliages de Fe-Ti et de Fe-Ti-C suivant la valeur de l'énergie de piégeage ( $E$  (piège-H)) [24].

Le piégeage est mis en évidence expérimentalement par des techniques tel que la technique d'autoradiographie tritium ou la micro-impression. Dans le premier cas, l'échantillon est soumis à un rayonnement  $\beta^-$  de tritium, qui alors diffuse et se piège. On dépose alors sur sa surface une couche de bromure d'argent qui révèle la localisation des atomes de tritium. Cette technique permet de visualiser le piégeage autour de défauts comme les interfaces, les précipités, les dislocations, les joints de grains [9] (voir figure I.5).

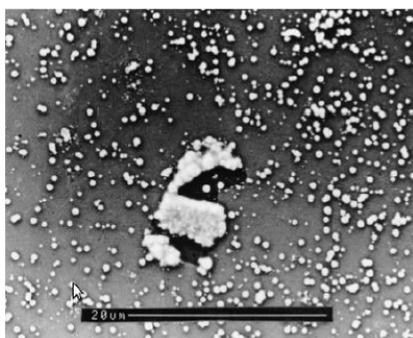


Figure I.5. Autoradiographie au tritium dévoilant les sites de piégeage d'hydrogène autour des inclusion MnS, après un chargement cathodique en hydrogène [25].

Pour la micro-impression (ou "microprint"), une émulsion nucléaire de bromure d'argent est déposée en surface, et les ions argent sont alors réduits en présence d'hydrogène. Ceci qui permet d'imager la répartition de tritium [11, 26], comme montré dans la figure I.6.

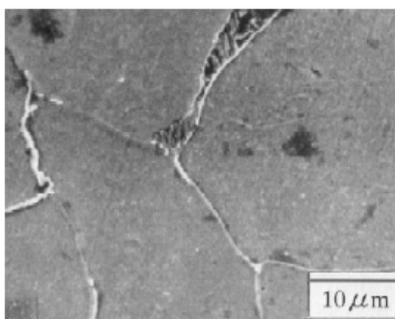


Figure I.6. Mise en évidence de l'existence de l'hydrogène aux joints de grains et dans la phase perlitique en utilisant la technique "microprint" [26].

### I.2.b.iii Identification des énergies de piégeage

Une technique permettant de mesurer la quantité de l'hydrogène présent dans le matériau et d'identifier les énergies associées aux pièges utilise la spectroscopie de désorption thermique (ou thermal desorption spectroscopy, TDS). Cette technique consiste à placer un échantillon chargé en hydrogène dans une chambre généralement sous vide que l'on chauffe (avec une rampe de température contrôlée), pendant qu'un gaz porteur emmène l'hydrogène extrait de l'éprouvette vers un analyseur. Ce dernier indique alors le taux d'hydrogène désorbé en chaque instant. Le type de diagramme obtenu est donné figure I.7 : chaque pic correspond à un type de piège particulier et donc une énergie de piégeage.

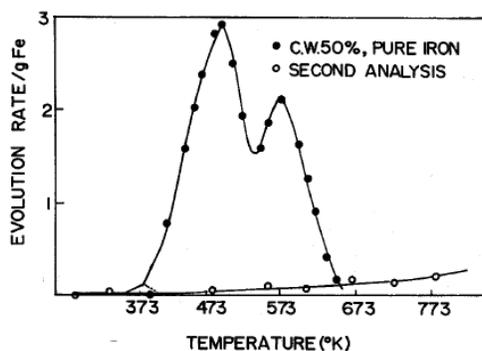


Figure I.7. Spectre typique obtenue par TDS d'un échantillon de Fer pur chargé en hydrogène et soumis à une rampe de température de 2,6 K/min [27]. Le taux d'hydrogène désorbé est donné ici en ppm massique (rapporté au matériau de l'éprouvette).

Pour déterminer ces énergies, on peut utiliser la méthode proposée par Kissinger [28]. Elle se base sur la variation des amplitudes des pics liée à la variation de la vitesse de montée en température des échantillons. Soit un site de piégeage d'énergie  $E_a$ . Dans le cas d'un processus de dépiégeage, le taux de remplissage de ce site  $X_T$  évolue alors selon [29] :

$$\frac{dX_T}{dt} = A(1 - X_T)e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{I.12})$$

où 
$$X_T = \frac{(N_0 - N)}{N_0} \quad (\text{I.13})$$

$$\frac{E_a \dot{T}}{RT_c^2} = Ae^{-\frac{E_a}{RT_c}} \quad (\text{I.14})$$

$N_0$  c'est la quantité d'hydrogène piégé à  $t = 0$ ,  $N$  la quantité d'hydrogène piégé à  $t \neq 0$ .

$E_a$  peut être déterminé par la pente de la courbe  $\ln \frac{\dot{T}}{T_c^2}$  en fonction de  $\frac{1}{T_c}$  :

$$\frac{\partial \left( \ln \frac{\dot{T}}{T_c^2} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T_c} \right)} = -\frac{E_a}{R}. \quad (\text{I.15})$$

Dans des échantillons de fer pur, chargés sous une pression d'hydrogène de 0,2 MPa pendant 2 h, les pics de TDS observés pour une montée en température de 2,6 K/min (Figure I.7) sont à 385°K, 488°K, et 578°K [27]. Ces valeurs correspondent respectivement à des énergies d'activation (calculées en changeant la vitesse de chauffe), de 17,2 kJ/mol, 26,8 kJ/mol et 35,2 kJ/mol.

Ses travaux [27] suggèrent que le pic à 385°K est associé au piégeage aux joints de grains, celui de 488°K dans les dislocations, et le dernier dans les micropores.

Une pré-déformation peut ainsi modifier le spectre de TDS, en augmentant la densité d'un type de piège par rapport à l'état initial [30] : une telle augmentation entraîne naturellement celle de la valeur maximale du pic de désorption associée au piège, comme montré dans [30].

Dans ces travaux sont mis en évidence l'augmentation du pic de désorption associé aux clusters de lacune et des dislocations, dans les aciers ferritiques ou eutectoïdes suite à une déformation plastique appliquée. Après avoir effectué un recuit sur les échantillons, le pic de désorption retrouve ses caractéristiques initiales, signe de l'anéantissement de cluster de lacune et la diminution du taux de dislocations au sein des échantillons.

### I.3 Mécanismes de FPH

La présence d'hydrogène au sein des matériaux modifie leur comportement en rupture : les structures rompent de manière prématurée, les faciès de rupture présentant un aspect fragile (Figure I.8).

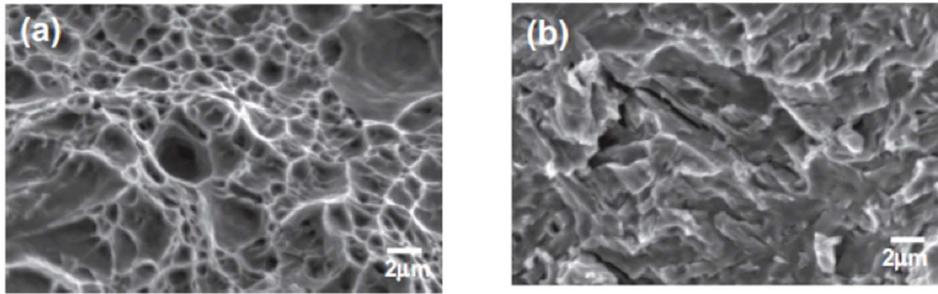


Figure I.8. Faciès de rupture d'un acier X80 à la suite d'un essai de traction (a) rupture ductile (cupules) en environnement standard et (b) rupture quasi fragile (quasi clivage) pour une éprouvette préchargée en hydrogène [31].

Macroscopiquement, cette modification du processus de rupture se traduit par une rupture prématurée et brutale, comme illustré sur la figure I.9.

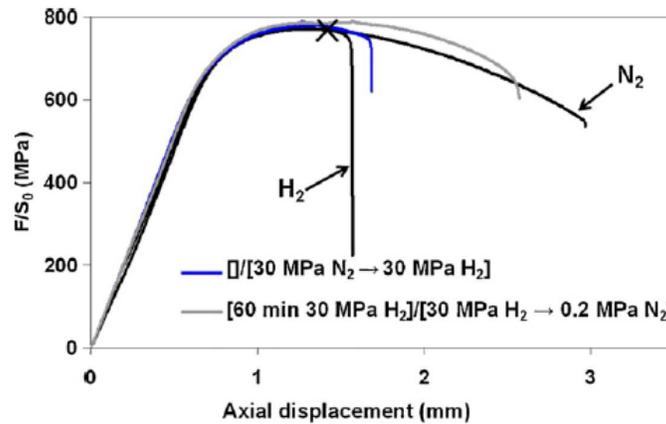


Figure I.9. Evolution de la courbe de traction sur un acier X80 en fonction du chargement en hydrogène (en autoclave) subit [32].

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer ce phénomène dans les matériaux ; On présentera ci-dessous les grandes lignes de ces explications, en se focalisant sur celles associées au fers et aciers [33, 34].

- Mécanisme HID (*Hydrogen Induced decohesion*)

Proposé en 1926 [35], ce mécanisme relie la présence d'hydrogène à la diminution de la cohésion des surfaces par l'affaiblissement des liaisons intermétalliques [36, 37] (Figure I.10).

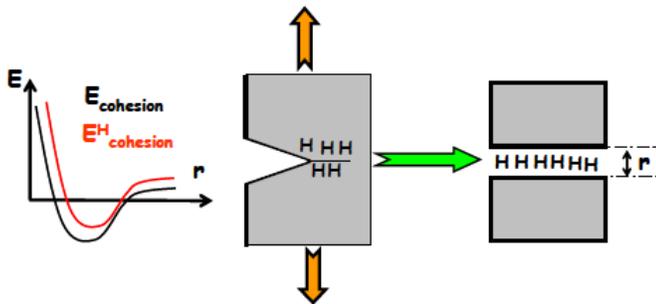


Figure I.10. Principe du mécanisme HID [11].

- Mécanisme AIDE (*Adsorption-Induced Dislocation Emission*)

Ce mécanisme met l'accent, comme pour HID, sur la diminution des liaisons interatomiques : en pointe de fissure, sur les premières couches atomiques du matériau, cela contribue à faciliter l'émission de dislocations à partir de la surface (Figure I.11) [38, 39]. Cette émission permet non seulement l'avancée de la fissure, mais induit également la création de nombreuses cavités en amont de la pointe de fissure (endommagement ductile).

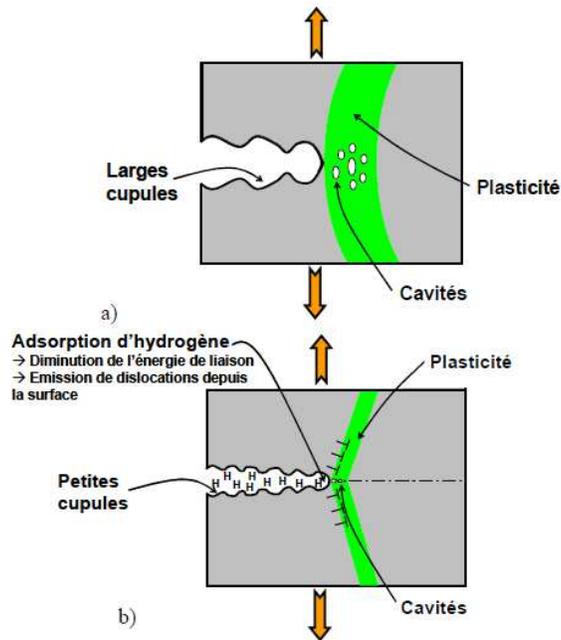


Figure I.11. Schématisation du modèle AIDE, (a) endommagement sans hydrogène, et (b) endommagement en présence d'hydrogène [11].

- Mécanisme HIC (*Hydrogen Induced Cracking*) ou HISC (*Hydrogen Induced Stress Cracking*)

En absence de contrainte imposée, une fissuration peut être observée dans le cas de structures en environnement hydrogène (comme l' $H_2S$ ) [40]. C'est le résultat de la diffusion de l'hydrogène dans matériau, et de son accumulation autour d'inclusion ou de défaut, jusqu'à induire des bulles d'hydrogène gazeux. La pression interne dans ces bulles augmente alors et induit une rupture (Figure I.12a et I.12b) [6, 41]. Il est à souligner que le HIC est à la base du cloquage des matériaux en présence d'hydrogène [42, 43].

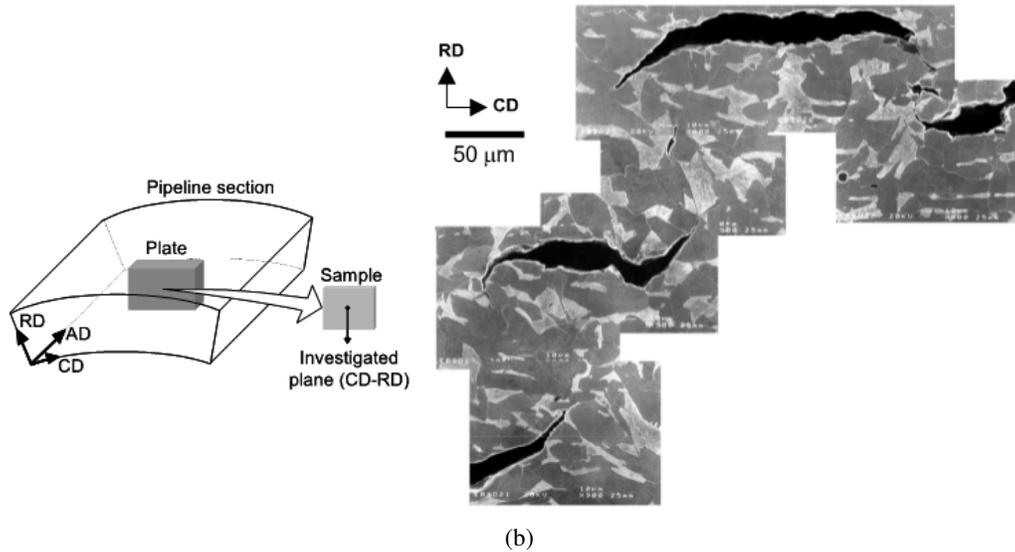
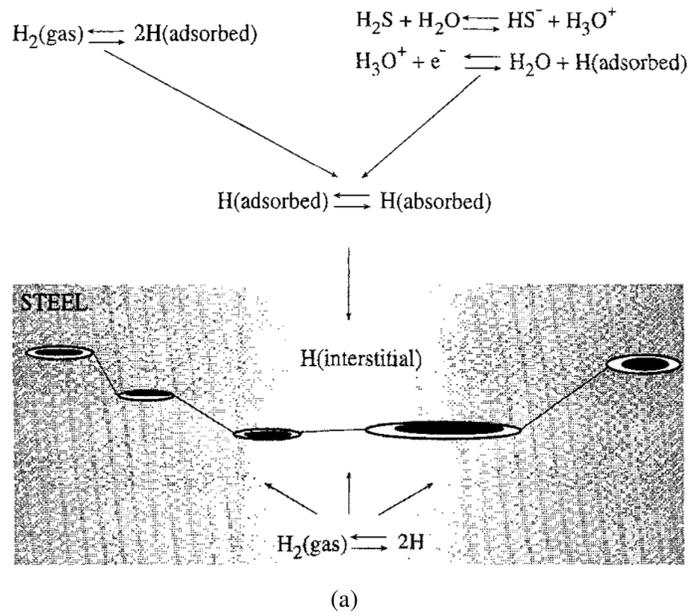


Figure I.12. (a) Principe du HIC [40] et (b) images MEB de fissures de HIC dans un acier API-5L-X46 de pipeline après mise en service [44].

- Mécanisme HACC (Hydrogen-Assisted Cold Cracking) ou HASCC (Hydrogen-Assisted Stress Corrosion Cracking)

Ce phénomène apparaît au voisinage des joints soudés, dans la zone affectée thermiquement (ZAT) par le soudage (Figure I.13a) [45].

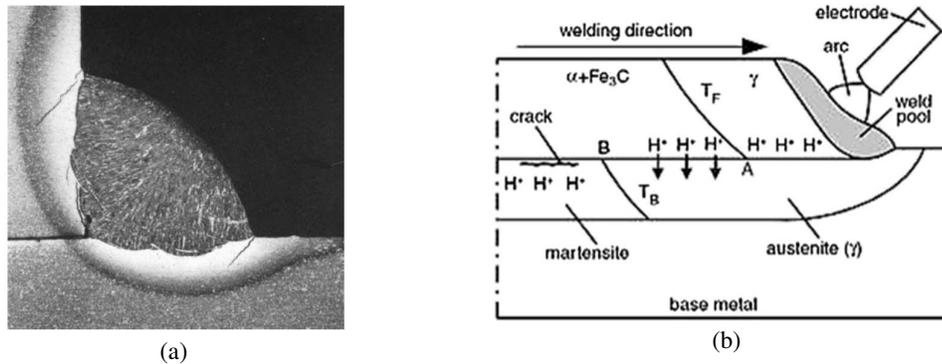


Figure I.13. (a) Fissuration due à l'hydrogène au voisinage d'un cordon de soudage d'acier 1040, (b) migration de l'hydrogène dans la ZAT [46].

Le processus amenant à cette rupture est liés d'une part à la pénétration de l'hydrogène dans la zone fondue [47] et à sa migration dans la ZAT lors du refroidissement et des changements de phases du matériaux (Figure I.13b), et d'autre part à la présence de contraintes résiduelles liées aux divers processus métallurgiques [48].

- Mécanisme HESIVE (*Hydrogen-Enhanced Strain Induced Vacancies*)

Le développement de ce modèle s'appuie sur de nombreuses études expérimentales mettant en évidence le piégeage de l'hydrogène dans les lacunes [30, 49] : l'hydrogène favorise la création de lacune, et leur agglomération. La rupture intervient alors dès qu'une densité critique de lacunes est atteinte dans le matériau (Figure I.14).

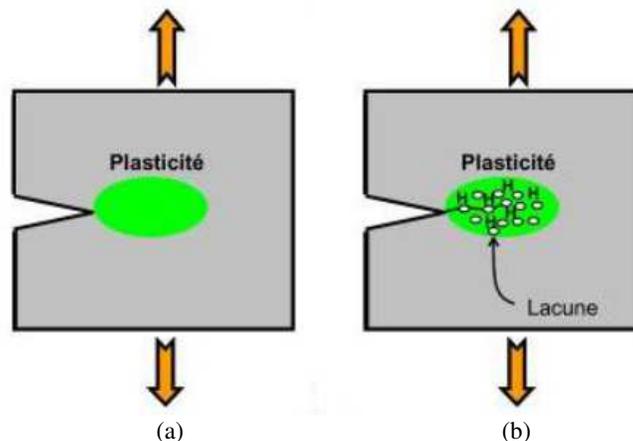


Figure I.14. Schématisation de principe de modèle HESIVE, (a) rupture sans hydrogène (b), rupture en présence d'hydrogène [11].

## I.4 Effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques

L'introduction de l'hydrogène dans le matériau peut également avoir un impact sur les propriétés mécaniques (autre que la ténacité, qui est en lien avec la FPH), et en particulier sur l'écrouissage (voir [50] pour un aperçu concernant les aciers et le fer pur). Cet impact peut être macroscopiquement observé, et trouve son origine localement, dans les interactions entre l'hydrogène et les dislocations.

### I.4.a Observations macroscopiques

Une étude large portant sur le couplage entre écrouissage et hydrogène dans le fer Armco, a été effectuée par Matsui et al. [51], pour plusieurs températures. Les résultats sont reportés figure I.15 : pour chaque température, un essai de traction est effectué, avec également un chargement en hydrogène discontinu (obtenu par un chargement cathodique). On observe que dès le chargement cathodique se déclenche, le niveau des contraintes baisse, et se rétablit lors de son arrêt. Macroscopiquement, l'effet de l'hydrogène se traduit donc par une diminution de la contrainte d'écoulement plastique. Ceci est également observé par de nombreux autres travaux, comme par exemple Zeides (cité dans [52]), lors d'essais de traction sur des éprouvettes en aluminium chargées ou non en hydrogène par polarisation cathodique, ou dans les travaux de Miresmaeili [53] qui propose un modèle traduisant le concept d'adoucissement local qui peut expliquer la diminution de la contrainte locale en présence d'hydrogène.

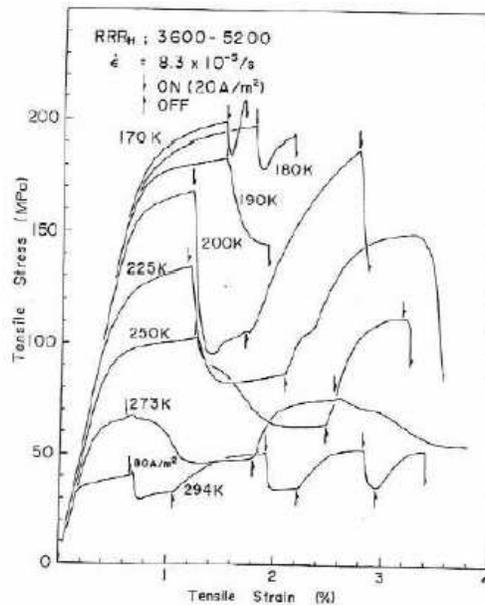


Figure I.15. Courbes de traction sur du fer pur, en présence intermittente d'hydrogène. Le déclenchement de ce chargement est représenté par une flèche vers le bas; son arrêt par une flèche vers le haut [51].

Cet effet de l'hydrogène sur le comportement mécanique est appelé mécanisme HELP (*Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity*), souvent associé à la FPH [54] : l'hydrogène induit une forte localisation de déformation plastique dans le matériau, ce qui localement induit un endommagement précoce et donc, une rupture prématurée de la structure [55-57].

Il faut souligner que des auteurs constatent l'effet inverse, soit une augmentation de la limite élastique en fonction de la concentration en hydrogène (voir [53] pour une étude plus systématique de ces contradictions) : par exemple, Abraham a effectué des essais de traction sur de l'acier 3120S avec différentes teneurs en hydrogène [58], et a constaté une augmentation de la limite élastique avec la teneur en H (Figure I.16).

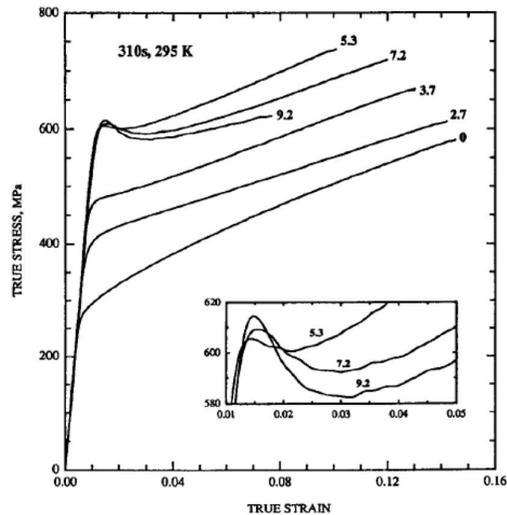


Figure I.16. Courbes contrainte-déformation obtenues à la suite d'essais de traction effectués sur un acier 320S contenant différentes teneurs en hydrogène [58].

Ces résultats a priori contradictoires sont en fait à relier aux interactions qui peuvent exister entre les dislocations et l'hydrogène.

### I.4.b Interaction hydrogène-dislocation

Lors de sa diffusion, l'hydrogène peut se piéger sur les dislocations, sous la forme d'une atmosphère d'hydrogène appelé atmosphère de Cottrell [59].

Tabata et Birnbaum [59] ont été les premiers à mettre en évidence l'effet de l'hydrogène sur le mouvement des dislocations, à partir d'essais de traction sur du Nickel, effectué in situ dans un microscope électronique équipé d'une cellule environnementale (HVEM). Ils ont montré que la densité des dislocations augmentait en présence d'hydrogène, ce qui indique son influence sur la mobilité des dislocations. Ces résultats ont été confirmés par Ferreira et al. [57] pour un acier austénitique 310S, lors d'essais de traction sous vide et sous hydrogène, observés au MET (Figure I.17). La diminution de la distance entre deux dislocations en présence de l'hydrogène suit à l'introduction de l'hydrogène indique une modification importante des interactions élastiques entre les dislocations.

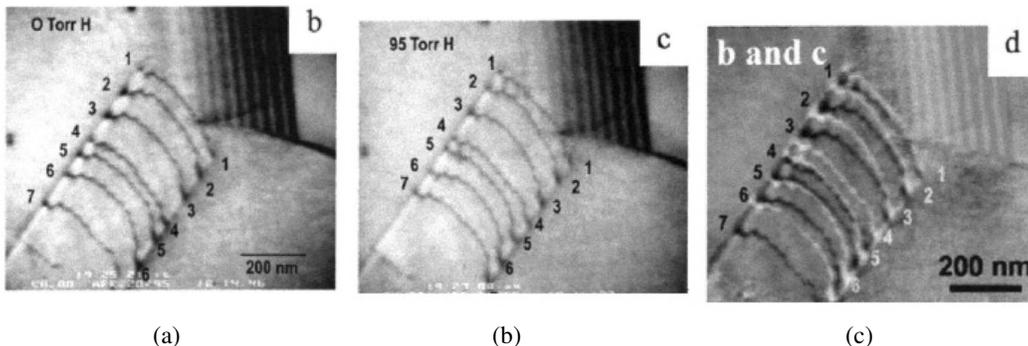


Figure I.17. Effet de l'hydrogène sur le mouvement des dislocations dans un acier 310S : (a) configuration d'empilement dans hydrogène, et (b) son évolution suite à l'introduction d'hydrogène par voie gazeuse (1 torr=133 Pa). (c) Comparaison des deux images faisant apparaître l'évolution de l'empilement du fait de l'hydrogène [57].

De nombreux autres travaux ont corroboré ces interactions [60, 61]. Dans leurs travaux, Abraham et Altstetter ont étudié la surface d'une éprouvette en acier 310S après des essais de traction menés sans et sous hydrogène (Figure I.18). Ils ont montré que les bandes de glissements observées sur la surface

sans hydrogène sont plus fines et plus espacées que celles issues des essais sous hydrogène. Pour ces essais, les auteurs mettent en évidence la plus forte localisation de la déformation plastique, indiquant l'influence de l'hydrogène sur le mouvement des dislocations et leur empilement, Aubert [62] a aussi étudié l'effet de l'hydrogène sur la morphologie des bandes de glissement (suite à la localisation des déformations plastiques) en surface d'un acier AISI 316L à teneur élevée en nickel pour différentes teneur en hydrogène.

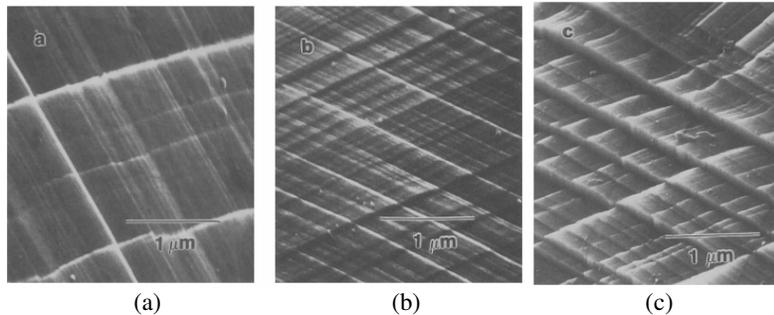


Figure I.18. Images MEB de la surface d'une éprouvette d'acier 310S soumise à un essai de traction (a) sans hydrogène, et avec un pré-chargement en hydrogène dans un environnement à (b) 0,18 et (c) 2,7 en pourcentage atomique d'hydrogène [61].

## I.5 Cloquage

Une des manifestations de l'endommagement induit par l'hydrogène est le phénomène de cloquage. Ce dernier apparaît dans les matériaux métalliques en cas de présence d'un fort chargement en hydrogène (cas du chargement cathodique avec application de forte densité de courant [63], ou de l'exposition au plasma [64]).

Le cloquage a été identifié et étudié dans de nombreux matériaux. Il a été analysé dans le Titane (Ti) par Chung dans le cadre d'une analyse par activation des neutrons gamma [65], dans l'aluminium (Al) chargé cathodiquement et le molybdène (Mo) chargé par décharge lumineuse [66] (Figure I.19), dans les revêtements Phosphore-Nickel (Ni-P) chargés cathodiquement [67] (Figure I.20).

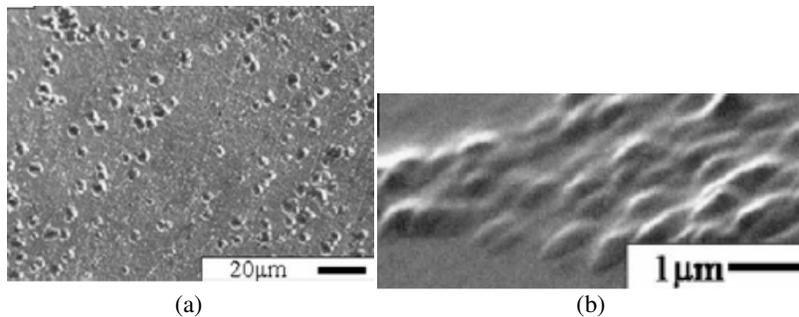


Figure I.19. (a) Cloques formées sur la surface d'une éprouvette en Aluminium après un chargement cathodique, et (b) image MEB d'une zone cloquée sur du molybdène chargé par décharge lumineuse AC [66].

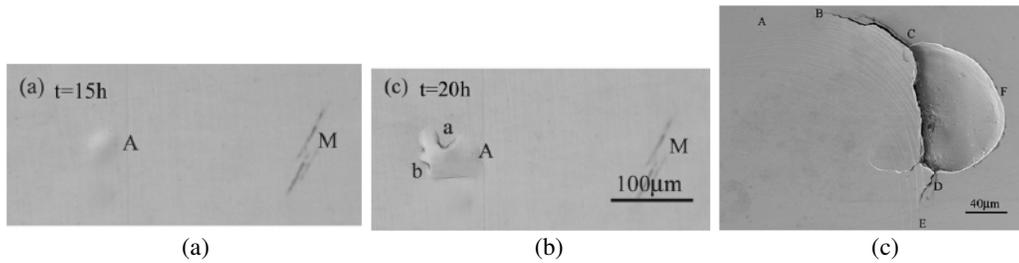


Figure I.20. (a) et (b) gonflement par cloquage d'un revêtement Ni-P lors d'un chargement cathodique (c), fissuration tout le long de paroi de cloque formée [67].

Les premiers travaux qui se sont intéressés au phénomène de cloquage sont ceux de Lee et al [63] sur du fer pur chargé cathodiquement pendant 12h (densité de courant de  $10 \text{ mA/cm}^2$ ). Des cloques ont été observées à la surface (Figure I.21a) par analyse microscopique, ainsi que des microfissures. On notera les bandes de glissements formées au bord des cloques suite à la déformation (Figure I.21b). En s'appuyant sur des travaux antérieurs [68], les auteurs suggèrent que le chargement cathodique génère dans le fer des dislocations, des microfissures internes et des microlacunes.

Des essais de désorption indiquent enfin que seules des microfissures ou des microcavités ont piégé l'hydrogène sous forme de gaz  $\text{H}_2$  : ces microcavités, ou bulles, sont donc responsables du phénomène macroscopique de cloquage.

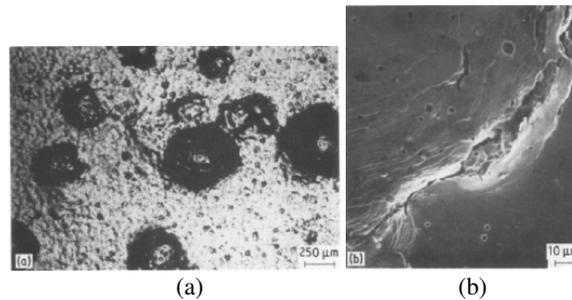


Figure I.21. (a) Cloques générées sur la surface d'un échantillon en Fer pur soumis à un chargement cathodique (b), fissuration observée au bord d'une cloque [63].

Des auteurs se sont intéressés au rôle de l'hydrogène dans la formation de ces bulles, comme par exemple [69] dans lequel sont proposées des conditions de formation des bulles (Figure I.22) : l'hydrogène doit être en sursaturation (soit, à des niveaux au-delà de la solubilité du matériaux) ou la densité de lacune doit être en sursaturation.

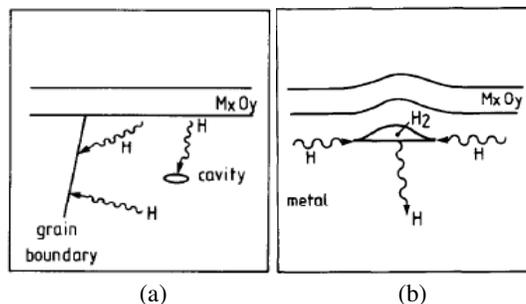


Figure I.22. Piégeage de l'hydrogène et formation d'hydrogène moléculaire dans les cavités (a), (b) formation de cloque suite à la déformation plastique appliquée par la pression de  $\text{H}_2$ (b) [69].

Ren [70] suppose que l'hydrogène piégé dans les lacunes est à l'origine de la création des bulles : les lacunes s'agglomèrent jusqu'à former une bulle de gaz (Figure I.23). Enfin, des observations récentes montrent que les bulles peuvent être initiées également sur des inclusions, suite à la décohésion de l'interface par fragilisation [71].

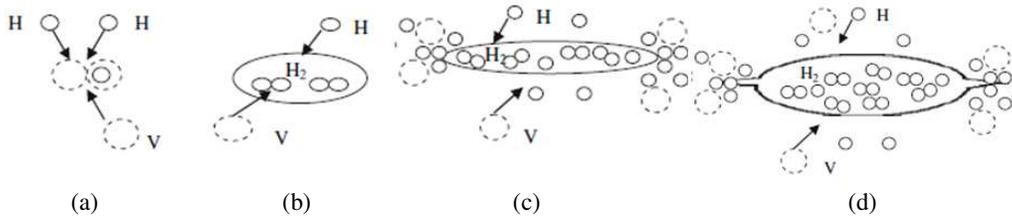


Figure I.23. Mécanisme de nucléation des cloques (a) piégeage de l'hydrogène dans les lacunes, (b) agrégation des lacunes et recombinaison de l'hydrogène atomique en H<sub>2</sub> pour former une bulle, (c) croissance de la bulle par diffusion de lacune et pression interne de gaz, puis (d) par microfissuration.

Griesche et al. [72] ont réussi par tomographie neutronique à faire de l'imagerie 3D des cloques (Figure I.24), et à prouver la présence d'hydrogène dans et autour les cloques, corroborant ainsi les hypothèses de Ren et al. [70] concernant le mécanisme de formation des cloques. Ils ont montré que des micropores, lieux d'initiation des fissures induites par l'hydrogène, se forment surtout au niveau des joints de grains. Ils considèrent, en se basant sur les travaux de Ren et al., que ces micropores (Figure I.24) se forment lorsque le cluster lacunes-hydrogène moléculaire atteint une densité critique. Ces micropores constituent donc des pièges d'hydrogène, et donc des sites d'amorçage de fissuration. Ils ont pu également évaluer à 20% de la limite d'élasticité du fer non hydrogéné la pression de gaz à l'intérieur des fissures non débouchant en surface. Par ailleurs ils ont montré que l'accumulation d'hydrogène autour et dans les fissures pouvait s'éliminer par un léger traitement thermique comme pour l'hydrogène diffusible.

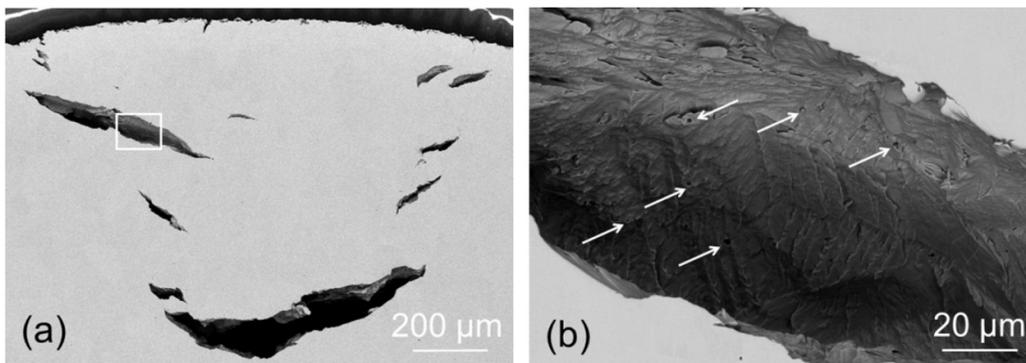


Figure I.24. (a) Observation par imagerie MEB d'une cloque formée dans le fer, vue en section polie qui présente des fissures causant le renflement observé en surface (b), agrandissement d'une fissure avec les flèches blanches présentant des petits pores à la surface de la fissure [72].

La croissance des bulles est liée à de la diffusion des lacunes et la formation de microfissurations relative à la pression interne de gaz [70]. Greenwood et al. [73] avaient déjà évoqué l'émission de dislocations comme vecteur de la croissance des bulles. Tiegel et al. [71] ont mis en évidence que le diamètre de cloque augmente avec le temps de chargement et propose que le processus de croissance sous-jacent est discontinu d'où la morphologie observée des cloques en surface (émergence de bandes de glissement superposées (Figure I.25)) ainsi que la présence de bandes de cisaillement observées par TEM dans la microstructure sous-jacente aux cloques.

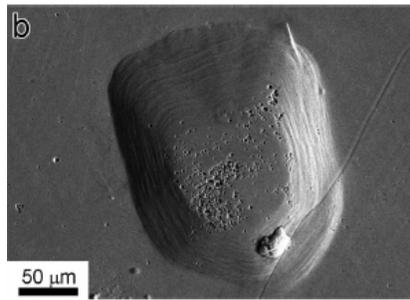


Figure I.25. Formation de cloque avec des bandes de glissement [71].

Lors de la croissance des bulles, des contraintes sont générées dans le matériau, ce qui amène à une rupture brutale (la fissure pouvant ne pas déboucher en surface), et à la formation d'une cloque [72, 74] (Figure I.26).

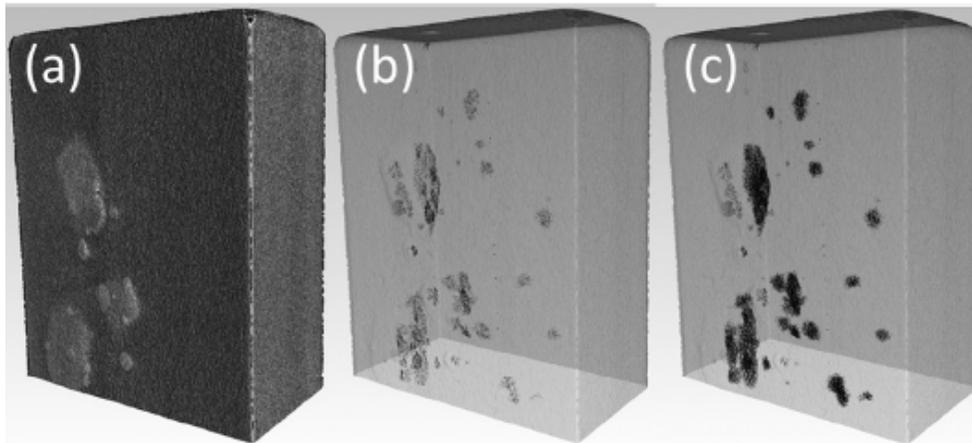


Figure I.26. Imagerie par tomographie d'un échantillon de fer Armco et observation (a) des cloques en surface (b), des fissures qui les ont causées et (c) de l'hydrogène qui y est piégé [72].

Plusieurs facteurs peuvent influencer le phénomène de cloquage, comme montré dans les études expérimentales d'Escobar et al. [75]. Ces auteurs ont étudié le cloquage et la fissuration interne de différents aciers haute résistance multiphasés (ferrite-bainite, TRIP, dual phase, HSLA) et du fer pur après chargement cathodique, en utilisant différents électrolytes (0,5  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 0,25  $\text{HgCl}_2$ -60 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4/11 \text{H}_2\text{O}$ , 5 g/L de thiourée (thiocarbamide) dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , et 10 g/L de thiourée dans 0,1 M NaOH) sous différents temps de chargement (de quelques minutes à plusieurs jours), et différentes densités de courant (de 0,8 à 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). La figure I.27 montre les résultats obtenus sur la présence de cloques dans le fer pur.

Ils ont trouvé que lorsque chargés pendant le même temps (1h) avec différentes densités de courant (50 et 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), le nombre de cloques dans le fer est plus important quand le courant augmente mais les cloques sont plus petites. Les auteurs n'ont pas d'explication certaine, mais évoquent la différence de temps nécessaire pour augmenter la pression dans les cloques lorsqu'elles sont nombreuses. Ils ont également montré que l'état de surface influe sur le cloquage : les surfaces polies présentent davantage de cloques que les surfaces brutes et les cloques sont alors plus petites. Ces mêmes auteurs [76] ont également étudié la désorption d'hydrogène dans des aciers HSLA, et ont montré que la quantité d'hydrogène désorbé est nettement plus importante dans les échantillons polis par rapport aux échantillons non polis dont la rugosité est plus élevée. Ils suggèrent que la corrélation avec la plus grande difficulté du cloquage dans des échantillons non polis est dû à la plus faible quantité d'hydrogène absorbé, à cause de la surface plus grande pour la même densité de courant macroscopique. Ceci se corrèle également avec les résultats de Warriar [77] qui a observé une plus

grande présence d'hydrogène moléculaire  $H_2$  en surface (et donc une moins grande pénétration de l'hydrogène atomique dans le matériau).

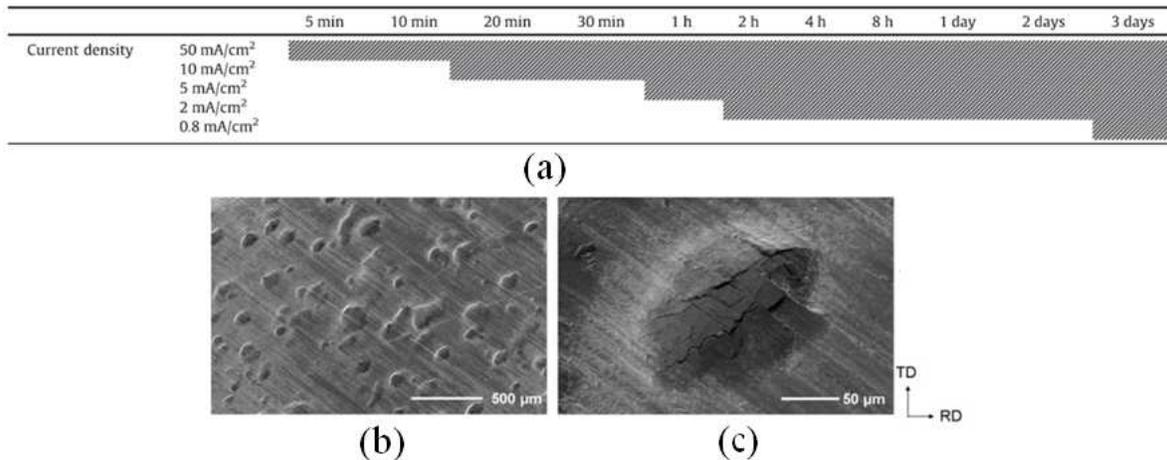


Figure I.27. (a) Paramètres de chargement cathodique d'une éprouvette en fer pur et (b,c), observation MEB de la surface de fer pur après chargement électrolytique (en présence d'arsenic) avec une densité de courant de 50 mA/cm<sup>2</sup> pendant 1h [75].

## I.6 Fissuration induite par hydrogène : effet de la déformation plastique, la microstructure et les orientations cristallines

Accompagnées ou non de cloques en surface, les fissures produites dans le matériau par l'hydrogène en l'absence d'une contrainte extérieure appliquée relèvent de la fissuration induite par l'hydrogène (HIC pour Hydrogen-Induced Cracking). Le HIC a surtout été étudié dans des matériaux d'intérêt industriel, et dans le cas des aciers pour les aciers multiphasés haute résistance, particulièrement sensibles à la fragilisation par l'hydrogène. Ainsi Gyu Tae [29] a étudié l'effet de la microstructure sur l'efficacité du piégeage de l'hydrogène et le HIC dans un acier de pipeline, et montré notamment l'effet plus fragilisant de la bainite par rapport à la ferrite aciculaire. Laureys et al a étudié le HIC dans des aciers TRIP de manière phénoménologique [78] et par des investigations EBSD [79], pointant l'importance de la décohésion aux interfaces de martensite. Venegas et al [80, 81] a étudié le HIC dans l'acier ferrito-perlitique API 5L, avec un intérêt particulier pour la caractérisation de HIC vis à vis de la cristallographie du matériau. Les fissures analysées étaient inter et transgranulaire, la cartographie de l'indice de qualité (IQ) des scans EBSD effectués dans les zones fissurées montre une distribution de déformation plastique autour des fissures et de leurs pointes.

La plupart des fissures présentent à leurs extrémités une forme inclinée en S. Les auteurs suggèrent que cela est dû au champ de contrainte localisé en pointe de fissure, qui entraîne leur changement de direction suivant les plans de glissement. Ils ont aussi montré que les fissures se produisent surtout suivant des joints de grains à forte désorientation (HABs). D'après les statistiques effectuées, le pourcentage des LABs et des CSL est très faible par rapport aux HABs (Figure I.28) que ce soit concernant des régions non fissurées ou les fissures traversant ces joints de grains. D'autre part les fissures transgranulaires se produisent soit parfois suivant des plans de clivage  $\{001\}$  ou des plans de glissement  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  et  $\{123\}$ , cela est illustré par des projections stéréographiques montrant les plans les plus proches à la direction de fissure (Figure I.29).

Dans le cas du fer, Bernstein [82] s'est intéressé aux caractéristiques des fissures induites par l'hydrogène dans le fer pur sous chargement cathodique. Des fissures inter et transgranulaires ont été

observées, avec une prédominance des fissures transgranulaires se produisant suivant des plans  $\{110\}$  ou  $\{112\}$ , et qui sont souvent très ouvertes ("yawning"). Cette ouverture est expliquée par le fait que les fissures présentent des sites favorables à la recombinaison moléculaire de l'hydrogène.

Différentes formes de fissures ont été observées, notamment des "bird" crack (présenté par trois fissures à un joint triple), se produisant suivant les plans  $\{110\}$  et/ou  $\{112\}$  (Figure I.30).

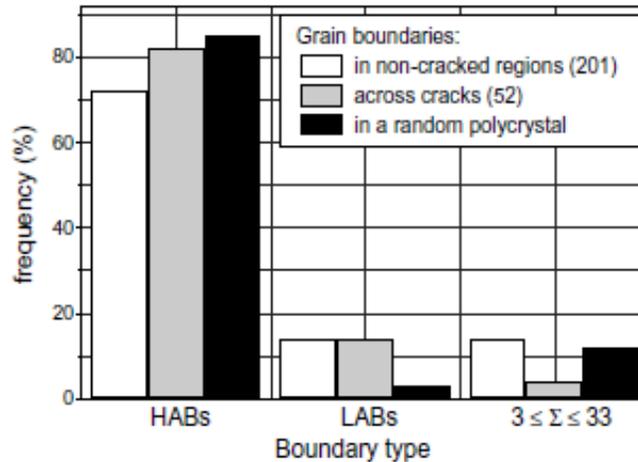


Figure I.28. Statistique de type de joint de grain dans les zones fissurées et non fissurées [81].

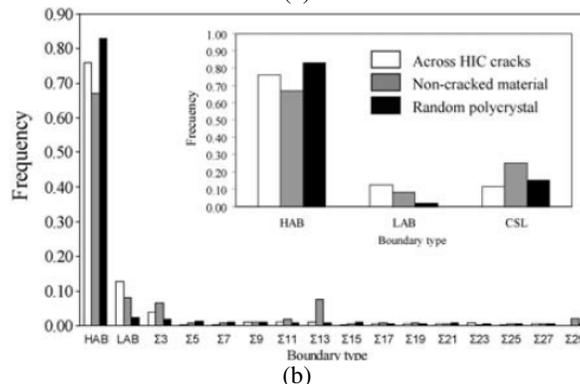
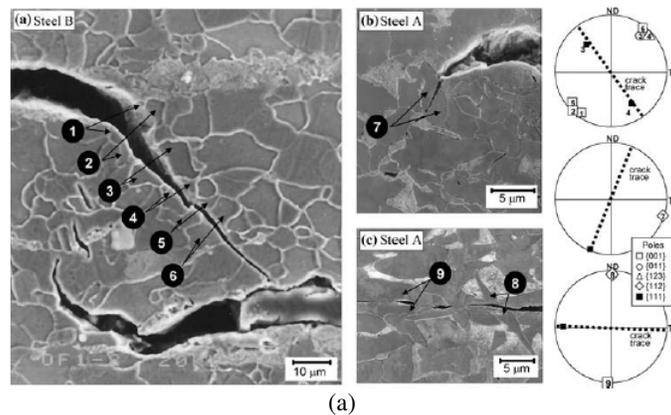


Figure I.29. (a) Fissuration dans un acier ferrito-perlitique (API-5L-X46), la projection stéréographique à côté donne le plan de clivage ou de glissement le plus proche de la fissure (les grains fissurés sont numérotés), (b) statistique de l'orientation de joint de grain pour les zones fissurées [80].

Le caractère trans ou intergranulaire des fissures peut changer en fonction de la température de traitement thermique, de la vitesse de refroidissement et de la composition du matériau, tout comme

le type de fissuration à basse température du fer pur sous chargement mécanique (par essai de traction). L'auteur suggère que ces effets sont contrôlés par le même mécanisme, possiblement lié aux interactions entre le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et les lacunes.

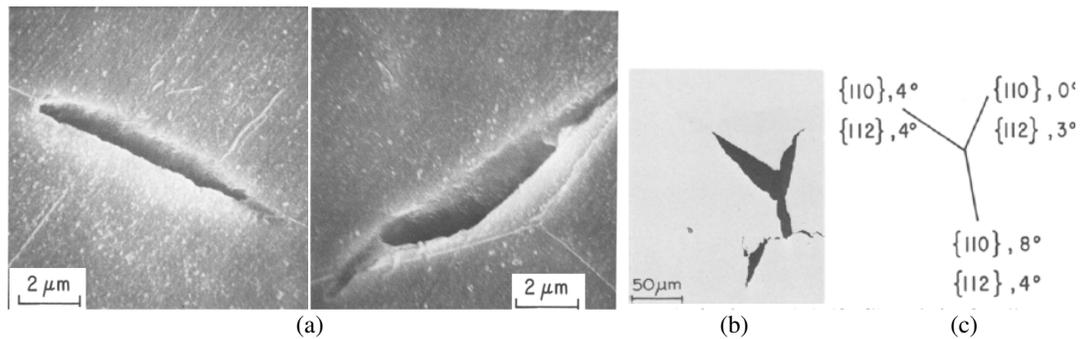


Figure I.30. Mode de fissuration de fer pur après chargement cathodique (30 mA/cm<sup>2</sup> pendant 1h) (a) fissuration intergranulaire, (b) fissuration trans-granulaire, (c) "bird" crack [82].

Les études plus récentes sur les fissures induites par l'hydrogène dans le fer, focalisées sur le phénomène de cloquage [71] considèrent également la probable coïncidence des fissures induites par l'hydrogène avec des plans de glissement cristallographiques et non pas des plans de clivage.

L'effet de la déformation plastique sur la HIC dans le fer n'a pas été beaucoup étudié.

Wang et al. [83] ont étudié l'effet de l'hydrogène sur le fer pur, subissant des essais de traction en même temps sur une surface non déformée (lisse) et une autre déformée par papier abrasif (rugueuse) (Figure I.31). Ils ont noté que l'hydrogène induit un effet adoucissant pour les surfaces lisses et un effet durcissant pour les surfaces déformées par papiers abrasifs. Ils expliquent leurs résultats par le fait que le papier abrasif produit des dislocations et des lacunes en surface ou sous-surface, qui constituent des pièges pour l'hydrogène (la raison pour laquelle la concentration d'hydrogène est trois fois plus importante en surface qu'au volume), la probabilité de formation de microfissures dans cette zone est donc plus importante.

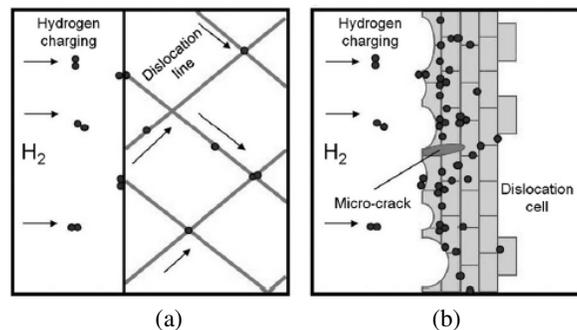


Figure I.31. Présentation schématique de comportement de l'hydrogène (a) vis à vis d'une surface lisse (distribution de dislocations avec faible densité) et (b), une surface broyée (structure cellulaire de dislocation) [83].

L'effet de la pré-déformation sur le HIC, a été étudié dans les travaux d'Angus [84]. Différentes gammes d'aciers (100XF, X70, X60, X52) étaient chargés électrolytiquement, avec la variation de temps de chargement ainsi que la densité de courant appliquée.

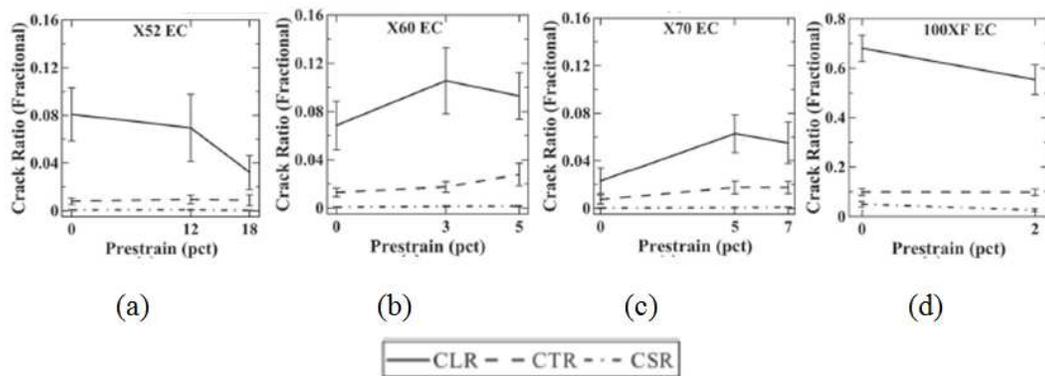


Figure I.32. Ratios de fissuration (CLR, CTR, CSR) en fonction de la pré-déformation des aciers X52(a), X60(b), X70(c), 100XF(d) [84].

Des ratios de sensibilité à la fissuration (CSR), de longueur des fissures (CLR) et d'épaisseur des fissures (CTR) ont été étudiés, et présentés en fonction de la pré déformation appliquée (Figure I.32). Le ratio CLR est toujours plus important que CTR et CSR dans tous les cas. On constate que cet indicateur de fissuration n'évolue pas de la même façon avec la prédéformation pour les différentes nuances (tendance à l'augmentation pour le X70, diminution pour le X52 et 100XF). Les auteurs suggèrent une corrélation avec les variations relatives de dureté et de ductilité au cours de la prédéformation, la fragilisation par l'hydrogène étant exacerbée pour les nuances les plus durcissantes au cours de la prédéformation.

Dans ses travaux, Lunarska [85] a comparé des éprouvettes de fer subissant des essais de torsion (permettant d'accéder à des fortes déformation plastique par rapport aux essais de traction) sous chargement cathodique (solution  $H_2SO_4$  et  $As_2O_3$ , une densité de courant de  $5 A/m^2$ ), avec d'autres déformées non chargées en hydrogène. Alors que sans hydrogène la rupture ductile est obtenue après des déformations de torsion supérieures à 3, une rupture fragile survient sous hydrogène pour des déformations de l'ordre de 0,5. Les observations montrent l'effet de l'hydrogène sur les mécanismes de glissement et la plus forte localisation des bandes de glissement sous hydrogène. Les fissures initiées en surface semblent être liées à de fortes incompatibilités plastiques, et la propagation des fissures est contrôlée par les contraintes normales produites pendant la torsion (fissures observées à  $45^\circ$  de l'axe de torsion). L'auteur suggère que les fissures induites par l'hydrogène pourraient résulter de la difficulté induite par l'hydrogène du glissement dévié dans la relaxation des contraintes en tête d'empilement des dislocations au cours de la déformation plastique.

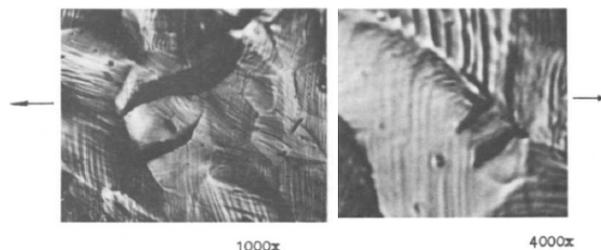


Figure I.33. Fissuration du fer chargé cathodiquement en hydrogène et soumis à un essai de torsion [85].

Hwang [86] a étudié la morphologie des dislocations dans des monocristaux de fer sous déformation plastique appliquée avec et sans hydrogène, il a identifié trois systèmes de glissement différents dans la structure de dislocations d'un échantillon chargé en hydrogène, alors que les échantillons non chargés ont présenté un système de glissement primaire  $(\bar{1}12)[1\bar{1}1]$ . Selon ses constatations, l'hydrogène contribue non seulement à la mobilité des dislocations mais aussi à la formation et à la génération des dislocations sur des systèmes de glissement associés à la formation de macles suivant

des systèmes de glissement secondaire  $(1\bar{1}2)[\bar{1}11]$ ,  $(\bar{2}11)[111]$ . Les fissures formées présentaient une direction parallèle aux bandes de localisation de la déformation, les auteurs mettent donc l'hypothèse d'existence d'une liaison entre les bandes de localisation de la déformation plastique et la fissuration induite par hydrogène.

## I.7 Modélisation de la diffusion-piégeage de l'hydrogène en présence de plasticité

Depuis les travaux précurseurs de McNabb [87] et d'Oriani [88], différents auteurs ont modélisé le transport de l'hydrogène dans les matériaux métalliques, à partir des équations de la diffusion [88-91]. Dans ces approches, les équations décrivant le phénomène de diffusion (lois de Fick) sont modifiées pour prendre en compte la sensibilité de la diffusion au gradient de la pression hydrostatique (eq I.16). Le flux d'hydrogène  $\varphi$  s'écrit :

$$\varphi = -D_L \nabla C_L - D_L \frac{\bar{V}_H}{RT} C_L \nabla P_H \quad (\text{I.16})$$

où  $P_H$  présente la pression hydrostatique ( $P_H = -\text{tr } \sigma/3$ ),  $D_L$  le coefficient de diffusion de l'hydrogène en volume,  $C_L$  la concentration d'hydrogène diffusif, et  $\bar{V}_H$  le volume molaire partiel de l'hydrogène en solution solide [89, 92, 93].

Le piégeage de l'hydrogène par les défauts cristallins (dislocations, lacunes...) est pris en compte en considérant que la concentration totale d'hydrogène est la somme d'une concentration d'hydrogène diffusif  $C_L$  et d'une concentration d'hydrogène piégé  $C_T$  d'où  $C = C_L + C_T$ . En supposant que les deux populations d'hydrogène sont en équilibre thermodynamique à chaque instant [88], on obtient la relation:

$$K\theta_L = \frac{\theta_T}{1 + \theta_T} \quad (\text{I.17})$$

où  $C_T = \theta_T N_T$  et  $C_L = \theta_L N_L$ ,  $N_L$  étant la densité de sites interstitiels (égale à  $8,46 \times 10^{28}$  atome/m<sup>3</sup> pour le fer [54, 88, 89]) et  $N_T$  étant la densité de sites de piégeage.  $\theta_L$  et  $\theta_T$  représentent respectivement les taux de recouvrement d'hydrogène diffusif et piégé. Pour établir l'équation (I.17), le taux d'occupation des sites interstitiels est supposé faible  $\theta_L \ll 1$ .

D'après la conservation de la masse on a (eq I.18) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div } \varphi \quad (\text{I.18})$$

et en supposant ici que seule la déformation plastique génère des pièges (liés phénoménologiquement au piégeage sur les dislocations), alors, l'équation de transport-piégeage de l'hydrogène s'écrit [11, 90] :

$$\frac{C_L + C_T(1 - \theta_T)}{C_L} \frac{\partial C_L}{\partial t} - \nabla \cdot (D_L \nabla C_L) - \nabla \cdot \left( \frac{D_L C_L \bar{V}_H}{RT} \nabla P_H \right) + \theta_T \frac{dN_T}{d\bar{\epsilon}_p} \dot{\bar{\epsilon}}_{eq} = 0 \quad (\text{I.19})$$

Le terme en  $\dot{\bar{\epsilon}}_{eq}$  représente l'influence sur la diffusion de la création de piège consécutive à l'accroissement de la déformation plastique, tandis que le terme

$$\frac{D_{eff}}{D_L} = \frac{C_L + C_T(1 - \theta_T)}{C_L} \quad (I.20)$$

est associé au ratio entre un coefficient de diffusion apparent  $D_{eff}$  (lié à la présence des pièges et à leur taux de remplissage) et le coefficient de diffusion interstitiel  $D_L$ .

La densité de piège dépend fortement de la variation de déformation plastique dans le matériau, les résultats trouvés dans les études de Kumnick et Johnson [94] ont été utilisés par Sofronis et al [89] pour permettre d'établir une relation liant le nombre de site de piégeage  $N_T$  à la déformation plastique équivalente  $\bar{\epsilon}_{eq}$  (eq. I.21) (avec l'énergie de piégeage dans ce cas est estimée à une valeur de  $W_B = 60$  kJ/mol):

$$N_T(\bar{\epsilon}_{eq}) = 10^{23.26 - 2.33e^{-5.5\bar{\epsilon}_{eq}}} \quad (I.21)$$

La figure I.34 montre en échelle logarithmique l'évolution de  $N_T$  avec la déformation plastique équivalente étudiée dans les travaux de Krom et Bakker [95].

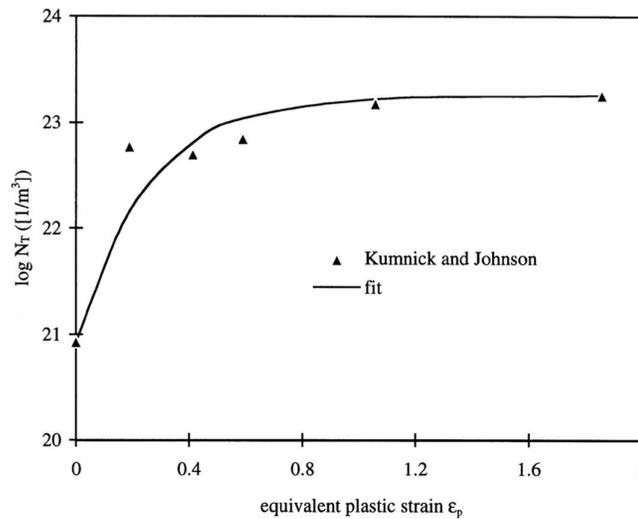


Figure I.34. variation de nombre de sites de piégeage dans du fer pur en fonction de la déformation plastique équivalente [95].

Les travaux menés par Nguyen [8] au LSPM ont surtout implémenté le couplage diffusion-plasticité-piégeage (équation I.19) dans le code de calcul Abaqus.

Des procédures utilisateurs (UMAT, UMATHT...) ainsi que des outils de post-traitement ont été développés.

Le schéma de résolution de problème couplé mécano-diffusif (Figure I.35) montre le lien entre les procédures. La procédure UMAT permet la détermination de l'évolution de champ mécanique puisque c'est elle qui définit le comportement du matériau. La procédure UMATHT calcule le flux d'hydrogène diffusif dépendant de piégeage et de pression hydrostatique. Ces outils peuvent être utilisés à différentes configurations soit à un calcul de structure macroscopique ou à un agrégat polycristallin. Des études de sensibilité numérique ont été menées mais sans application à des résultats expérimentaux.

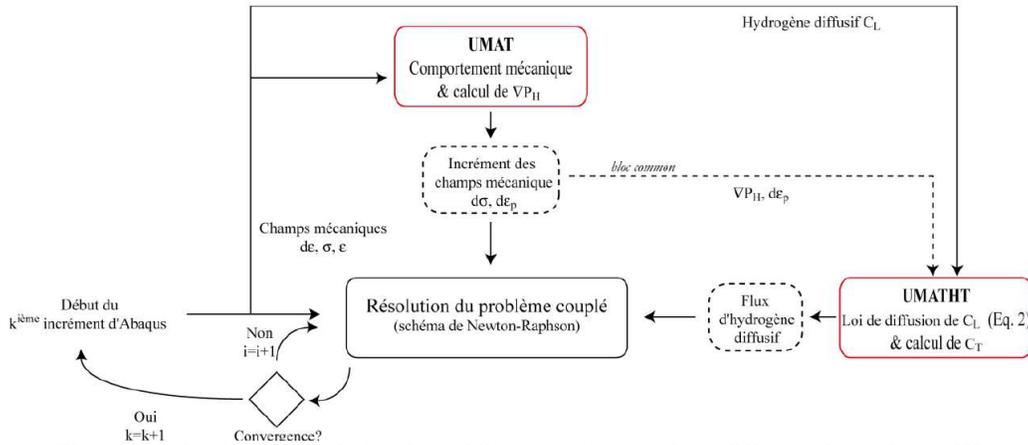


Figure I.35. Schéma de résolution du problème couplé mécanique-diffusion dans Abaqus [8].

Ces procédures ont été testées par Nguyen dans le cas d'un « U-bend test » virtuel. Cet essai utilisé pour mettre en évidence la rupture différée d'un échantillon plié en forme de « U » puis soumis à l'hydrogène par chargement cathodique (Figure I.36).

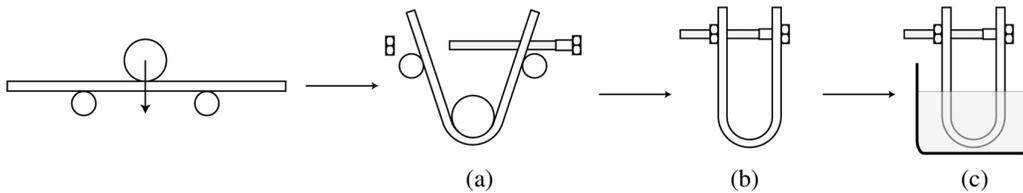


Figure I.36. Principe de l'essai de pliage: (a) étape1, test de flexion à trois points, (b) étape2, enlèvement des outils et serrage des boulons, (c) étape3, chargement cathodique en hydrogène [96].

La figure I.37 montre les champs mécaniques et d'hydrogène obtenus, en utilisant une loi d'écrouissage de type Voce virtuelle, les paramètres hydrogène étant ceux de la littérature pour le fer, et dans le cas d'une formulation simplifiée (linéaire) de la relation entre  $C_T$  et  $C_L$ , issue des travaux d'Olden [97] :

$$C_T = (49.0 \bar{\varepsilon}_{eq} + 0.1) C_L \quad (I.22)$$

On constate nettement la corrélation entre la distribution de l'hydrogène piégé et la déformation plastique équivalente, ainsi que la pression hydrostatique (négative dans les zones en traction) et l'hydrogène diffusif. On remarque également, avec les paramètres du fer utilisés, que la distribution d'hydrogène est pilotée par l'hydrogène piégé, prédominant par rapport à l'hydrogène diffusif.

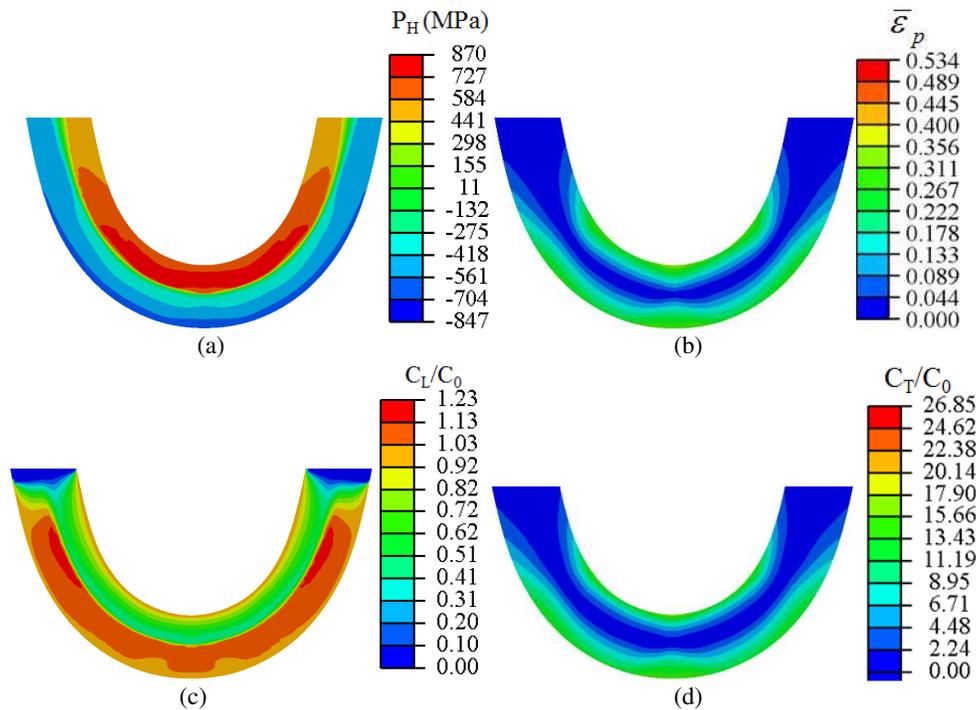


Figure I.37. Distribution (a) de la pression hydrostatique, (b) de la déformation plastique équivalente à la fin de l'étape (3) de l'essai de pliage, et distribution de l'hydrogène (c) diffusif et (d) piégé à l'issue du chargement cathodique [8].

Nguyen a de plus appliqué les outils numériques développés à des polycristaux virtuels, en utilisant une loi de plasticité cristalline identifiée par méthode inverse sur le comportement en traction d'un agrégat polycristallin virtuel supposé se comporter comme un volume élémentaire représentatif (VER).

Les simulations étaient effectuées sur un domaine cubique polycristallin, situé au niveau de la face inférieure de l'éprouvette en U. Les grains de ce domaine présentent une distribution aléatoire des orientations cristallines (Figure I.38).

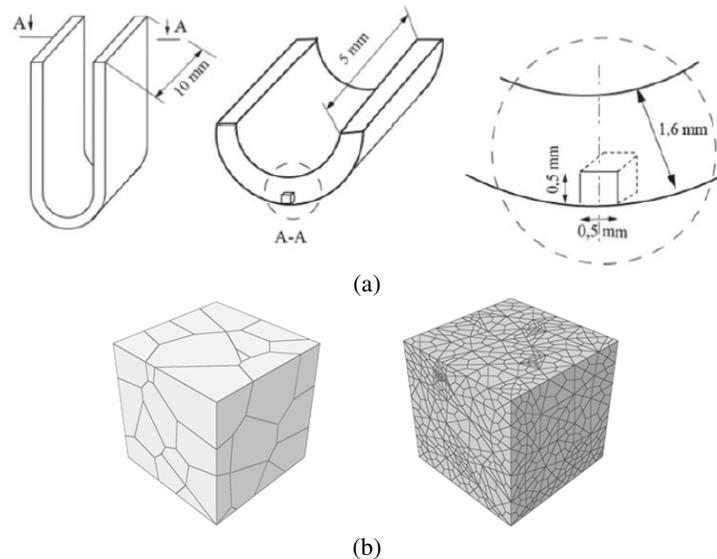


Figure I.38. (a) Localisation de l'agrégat polycristallin dans l'éprouvette pliée en U (b) microstructure virtuelle et maillage hexaédrique du polycristal étudié.

La figure I.39 montre la répartition de l'hydrogène diffusif et piégé dans un agrégat de 50 grains ou de 150 grains. Ces résultats illustrent l'hétérogénéité de la concentration de l'hydrogène (diffusible et piégé) induite par l'anisotropie cristalline.

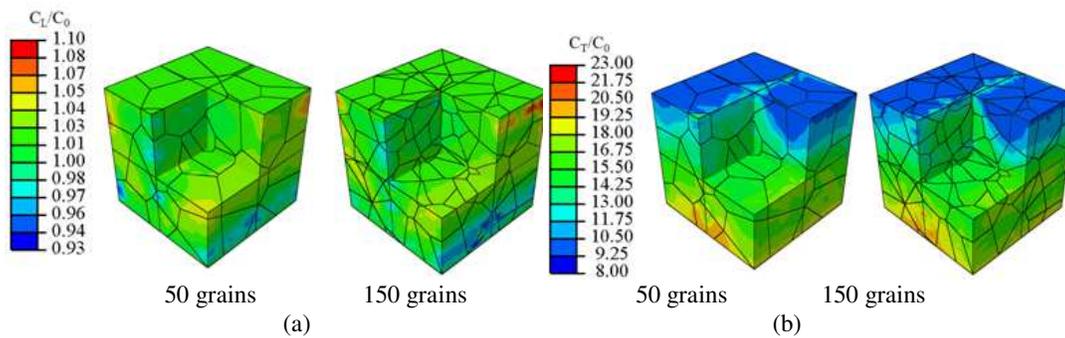


Figure I.39. Répartition de l'hydrogène diffusif (a) et piégé (b) dans l'agrégat polycristallin en variant le nombre de grains dans le calcul.

## I.8 Conclusion

Dans ce chapitre, ont été passés en revue les principaux aspects des interactions hydrogène-matériau et la fissuration induite par l'hydrogène, avec un intérêt particulier pour le cas du fer, et des relations hydrogène-plasticité. De nombreuses études expérimentales sont consacrées à la fragilisation par l'hydrogène, surtout ciblées sur les aciers d'intérêt industriel compte-tenu de leur importance pour la fiabilité des structures soumises à l'hydrogène. Si de nombreuses études se sont intéressées aux mécanismes d'interaction de l'hydrogène avec le fer, avec les dislocations, les lacunes,... de nombreuses questions se posent sur l'effet de la déformation plastique sur la fissuration induite par l'hydrogène, notamment l'effet de l'écrouissage, des orientations cristallines,... Dans les études où la déformation plastique se fait en même temps que le chargement en hydrogène (et la plupart du temps uniquement dans des sollicitations de traction), l'hydrogène peut selon les cas produire du durcissement ou de l'adoucissement, et l'effet d'une prédéformation avant chargement en hydrogène est rarement abordé. Dans les études s'intéressant aux aspects cristallographiques de la fissuration induite par l'hydrogène, les plans de glissement semblent se corrélérer le plus souvent avec les fissures, bien que dans certains aciers ferritiques des plans de clivage aient été aussi évoqués.

Dans le cas du fer, contrairement aux aciers à plus haute résistance, peut se manifester facilement le phénomène de cloquage dès lors que la quantité d'hydrogène dépasse le seuil de solubilité dans le matériau. Le cloquage fait intervenir à la fois de la fissuration, de la déformation plastique et de l'hydrogène, ce qui en fait un sujet de choix pour aborder le couplage hydrogène-plasticité et la fragilisation par l'hydrogène. Les études disponibles dans la littérature concernent uniquement des états non déformés, l'effet d'une déformation plastique et du durcissement du matériau sur le développement du cloquage est donc un problème ouvert.

La littérature ne fournit pas de données quantitatives pour alimenter et valider par l'expérience les simulations par éléments finis développées au LSPM avant le début de cette thèse, de l'échelle macroscopique à l'échelle du polycristal, et pour des gammes de déformation représentatives de la mise en forme (« grandes » déformations pouvant aller à plusieurs dizaines de pourcents). Il est apparu alors primordial de développer des essais expérimentaux au laboratoire pour étudier l'effet de la déformation plastique sur la fragilisation par l'hydrogène et obtenir des données quantitatives en vue de confrontations avec les simulations numériques et de nouveaux développements. Compte-tenu des travaux antérieurs sur l'essai en U, le développement de cet essai semblait pertinent. Cependant, comme il s'agit d'un essai dans lequel les champs mécaniques ne sont pas uniformes, il a semblé de considérer d'abord des prédéformations obtenues par des essais mécaniques plus simples comme la traction et le cisaillement simple.

Dans ce contexte, les chapitres suivants présentent les efforts réalisés sur la mise en place de nouveaux protocoles expérimentaux, notamment de chargement cathodique, et des investigations réalisées sur le fer Armco. Les effets de la déformation plastique sur la fissuration induite par l'hydrogène et le cloquage sont analysés à l'échelle macroscopique et à l'échelle du polycristal. Enfin, les simulations numériques sur l'essai en U sont reprises en utilisant les courbes expérimentales d'écroutissage, et des pistes sont proposées pour la simulation du cloquage.



## **II Caractérisation du matériau et technique expérimentales**

Dans ce chapitre sont détaillées, dans une première partie, les caractéristiques microstructurales du matériau de l'étude, le Fer Armco (Fer $\alpha$ ). Ce matériau a été choisi car c'est un matériau de référence dans les études hydrogène-matériaux. Il est de structure cristalline cubique centré, monophasé, ce qui facilite la compréhension des mécanismes de la FPH (par rapport aux matériaux métalliques multi phases) dans les aciers ferritiques.

Les caractérisations mécaniques effectuées avec les outils standard du LSPM, de même que quelques essais exploratoires d'essais de pliage en U (« U-bend test ») sont ensuite présentés.

Enfin, nous détaillerons le développement d'un banc de chargement en hydrogène par voie chimique d'échantillons métalliques, de même que celui de mesure de l'hydrogène absorbé lors de ce chargement.

## II.1 Caractérisation du matériau avant chargement cathodique

### II.1.a Propriétés générales du fer Armco

Le fer Armco est fourni sous forme de coupons de tôles, dans un état recuit (4 h à 820°C dans une atmosphère décarburée, suivie d'un refroidissement lent) après un laminage à froid. Cet état constitue l'état de référence (état « initial » ou état « brut »).

Les dimensions des coupons reçus sont les suivantes :

- longueur L=30 mm (dans la direction de laminage DL) ;
- largeur l=25 mm (dans la direction transverse DT) ;
- épaisseur e=1 mm (dans la direction normale DN).

Les propriétés mécaniques données par le fournisseur *AK Steel International* sont une dureté Brinell de 90 et une limite élastique de 207 kN/mm<sup>2</sup>. La composition chimique est donnée, quant à elle, dans le tableau II.1.

C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	N (%)	Cu (%)	Sn (%)
0.010	0.100	0.010	0.008	0.006	0.030	0.010

Tableau II.1. Composition chimique de Fer Armco (teneur massique en %) telle que donnée par le fournisseur.

### II.1.b Caractérisation microstructurale / métallographique

#### II.1.b.i Préparation des échantillons

Les différents échantillons utilisés (caractérisation microstructurale, essais mécaniques, chargement cathodique) ont été découpés par électroérosion ou par scie à fil diamantée (ESCIL) ou par la tronçonneuse (Struers Secotom-15).

Pour les observations MEB-EBSD, les échantillons ont été polis mécaniquement et électrolytiquement selon le protocole suivant :

1. polissage mécanique de toutes les faces, avec des papiers de grade 1200 à 4000, en utilisant l'éthanol et non de l'eau, pour éviter l'oxydation du fer ;
2. les échantillons sont ensuite rincés à l'éthanol absolu et nettoyés dans une cuve à ultrasons ;

3. un polissage électrolytique est ensuite effectué (LectroPol-5 Struers). L'électrolyte utilisé est référencé A2 par la société Struers (soit, un mélange d'éthanol, 2 butoxyéthanol, eau et acide perchlorique), et les conditions de polissage pour le Fer Armco sont : une température de 25°C, une tension de 40 V, un flux de l'électrolyte réglé à 20 (calibrage struers), et un temps de 12 s.

### II.1.b.ii Outils de caractérisation microstructurale

Pour observer et caractériser la microstructure à différentes échelles, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la mesure EBSD (*Electron Back-Scatter Diffraction*), et la diffraction de rayon X ont été utilisées. Ces appareils sont disponibles au LSPM.

#### II.1.b.ii.1 Notion de texture cristallographique

Un polycristal est un matériau formé d'un ensemble de grains (cristaux), chacun présentant une orientation cristalline. L'ensemble des orientations cristallines constitue la texture cristallographique, qui influence les propriétés du matériau, et notamment son anisotropie. La texture globale (statistique sur un grand nombre de grains du polycristal) est déterminée expérimentalement à l'aide de figures de pôles {hkl} obtenues par diffraction des rayons X. Une figure de pôle {hkl} représente, en projection stéréographique dans un repère échantillon, la densité de pôles {hkl} (par courbes d'isovaleurs) dans toutes les directions de l'échantillon.

Pour caractériser la texture cristallographique, on analyse plusieurs figures de pôles, pour les matériaux de structure cubique centrée, compte-tenu des conditions de diffraction, les figures utilisées sont {110}, {200} et {211}.

A partir des figures de pôles on peut déterminer la fonction de distribution des orientations cristallines (FDO) qui permet la quantification de la texture du polycristal.

#### II.1.b.ii.2 Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM, pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est l'une des techniques les plus utilisés dans la caractérisation des matériaux.

L'image de la surface observée résulte de l'interaction de la matière avec un faisceau d'électrons issu soit d'un filament de tungstène, soit d'un canon à électron (*Field Emission Gun*, MEB-FEG). Les observations ont été effectuées au service de microscopie du LSPM, qui dispose de trois appareils :

1. un MEB S360 (marque LEO, opérationnel depuis 1990-Figure II.1a) ;
2. un MEB S440 (LEO, 1995) ;
3. un MEB-FEG SUPRA 40VP (ZEISS, 2007 - Figure II.1b).

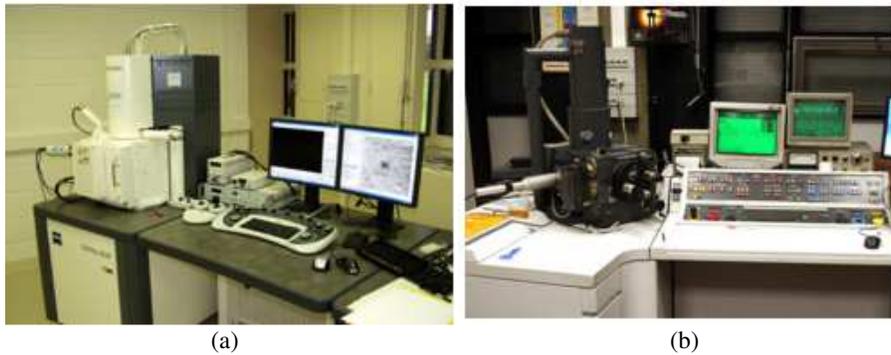


Figure II.1. a) MEB-FEG Supra 40VP et b) MEB S360.

L'imagerie standard se fait grâce à la captation des électrons dits « secondaires » ; ces électrons proviennent des atomes des couches superficielles de l'échantillon, qui ont été ionisés par l'impact des électrons « primaires » provenant du faisceau source. L'origine du contraste obtenu avec les « électrons secondaires » est essentiellement topographique. Par contre, la détection des électrons rétrodiffusés (soit les électrons « primaires » réfléchis lors des chocs quasi-élastiques avec les noyaux d'atomes) permet de former une image sensible au numéro atomique de l'atome, ce qui permet donc d'accéder au contraste de phase.

Enfin, la diffraction de ces électrons rétrodiffusés (EBSD, *Electron Back-Scatter Diffraction*) permet d'accéder à l'orientation cristallographique en chaque point de mesure. Cette mesure fait intervenir un écran phosphorescent, un objectif compact et une caméra CCD, systèmes incorporés dans le MEB. Pour la réaliser, l'échantillon est tourné (« tilté ») pour faire un angle  $70^\circ$  vers la caméra, tout en étant perpendiculaire au plan formé par l'axe du détecteur et le faisceau incident. La diffraction par les plans atomiques des électrons rétrodiffusés conduit à la formation de bandes au niveau de l'écran phosphorescent, appelées bandes ou lignes de Kikuchi, qui sont enregistrées par la caméra CCD.

Les scans EBSD ont été effectués avec une tension de 20 KV, et à une distance de travail de 15 mm pour les échantillons (pour le MEB-FEG ou le MEB-360). Les pas de mesure ont été déterminés en fonction de la précision souhaitée, et du compromis entre temps de mesure/taille de la zone analysée ; pour des échantillons bruts, ou déformés sans chargement cathodique, des zones de dimension  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  ont été observés avec des pas entre 0,3 et  $0,1 \mu\text{m}$ . Par contre, pour observer les fissures induites d'un chargement cathodiques, des zones de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  ont été choisies, avec un pas de  $0,08 \mu\text{m}$ .

### II.1.b.ii.3 *Texture d'un polycristal*

L'image obtenue par EBSD est post-traitées par le logiciel OIM, ce qui permet après avoir renseigné le logiciel sur la nature du matériau (fer- $\alpha$  pour le fer Armco), d'obtenir en chaque point de mesure l'orientation cristallographique par rapport au repère de l'échantillon. Ceci permet également de définir des joints de grains, entre zone de même orientation. Dans OIM, la définition des joints de grains par défaut correspond à une désorientation supérieure à  $\theta=15^\circ$ . Les joints faiblement désorientés (appelé aussi sous-joints ou LAGB pour *Low Angle Boundaries*) sont tels que  $\theta < 15^\circ$  et les joints fortement désorientés (HAB pour *High Angle Boundaries*), tel que  $\theta > 15^\circ$ .

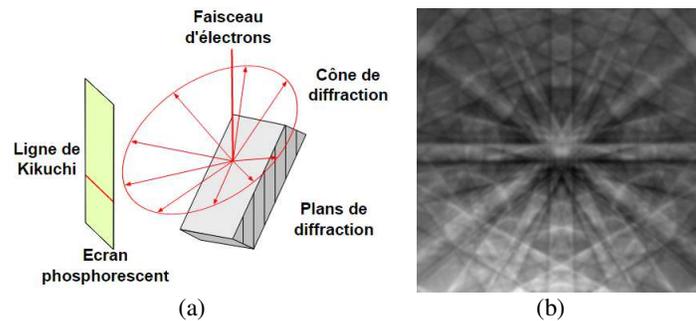


Figure II.2. (a) Principe de la technique EBSD (électron backscatter diffraction) et (b) exemple de lignes de Kikuchi.

Par le logiciel OIM, plusieurs caractérisations de la microstructure sont accessibles comme :

- les cartographies de figures de pôles inverses (IPF pour Inverse Pole Figure), ce qui permet de « visualiser » la microstructure par une représentation de l'orientation cristalline d'une direction définie de l'échantillon en chaque point de mesure par un code couleur ;
- les cartographies de l'indice de qualité (IQ), qui permet notamment d'imager la microstructure grâce au contraste entre les points de mesure de diffraction de bonne qualité et ceux de mauvaise qualité de diffraction (liés aux défauts de la microstructure comme les joints ou parois intragranulaires,...) ;
- les figures de pôles  $\{hkl\}$  ;
- les angles de désorientations entre points de mesure voisins ;
- différentes données statistiques telles que les histogrammes de désorientations, de taille ou de forme de grains.

### II.1.c Microstructure MEB-EBSD de l'état initial

Les observations MEB et les scans EBSD ont été effectués sur des plans (DL, DT) des échantillons.

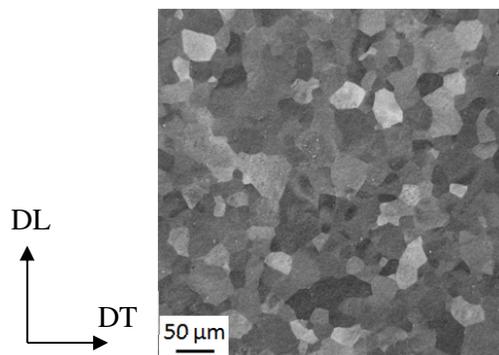


Figure II.3. Image MEB-S360 de l'échantillon à l'état initial sur la section (DL,DT).

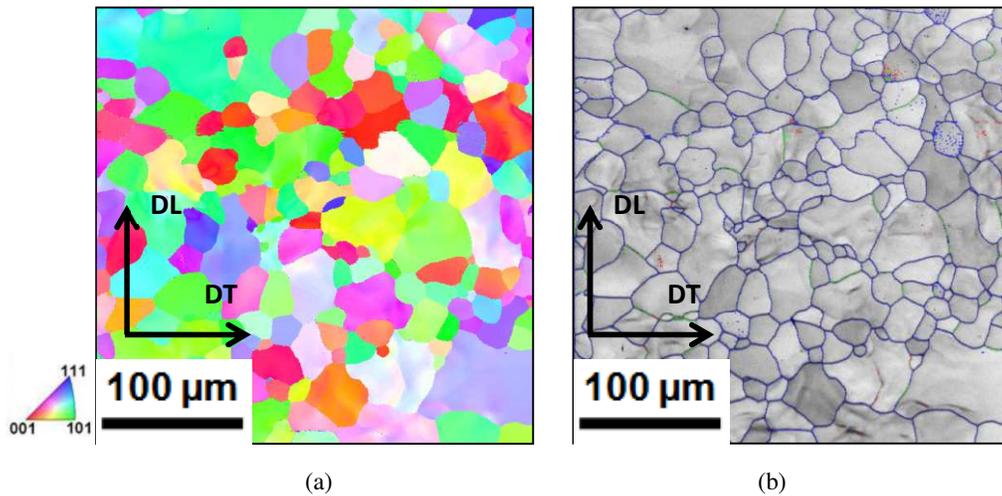


Figure II.4. Cartographie (a) IPF de la direction DL et (b) de l'indice de qualité (IQ) et des HABs (en bleu) sur la surface (DL, DT) du fer Armco.

Les figures II.3 et II.4 montrent l'aspect général de la microstructure. Les grains ont une taille de 20-30 µm, et sont séparés par des joints de forte désorientation (HABs). Les grains sont relativement équiaxes et présentent peu de parois intragranulaires. La figure II.5 montre les histogrammes de taille de grain (en « diamètre équivalent » d'un disque de même surface) et de désorientation. On note le large spectre de taille de grains, et la prédominance des HABs.

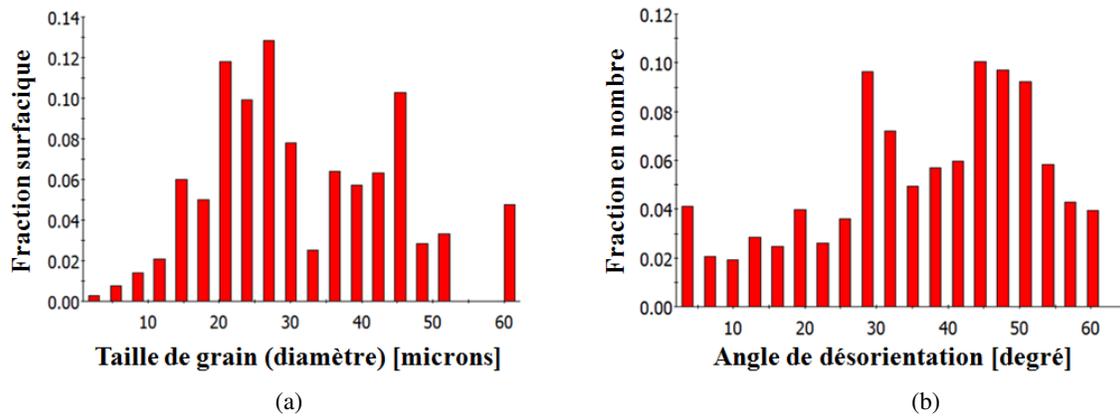


Figure II.5. Distribution de diamètre des grains (a), et de la désorientation (b) des grains.

Les figures de pôles mesurées par DRX sur la surface (DL, DT) de l'échantillon à l'état initial sont données Figure II.6. Elles montrent la présence d'une texture cristallographique globalement modérément marquée, avec une symétrie orthotrope, attendue pour une tôle laminée et classique pour des aciers ferritiques à basse teneur en carbone laminés [98]. Les figures de pôles obtenues par EBSD (Figure II.7) sont qualitativement comparables à la texture globale. La coupe de la fonction de distribution des orientations (FDO) à  $\phi_2=45^\circ$  (Figure II.8) fait apparaître des renforcements proches de portions des fibres  $(\gamma)\{111\}\langle uvw \rangle$  et  $(\alpha)\{hkl\}\langle 110 \rangle$  classiques pour des aciers doux laminés [98].

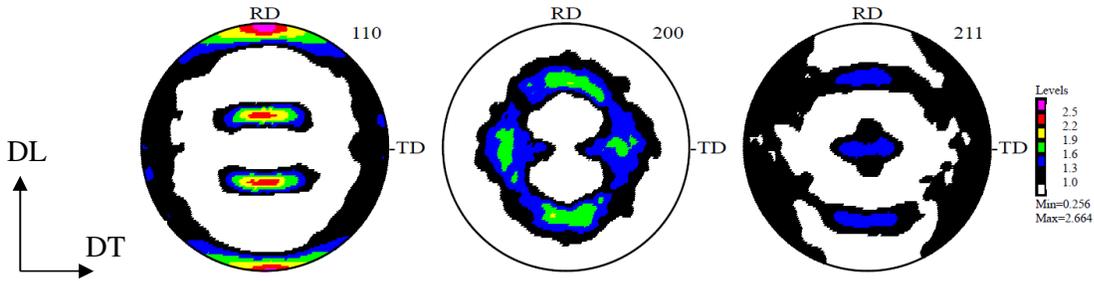


Figure II.6. Figures de pôles dans le plan (DL, DT) obtenues par DRX sur l'état initial.

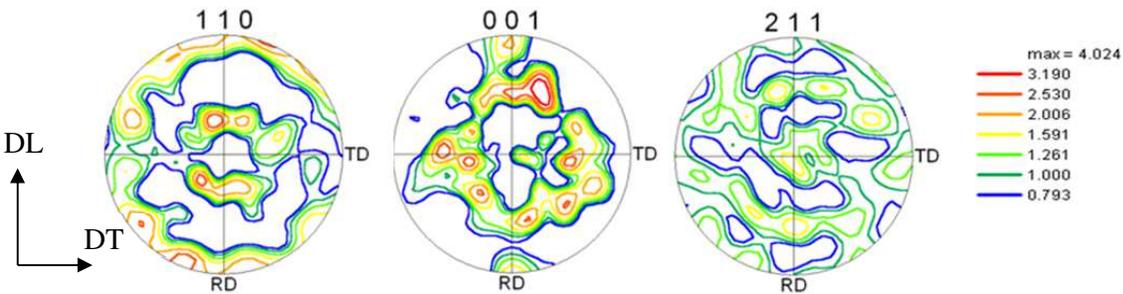


Figure II.7. Figures de pôles obtenues par analyse EBSD de l'état initial en surface

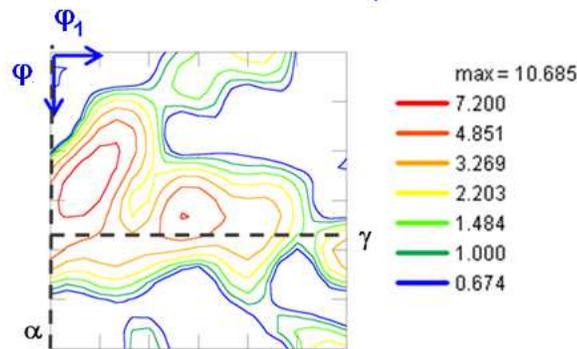


Figure II.8. Coupe  $\phi_2=45^\circ$  de la FDO dans l'espace d'Euler (les pointillés indiquent les fibres ( $\alpha$ ) et ( $\gamma$ )).

## II.1.d Essais mécaniques avant chargement cathodique

### II.1.d.i Essai de traction

Dans le but d'obtenir des états d'échantillons déformés et une loi d'écrouissage du matériau nécessaire pour les simulations éléments finis (chapitre IV), des essais de traction sous air à température ambiante ont été effectués au LSPM sur la machine de traction électromécanique MTS 20/M de capacité 100 KN. La direction de traction est DL.

La géométrie des éprouvettes est présentée dans la figure II.9.

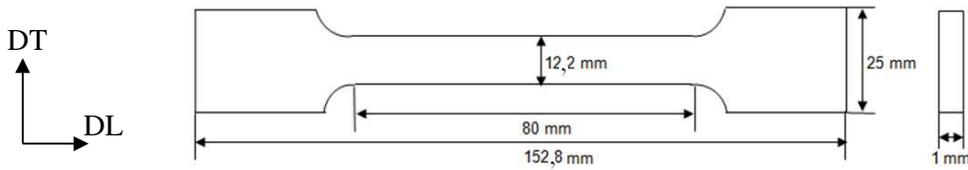


Figure II.9. Plan de découpe d'une éprouvette de traction (les dimensions sont en mm).

Le mode de pilotage utilisé était un déplacement de la traverse à vitesse de traverse imposée. Les déformations étaient mesurées avec un extensomètre de longueur initiale  $L_0 = 10$  mm. On définit la déformation « conventionnelle »  $\frac{\Delta L}{L_0}$  où la déformation « vraie »  $\ln(1 + \frac{\Delta L}{L_0})$ , ainsi que la contrainte conventionnelle (nominale)  $\frac{F}{S_0}$  et la contrainte vraie (ou contrainte de Cauchy)  $\frac{F}{S}$ , où  $S_0$  et  $S$  sont respectivement l'aire de la section initiale et actuelle. Avec l'hypothèse de déformation sans variation de volume, vraie uniquement pour la déformation plastique (mais ici la déformation élastique est négligeable devant la déformation plastique), on a  $S = \frac{S_0}{1 + \frac{\Delta L}{L_0}}$ . A partir de l'enregistrement de la force

$F$  en fonction de l'allongement  $\Delta L$ , on peut tracer les courbes de traction « conventionnelle » et les courbes de traction « vraie ».

Différentes valeurs de vitesses de traverse ont été testées ( $V_T = 4,8$  mm/min et  $0,48$  mm/min), ce qui correspond respectivement à des vitesses de déformation initiale  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} s^{-1}$  et  $10^{-4} s^{-1}$  (avec  $\dot{\epsilon} = \frac{V_T}{L_0}$ , où  $L_0 = 80$  mm est la longueur utile de l'éprouvette) afin d'analyser l'effet de vitesse sur les courbes de traction obtenues. La figure II.10 montre les courbes de traction conventionnelle correspondantes. On voit que la vitesse de déformation influe sur le pic et plateau de Lüders (effet de vieillissement statique sensible à la vitesse) et sur la déformation maximale avant rupture (la vitesse la plus élevée correspondant à la rupture la plus précoce), mais par contre l'écroutissage est identique pour les différentes vitesses.

Les déformations maximales homogènes avant striction sont de l'ordre de 30 à 35% respectivement pour les vitesses de déformation  $V_T = 4,8$  mm/min et  $0,48$  mm/min.

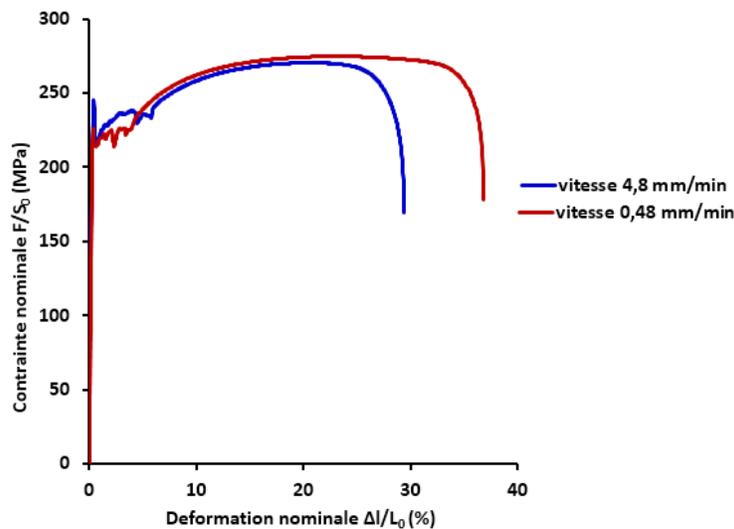


Figure II.10. Effet de la vitesse de déplacement traverse appliquée sur les courbes de traction conventionnelle.

Pour la suite des essais de traction la vitesse a été fixée à la valeur  $V_T = 0,48$  mm/min ce qui correspond à une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$ . La figure II.11 montre les courbes obtenues pour les différentes amplitudes de déformation considérées.

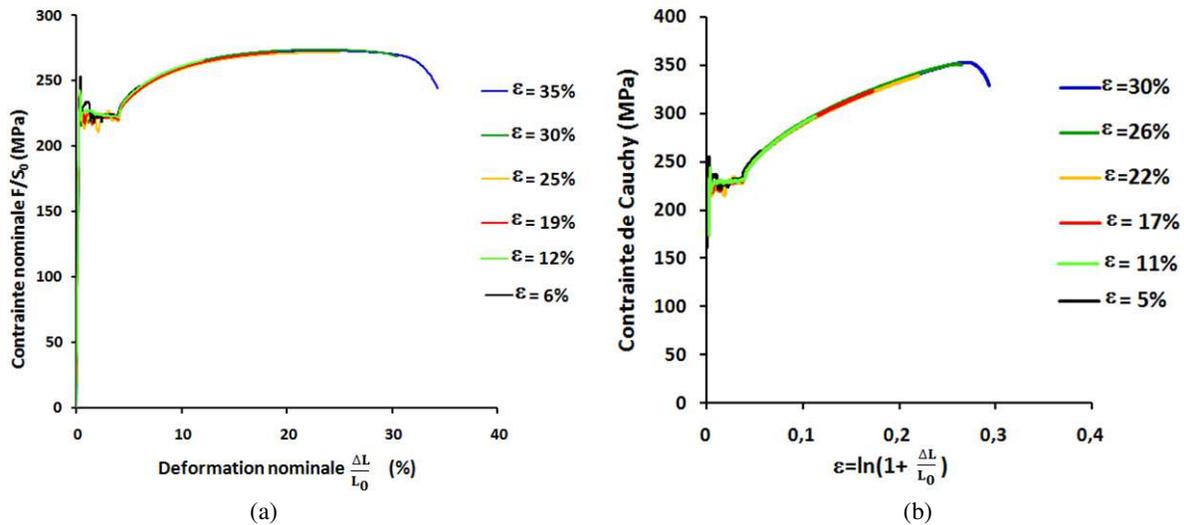


Figure II.11. Courbes de traction conventionnelle (a) et rationnelle (b) avec une vitesse de déformation fixée à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour différentes amplitudes de déformation.

Les courbes de traction pour les différentes amplitudes de déformation se superposent parfaitement, ce qui montre la reproductibilité des essais mécaniques effectués.

Pour la suite de l'étude, les échantillons de traction ont été dénommés selon la déformation appliquée : T5, T11, T17, T22, T26 et T30 respectivement pour des déformations nominales de ( $\epsilon = 6\%$ ,  $12\%$ ,  $19\%$ ,  $25\%$ ,  $30\%$ ,  $35\%$ ).

A partir de ces résultats, la limite élastique à  $0,2\%$  ( $R_{e0,2\%} = 190 \pm 2 \text{ MPa}$ ) et la résistance à la traction ( $R_m = 266 \pm 9 \text{ MPa}$ ) ont été déterminées.

La courbe d'écrouissage rationnelle contrainte de Cauchy=f (déformation vraie) (voir figure II.11b) a été utilisée pour l'identification de la loi d'écrouissage du fer Armco pour les simulations par éléments finis (cf ch. IV).

### II.1.d.ii Essais de cisaillement simple

Afin d'accéder à des fortes valeurs de déformation plastiques appliquées, une série d'essais de cisaillement simple monotone a été effectuée au LSPM sur le dispositif de cisaillement monté sur la machine de traction.

Les échantillons sont parallélépipédiques, de dimension  $30 \times 18 \times 1 \text{ mm}^3$ , la partie utile étant de dimension  $30 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$  afin d'assurer une bonne homogénéité de la zone cisailée. Les essais se font à vitesse de cisaillement imposée  $\dot{\gamma}$  avec un pilotage par vidéo-extensométrie, à l'aide du suivi de l'inclinaison d'un trait noir tracé avant essai sur la face de l'éprouvette peinte en blanc [99].

La contrainte de cisaillement  $\tau$  est obtenue à l'aide de la force de la cellule de la machine de traction  $\tau = \frac{F}{Le}$  avec  $L = 30 \text{ mm}$  et  $e = 1 \text{ mm}$ , dimensions du plan de cisaillement. La figure II.12 montre la géométrie de l'éprouvette avant et après essai.

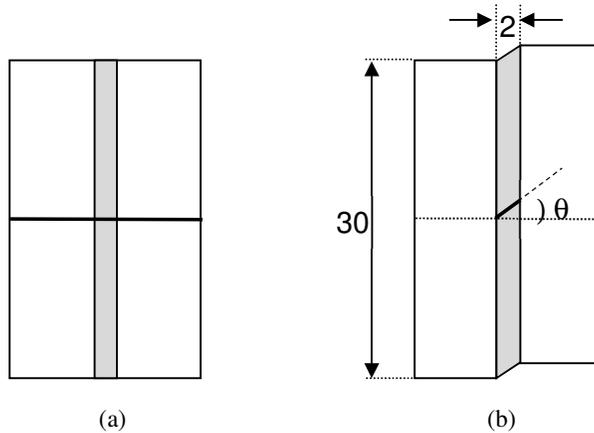


Figure II.12 : Géométrie de l'éprouvette de cisaillement (a) avant et (b) après essai (les dimensions sont en mm). La partie en grisé est la partie cisailée  $\gamma = \tan(\theta)$ .

La vitesse de déformation au cours des essais a été fixée à  $\dot{\gamma} = 1,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . A nouveau, plusieurs essais ont été réalisés sur diverses éprouvettes, jusqu'à des niveaux de déformation  $\gamma$  de 20, 30, 45, 50, 60 et 90% (les échantillons sont alors repérés par la nomenclature S11, S17, S26, S29, S35, S52, le nombre représentant la déformation équivalente associée au cisaillement  $\bar{\epsilon} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}$ ).

Les résultats sont regroupés sur la figure II.13. On note une légère dispersion sur les différentes courbes, que l'on peut attribuer aux incertitudes expérimentales (précision du zéro en force, calibres utilisés, artefacts dus au serrage des éprouvettes,...).

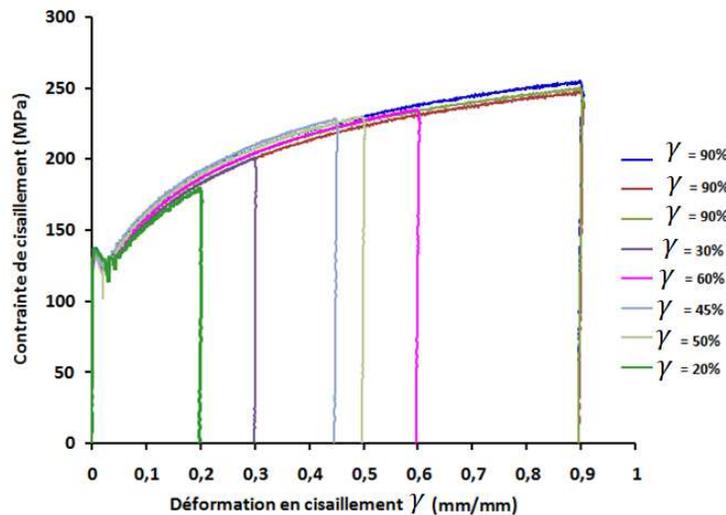


Figure II.13. Courbes de cisaillement simples monotones du fer Armco à la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

### II.1.d.iii Investigations microstructurales sur états déformés

Quelques investigations MEB-EBSD ont été effectuées sur les états les plus déformés, notamment en cisaillement, pour vérifier l'absence d'endommagement significatif, et apprécier les évolutions des microstructures.

Les figures II.14 et 15 montrent quelques observations MEB des états S29 et S52.

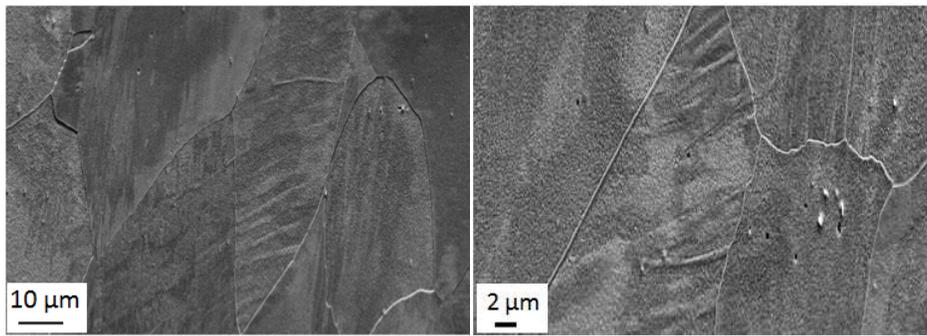


Figure II.14. Image MEB de la surface (DL, DT) de l'échantillon S29.

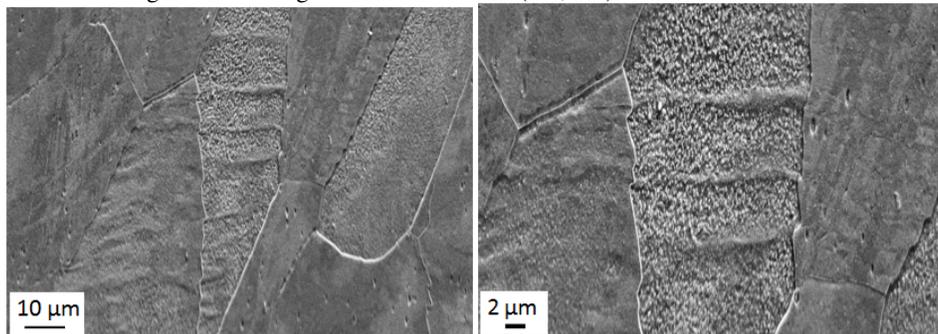


Figure II.15. Image MEB de la surface (DL, DT) de l'échantillon S52.

On voit dans certains grains des échantillons S29 des bandes intragranulaires assez marquées, évoquant des bandes de localisation. Ce phénomène est nettement plus important dans l'échantillon S52, où ces bandes sont plus fines et provoquent des « marches » aux joints de grains, suggérant de fortes concentrations de contraintes. Par contre aucune fissuration n'a été détectée dans ces échantillons.

Un scan EBSD a été réalisé sur la surface de l'échantillon cisailé S52, mettant en évidence des structures intragranulaires marquées, ainsi qu'une évolution de la texture cristallographique (Figure II.16). La cartographie de l'IQ montre des parois parallèles dans de nombreux grains, liées aux mécanismes de glissement cristallographique. La distribution de désorientations fait apparaître une proportion très importante de joints de faible désorientation (LABs) (Figure II.17) liés aux rotations et à la structuration qui accompagnent la déformation plastique. La texture cristallographique est très marquée (Figure II.18) (par rapport à l'état initial).

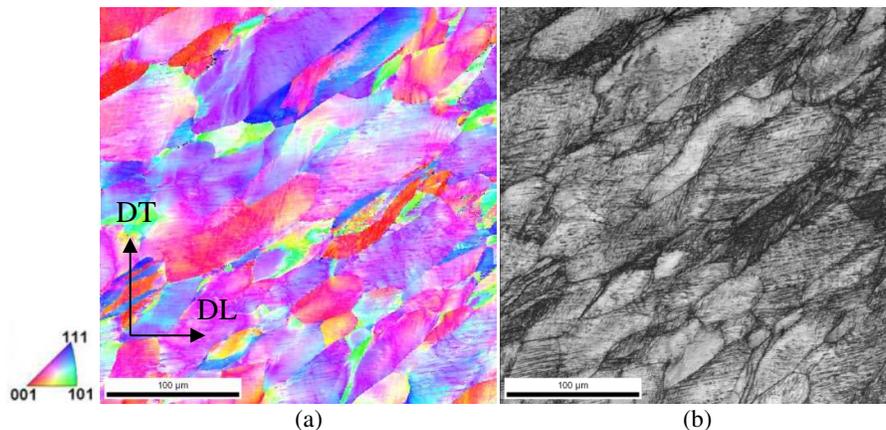


Figure II.16. (a) Cartographies EBSD en surface (DL, DT) de l'échantillon S52 : (a) IPF de la direction DT, (b) indice de qualité (IQ factor).

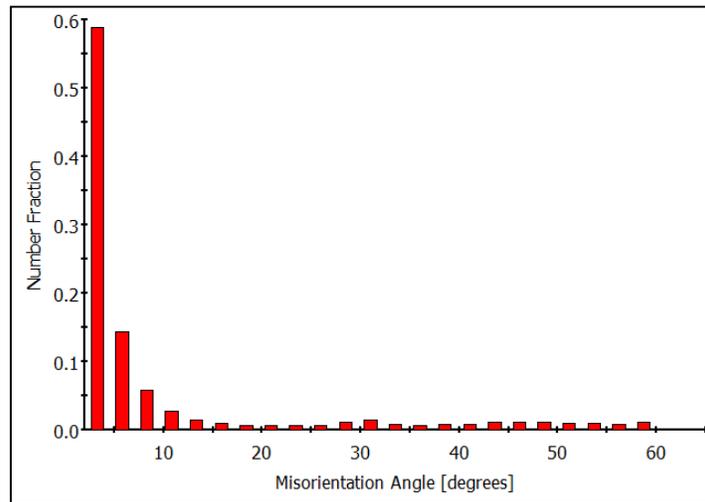


Figure II.17. Distribution de la désorientation de l'échantillon S52.

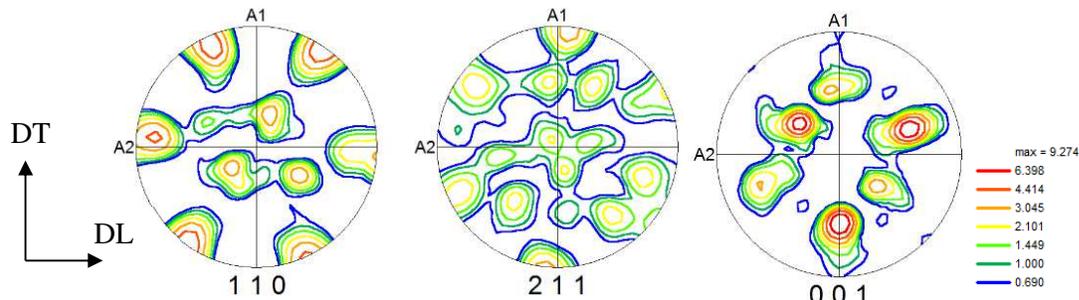


Figure II.18. Figures de pôles obtenues par analyse EBSD de l'échantillon S52.

## II.2 Techniques expérimentales de caractérisation de la sensibilité des tôles métalliques à l'hydrogène

Une partie du temps imparti à la thèse a été utilisé pour développer des outils expérimentaux pour caractériser la sensibilité des tôles minces à l'hydrogène. En effet, les travaux effectués dans l'équipe PACTM sur les interactions hydrogène-matériaux se sont initialement portés sur les aspects modélisation, les données expérimentales étant soit fournies [100], soit déterminées dans le cadre de collaborations [101, 102]. L'objectif était donc initialement d'accéder au LSPM à des résultats expérimentaux de fragilisation par l'hydrogène.

Pour cela, l'essai en U [96] a été retenu, du fait de son apparente simplicité de mise en œuvre, et également parce qu'il a été étudié numériquement lors de la thèse de H.T Nguyen [8]. Le principe de cet essai a été présenté dans la partie I.7 du chapitre I (Figure I.36).

Pour pouvoir réaliser cet essai, il est donc nécessaire

1. de réaliser le pliage en « U » de manière contrôlée et reproductible ;
2. de mettre en place une cellule de chargement électrolytique ;
3. d'accéder à la quantité d'hydrogène introduite dans le matériau.

Sur tous ces aspects, seul le point 2 a été approfondi, dans la mesure où cette étude s'est surtout focalisée sur le cloquage induit par le chargement cathodique. Cependant, des développements ont également été effectués sur les points 1 et 3.

Ces travaux prennent la suite de travaux préliminaires du stage d'ingénieur de d'Arnaud Bouetard (2015) sur l'analyse mécanique et microstructurale d'essais de flexion de tôles métalliques pour étudier la fragilisation par l'hydrogène. Nous présenterons donc dans cette partie ces divers développements.

### II.2.a Essai de pliage en U

Afin de réaliser un essai de pliage en U, un dispositif de flexion 3 points a été monté sur la machine de traction MTS, ce qui permet de donner une pré-forme en « V » à l'échantillon (figure II.19). La forme finale en U est obtenue à l'aide d'une pince-étau, l'échantillon étant maintenu dans le support de flexion.

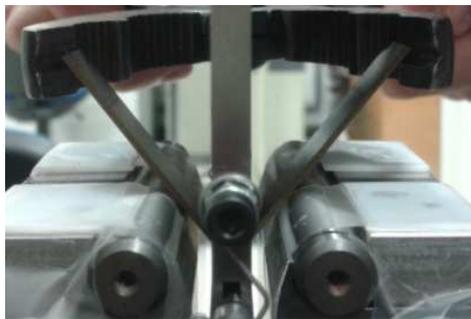


Figure II.19. Dispositif de l'essai de flexion 3 points, permettant la création d'une pré-forme en V. Afin que l'accroche du rouleau supérieur ne vienne pas heurter l'échantillon, un support à été usiné pour le monter.

Les échantillons utilisés pour cet essai sont des parallélépipèdes de dimensions  $80 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ . Ils sont placés sur le support horizontal à l'aide de cales de guidage, pour assurer la symétrie du positionnement, et donc de l'essai. L'essai de flexion est réalisé à vitesse de déplacement de traverse imposée, jusqu'à une valeur de déplacement fixée. Pour le démarrage de l'essai, la mise en contact s'effectue avec une faible vitesse égale à  $0,01 \text{ mm/s}$ , jusqu'à atteindre une force  $F = -15 \text{ N}$ , ce qui déclenche la mise à zéro en force, temps et déplacement. Le démarrage de l'essai proprement dit à la vitesse choisie peut alors avoir lieu.

Quelques essais de mise au point ont été nécessaires, notamment sur l'amélioration des conditions de contact-frottement de l'échantillon avec les supports et le rouleau. Puis, des essais sur divers échantillons, découpés selon la direction DL ou la direction DT, ont été effectués avec une vitesse de traverse de  $5 \text{ mm/min}$ , et stoppés pour un déplacement de  $-11,3 \text{ mm}$  (cette valeur a été choisie à l'aide des simulations numériques, voir chapitre IV). Les résultats obtenus (figure II.20) montrent que la direction de l'échantillon (DL ou DT) n'influence pas la courbe force (N) = f (déplacement de la traverse (mm)).

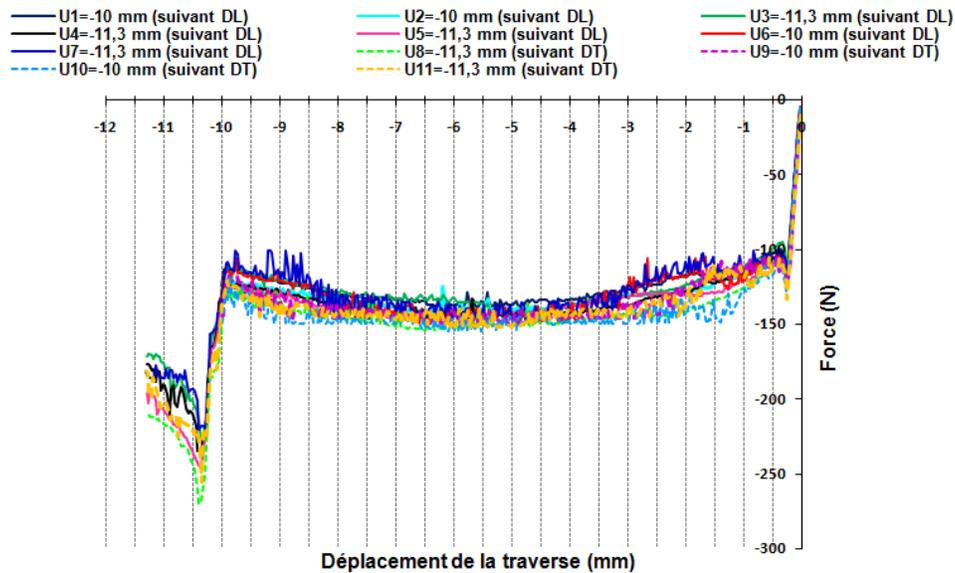


Figure II.20. Courbes Force-déplacement de pré-plier en V à différentes valeurs de déplacement des éprouvettes découpées soit suivant (DL) ou (DT).

Des images MEB ont été faites pour contrôler l'état de l'échantillon après le U-Bend test (Figure II.21), et vérifier l'absence d'endommagement. En surface, sur la partie soumise à la plus forte traction, on distingue la rugosité due aux lignes de glissement.

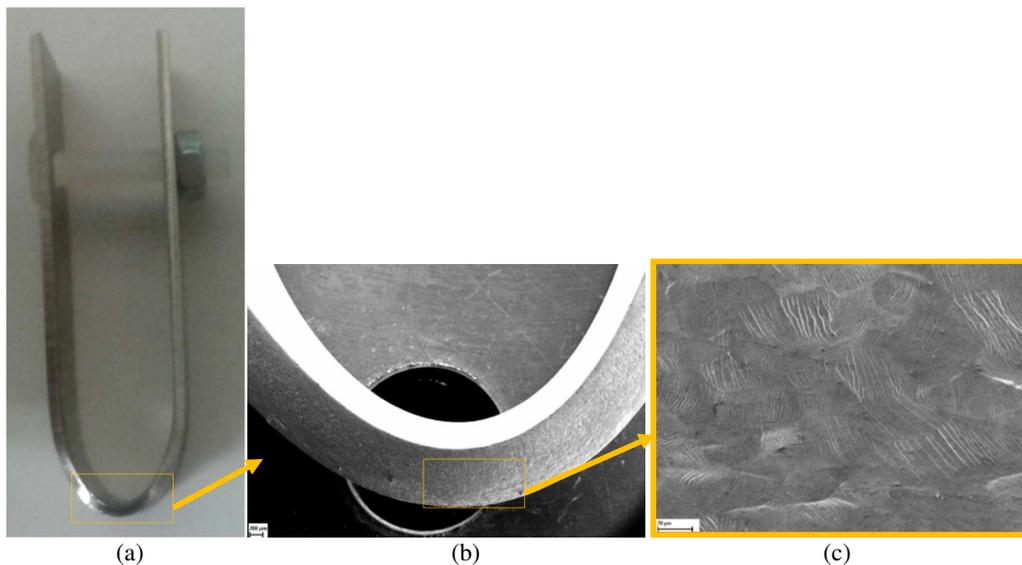


Figure II.21. (a) Image globale macroscopique de U, et (b,c) image MEB de l'apex de U.

## II.2.b Développement d'une cellule de chargement électrolytique

### II.2.b.i Principe

Le chargement en hydrogène d'une éprouvette par voie cathodique se fait en milieu aqueux, et nécessite l'existence de réactions anodique et cathodique. Ces réactions vont dépendre de la classification électrochimique des entités en présence dans la solution (Figure II.22).

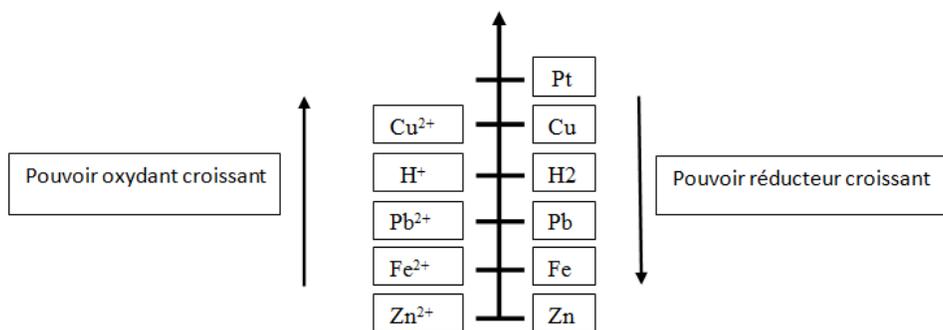


Figure II.22. Classification électrochimique de pouvoir oxydant et réducteur.

Selon cette classification électrochimique, on note que le fer est plus réducteur que l'hydrogène. Le potentiel redox de la réaction s'écrit alors :

$$\Delta E^{0'} = E^{0'} (\text{accepteur}) - E^{0'} (\text{donneur}) \quad (\text{II.1})$$

$$\Delta E^{0'} (\text{H}_2\text{-Fe}) = E^{0'} (\text{H}^+ / \text{H}_2) - E^{0'} (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})$$

$$= 0 - (-0,44) = 0,44 \text{ V} > 0$$

où  $\Delta E^{0'} (\text{H}_2\text{-Fe})$  représente la différence de potentiel redox entre les couples ( $\text{H}^+ / \text{H}_2$ ) et ( $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ ), et  $E^{0'}$  représente le potentiel redox d'un couple redox Ox/red (exprimé en volt). Une réaction d'oxydoréduction se produira spontanément si la valeur de  $\Delta E^{0'}$  est positive ; dans ce cas, on parle d'une pile électrochimique (comme la réaction entre l'hydrogène et le fer). Dans le cas contraire, c'est un électrolyseur.

Dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction :

→ l'anode est l'électrode où une réaction électrochimique d'oxydation se produit (émission d'électrons) ;

→ la cathode est l'électrode où une réaction électrochimique de réduction se produit (absorption d'électrons).

### II.2.b.ii Pile électrochimique

Une pile électrochimique est un générateur transformant une partie de l'énergie chimique venant de la réaction d'oxydoréduction en une énergie électrique. Elle est constituée de deux électrodes, une solution électrolytique et un pont salin assurant la conduction (Figure II.23).

Pour une pile électrochimique c'est le pôle négatif (anode) qui débite les électrons (élément actif) ; la cathode est la borne positive.

Le système va donc évoluer vers l'équilibre thermodynamique. On compare la constante d'équilibre  $K$  et le quotient de la réaction étudiée  $Q$  pour savoir l'état thermodynamique de la réaction en fonction du temps :

$$Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]} \quad \text{II.2}$$

$$K = e^{-\Delta rG / RT} \quad \text{II.3}$$

$\Delta rG$  présente l'enthalpie libre de réaction, à l'équilibre  $\Delta rG = 0$ , donc  $K$  tends vers 1.

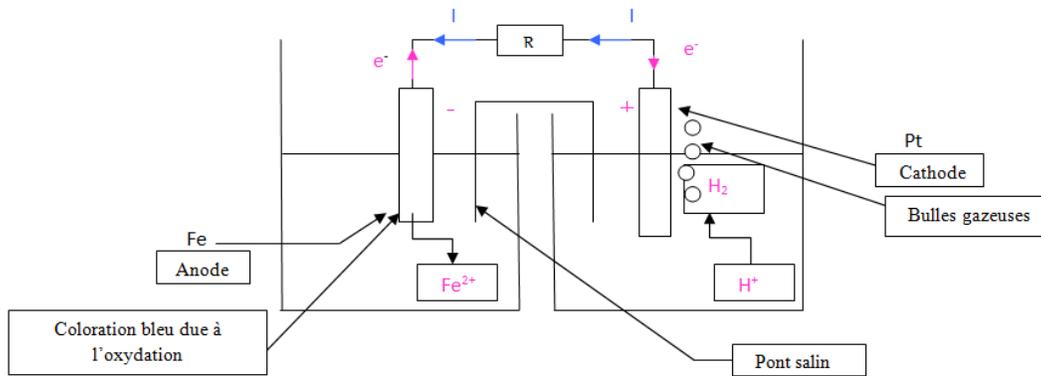
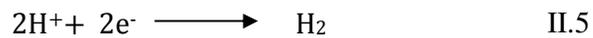


Figure II.23. Principe d'une pile.

Dans le cas d'une pile fer/hydrogène, l'électrode de Fer subit une oxydation et joue donc le rôle de l'anode. Une électrode de platine joue le rôle la cathode, où se produit la réduction de l'eau : les ions  $H^+$  gagnent des électrons et forment de l'hydrogène moléculaire :



### II.2.b.iii Electrolyseur

C'est un procédé qui permet la décomposition d'éléments sous l'effet du courant électrique. Le dispositif de l'électrolyse comporte deux électrodes plongées dans une solution électrolytique, et qui sont liées à un générateur responsable de l'énergie produite au système pour lui imposer à s'écarter de son état d'équilibre ; l'anode est alors la borne positive (électrode de platine) et la cathode est la borne négative (échantillon), comme indiqué sur la figure II.24.

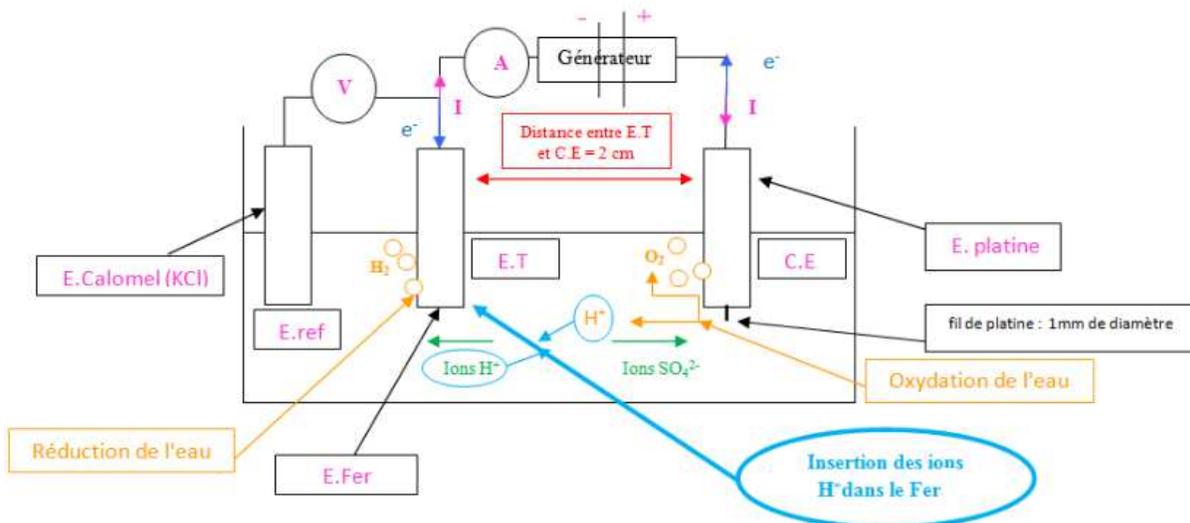


Figure II.24. Principe de l'électrolyse.

L'électrolyse de la solution aqueuse d'acide sulfurique va produire des ions  $H^+$  susceptibles d'être adsorbés puis absorbés dans le métal. Tout l'hydrogène n'est pas absorbé par le fer, et au voisinage des électrodes se produisent des dégagements gazeux liés aux réactions d'oxydo-réduction produisant du di-oxygène (à la cathode) et du di-hydrogène (à l'anode)

### II.2.b.iii.1 Mise en œuvre

Nous avons développé un banc d'électrolyse destiné à charger en hydrogène des éprouvettes en fer pur. Ce travail s'est fait en collaboration avec N. Alayli (IE) et F. Schoenstein de l'équipe NINO (Figure II.25).

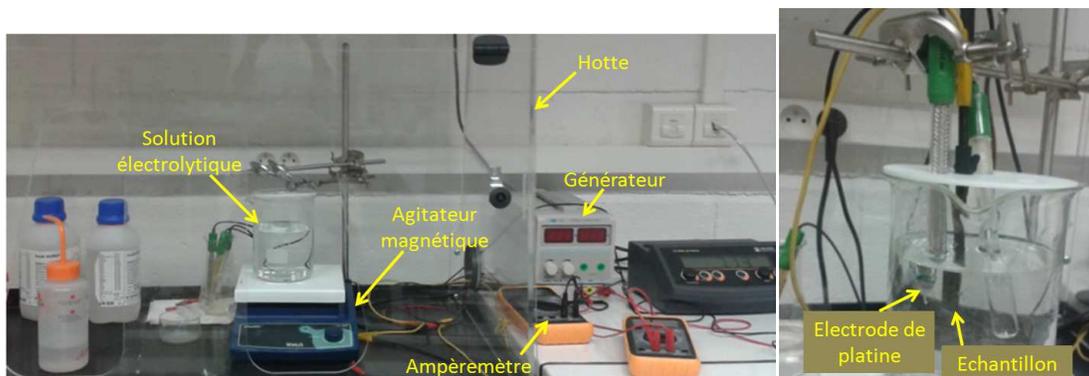


Figure II.25. Banc d'électrolyse installée au sein du laboratoire LSPM.

La cellule électrochimique est composée d'un générateur en série avec un ampèremètre, d'une électrode de platine, d'une électrode de calomel et d'un l'échantillon (électrode de travail). Ces deux dernières sont placées en parallèle avec le voltmètre. Le courant passe du générateur vers l'électrode de platine, ce qui induit un passage d'électrons entre l'échantillon (fer) et l'électrode de platine.

L'ampèremètre mesure la valeur du courant dans la solution, ce qui permet de calculer la densité de courant dans l'échantillon, en fonction de sa géométrie.

L'ensemble du dispositif est monté sous une hotte dont le rôle est d'extraire les vapeurs toxiques des produits dégagés.

### II.2.b.iii.2 Configuration

De nombreux paramètres peuvent influencer le chargement en hydrogène des éprouvettes (nature de la solution, densité de courant, agitation, distance entre l'électrode de platine et l'échantillon, état de surface de l'échantillon...).

Des travaux [76, 103] ont été effectués dans la littérature pour étudier l'influence de la nature de l'électrolyte sur la quantité d'hydrogène introduite dans la solution. De manière générale, il apparaît que l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion (thiouree, trioxyde d'arsenic...) permet de prévenir la recombinaison des protons  $H^+$  en  $H_2$  au voisinage de l'électrode de Fer [104, 105], favorisant la pénétration de l'hydrogène.

La solution choisie pour faire le chargement cathodique est une solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) de concentration 1M avec 0,5 g/l de trioxyde d'arsenic ( $As_2O_3$ ).

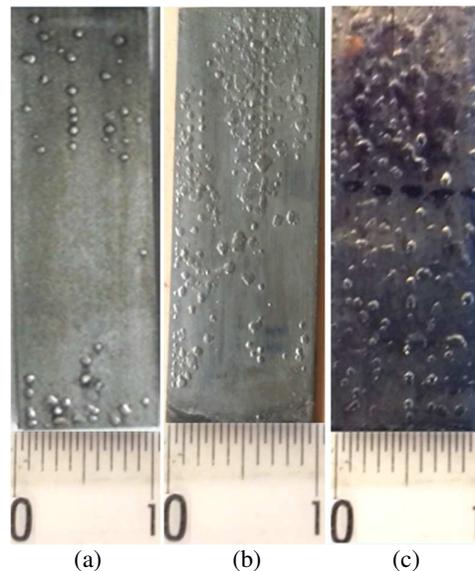


Figure II.26. Observation macroscopique de l'état de surface après chargement cathodique à forte vitesse d'agitation (a), à vitesse d'agitation modérée sur un état de surface poli mécaniquement (b), sur un état poli mécaniquement puis électrolytiquement (c).

La distance entre l'électrode de travail et l'électrode de platine est fixée à 2 cm environ. De manière générale, la longueur immergée des échantillons est de 3 cm (sauf pour les essais de cisaillement où elle est de 2 cm). Suite à une étude paramétrique, les échantillons, ont été systématiquement polis mécaniquement, puis électrolytiquement avant chargement cathodique, et une vitesse d'agitation modérée de la solution a été fixée manuellement. Ces paramètres assurent une répartition homogène et reproductible du cloquage (Figure II.26c). Il a en effet été constaté qu'une forte vitesse d'agitation génère des cloques réparties de manière non homogène (Figure II.26a), tandis qu'un polissage mécanique seul induit des défauts surfaciques (rayures) autour desquels le cloquage se localise (Figure II.26b).

Au cours de la manip de chargement cathodique on observe des bulles qui se dégagent sur l'électrode de platine et sur la surface de l'échantillon situé en parallèle à l'électrode (Figure II.27).



Figure II.27. Observation de l'électrode de platine et l'échantillon de Fer au cours de chargement cathodique.

### II.2.c Tentatives de mesures de désorption d'hydrogène par catharométrie

Afin de quantifier l'hydrogène absorbé lors de l'essai de chargement cathodique, des développements d'un banc de mesure par catharométrie ont été réalisés. Ce travail a été réalisé en collaboration avec N. Alayli (IE) et M. Redolfi de l'équipe MP4. Le catharomètre a été acheté dans le cadre de l'ANR CASIMIR, et est de marque SYSTECH instrument (modèle 542)

### II.2.c.i Principe

Un catharomètre mesure la conductivité thermique d'un gaz, puis, par comparaison avec celle d'un gaz de référence, on en déduit sa teneur en un élément prédéterminé (ici, l'hydrogène). Le principe est donné sur la figure II.28.

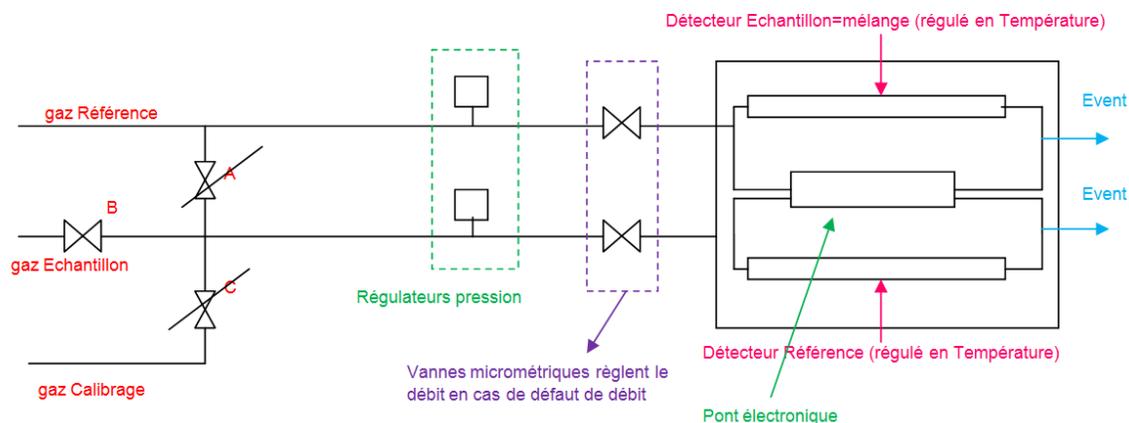


Figure II.28. Principe de fonctionnement de catharomètre SYSTECH 542.

Le gaz va passer dans le circuit, jusqu'à arriver aux détecteurs échantillon et référence, présentés par des filaments installés dans une chambre à température régulée.

En fonctionnement normal, les électrovannes A et C sont fermées, tandis que l'électrovanne B est ouverte. Des régulateurs de pression réglés à 0.5 bar sont montés sur toutes les entrées gaz. En cas de défaut de débit des vannes micrométriques vont régler ce défaut.

Le filament (détecteur), parcouru par le courant, produit une chaleur due à l'effet joule. Le gaz qui circule va donc dissiper une partie de cette chaleur, en fonction de son débit et de sa conductivité thermique. La température finale du filament s'obtient par soustraction de la chaleur initiale produite par effet joule et de celle évacuée. Un déséquilibre du pont de Wheatstone va se produire. Un signal en sortie est donc enregistré qui est proportionnel au taux de H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> contenu dans le gaz vecteur et affiché sur un affichage LED haute résolution.

### II.2.c.ii Mise en place du banc de désorption catharométrique.

Le dispositif développé au LSPM est présenté schématiquement figure II.29 ; il comprend le catharomètre proprement dit, un four dans lequel une enceinte en acier inoxydable est insérée (contenant l'échantillon à analyser), et un refroidisseur.

Le gaz de référence utilisé est l'azote (N<sub>2</sub>). Une dérivation est mise en place à l'aide d'un circuit en T avec des tuyaux de diamètre 1/8" (3,2 mm) afin de permettre à une partie de l'azote de se déporter vers l'enceinte en acier inox.

Au sein de cette dernière, l'augmentation de température (calibrée) permet à l'hydrogène de se désorber rapidement et/ou de se dépiéger ; cet hydrogène est alors emporté par le flux d'azote.

En sortant du four, le gaz est donc un mélange N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, à une température supérieure à la température du gaz de référence.

Comme le catharomètre compare des conductivités thermiques, et que ces dernières sont dépendantes de la température, il est important d'avoir les mêmes températures pour le gaz à analyser et le gaz de référence. Ceci est assuré par l'utilisation d'un refroidisseur qui permet de bien contrôler ce paramètre.

L'analyse de la conductivité thermique donne un signal électrique proportionnel à la variation de la concentration de  $H_2$  dans  $N_2$  (donné en ppm (nombre de mol  $H_2$ /nombre de mol  $N_2$ )) en fonction du temps. Ce signal est traité par une électronique digitale et le résultat est indiqué sur un affichage LED haute résolution.

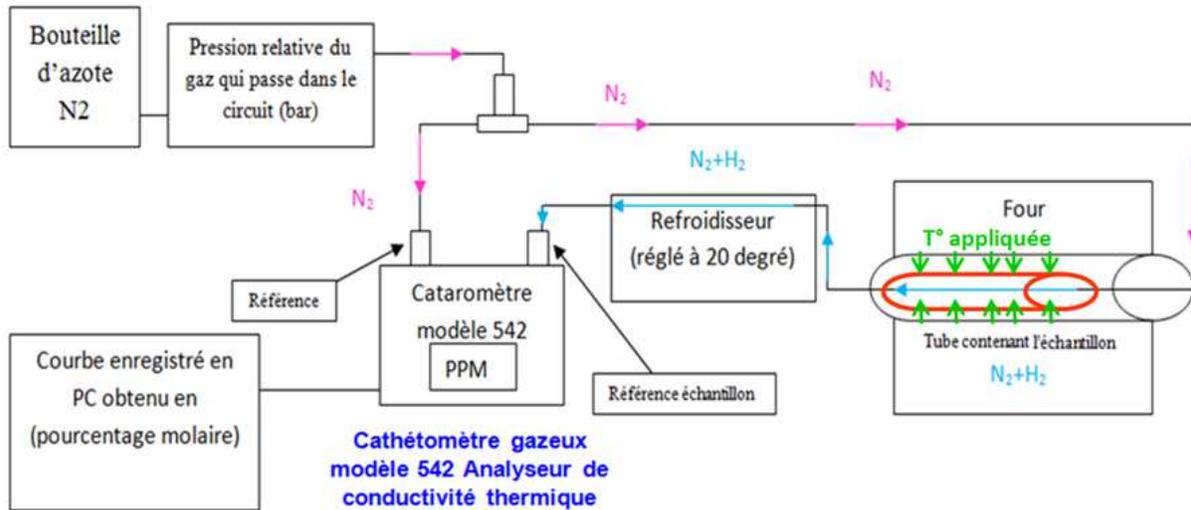


Figure II.29. Principe de fonctionnement du banc de désorption catharométrique.

Le porte-échantillon est de forme tubulaire, et a été conçu et réalisé au LSPM. Ses dimensions sont présentées sur la figure II.30, et elles ont été choisies pour permettre d'insérer les différents types d'échantillons considérés, tout en minimisant le volume pour une meilleure précision de mesure (en particulier vis à vis de la quantité de  $N_2$  au sein de cette enceinte). L'étanchéité est assurée par un joint en silicone ( $16 \times 2 \text{ mm}^2$ ) qui permet de monter à une température maximale de  $200^\circ\text{C}$ . Dans la suite de l'étude, des joints de matière Kalrez® de DuPont™ en matériau élastomère contenant des chaînes fluorées Perfluoro élastomères (FFKM) de haute résistance chimique et thermique ( $-25^\circ$  à  $330^\circ\text{C}$ ) ont été commandés pour pouvoir atteindre des températures plus élevées, et ont également été testés.

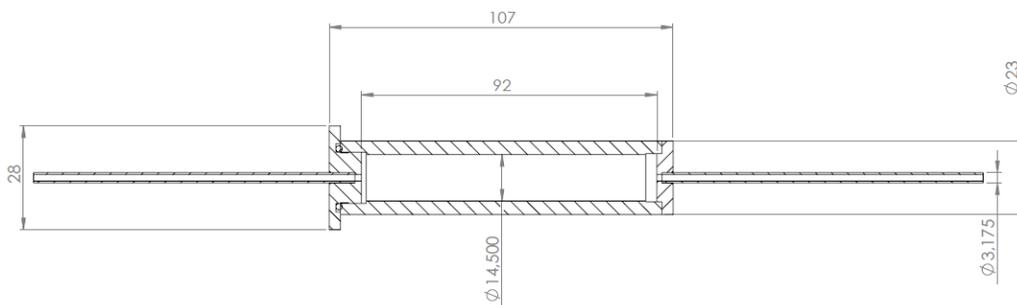


Figure II.30. Dessin technique porte-échantillon usiné, placé dans le four.

Il a été vérifié par éléments finis que la présence d'une enceinte en acier autour des échantillons ne perturbait pas la montée en température, et que la température de consigne du four se retrouvait bien autour de l'échantillon.

### II.2.c.iii Mise en place d'un protocole expérimental

Au préalable de tout essai, le porte échantillon vide est placé dans le four (non allumé), et de l'azote est mis en circulation. Ceci permet de purger le circuit dans sa globalité de tout élément perturbateur : lors de cette mise en route, le catharomètre mesure des différences de conductivités thermiques entre

le gaz porteur et le gaz de référence (liées aux impuretés), qui vont se stabiliser (en un temps  $t = 3000$  s), indiquant la fin du processus de purge. Une fois cette stabilisation obtenue, le porte-échantillon est sorti du four, ouvert pour qu'un échantillon chargé en hydrogène y soit introduit, fermé et remis dans le four (toujours non allumé). Ces différentes opérations induisent de nombreuses perturbations au niveau du gaz porteur (pénétration de l'atmosphère extérieure dans le circuit, modification de la pression interne...) qui se retrouvent sur les indications du catharomètre.

Afin de bien comprendre les résultats issus du banc d'essai de désorption, plusieurs essais préliminaires ont été effectués :

- 1. / 2.** deux essais à vide, pour regarder l'influence de l'ouverture-fermeture du porte échantillon sur le signal mesuré (temps d'ouverture-fermeture : 1 mn et 5 mn) ;
- 3.** un essai avec un échantillon non chargé en hydrogène (rampe de température :  $3\text{ °C/mn}$  jusqu'à  $200\text{ °C}$ , puis température constante) ;
- 4. / 5.** deux essais avec un échantillon chargé en hydrogène (24 h dans la solution cathodique, densité de courant de  $10\text{ mA/cm}^2$ ), et désorbant respectivement sous une rampe de température ( $3\text{ °C/mn}$  jusqu'à  $200\text{ °C}$ , puis température constante) et à température ambiante. Ces échantillons sont restés 2 min à l'air libre entre la fin de chargement cathodique et la mise dans la cellule de désorption.

Les réponses du catharomètre sont donnée figure II.31.

Les deux courbes de la figure II.31.a montrent que l'ouverture du tube induit une perturbation non négligeable sur la réponse du catharomètre, qui est d'autant plus grande que le temps d'ouverture est long (et peut être liée à la pollution du circuit qui augmente). Cependant, cette perturbation disparaît après un temps de 900 s après avoir refermé la cellule, et ce pour les deux configurations. Ce temps est donc pris comme celui où le four sera mis en marche pour amorcer la thermo-désorption, et qui garantira un signal stabilisé.

La courbe de désorption de l'échantillon non chargé (essai 3, figure II.31b) montre que, une fois le signal post-mise en place stabilisé, aucun signal n'est détecté par le catharomètre malgré l'augmentation de température, jusqu'à  $t=4500$  s ( $T=200\text{ °C}$ ). A partir de là, une légère bosse apparaît, signe d'une désorption. Comme nous le verrons juste après, ceci peut être la signature d'hydrogène résiduel piégé dans l'échantillon.

Les essais 4 et 5, enfin, montrent que le chargement en hydrogène est détecté par le catharomètre, et ce par comparaison avec l'essai 3. Pour l'essai 4 (rampe de température), on remarque deux domaines :

juste après la fermeture du porte échantillon, le catharomètre détecte un taux d'hydrogène très important (c'est nécessairement de l'hydrogène en comparaison avec l'essai 3), bien supérieur à la perturbation liée à l'ouverture-fermeture du porte-échantillon. Ce flux d'hydrogène décroît ensuite ;

À peine le four est-il allumé ( $t=1000$  s) que le taux d'hydrogène remonte, signe d'une accélération du processus de désorption. A  $t=2000$  s ( $T=70\text{ °C}$ ), on observe un pic brutal, puis à  $t=4500$  s ( $T=200\text{ °C}$ ), le maximum du taux de désorption. Ensuite, ce dernier ne fait que décroître, pour arriver à 0 à  $t=10000$  s ( $T=200\text{ °C}$ ).

En comparant avec des courbes de la littérature [27, 28, 76, 106], nous pouvons associer la remontée du taux de désorption à un processus de dépiégeage thermiquement activé. La correspondance des températures dans l'apparition des pics principaux des essais 3 et 4 tendent à indiquer que les pièges sont identiques.

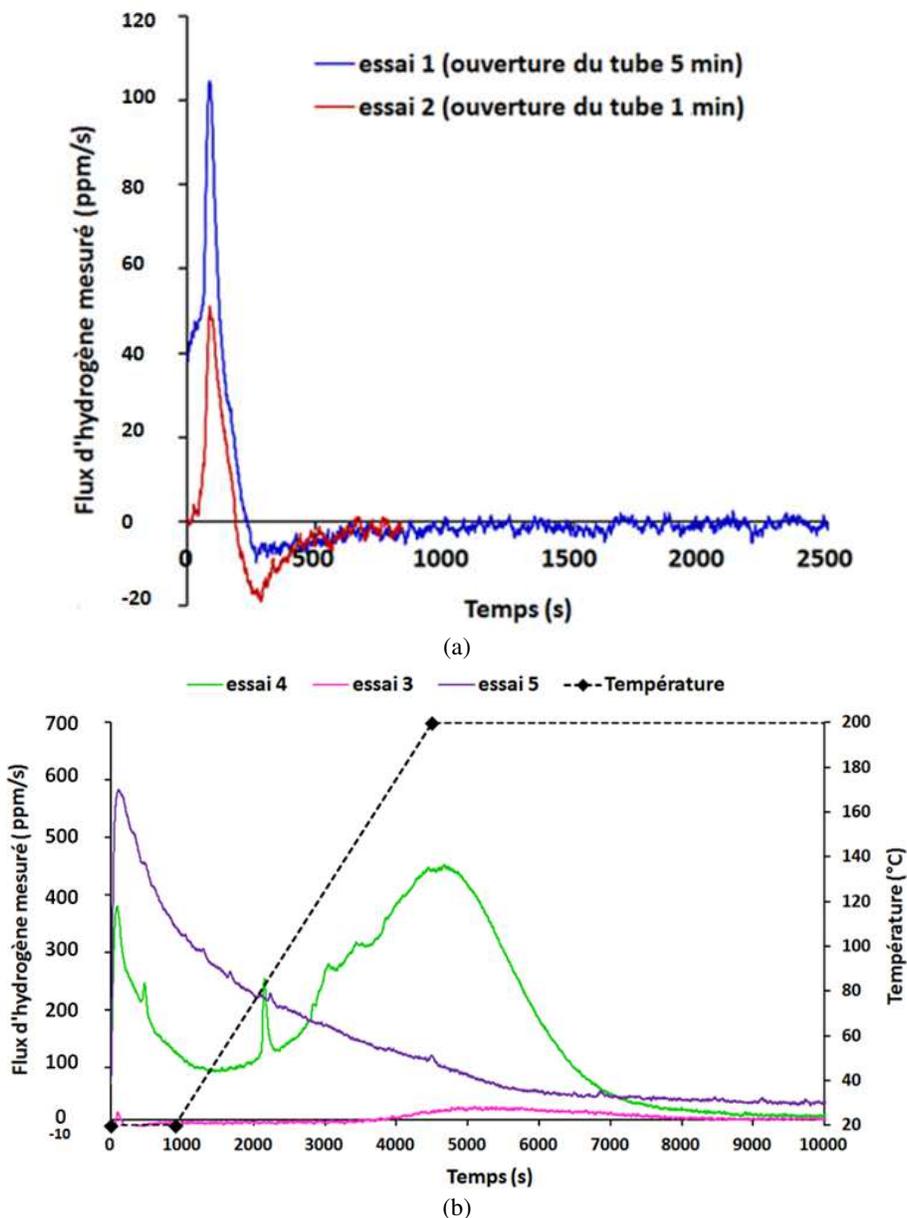


Figure II.31. (a) Réponses du cathétomètre pour les essais préliminaires (1) et (2), (b) et les essais (3), (4) et (5) . Le temps  $t=0$  est ici le temps à partir duquel le signal initial est stabilisé.

L'essai 5, enfin, en l'absence d'un apport d'énergie thermique apte à enclencher le processus de dépiégeage, induit un taux de désorption décroissant, qui finit sur une asymptote horizontale non nulle. La comparaison de cette queue de désorption avec les 4 essais précédents nous permet de d'identifier un processus de désorption à flux constant, mais dont l'origine ne peut être identifiée avec certitude : les forts taux initiaux sont associés au dégazage rapide de l'hydrogène en interstitiel, lié à l'important coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer, et ce en l'absence de toute énergie thermique. La partie résiduelle peut alors être liée au dépiégeage progressif de l'hydrogène, à sa diffusion, puis sa désorption (le flux de sortie pourrait alors être directement corrélé à la cinétique de dépiégeage).

Au final, le protocole mis en place est le suivant :

1. stabilisation du signal (3000 s) ;
2. arrêt de l'essai de chargement électrolytique, nettoyage de l'échantillon (1 mn) ;
3. ouverture de la cellule, insertion de l'échantillon, fermeture de la cellule (1 mn) ;
4. attente de la re-stabilisation du signal (900 s à partir du temps où on ferme le porte-échantillon) ;
5. mise en route du four.

### II.2.c.iii.1 Reproductibilité des mesures

Afin de statuer sur le protocole mis en place, l'essai 4 a été effectué 3 fois (notés I-H2, I-H3 et I-H4), dans les mêmes conditions. Les enregistrements des taux de désorption en fonction du temps et de la température du four sont donnés figure II.32 et comparés à la courbe de référence (essai 4, noté ici I-H1).

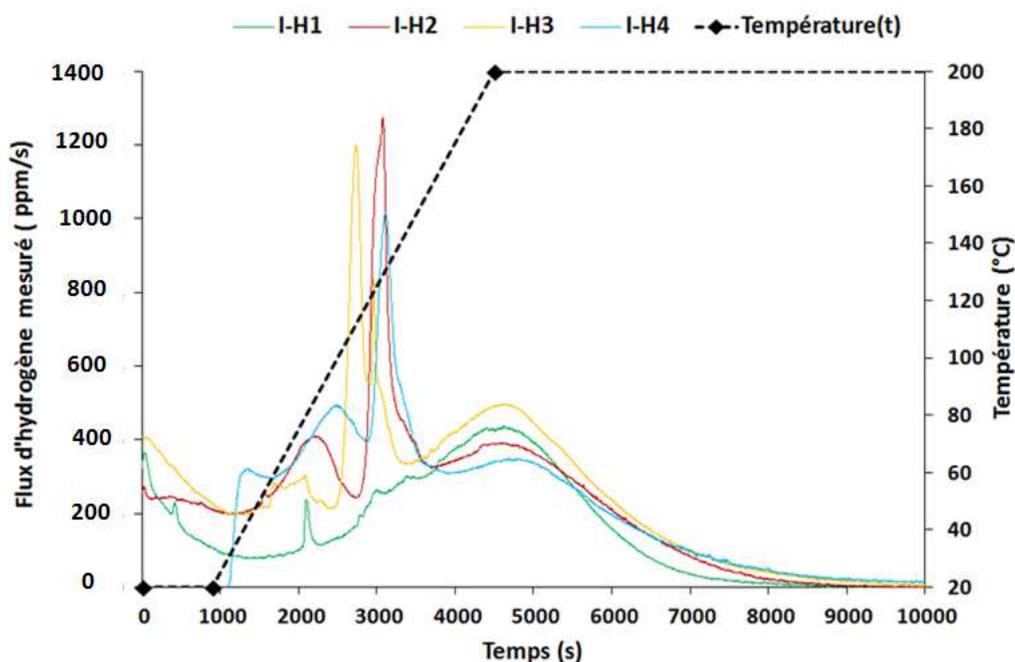


Figure II.32. Courbes de désorption en fonction du temps.

De manière générale, les 3 essais supplémentaires diffèrent de l'essai initial, mais sont cohérents entre eux. En particulier :

- les niveaux des taux d'hydrogène désorbé lors de la mise en route de la rampe de température sont beaucoup plus élevés ;
- le pic brutal observé précédemment à  $T=70^{\circ}\text{C}$  ( $t=2000$  s) est ici beaucoup plus accentué ;
- un autre pic apparaît également à  $T=120^{\circ}\text{C}$  ( $t=2800$  s) ;
- le dernier pic (centré sur  $t=4300$  s) est commun à toute les courbes.

Le protocole permet donc une bonne répétabilité des mesures en ce qui concerne la localisation (en température) des pics de désorption. Cependant, on observe une forte variabilité sur la partie initiale des courbes (liées au dégazage 'naturel' des échantillons). Si l'on calcule la quantité totale d'hydrogène désorbé lors de ces trois essais (l'aire sous les courbes), on remarque également une bonne corrélation entre les trois essais I-H2 à 4 (Figure II.33)

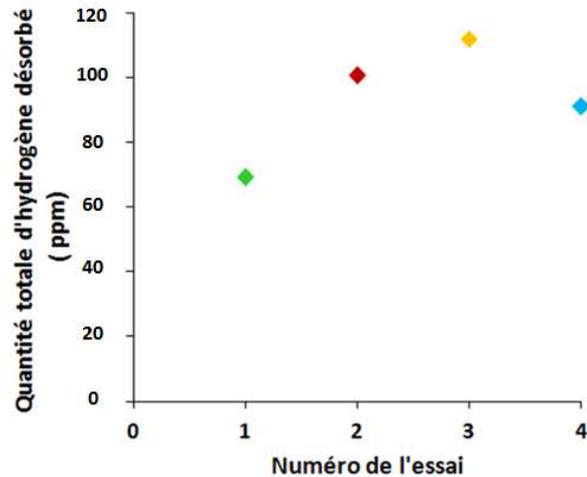


Figure II.33. Quantité totale d'hydrogène désorbé dans les 4 échantillons en ppm (nombre de mol H<sub>2</sub>/nombre de mol N<sub>2</sub>).

La détermination de la nature des pièges (des énergies de piégeage) se base sur la méthode d'énergie d'activation développée par les travaux de Kissinger (voir équations I.12-I.15). Les travaux de Choo [27], sur le fer pur, ont mis en évidence trois type de pics de la désorption de l'hydrogène, localisés à 385°K (112°C), 488°K (215°C) et 578°K (305°C) lors d'une désorption effectuée à une vitesse de montée en température de 2,6°C/min. Choo suggère que ces trois pics correspondent respectivement à de l'hydrogène piégé dans les joints de grains, dans les dislocations, et les microcavités (pour des énergies d'activation de 17,2 kJ/mol, 26,8 kJ/mol, et 35,2 kJ/mol). Ono, quant à lui, en étudiant le piégeage de l'hydrogène dans du fer pur mono et polycristallin via un spectromètre de masse, a mis en évidence deux pics, un à 220°K (-53°C), associé à la désorption des molécules d'eau à partir de la surface de l'échantillon, et un à 415°K (142°C) associé au joints de grains [107]. Enfin, Nagumo [30] a analysé des courbes de désorption pour des échantillons de fer prédéformés ou non en traction puis chargés cathodiquement, ce qui lui a permis d'associer aux dislocation un piège à 500°K (227°C), retrouvant donc les résultats de Choo.

En comparant ses résultats avec les premiers résultats préliminaires que nous avons présenté (Figure II.32), on peut remarquer que l'on retrouve certains pics (et donc, pièges). En particulier, celui à 120°C (joints de grain) et le pic large à 200°C (dislocations). Le pic observé à 70°C est probablement lié à la désorption de l'eau en surface.

Quelques essais complémentaires ont été effectués sur des échantillons non prédéformés, et en utilisant deux rampes de températures différentes de 3,8 et 3°C/min, jusqu'à des températures de 250°C et 280°C respectivement (en utilisant pour l'enceinte des joints en FFKM). Les résultats sont donnés dans la figure II.34.

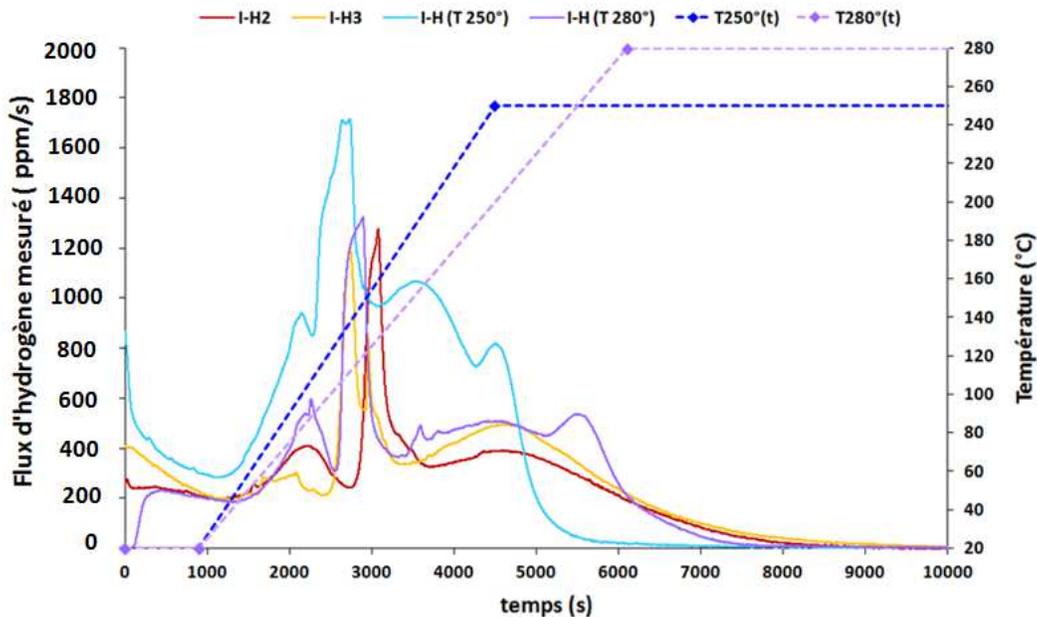


Figure II.34. Profils de désorption des échantillons chargés (I-H), en variant la vitesse de montée en température et leurs valeurs maximales.

Tout d’abord, on remarque que la courbe I-H (T 280°) a la même allure que les autres courbes I-H (même vitesse de montée en température). On note cependant l’apparition d’un pic de désorption à 260°C environ, qui pourrait être le troisième type de piège vu par Choo (micro cavités), ou juste une excroissance du pic lié aux dislocations.

La courbe de désorption I-H (T 250°), par contre, est relativement différente, même si l’on retrouve les différents pics : ces derniers sont globalement plus haut en intensité.

Si l’on regarde la quantité totale d’hydrogène désorbé (Figure II.35), on observe une forte variabilité, d’où aucune tendance claire ne peut être extraite.

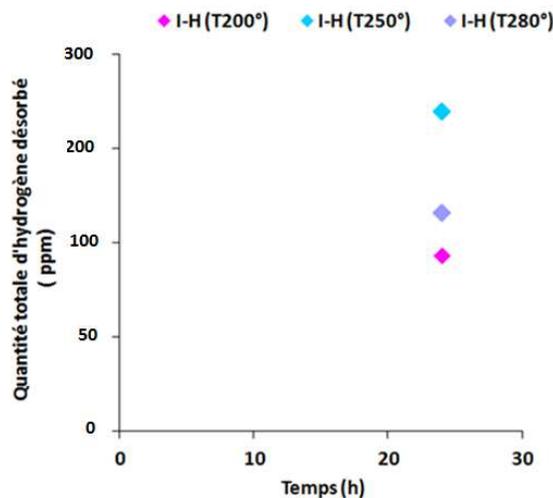


Figure II.35. Quantité totale de l’hydrogène désorbé à partir des échantillons chargé en hydrogène en variant la température de chauffe.

En conclusion, le banc d’essai mis en place permet de mesurer une partie de l’hydrogène absorbé lors du chargement cathodique, et de retrouver des pics pouvant être liées à deux types de pièges dans le fer : les joints de grains et les dislocations. Cependant, ces résultats n’ont pu être confrontés à un essai de référence (TDS par exemple), et restent pour l’instant à l’état de chantier, et de suppositions.

### II.2.c.iii.2 Quelques études paramétriques

Malgré les défauts du banc d'essai mis en place, et des interrogation quant aux résultats obtenus, quelque études paramétriques de désorption ont été effectuées.

- **Influence du temps de chargement cathodique**

Sur la figure II.36 sont représentés les mesures de désorption effectuées sur des éprouvettes chargés cathodiquement pendant 14 h (I-H (t14)), 4 h (I-H (t4)) et 1h (I-H (t1)), de même que celle associée à l'échantillon I-H3 (24 h). Tous les autres paramètres sont identiques.

Pour les temps de chargement inférieurs à 14 h, on observe une disparition du dernier pic (200°C), tandis que le pic à 120°C décroît continument (de même que les niveaux du taux de désorption au moment où l'on allume le four). Ceci est certainement dû à la diminution avec le temps de chargement de la quantité d'hydrogène en interstitiels. La disparition du dernier pic, par contre, peut être liée à la cinétique de piégeage : l'hydrogène diffuse mais se piège peu ou pas dans le cas des faibles temps de chargement cathodique : pour ces derniers, tout est désorbé à  $t=4300$  s.

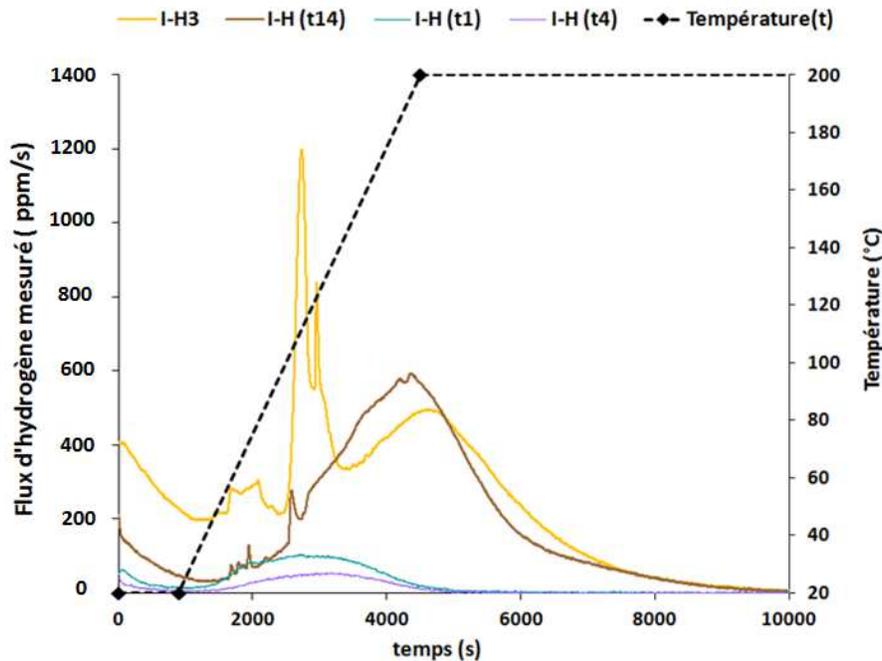


Figure II.36. Influence du temps de chargement cathodique sur le taux de désorption d'hydrogène mesuré par le banc d'essai.

Ces résultats tendent à indiquer que moins le temps de chargement électrolytique est grand, moins la quantité d'hydrogène stockée dans l'échantillon l'est, ce qui est cohérent avec un processus de diffusion transitoire. Au final, le pic de piégeage associé aux dislocations disparaît, tandis que celui associé aux joints de grains décroît en amplitude sans disparaître, ce qui pourrait indiquer des cinétiques de piégeage différentes.

- **Influence de la prédéformation**

Enfin, des échantillons prédéformés en traction (T26 et T30, voir paragraphe III.1.c) ont été chargés cathodiquement pendant 24 h, puis mis dans le banc de désorption. Les résultats sont donnés en figure II.37.

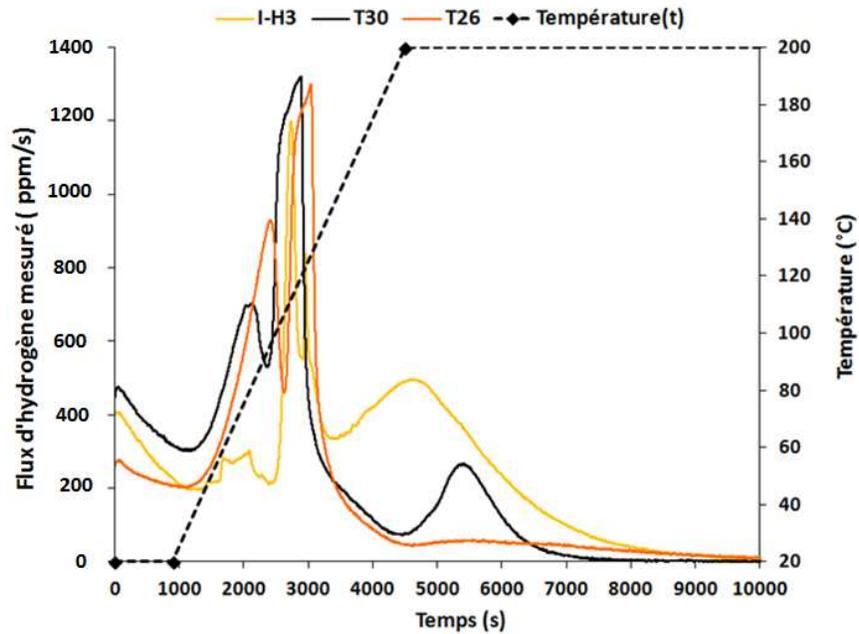


Figure II.37. Influence d'une pré-déformation sur le taux de désorption d'hydrogène mesuré par le banc d'essai.

On remarque un décalage du pic de 200°C (t=4500 s) vers 200°C (t=5500 s) et qui montre toujours une amplitude plus faible pour les états déformés en les comparant avec le même pic référé à l'état initial.

L'étude pour les échantillons déformés n'est pas donc concluante et reste encore à développer.

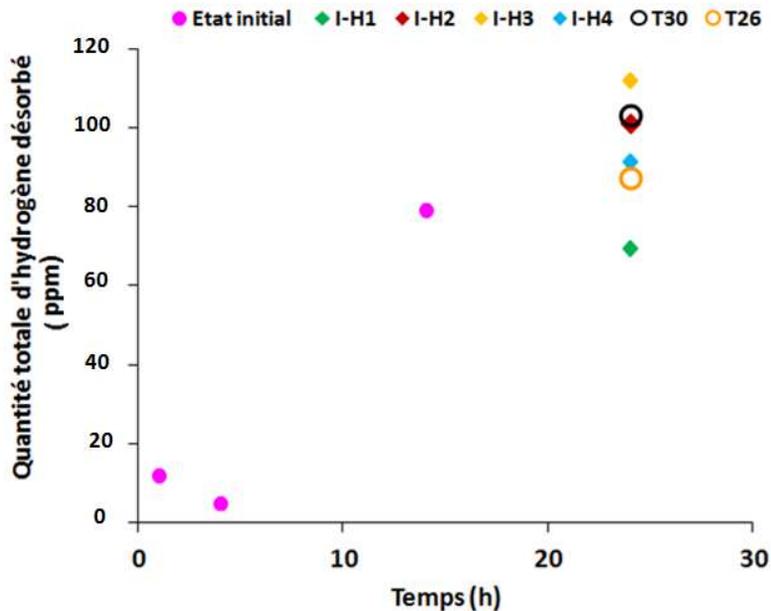


Figure II.38. Quantité totale d'hydrogène désorbé pour les différents essais.

#### II.2.c.iv Synthèse

Pour tous les essais précédents, la quantité totale d'hydrogène absorbée mesurée par le catharomètre a été calculée ; le résultat est donné sur la figure II.38.

On remarque que la prédéformation n'a pas d'influence notable sur la quantité d'hydrogène mesuré dans cette étude, au contraire du temps de chargement cathodique. Ceci est cependant à moduler car la température maximale utilisée pour l'échantillon T30 est supérieure à 200°C, ce qui implique que l'on a pu dépiéger plus d'hydrogène que dans le T26, en particulier venant des dislocations. En spéculant, on pourrait imaginer que l'accroissement de la déformation plastique diminuerait la quantité totale absorbée dès lors que le régime permanent pour la diffusion n'a pas été atteint.

## **II.3 Conclusion**

Les investigations réalisées sur le fer Armco ont permis de caractériser sa microstructure et sa texture initiales, typiques d'un acier ferritique laminé et recuit. Des essais mécaniques jusqu'aux plus grandes déformations plastiques homogènes accessibles ont été réalisés, en traction simple et en cisaillement simple, en vue d'exacerber les effets de la plasticité sur la fissuration induite par l'hydrogène. Sur les échantillons fortement déformés en cisaillement, les microstructures EBSD mettent en évidence une forte localisation de la déformation plastique intragranulaire, avec des bandes interagissant avec les joints de grains. Cependant, à l'échelle de la microscopie à balayage sur des zones statistiquement représentatives de la microstructure, aucune manifestation d'endommagement ou de fissuration n'a été observée. Les essais de cisaillement et de traction interrompus à différentes déformations ont permis de disposer d'éprouvettes déformées de manière homogène afin de réaliser le chargement cathodique sur des états à déformation globale contrôlée. De plus, quelques essais plus complexes de pliage en U, conduisant à des déformations hétérogènes ont été réalisés.

Par ailleurs, la manip d'électrolyse installée et développée au LSPM, a permis de charger cathodiquement les échantillons (à l'état non déformé et déformé), et de présenter donc un outil indispensable pour l'introduction de l'hydrogène dans les matériaux étudiés.

D'autre part la procédure expérimentale de désorption par mesure catharométrique installée, a encore besoin de nombreuses améliorations, vu les résultats non concluants obtenus. Les contraintes techniques (usinage de tube, joint résistant aux hautes températures, établir un vide avant les mesures...) peuvent être parmi les facteurs qui influencent les résultats des spectres de désorption, d'autres facteurs tels que les cloques générées sur la surface des échantillons après chargement cathodique pouvaient être aussi, parmi les facteurs qui ont influencés la clarté des spectres obtenus, d'où la nécessité de faire des essais de désorption sur des échantillons chargés avec une plus faible densité de courant durant le chargement cathodique, et de développer et optimiser ce dispositif expérimental afin de pouvoir conclure en ce qui concerne les spectres de désorption.



# **III Fissuration induite par l'hydrogène : effet de la déformation plastique**

Ce chapitre s'intéresse à l'analyse du phénomène de cloquage et de la fissuration induite par l'hydrogène, de l'échelle relativement macroscopique à l'échelle polycristallin. Afin d'obtenir des données quantitatives, des mesures de surface ont été effectuées par surfométrie mécanique, ainsi que des investigations par MEB-EBSD en surface et en coupe. L'effet de la déformation plastique avant chargement cathodique a été étudié pour des sollicitations de traction simple et de cisaillement simple, jusqu'à des amplitudes de plusieurs dizaines de pourcents.

### III.1 Analyse phénoménologique du cloquage en surface

Le phénomène de cloquage est influencé par de nombreux facteurs dont le temps de chargement cathodique, la microstructure, la déformation plastique appliquée,... Ce phénomène observé en surface s'accompagne de fissures observables dans l'épaisseur.

#### III.1.a Effet des conditions de chargement cathodique sur le cloquage dans le fer Armco

Afin de choisir des conditions de chargement cathodique (densité de courant appliquée et temps de chargement) permettant d'effectuer des études statistiquement représentatives du cloquage, quelques essais dans différentes conditions ont été effectués sur des échantillons de Fer armco, de dimensions  $40 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ , polis mécaniquement et électrolytiquement (voir II.1.2 de chapitre II). Pour des densités de courant inférieures à  $10 \text{ mA/cm}^2$ , peu ou pas de cloques étaient observables en surface après plusieurs heures de chargement, avec des résultats peu reproductibles. Pour des densités supérieures, des cloques très marquées sont observées systématiquement, et des fissures curvilignes largement ouvertes sont visibles sur les coupes en épaisseur, comme illustré sur la figure III.1.

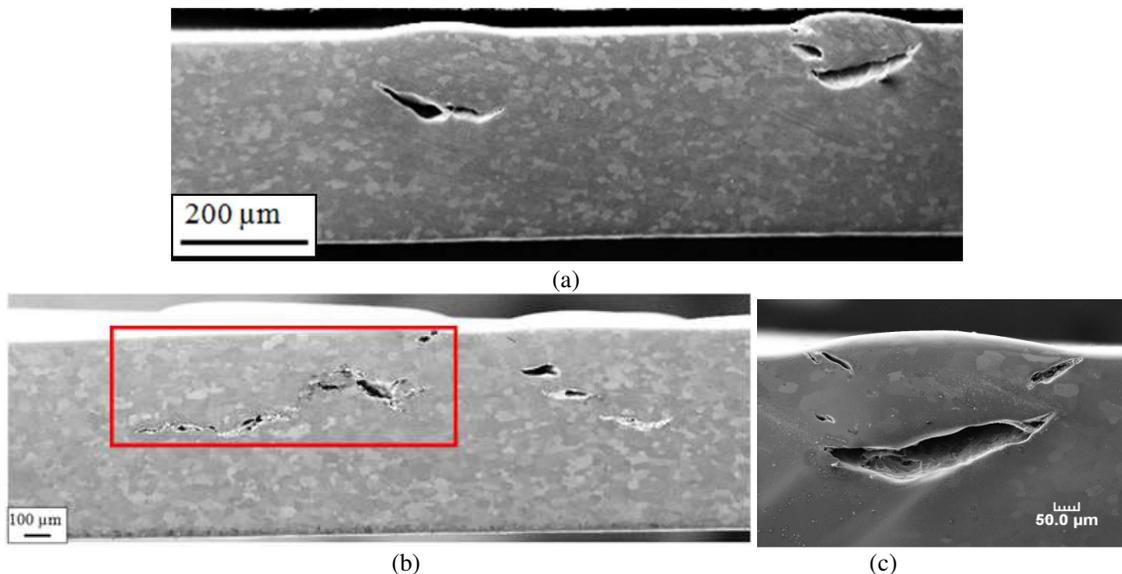


Figure III.1. Renflement dû aux cloques et fissures sous-jacentes visibles sur les sections(DL, DN) après 24 h de chargement cathodique avec (a)  $d=16 \text{ mA/cm}^2$ , (b-c)  $d=10 \text{ mA/cm}^2$ .

La densité de courant a ensuite été fixée à  $d=10 \text{ mA/cm}^2$ , puis différents temps de chargement : 1h, 4 h, 14 h et 24 h ont été considérés, correspondant respectivement aux échantillons dénommés (I-1h), (I-4h), (I-14 h), (I-H), afin de quantifier à l'échelle macroscopique l'importance des cloques.

Le tableau III.1 montre l'état macroscopique des échantillons (I-1h) et (I-H) après chargement cathodique.

### III.1.a.i Observation macroscopique

Temps de chargement (h)	1h	24 h
Eprouvette		

Tableau III.1. Aspect des cloques à la surface (DL, DT) des échantillons pour différents temps de chargement cathodique, les zones présentées dans le tableau présentent les zones plongées dans la solution.

Les images illustrent qualitativement l'augmentation de la densité de la taille des cloques avec le temps de chargement. Après différents essais, on a considéré que le chargement  $t=24$  h permet d'obtenir une répartition homogène des cloques sur toute la surface de l'échantillon, et se prête ainsi bien à une analyse statistique des phénomènes observés.

L'analyse quantitative à l'échelle macroscopique a été effectuée par surfométrie.

### III.1.a.ii Analyse surfométrique

L'étude surfométrique a été effectuée avec un profilomètre mécanique SOMICRONIC Surfscan 3S. Des scans ont été réalisés pour l'état brut non chargé (I-0), l'état chargé 24 h (I-H) et 4 h (I-4h). Les dimensions des surfaces analysées étaient 8 mm x 8 mm pour (I-0) et (I-H), et 10 mm x 2.6 mm pour (I-4h). Le pas de mesure étant fixé à 0.008 mm suivant l'axe X et Y, la résolution verticale suivant l'axe Z présente une valeur de 8 nm avec un palpeur qui peut atteindre 2 mm d'amplitude maximale suivant l'axe Z. Les scans sont traités avec le logiciel MountainsMaps (à partir de fichiers .sdf) pour obtenir une cartographie, puis après binarisation les caractéristiques (nombre, taille, densité...) des cloques. Pour les échantillons chargés en hydrogène, seuls les « ilots » de hauteur supérieure à un seuil fixé à 4  $\mu\text{m}$  sont considérés comme des cloques. Les mesures de hauteur sont prises à partir de ce seuil.

Les caractéristiques dimensionnelles des cloques (diamètre moyen, hauteur maximale, indice de circularité...), sont présentées dans les figures III.2 à 5 et le tableau III.2.

Echantillon	Nombre d' « ilots »	Fraction surfacique (%)	Hauteur maximale ( $\mu\text{m}$ )
I-0	21	0,0009	2,27
I-4h	21	4,56	39,05
I-H	52	20,9	66,06

Tableau III.2. Caractérisation de la rugosité de l'état brut non chargé I-0 et analyse quantitative de cloquage après chargement cathodique pour l'état I-4h et I-H.

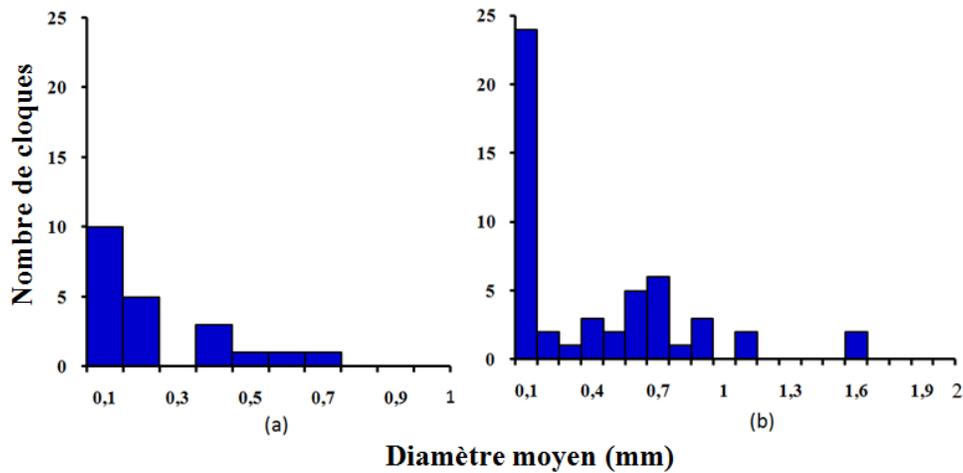


Figure III.2. Distribution du diamètre moyen des cloques pour les échantillons (a) I-4h (chargé 4 h) (b) et I-H (chargé 24 h).

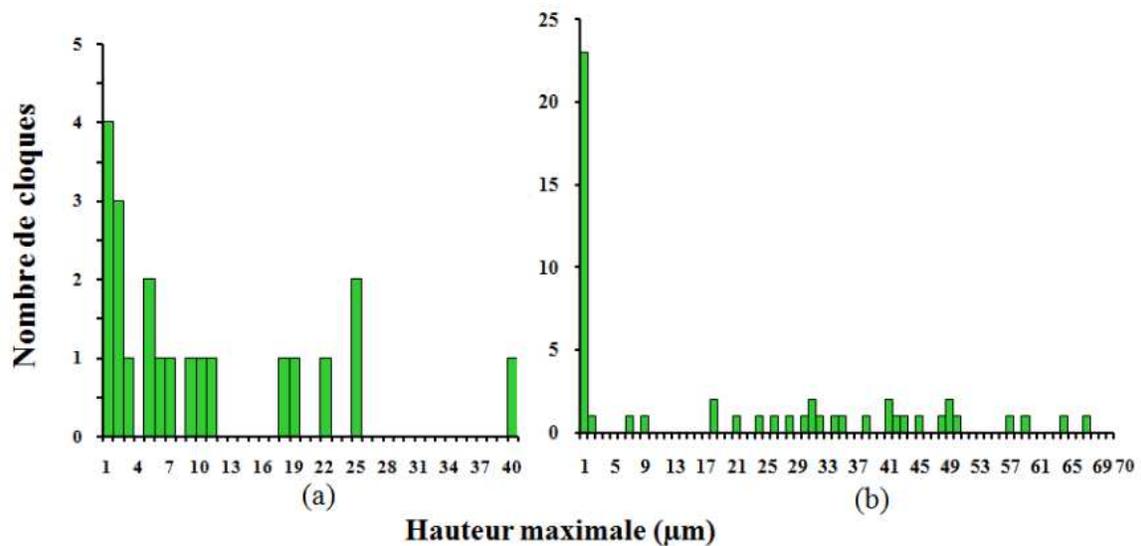


Figure III.3. Distribution de la hauteur maximale pour les cas (a) I-4h (chargé 4 h) et (b) et I-H (chargé 24 h).

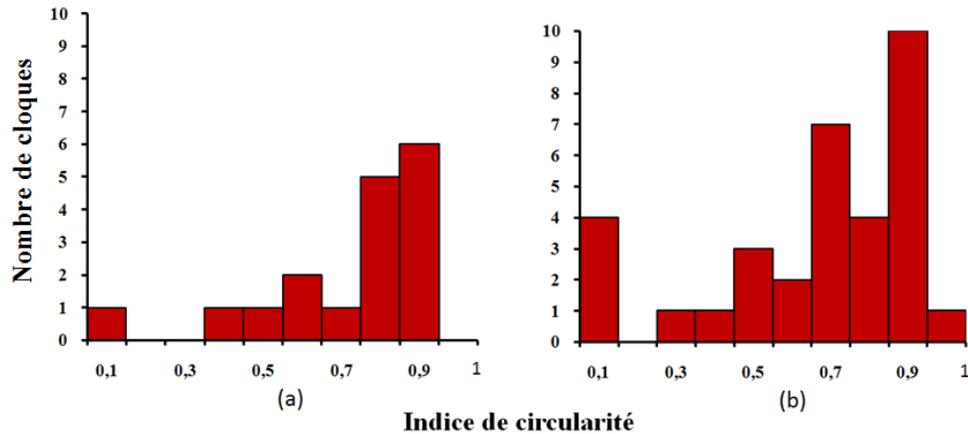


Figure III.4. Distribution de l'indice de circularité pour les cas (a) I-4h (chargé 4 h) et (b) et I-H (chargé 24 h).

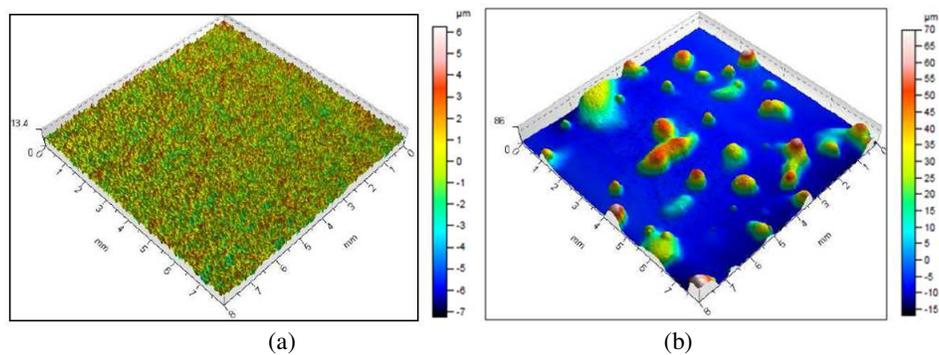


Figure III.5. Cartographies des hauteurs des cloques mesurée par surfométrie de l'état (a) brut (non chargé, non poli), (b) chargé en hydrogène pendant 24 h.

Les résultats (Tableau III.2, Figure III.2 à 5) montrent une nette différence entre l'état brut et les états chargés. Sur l'état brut non chargé les variations de hauteur sont dues à la rugosité de l'échantillon, qui est de l'ordre du micron (Figure III.5). On constate entre 4 h et 24 h de chargement une augmentation significative de la hauteur maximale des cloques (Figures III.3a et b)) et de leur diamètre (Figures III.2a et b), ainsi qu'une augmentation importante du nombre de petites cloques.

La distribution de l'indice de circularité ( $i$ ) des cloques  $i = \frac{4(Ar)}{\pi D_{max}^2}$  était calculé, où  $Ar$  est l'aire de cloque et  $D_{max}$  le plus grand diamètre mesuré à partir de son barycentre, est montré (Figure III.4). Les valeurs de cet indice est proche de 1 sur les états I-4h et I-H, montrant que les cloques sont quasiment circulaires.

Les cartographies des hauteurs des cloques présentées en trois dimensions (Figure III.5), montrent clairement la différence entre un état sans cloque (I-0) et un état présentant des cloques réparties sur la surface (I-H).

Des observations au MEB ont permis une observation plus détaillée des cloques.

### III.1.a.iii Observations MEB

Des observations MEB en surface ont été effectuées pour les échantillons (I-1h), (I-4h) et (I-H). La figure III.6 permet de comparer l'aspect des cloques à faible grandissement.

Les images MEB montrent que les cloques présentent une variation de taille avec l'augmentation de temp de chargement cathodique.

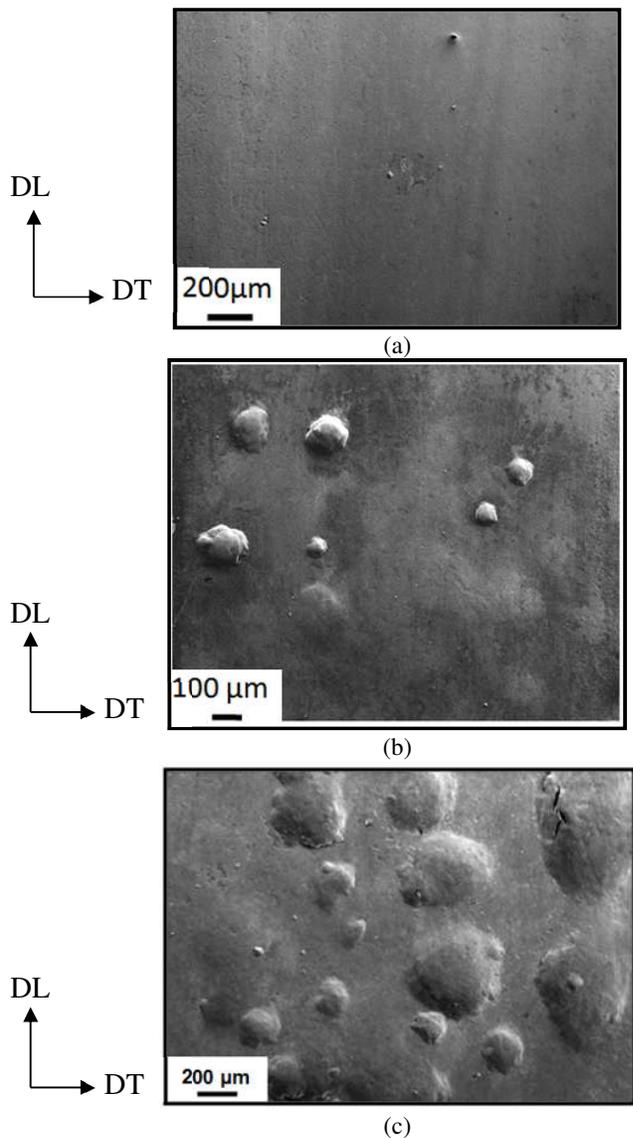


Figure III.6. Aspect général des cloques observées en MEB à faible grandissement à la surface (DL, DT) de l'échantillon (a) I-1h, (b) I-4h, (c) I-H.

A plus fort grandissement, des cloques de taille micrométrique sont visibles, certaines sont observées à l'intérieur d'un grain comme le montre la figure III.7a, tandis que d'autres concernent plusieurs grains (Figure III.7b-c) et des lignes de glissement sont parfois nettement visibles à leur surface (Figure III.7b-d).

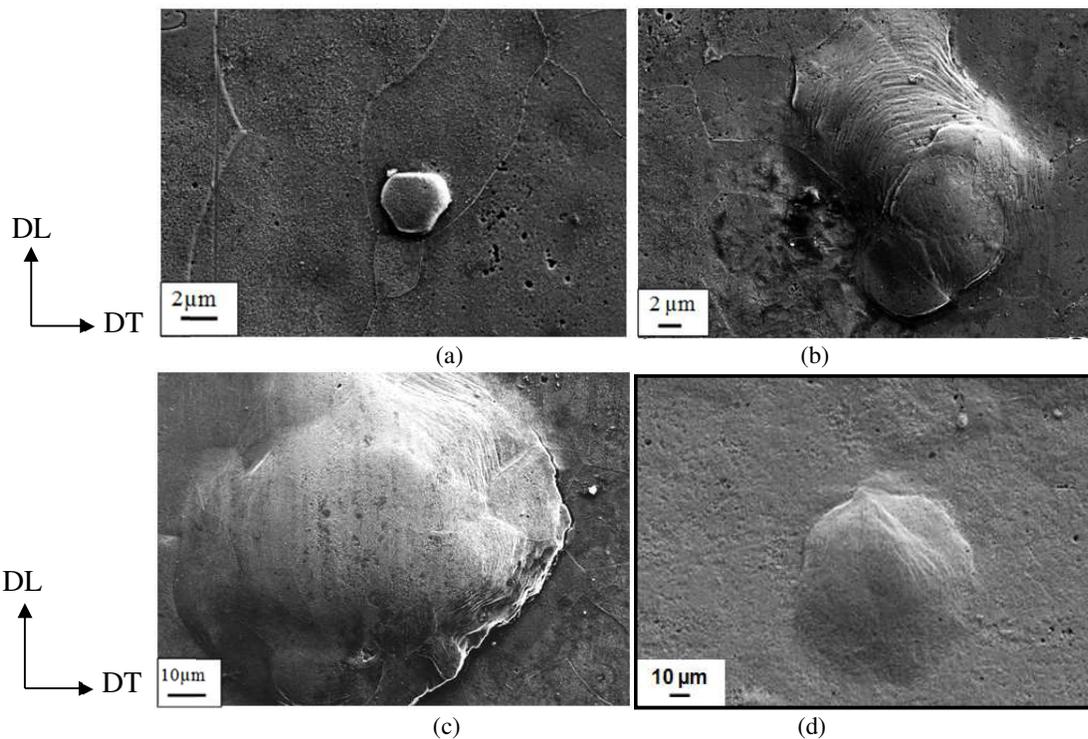


Figure III.7. Images MEB typiques de cloques observées sur la surface (DL, DT) des échantillons : (a-b) I-1h, (c) I-4h, (d) I-H.

L'analyse MEB confirme ainsi les résultats trouvés par surfométrie sur l'augmentation du nombre et de la taille des cloques avec l'augmentation de temps de chargement, et a permis de visualiser de toutes petites cloques.

De plus, l'observation de cloques présentant des fissures très ouvertes, notamment dans l'échantillon (I-H) permet d'accéder partiellement à la surface de rupture (figure III.8).

Celle-ci présente un aspect plutôt fragile. De plus on distingue des pores de taille micrométrique, déjà évoqués par d'autres auteurs dans la littérature [72, 108], et qui pourraient être à la source du cloquage.

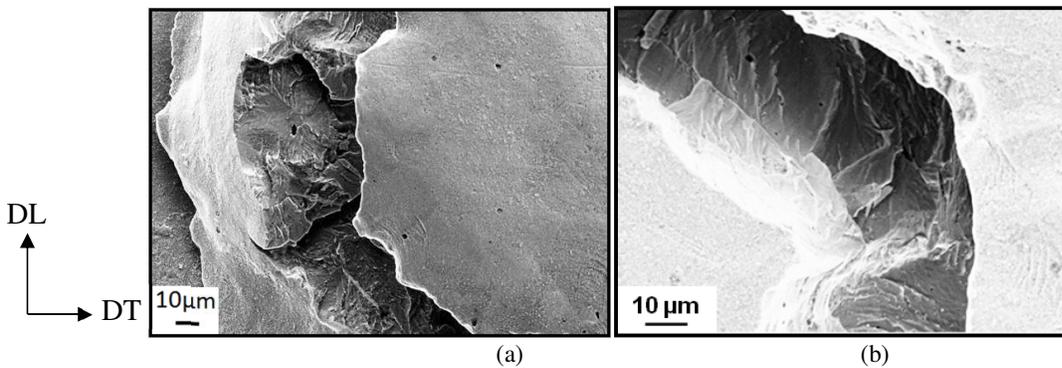


Figure III.8. Images MEB des faciès de rupture observé au niveau des cloques présentés à la surface (DL, DT) de l'état I-H.

### III.1.b Comparaison avec le cloquage dans le DP 600

Afin d'apprécier les variations des caractéristiques du cloquage selon la microstructure du matériau, une étude a été menée dans le cadre du stage de fin d'études d'ingénieur de Mohamed Ayadi (Février-Juillet 2015) sur le cloquage dans un acier dual phase DP600, constitué d'environ 80% de ferrite et

20% de martensite. Le chargement cathodique a été fait avec une densité  $d=10 \text{ mA/cm}^2$  pour des temps de chargement de 10 mn, 30 mn, 2 h, 4 h et 24 h. La caractérisation des cloques et de la fissuration interne a été effectuée sur la surface (DL, DT) et en section (DL, DN). Les paramètres de surfométrie étaient les mêmes que sur le Fer armco.

### III.1.b.i Observation macroscopique

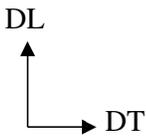
Temps de chargement (h)	30 min	24 h
Eprouvettes DL  DT		

Tableau III.3. Aspect des cloques à la surface (DL, DT) des échantillons DP600 pour différents temps de chargement cathodique, les zones présentées dans le tableau présentent les zones plongées dans la solution.

A l'œil nu, quelques cloques sont visibles après 30mn ou 4 h de chargement cathodique. Après 24 h de chargement, l'aspect macroscopique des cloques diffère de celui des échantillons de fer (I-H), on observe des cloques de faible taille et d'autres plus aplaties et de diamètre plus large (exemple de cloques encadrés en jaune tableau III.3).

### III.1.b.ii Analyse surfométrique

Les scans ont été effectués sur la surface d'un état DP-0 (état non chargé en hydrogène), DP-H (chargé 24 h).

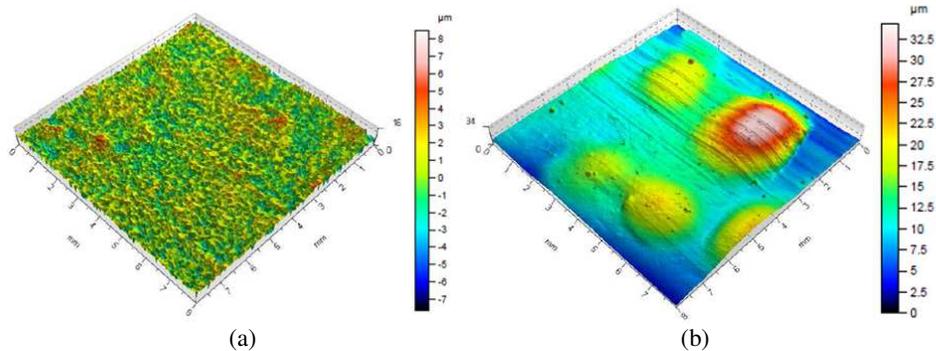


Figure III.9. Cartographies des hauteurs mesurées par surfométrie sur les états (a) DP-0 et (b) DP-H.

Echantillon	Nombre de cloques	Fraction surfacique (%)	Hauteur maximal( $\mu\text{m}$ )
DP-0	6	0,0005	4,515
DP-H	15	17,7	40,91

Tableau III.4. Caractérisation de la rugosité de l'état brut DP-0 et analyse quantitative de cloquage pour l'état DP-H.

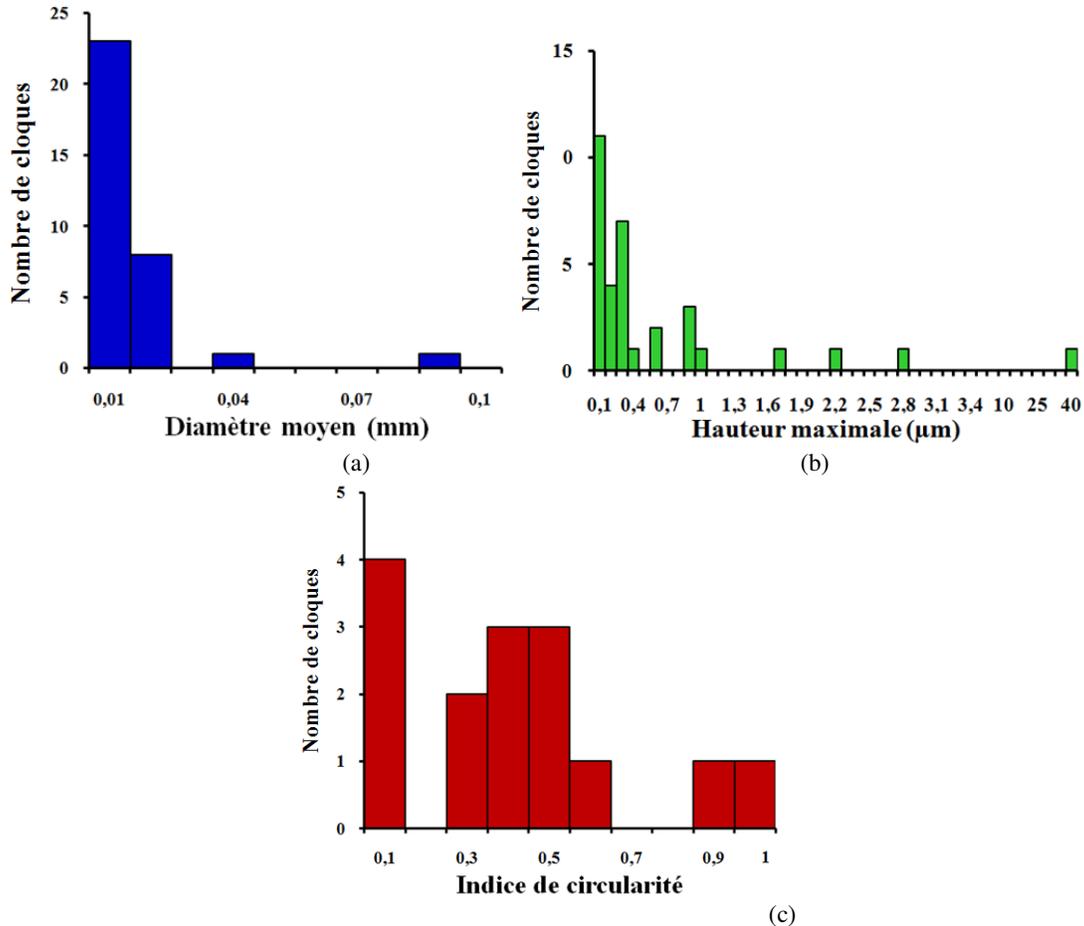


Figure III.10. Distribution de diamètre moyen (a), de la hauteur maximale (b) et de l'indice de circularité (c) pour le cas DP-H (chargé 24 h).

En comparant les résultats de DP-H avec celles de fer armco I-H, on note une diminution de hauteur des cloques (Figure III.3b), Figure III.10b).

Les faibles valeurs de hauteur de cloques et de diamètre pour la majorité des cloques observées pour des mêmes conditions de chargement mène à supposer que lors de formation de ces cloques la pression de l'hydrogène dans la cloque n'est pas la même que celle de l'état I-H, ou n'est pas suffisante pour provoquer un gonflement important du matériau, plus dur que le fer Armco.

La distribution de l'indice de circularité, montrée sur la figure III.10c, indique des cloques de différentes formes, plus souvent oblongues que dans le cas du fer armco (en comparant les figure III.4a-b).

Les figures III.11, III.12, III.13 montrent l'aspect des cloques observées au MEB sur la surface (DL, DT) de l'acier DP600, pour différents temps de chargement en hydrogène.

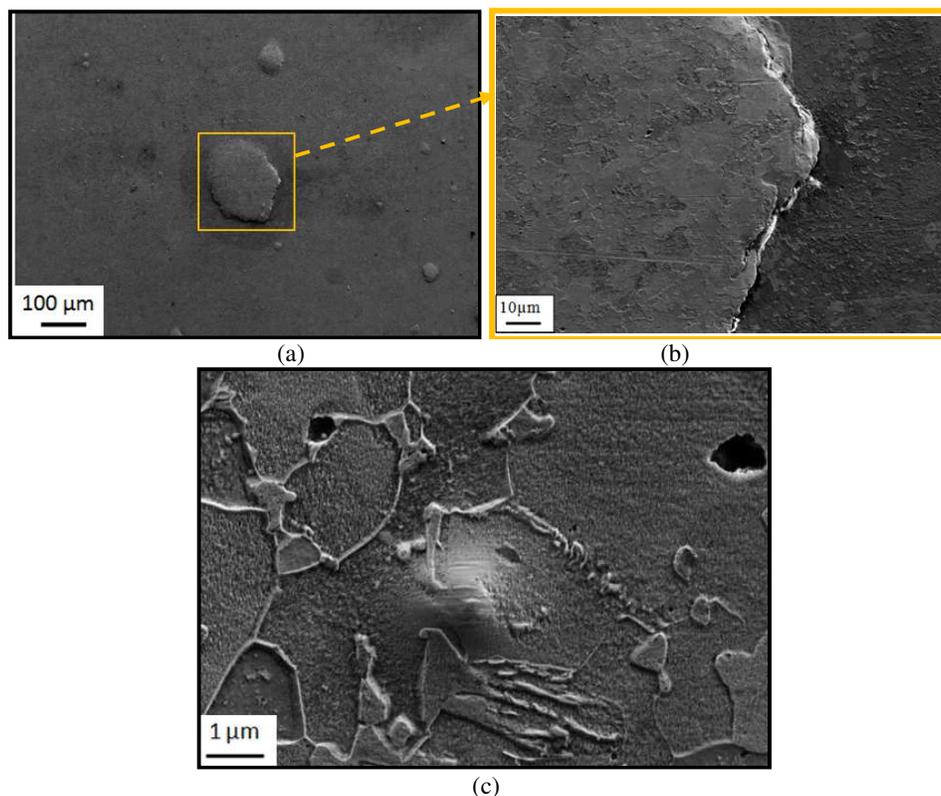


Figure III.11. Images MEB des cloques observés (a) sur la surface (DL, DT) de l'état DP-10 (chargé pendant 10 min) en aspect général (b), un zoom d'une grande cloque fissurée et (c) un zoom d'une cloque au début de processus de cloquage.

Au bout de 10 mn (Figure III.11), on trouve des cloques de tailles variées, de quelques  $\mu\text{m}$  à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ , des fissures étant visibles au bord des plus grosses (Figure III.11b). Après 2 h de chargement, les cloques sont de taille plus importante et leurs bords sont souvent fissuré, comme le montrent la figure III.12a-b.

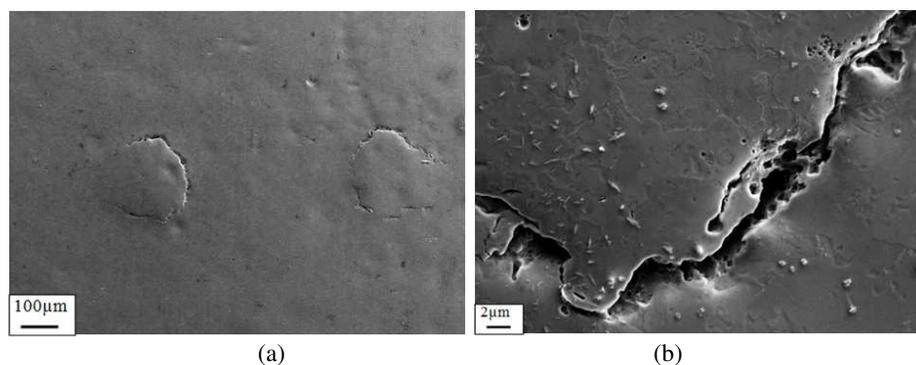


Figure III.12. Images MEB des cloques observés au niveau de la surface (DL, DT) de l'état DP-2h (chargé pendant 2 h) (a) aspect général (b), zoom sur le bord d'une grande cloque fissurée.

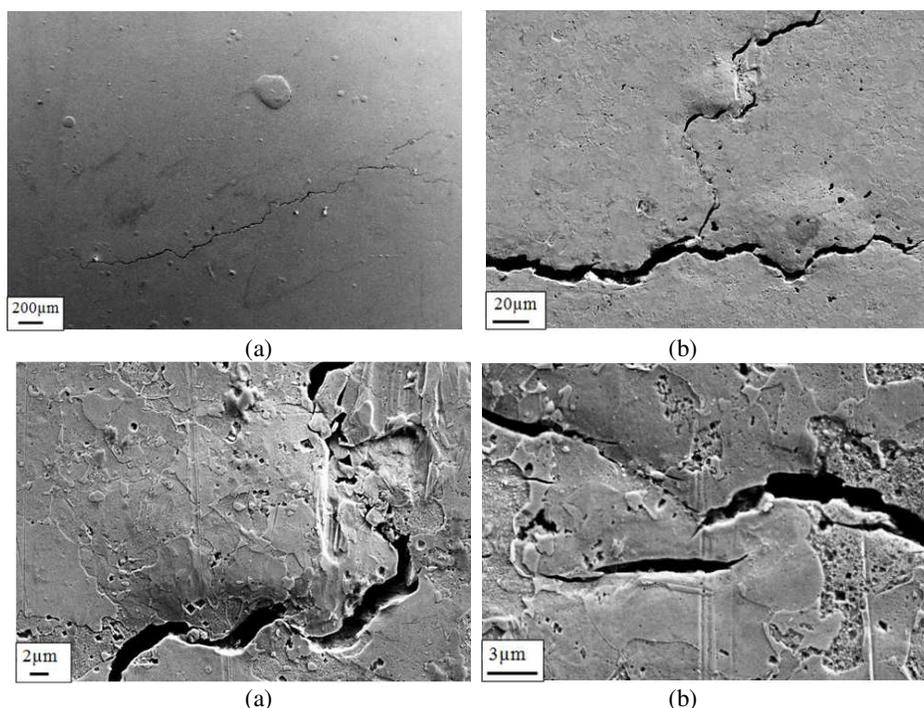


Figure III.13. Images MEB des cloques observés au niveau de la surface (DL, DT) de l'état DP-H (chargé pendant 24 h) aspect général (a), aspect des fissures (b), lien fissure-cloque (c), zoom d'une fissure (d).

Après 24 h de chargement, les observations MEB montrent de nombreuses fissures ouvertes sur la surface (DL, DT) de l'échantillon, parallèlement à la présence des cloques (Figure III.13). Ces fissures ont tendance à « contourner » les cloques, formant un cheminement en zigzag parfois (Figure III.13b et c), constitué de portions curvilignes (Figure III.13d).

### III.1.c Effet de la déformation plastique

Différentes amplitudes et modes (par traction ou cisaillement) de déformation plastique ont été appliqués sur le fer armco avant chargement cathodique, afin d'analyser l'effet d'une pré-déformation plastique sur le cloquage et la fissuration induite par l'hydrogène.

Le tableau suivant récapitule les pré-déformations considérées. Les nombres suivant le nom des échantillons correspondent à la déformation plastique équivalente  $\varepsilon$  (en supposant, pour le cisaillement simple le lien  $\varepsilon = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}$  entre  $\gamma$  et  $\varepsilon$ ).

Nom des échantillons	$\varepsilon$ ( traction uniaxiale)				$\gamma$ (cisaillement simple)			
	12%	25%	30%	35%	20%	30%	50%	90%
	T11	T22	T26	T30	S11	S17	S29	S52

Tableau III.5. Echantillons considérés après traction ou cisaillement et nomination selon la déformation plastique appliquée avant chargement cathodique.

Pour exacerber l'effet de la déformation plastique, il a été choisi d'imposer des déformations plastiques les plus grands possibles, dans le domaine de déformations homogènes à l'échelle macroscopique, compte-tenu des limitations expérimentales. Ainsi,  $\gamma=90\%$  correspond pour les essais de cisaillement à l'amplitude maximale que l'on peut imposer par vidéo-extensométrie de manière standard, et qui précède de peu les risques de déchirement de l'éprouvette. Des valeurs de  $\gamma$  plus faibles ont ensuite été choisies, représentatives des gammes de déformation rencontrées en mise en

forme, et correspondant à des valeurs de déformation équivalente accessibles également en traction simple. En traction, les valeurs de déformation sont limitées par la striction qui survient après  $\epsilon = 35\%$ . Le mode de déformation par les essais de traction et de cisaillement était détaillé respectivement dans les parties II.4.a et II.4.b du chapitre II.

La géométrie des échantillons pré-déformés était conditionnée par le mode de déformation plastique appliqué (Figure III.14). La zone soumise au chargement cathodique était de dimension  $(20 \times 18 \times 1 \text{ mm}^3)$  pour les échantillons cisailés (la zone cisailée étant de dimensions  $(20 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3)$  présentée dans la figure III.14b. Pour les échantillons en traction, la zone chargée en hydrogène était entièrement prélevée dans la partie utile, et était de dimensions  $(30 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3)$  (voir la figure III.14a).

Les échantillons pré-déformés sont polis mécaniquement puis électrolytiquement sur les deux faces de l'éprouvette avant chargement cathodique.

Le chargement cathodique après essais mécaniques a été fait avec une densité de courant  $d=10 \text{ mA/cm}^2$  pendant un temps de chargement de  $t=24 \text{ h}$ .

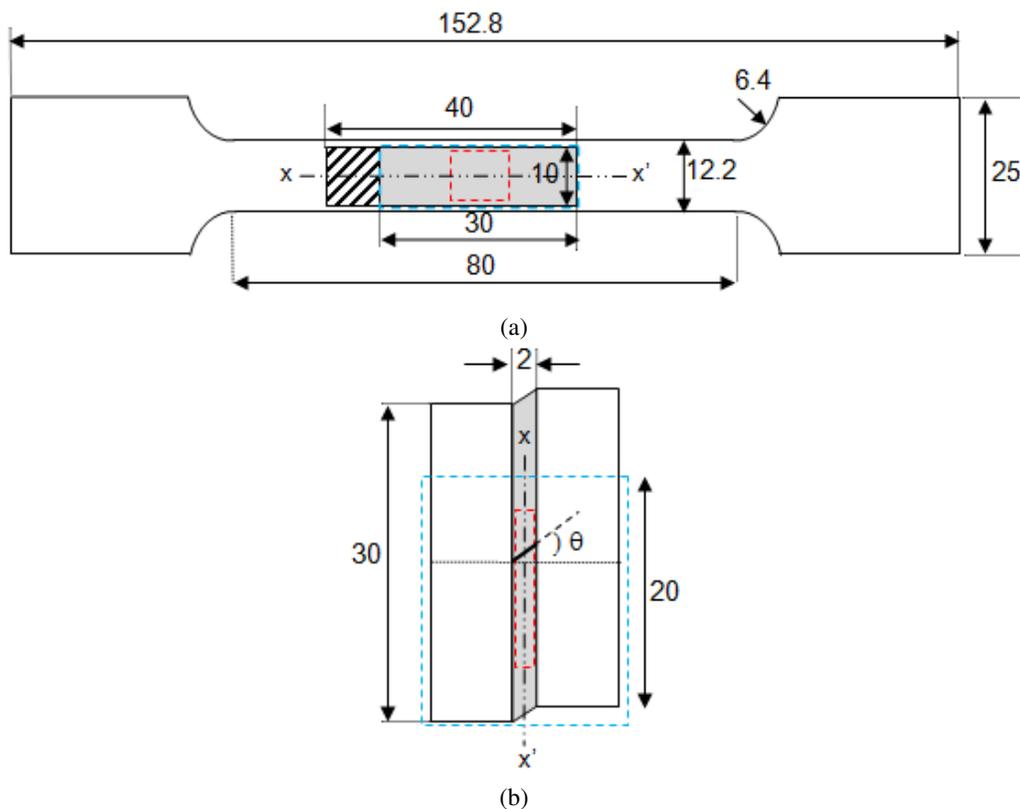


Figure III.14. Géométrie des échantillons déformés par (a) essai de traction (b) essai de cisaillement (la zone cisailée est colorée en gris tel que  $\gamma = \tan(\theta)$ , les dimensions sont en mm. Les pointillés bleus délimitent la zone chargée cathodiquement, les pointillés rouge la zone analysée par MEB et par surfométrie pour la caractérisation du cloquage.

### III.1.c.i Caractérisation macroscopique des cloques sur échantillons prédéformés

Le tableau III.6 montre l'état des échantillons pré déformés après chargement cathodique. Une diminution de la densité et des dimensions des cloques est observée visuellement avec l'augmentation de la valeur de la déformation plastique appliquée, l'état S11 présente des cloques d'aspect différent par rapport à l'état T11 malgré la même valeur de déformation équivalente.

La zone utile des échantillons cisailés montre une densité beaucoup moins importante de cloques par comparaison aux autres états (déformés par traction ou non déformés).

La zone utile de l'état S52 présente une diminution de densité de cloques par rapport à l'état S11.

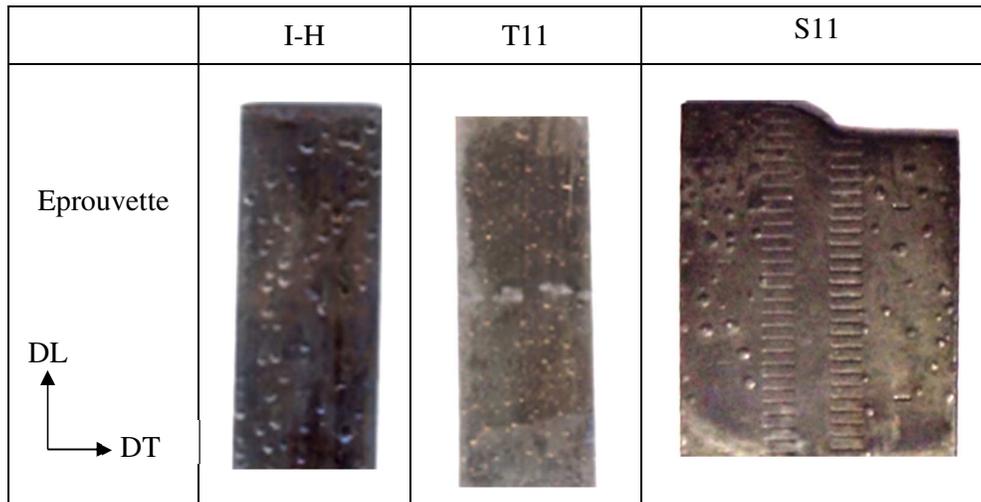


Tableau III.6. Comparaison de l'aspect des cloques (après 24 h avec  $d=10 \text{ mA/cm}^2$ ) sur l'état non déformé, et après traction ou cisaillement correspondant à la même déformation équivalente  $\epsilon=11\%$ .

### III.1.c.ii Analyse surfométrique

Une analyse par surfométrie a été effectuée pour les états déformés T11, T26, S11 et S52. La dimension des scans était  $8 \times 8 \text{ mm}^2$  pour les états T11 et T26, et  $10 \times 2 \text{ mm}^2$  pour les états cisailés (S11, S52). Le tableau III.7 et les figures III.15, 16, 17, 18 montrent les caractéristiques issues du post-traitement ainsi que les cartographies de hauteur obtenues. Les cas de l'échantillon non déformé avant chargement cathodique (I-H) ainsi que la zone non déformée S52-ND de l'échantillon cisailé S52 ont été rajoutés pour comparaison.

Echantillon	Nombre de d'ilots	Fraction surfacique	Hauteur maximale ( $\mu\text{m}$ )
I-H	52	20,9	66,06
S52-ND	47	20,3	60,49
T11	93	5,36	28,53
T26	119	3,85	31,25
S11	54	0,98	8,170
S52	5	0,49	4,001

Tableau III.7. Caractérisation quantitative du cloquage des différents échantillons avec ou sans pré-déformation plastique suivi du chargement cathodique.

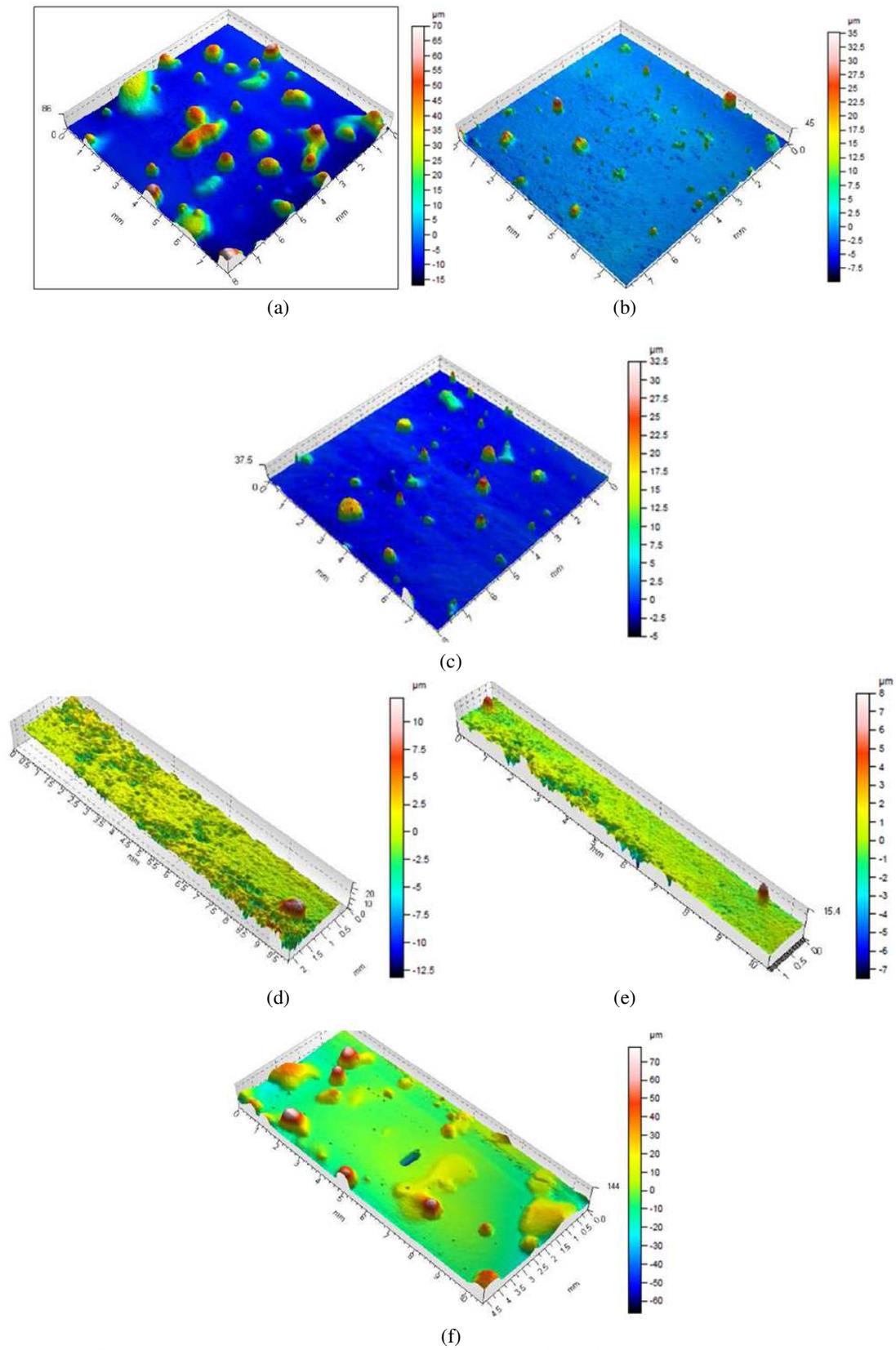


Figure III.15. Cartographie des hauteurs des cloques mesurée par surfométrie de (a) l'état initial I-H, (b) tractionnés T11, (c) T26 et (d) cisailonnés S11, (e) S52 et (f) S52-ND.

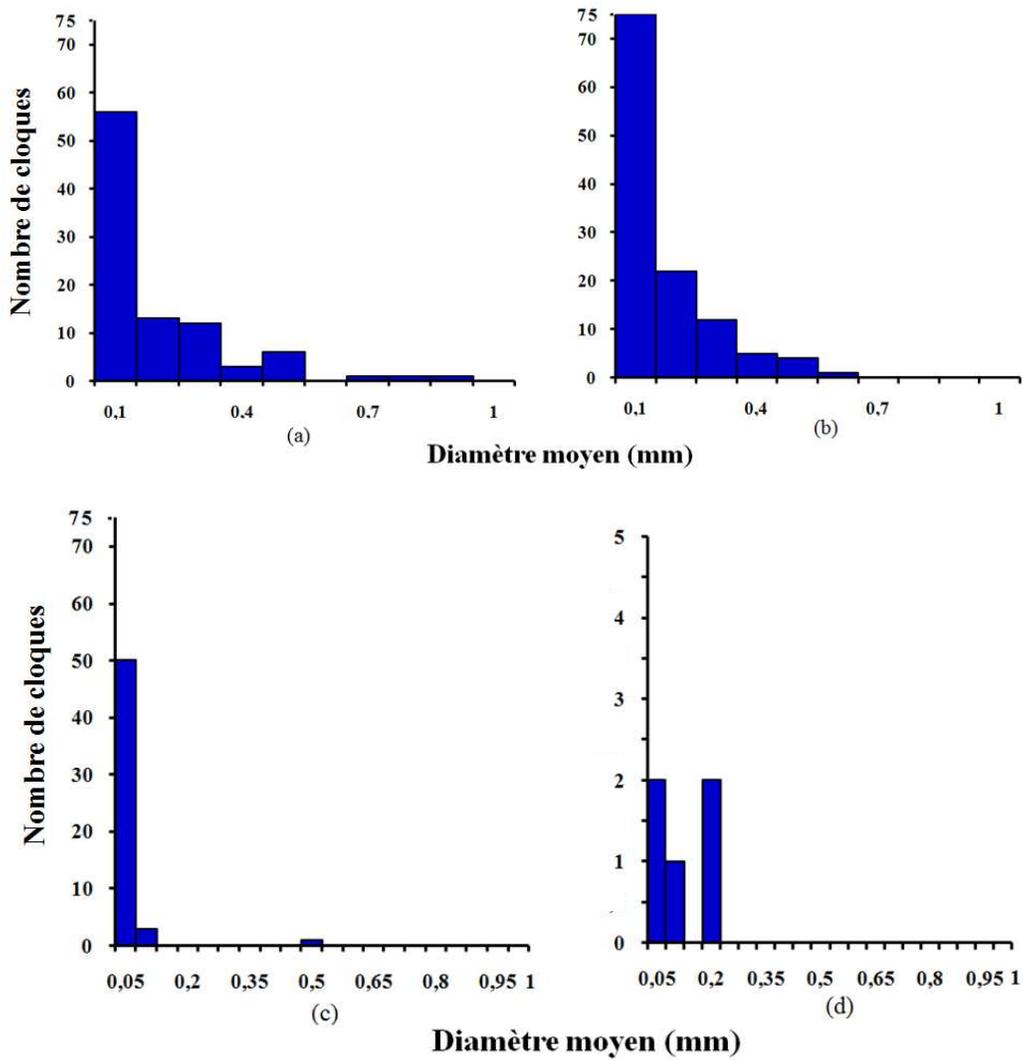


Figure III.16. Distribution de diamètre moyen en fonction de nombre de grains pour les cas (a) T11, (b) T26, (c) S11, (d) S52.

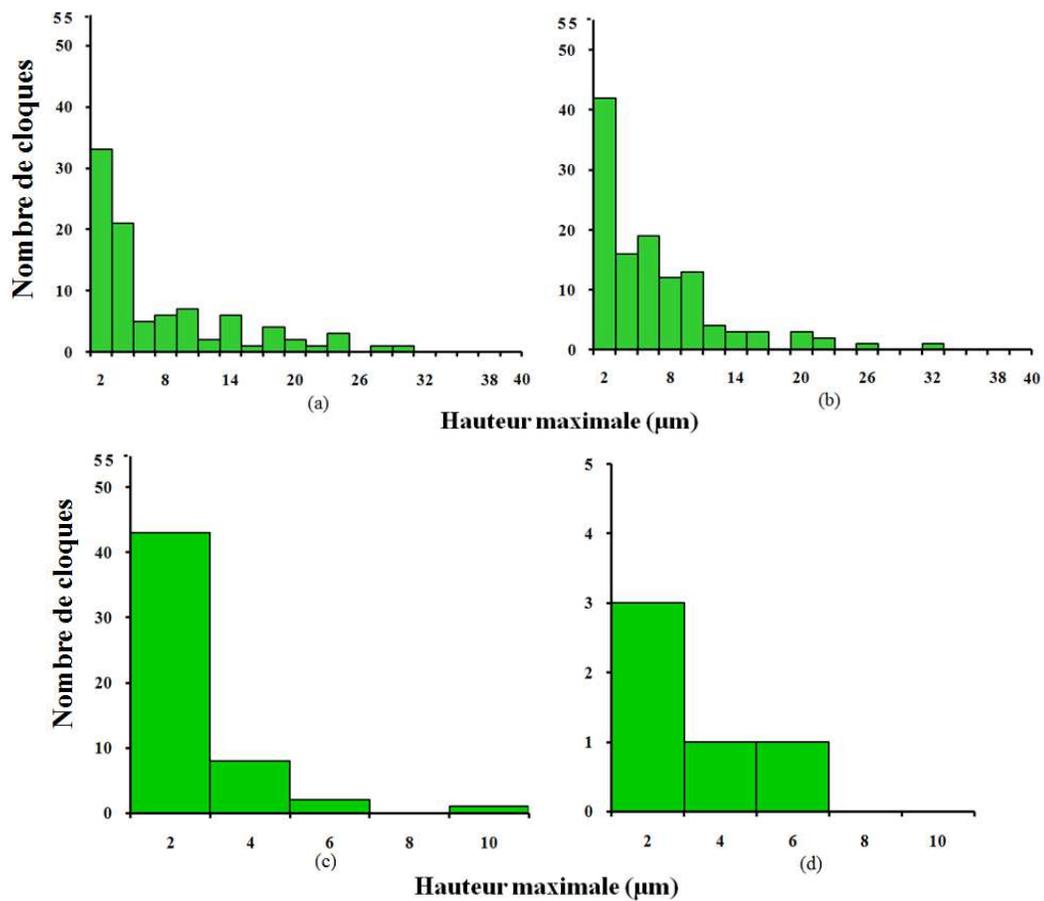


Figure III.17. Distribution de hauteur maximale en fonction de nombre de grains pour les cas (a) T11, (b) T26, (c) S11, (d) S52.

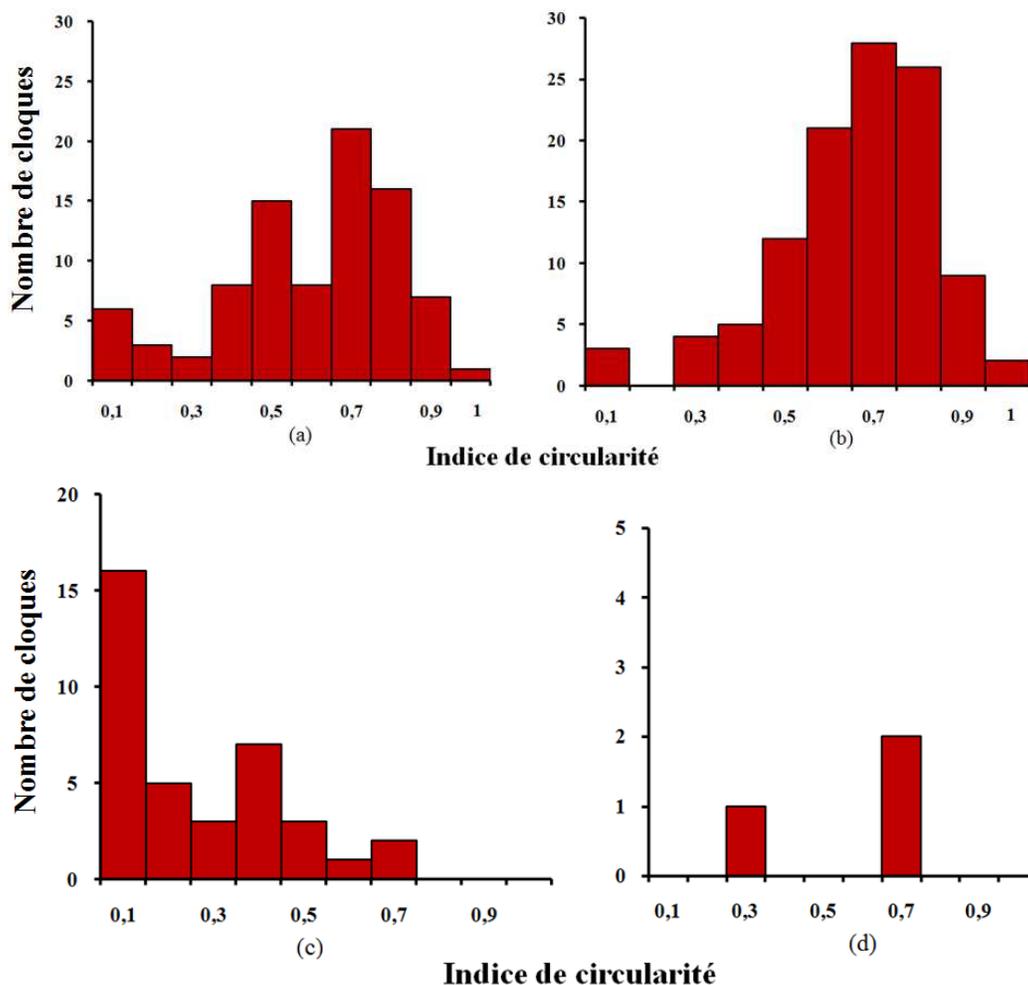


Figure III.18. Distribution de l'indice de circularité en fonction de nombre de grains pour les cas (a) T11, (b) T26, (c) S11, (d) S52.

Les cartographies de la figure III.15, le tableau III.7 et les figures III.16 à 18 montrent que pour les mêmes conditions de chargement cathodique :

- la fraction surfacique, la hauteur maximale ainsi que le diamètre maximal des cloques diminuent notablement pour les échantillons déformés plastiquement par rapport aux échantillons non pré-déformés ;
- pour les pré-déformations de traction, les différences sont plus importantes entre T11 et l'état initial qu'entre T26 et T11, suggérant une évolution moins forte avec l'augmentation de l'amplitude de pré-déformation ;
- pour les pré-déformations de cisaillement, l'effet est encore plus marqué qu'en traction, et, malgré une moins bonne statistique liée à la faible taille de la partie utile, les hauteurs de cloques sont très faibles (en particulier il apparaît clairement dans l'échantillon S52 que les cloques sont dix fois plus grandes dans la zone non déformée par rapport à la partie utile), les valeurs de diamètre maximale sont plus faible par comparaison à l'état déformé par traction ;

- pour une même valeur de déformation équivalente ( $\epsilon=11\%$ ) on constate une nette différence entre les échantillons T21 et S21, suggérant un effet important du mode de sollicitation en préformation sur les caractéristiques du cloquage ;
- pour les différentes valeurs de déformation, l'indice de circularité est plus proche de 1 pour les préformations en traction comparé au cisaillement, où une plus grande tendance à des formes oblongues apparaît (notamment du S11).

### III.1.c.iii Observations MEB

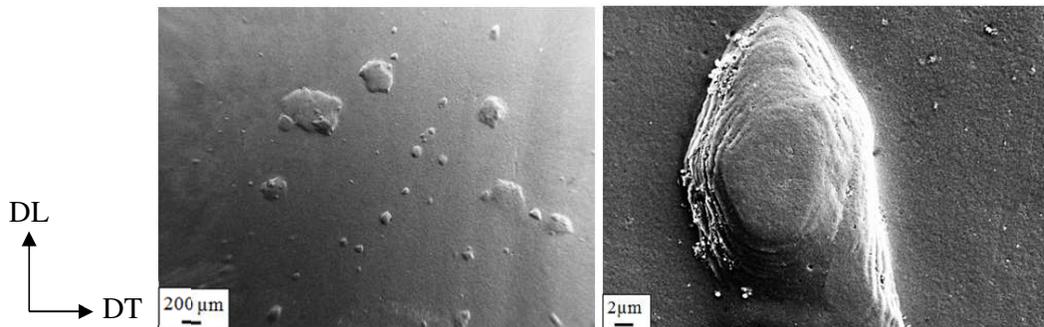


Figure III.19. Images MEB des cloques observées à la surface (DL, DT) de l'état T11.

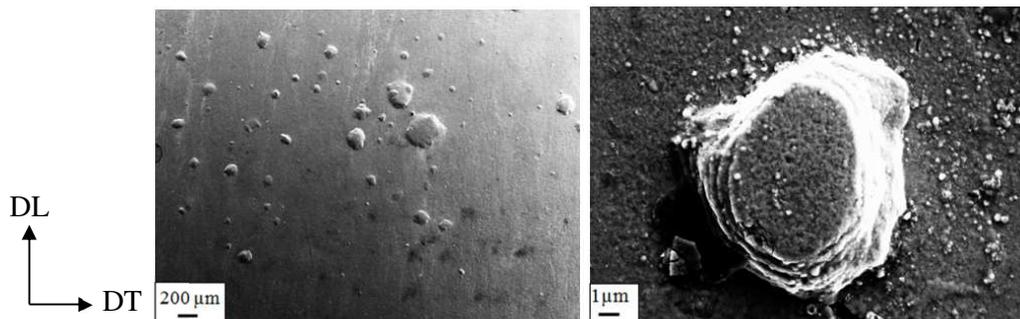


Figure III.20. Images MEB des cloques observées à la surface (DL, DT) de l'état T22.

Les images MEB (Figures III.19 à 21) montrent l'aspect typique des cloques observées à la surface des échantillons déformés en traction.

On note que T11 présente davantage de cloques de grandes tailles que T22 et T26.

A fort grandissement, l'aspect de cloques individuelles est similaire pour les différents cas T11, T22 et T26. Des lignes de glissement sont observées sur les cloques, évoquant la déformation plastique liée au gonflement accompagnant la formation de la cloque. La figure III.21b montre une cloque dans un grain sur laquelle on voit la superposition d'une autre petite cloque, détail qui ne sont pas forcément pris en compte dans les résultats de la surfométrie macroscopique. On observe également des cloques fissurées, comme illustré figure III.21c sur l'échantillon T26.

On peut remarquer que ces caractéristiques de cloques sur les états pré-déformés par traction sont similaires à celles observées sur l'état non pré-déformé (I-H), par comparaison des figures III.7d et figure III.8.

Les images MEB des échantillons pré-déformés en cisaillement sont présentées en figure III.22 et figure III.23. On distingue clairement dans les parties non déformées des cloques caractéristiques de

l'état initial (Figure III.22a), tandis que les cloques de la partie cisailée sont plus délicates à mettre en évidence.

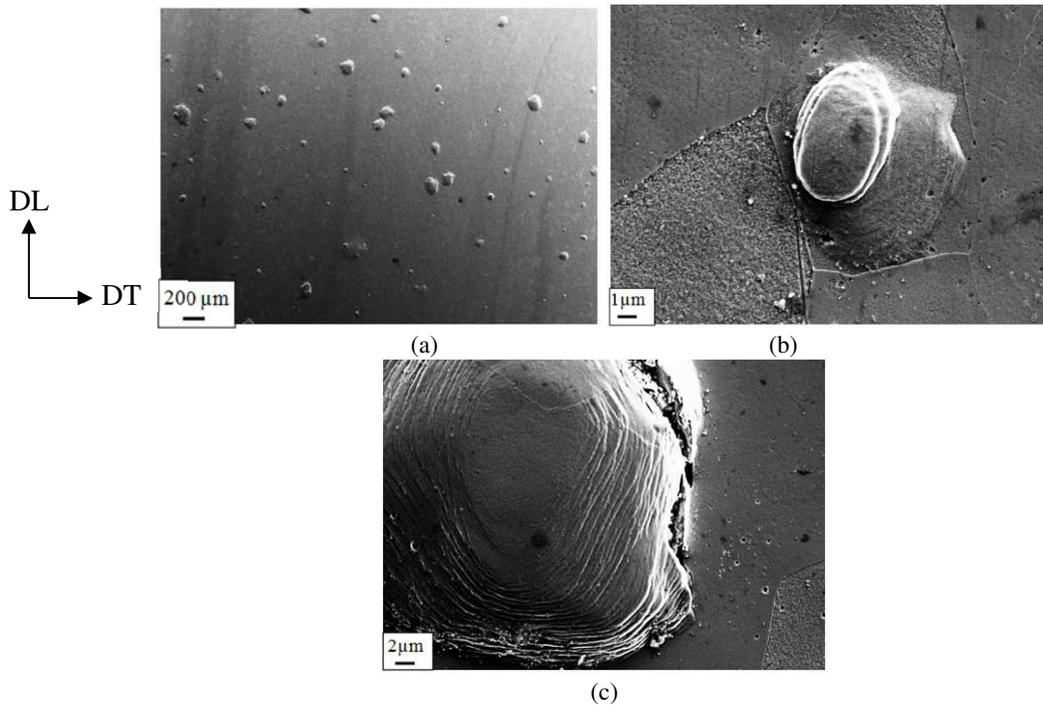


Figure III.21. Images MEB des cloques observés à la surface (DL, DT) de l'état T26, (a) aspect général, (b) deux cloques superposées, (c) cloque fissurée.

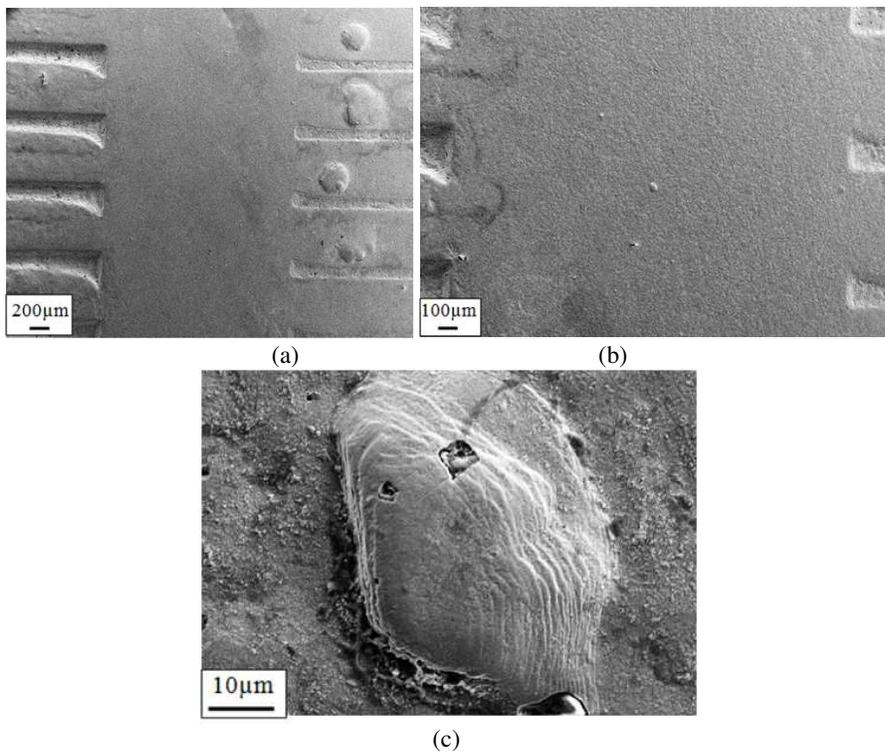


Figure III.22. Images MEB des cloques observés à la surface (DL, DT) de l'état S28 (a) aspect général, (b) zoom sur la partie utile, (c) cloque au centre de la partie utile. Les marques sur les côtés des figures (a-b) sont des empreintes de serrage.

La figure III.22c montre une cloque de petite taille observée dans la zone utile de l'échantillon S28, plus « aplatie » que celles observés à la surface des échantillons déformés par traction (Figures III.19 à 21), et elle présente une forme moins circulaire. On distingue, comme pour les autres états, des lignes de glissement sur la cloque mais, dans la plupart des observations effectuées sur les éprouvettes cisillées, elles paraissent moins marquées que dans les autres états.

Des images de grosses cloques détectées par surfométrie dans l'état S52 sont présentées dans la figure III.23. On remarque leur aspect très aplati ainsi que la présence parfois de petites cloques superposées, ainsi que des fissures à leur base.

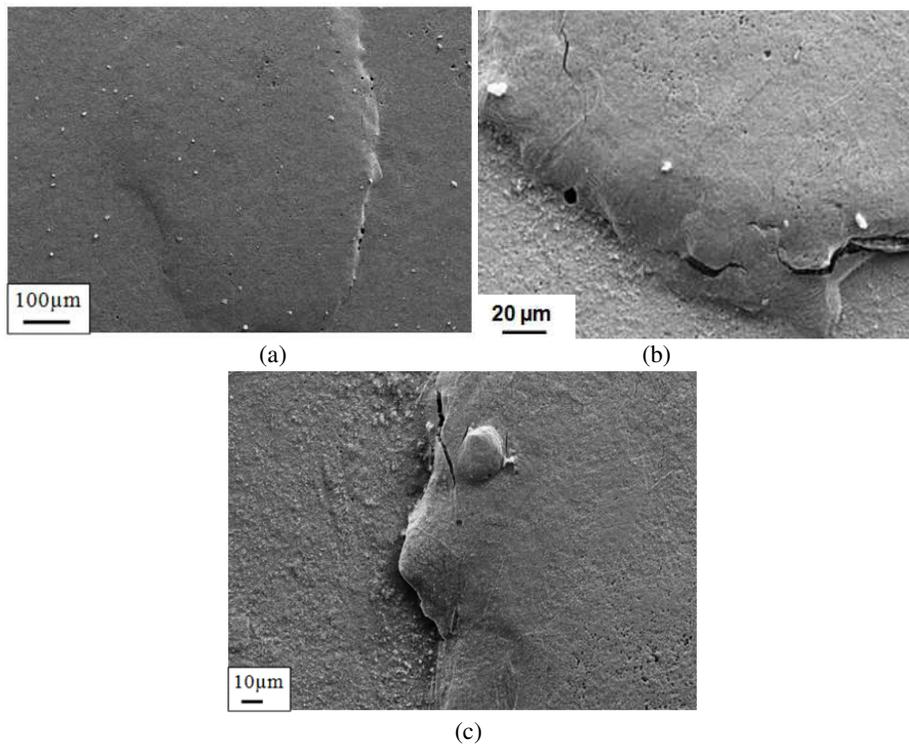


Figure III.23. Images MEB des cloques observés à la surface (DL, DT) de l'état S52.

Les fissures sont observées (Figure III.23c) surtout au niveau de « l'interface » cloque-surface de base de matériau contrairement aux fissures observées sur la surface des cloques de l'état I-H ayant une tendance à se produire à une distance plus éloignée de l'interface cloque-surface matériau (figure III.8a).

## III.2 Analyse MEB de la fissuration « interne » induite par l'hydrogène

### III.2.a Analyse quantitative de la fissuration dans l'épaisseur

Une analyse quantitative de la fissuration induite par hydrogène été menée dans les sections (DL, DN) de différents états, déformées ou non, pour tenter le comprendre le lien entre la fissuration interne et le cloquage observé en surface.

Une série d'images MEB à faible grandissement a été réalisée systématiquement pour les différents échantillons sur une longueur de  $d=2$  cm suivant la section (DL, DN), comme illustré sur la figure III.24.

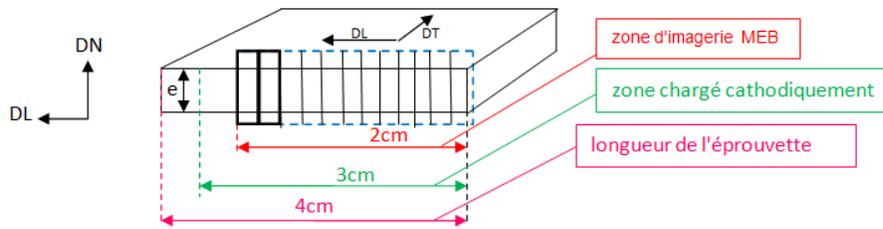


Figure III.24. Représentation schématique des observations sur les sections (DL, DN).

Un exemple de série d'images pour l'état initial (I-H) est montré sur la figure III.25.

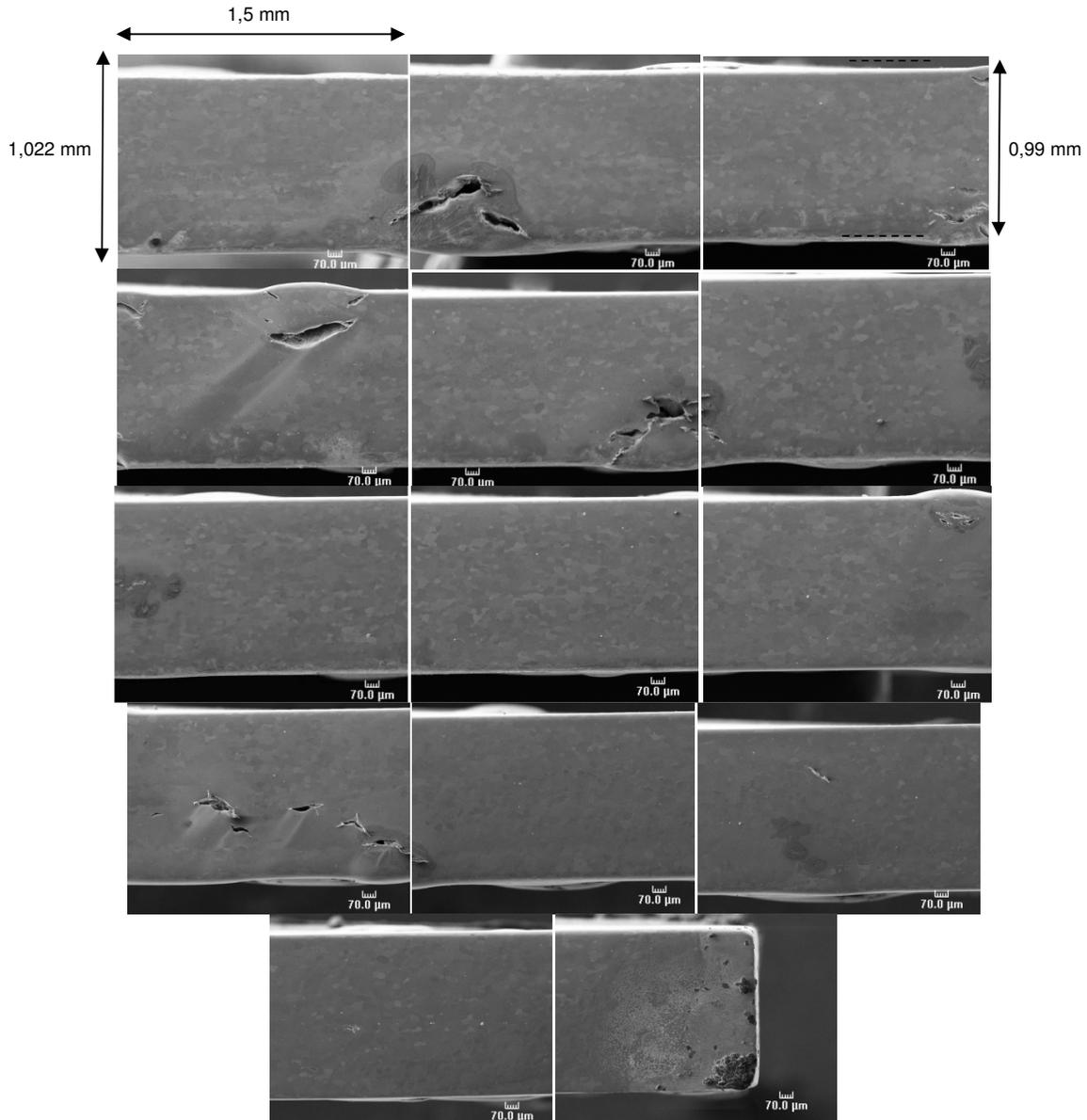


Figure III.25. Série d'images MEB de l'échantillon I-H sur une section (DL, DN).

Les images sont ensuite traitées par le logiciel de traitement d'image ImageJ, permettant d'obtenir des images binarisées, dans lesquelles les fissures apparaissent en noir (voir figure III.26). La binarisation était réglée manuellement en tenant compte de la luminosité et du contraste de l'image. Les caractéristiques dimensionnelles tel que la longueur, l'ouverture, la localisation des fissures ont été déterminées, comme présenté schématiquement figure III.27. Pour chaque fissure, sa longueur

(L) a été déterminée en approximant les lèvres de la fissure par une succession de segments rectilignes. Sa largeur (Ouv) correspond à l'ouverture maximale mesurée perpendiculairement aux lèvres. La localisation (Loc) est définie comme la profondeur maximale de la fissure, mesurée à partir de la surface supérieure de l'échantillon (celle face à l'électrode lors du chargement cathodique). La distinction entre "Fissures Internes (FI) » et « Fissures sous Cloques (FC) » a été faite d'une part sur morphologie (les FC présentent souvent une forme curviligne caractéristique, tandis que les FI sont en général plus fermées et plus courtes) et sur leur profondeur (ont été considérées FI les fissures situées de part et d'autre de la mi-épaisseur, entre le quart et les  $\frac{3}{4}$  de l'épaisseur, soit à partir d'environ 0,25 mm sous la surface). La fraction surfacique  $f_s$  totale occupée par les fissures a été déterminée, ainsi que la fraction surfacique occupée par les FI ( $f_{FI}$ ) et par les FC ( $f_{FC}$ ).

Une estimation de la précision de ces mesures a été obtenue en variant le seuil de binarisation.

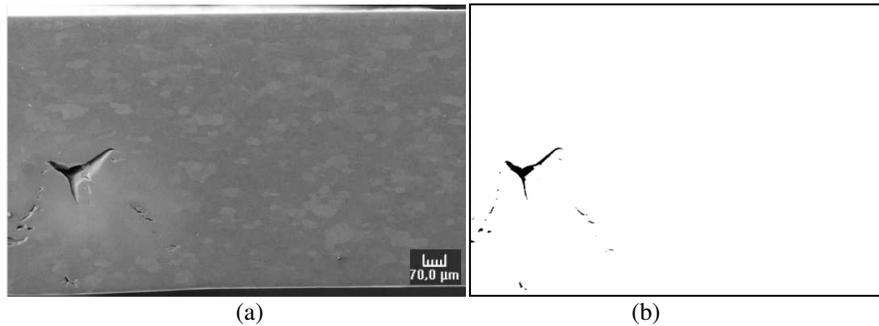


Figure III.26. Exemples d'images MEB traitée par imageJ de l'échantillon T11, (a) avant traitement, (b) après binarisation.

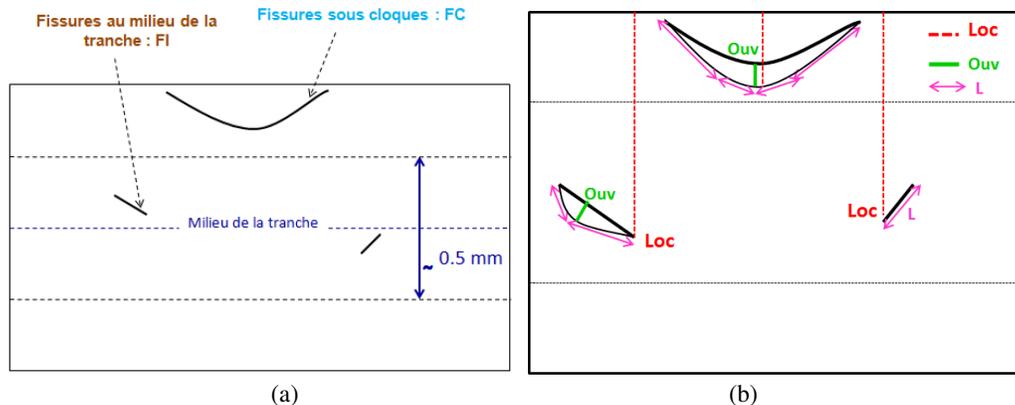


Figure III.27. Représentation schématique de la fissuration et de leur positionnement (a) dans la section (DL, DN), (b) caractéristiques dimensionnelles des fissures.

Les résultats des mesures sont reportés dans le tableau III.8 pour les différents échantillons analysés. Ces résultats montrent qu'il y a une notable variation des caractéristiques dimensionnelles des fissures avec la variation de l'amplitude de la déformation plastique appliquée ainsi que le type d'essai mécanique (traction ou cisaillement).

Etat	I-H	T11	T26	S17	S28	S52
$f_S$ (%)	$0,38 \pm 0,03$	$0,164 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,03$	$0,192 \pm 0,03$	$0,145 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,03$
$f_{FC}$ (%)	$0,37 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,03$	$0,074 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,03$	$0,028 \pm 0,03$
$L_{FC}$ ( $\mu\text{m}$ )	$365 \pm 13$	$96,2 \pm 3,7$	$94,0 \pm 7,0$	$260 \pm 31$	$168 \pm 26$	$158 \pm 84$
$Ouv_{FC}$ ( $\mu\text{m}$ )	$56,7 \pm 8,0$	$16,0 \pm 4,6$	$16,0 \pm 4,6$	$48,3 \pm 20$	$42,0 \pm 9,2$	$13,0 \pm 1,0$
$l_{OCFC}$ ( $\mu\text{m}$ )	$397 \pm 23$	$251 \pm 30$	$82,0 \pm 40$	$285 \pm 13$	$244 \pm 56$	$138 \pm 31$
$f_{FI}$ (%)	$0,01 \pm 0,03$	$0,011 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,03$	$0,013 \pm 0,03$	$0,015 \pm 0,03$	$0,048 \pm 0,03$
$L_{FI}$ ( $\mu\text{m}$ )	$47,0 \pm 9,1$	$23,2 \pm 3,5$	$37,5 \pm 5,4$	$145 \pm 31$	$87,0 \pm 56$	$375 \pm 95$
$Ouv_{FI}$ ( $\mu\text{m}$ )	$10,4 \pm 4,5$	$7,75 \pm 3,3$	$4,00 \pm 1,0$	$7,50 \pm 5,0$	$7,06 \pm 0,64$	$17,0 \pm 1,0$
$l_{OCFI}$ ( $\mu\text{m}$ )	$453 \pm 12$	$534 \pm 40$	$312 \pm 23$	$438 \pm 20$	$409 \pm 57$	$555 \pm 77$

Tableau III.8. Caractéristiques dimensionnelles des fissures FI et FC du fer armco analysées sur les sections (DL, DN) des états I-H, T11, T26, S17, S28, S52.

### III.2.a.i Etat non pré-déformé I-H

Sur cet état de référence non déformé, la grande majorité des fissures sont de type FC, caractérisée par de grandes longueurs (plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ ), de larges ouvertures (une cinquantaine de microns en moyenne) et s'étendent sur de grandes profondeurs (jusqu'à plus d'un tiers de l'épaisseur). La densité surfacique des fissures FI est faible, elles sont beaucoup plus courtes et moins ouvertes que les FC, et se situent proches de la mi-épaisseur.

### III.2.a.ii Etats pré-déformés en traction T11 et T26

La figure (Figure III.28) montre des images caractéristiques des deux cas T11 et T26.

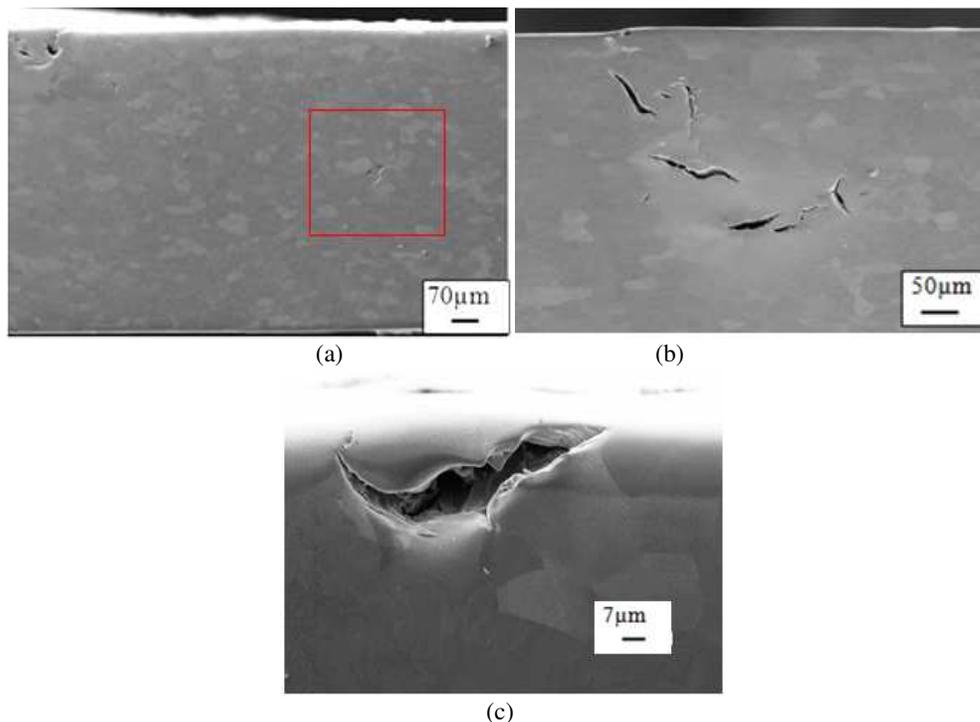


Figure III.28. Images MEB de sections (DL, DN) de l'état (a, b) T11 et (c) T26. Le cadre rouge montre une fissure FI.

La densité surfacique et les tailles des fissures de l'état T11 présentent une notable diminution par rapport à l'état I-H, ce qui est cohérent avec les mesures de surfométrie.

La variation entre l'état T11 et T26 en fissuration interne ainsi qu'en cloquage à la surface n'est pas autant significatif qu'entre T11 et I-H, montrant que la pré-déformation n'influence pas de manière linéaire les dimensions des fissures.

### III.2.a.iii Etats déformés en cisaillement S17, S29 et S52

Des images MEB caractéristiques de sections (DL, DN) des trois états S17, S29 et S52 déformés par cisaillement sont présentés dans la figure III.29.

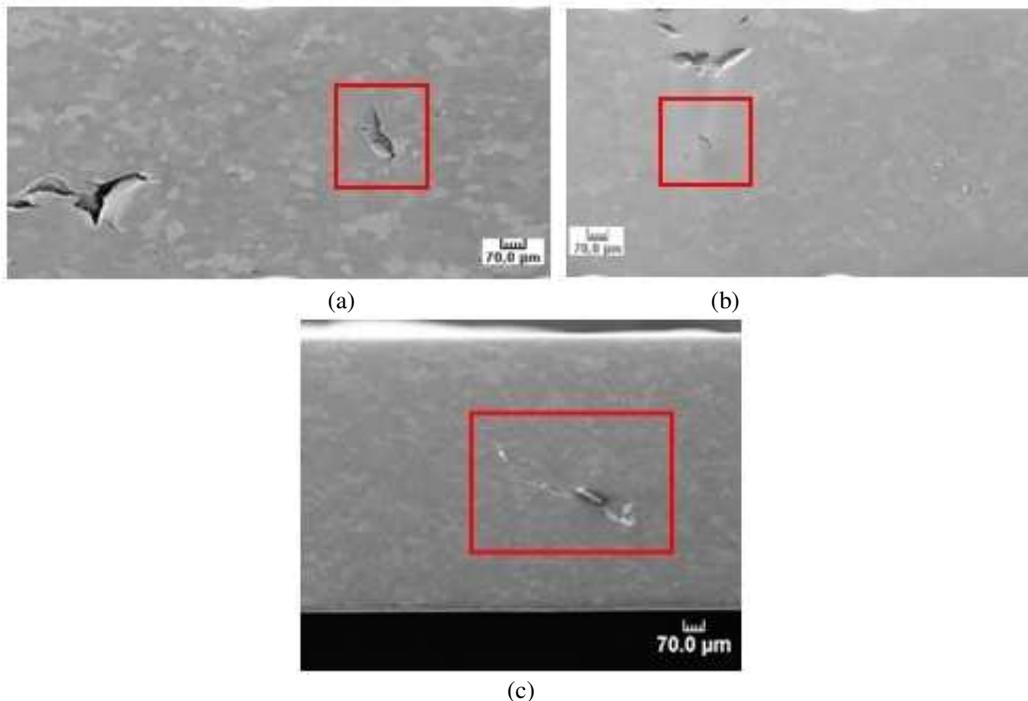


Figure III.29. Images MEB de sections (DL, DN) des états (a) S17, (b) S29 et (c) S52. Les cadres rouge montrent les fissures FI.

Les images MEB (voir figure III.29) montrent qu'il y a des fissures FC et FI (quelques fissures FI sont encadrés en rouge), et qu'il y a des variations dimensionnelles des fissures selon la valeur de pré-déformation plastique : plus on augmente la pré-déformation en cisaillement moins il y a de fissures FC et davantage de fissures FI.

Les mesures quantitatives présentées dans le tableau III.8 montrent que ces résultats sont confirmés par les images MEB observées.

L'état S29 présente un état comparatif avec l'état T26 puisqu'ils présentent la même valeur de déformation plastique équivalente. La densité surfacique totale des fissures est légèrement plus importante pour l'état S29 que l'état T26, par contre les valeurs de longueur moyenne ainsi que l'ouverture moyenne des FC sont plus importantes par comparaison à celles de l'état T26, cela montre que non seulement l'amplitude de déformation plastique peut influencer la fissuration interne par hydrogène dans le matériau mais aussi le mode de déformation appliqué.

L'état S52 présente une très faible densité surfacique de fissures, les FC présentant une densité moins importante que les FI. Les fissures FI sont nettement plus longues que les autres états étudiés.

Une diminution progressive de densité ainsi que des dimensions des fissures est observée avec l'augmentation de la prédéformation appliqué pour les trois états cisailés S17, S29, S52.

### III.2.a.iv Comparaison avec le DP600

Quelques mesures ont également été effectuées sur des sections (DL, DN) du DP600 non prédéformé. Des observations MEB au niveau de la tranche (DL, DN) de l'acier DP600 sur l'état DP-H (chargé 24 h) montrent une fissuration interne très importante, à la fois de type FC et de type FI. Des fissures très longues, globalement orientées selon la direction de laminage sont visibles à mi-épaisseur, contrairement aux observations faites sur le fer Armco. Quelques observations ont été faites sur l'état DP-10 pour essayer de visualiser les origines de la fissuration : quelques microfissures aux interfaces ferrite-martensite ont ainsi pu être observées (Figure III.30c).

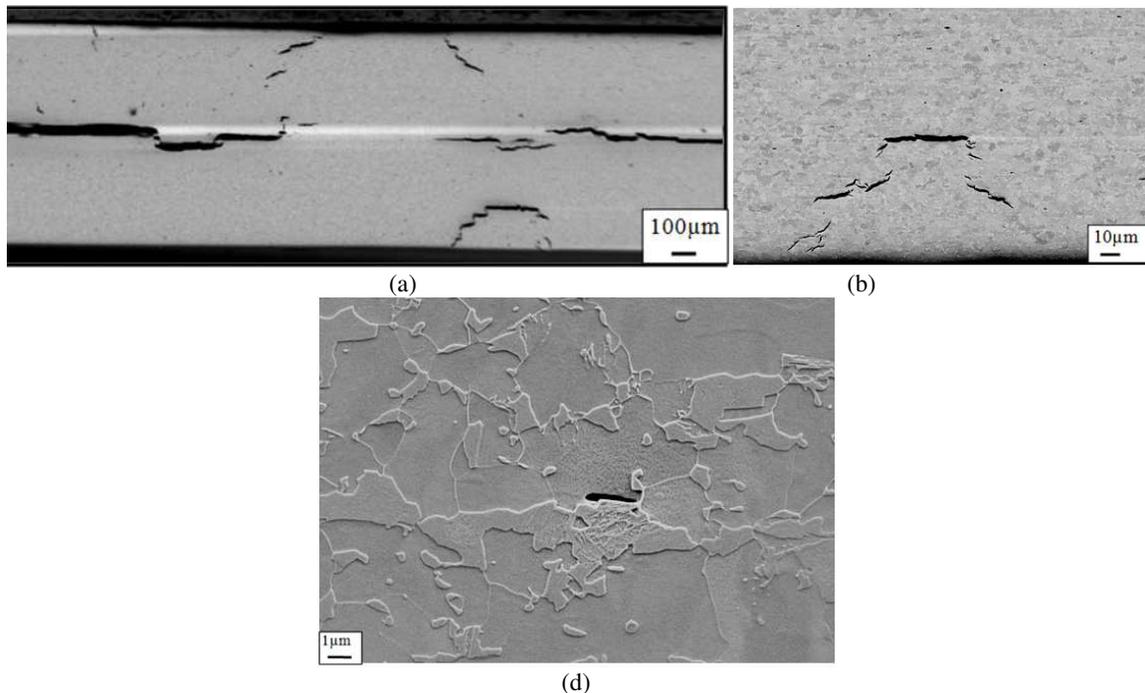


Figure III.30. Images MEB de l'état (a, b) DP-H, (c) DP-10.

La figure III.31 regroupe en fonction de la prédéformation les caractéristiques de la fissuration de type FC ou FI (densité surfacique (%), longueur moyenne ( $\mu\text{m}$ ), ouverture des fissures ( $\mu\text{m}$ ) et localisation des fissures ( $\mu\text{m}$ ) déterminées sur l'ensemble des échantillons étudiés de fer (T pour traction, S pour cisaillement). Les résultats pour l'état initial du DP600 sont également reportés.

A partir de ces graphes il est clair que la déformation plastique que ce soit par traction ou par cisaillement induit la diminution des caractéristiques dimensionnelles de la fissuration FC et FI sauf pour le cas S52 qui présente une augmentation en longueur, ouverture et localisation.

On peut également noter que la fraction surfacique et la longueur des fissures FI sont nettement plus élevées à l'état initial pour le DP600 que pour le Fer.

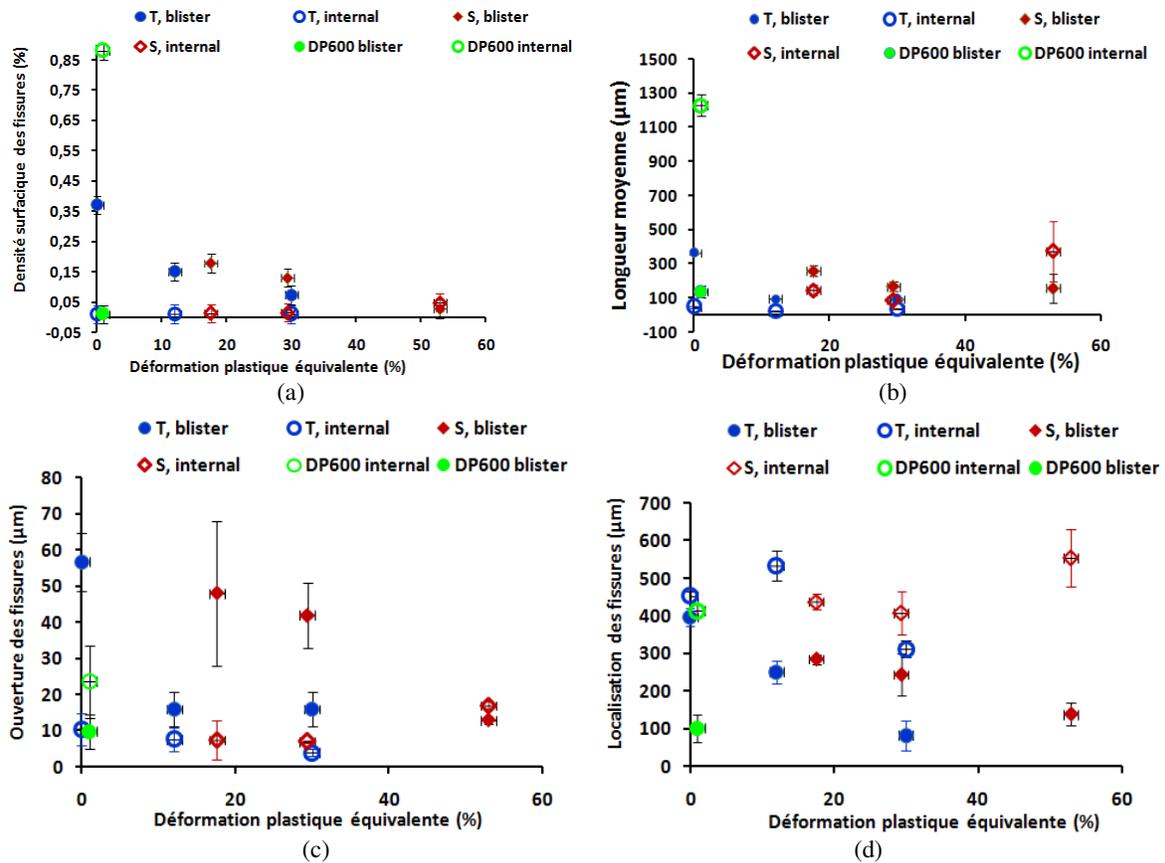


Figure III.31. (a) Variation de la densité surfacique, (b) longueur moyenne  $L$ , (c) ouverture moyenne  $Ouv$ , (d) localisation moyenne ( $loc$ ) des fissures FC (« blister ») et FI (« internal ») avec la déformation plastique, et comparaison Fer armco/DP600 pour les états non pré-déformés.

### III.2.a.v Discussion

Les résultats ci-dessus ont permis d'analyser des principales caractéristiques des cloques et de la fissuration interne induites par l'hydrogène, à l'aide de surfométrie et d'imagerie MEB en surface et en coupe. Il apparaît clairement que pour des conditions de chargement données, l'état du matériau (non déformé ou déformé), tout comme la nature de la microstructure (« simple » comme dans le fer armco monphasé, ou plus complexe comme les aciers dual-phase ferrite-martensite) influent sur la morphologie et l'importance de la fissuration induite par l'hydrogène.

En ce qui concerne le fer armco, différents travaux de la littérature concernent l'étude des cloques et la fissuration associée [70-72, 108], mais sans caractérisation quantitative ni distinction claire entre les fissures observés proches de la surface sous les cloques et celles localisées dans l'épaisseur. Le présent travail apporte des éléments quantitatifs, à une échelle relativement macroscopique, qui pourront être utiles pour la confrontation avec des simulations numériques (par éléments finis notamment).

Sur l'état initial, les résultats obtenus ici sur les cloques sont qualitativement cohérents avec les résultats de la littérature sur le fer pur [70-72], malgré les différences de composition, d'état de surface et de conditions de chargement cathodique. L'étude d'Escobar [75] a montré que plusieurs facteurs peuvent influencer ce phénomène tel que la nature de l'électrolyte, le temps de chargement, la densité de courant. En augmentant la densité de courant Pérez [75] montre que les cloques et les fissures

internes formées dans le fer augmentent d'une manière importante, ce qui est confirmé dans les images MEB (Figures III.1a-c).

Concernant la taille des cloques, les observations de Ren [70] montrent des diamètres de cloques de 50µm environ pour le fer chargé pendant 12h avec une densité de courant 1 mA/cm<sup>2</sup>, tandis que la taille moyenne des cloques analysées dans l'étude d'Escobar est de 200 à 560 µm après 1h avec une densité de 10 mA/cm<sup>2</sup>. Pour la même densité de courant et une durée de 5 h Tiegel et al [71] détermine une taille moyenne de cloque de 115 µm sur le fer de haute pureté. Dans la présente étude, après 4 h de chargement les diamètres de cloques sont plus élevées, et augmentent encore significativement après un chargement de 24 h, d'après les résultats de surfométrie. Cependant à l'échelle du MEB (Figure III.6) des cloques nettement plus petites coexistent aussi.

Escobar [75] a observé une augmentation de la densité des cloques accompagnée d'une diminution de leur taille lorsque la densité de courant augmente de 10 à 50 mA/cm<sup>2</sup> avec un temps de chargement fixé à 1 h. Dans la présente étude, pour une densité de courant fixée à 10 mA/cm<sup>2</sup> l'augmentation de la durée de chargement conduit à la fois à l'augmentation du nombre de cloques et de leur taille. L'effet du temps de chargement et de la densité de courant ne semblent donc pas produire forcément les mêmes effets.

Les pores de taille micrométrique observés (Figure III.8) au niveau des faciès de rupture suite à la fissuration des cloques, ont été évoqués par d'autres auteurs [71, 72] dans la littérature. Ces pores qui font approximativement 1µm de diamètre sont cohérents avec l'hypothèse de Ren [70], qui suppose que suite aux interactions hydrogène-lacunes, l'hydrogène qui se recombine sous forme moléculaire dans des clusters de lacunes (devenant des pores) provoque une pression interne croissante jusqu'à une pression critique de rupture provoquant l'amorçage de fissure et la formation du cloquage. Tiegel [71] suggère également que l'avancement de la fissure est accompagné par la croissance de cloque en surface, et donc que le processus de cloquage est discontinu, ce qui explique la présence de lignes de glissement en surface de cloques, comme celles visibles sur les figures (Figure III.21c). Les observations réalisées ici ne permettent pas d'infirmer ou de confirmer cette hypothèse, mais les lignes de glissement témoignent forcément de l'activité de déformation plastique, nécessaire à la fois pour l'expansion de la matière et pour la propagation des fissures sous-jacentes.

La comparaison de l'aspect du cloquage du fer avec celui d'un acier dual-phase montre l'influence du matériau et de sa microstructure sur l'importance du cloquage et de la fissuration interne. La présente étude a permis de quantifier par surfométrie les variations d'amplitudes du cloquage pour les mêmes conditions de chargement entre le fer et un acier dual phase ferrite-martensite. L'aspect du chemin de fissuration est également différent, avec des fissures plus rectilignes et moins ouvertes dans le DP600.

La plus forte susceptibilité à la FPH des aciers dual phase par rapport aux nuances ferrito-perlitiques est bien connue dans la littérature [75, 80, 109]. Selon les travaux d'Escobar [75], l'initiation de fissure dans les dual phase DP600 se fait dans l'interface matrice-deuxième phase notamment proche des inclusions (MnS), ces particules de la deuxième phase peuvent jouer un rôle important dans l'initiation de la fissuration induite par hydrogène puisqu'elles présentent de fortes sites de piégeage pour l'hydrogène.

L'un des principaux résultats de la présente étude est la mise en évidence de l'influence de la pré-déformation plastique sur le cloquage et la fissuration induits par l'hydrogène. Les observations de surface, par surfométrie ou par MEB, ainsi que les observations MEB en épaisseur mettent clairement

en évidence la notable diminution de la densité ainsi que des dimensions des cloques observés après la déformation plastique, que la pré déformation soit par traction ou par cisaillement (Figures III.15 et III.19 à 23). Les observations en coupe montrent que les fissures sous cloques sont logiquement plus petites, moins ouvertes et moins profondes quand la pré-déformation augmente, mais pour autant la fissuration produite par l'hydrogène n'est pas moins nocive, car parallèlement se développe une fissuration interne plus prononcée, qui affecte le matériau à cœur jusqu'à mi-épaisseur, voire au-delà. Ces effets induits par la déformation plastique doivent avoir leur origine dans les interactions hydrogène-matériau. Le piégeage de l'hydrogène par les dislocation s'est un des mécanismes importants, et a donné lieu à de nombreux travaux dans la littérature [21, 60, 88], Kumnick et Johnson ont reporté d'après des tests de perméation sur du fer Armco un grand accroissement de la densité de pièges avec la déformation plastique, de  $10^{20} \text{ m}^{-3}$  pour du fer recuit jusqu'à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour du fer fortement déformé jusqu'à 60 % de réduction par laminage à froid. Par ailleurs, le piégeage tend à réduire le coefficient de diffusion effectif [21, 60]. D'après les résultats de Kiuchi [21], le rapport de diffusivité entre le fer écroui à froid et recuit peut être estimé autour de  $10^{-2}$ . En tenant compte de cette valeur dans une estimation grossière de la longueur de diffusion par  $(Dt)^{1/2}$ , comme utilisée par d'autres auteurs [84], où D est le coefficient de diffusion (soit  $1.27 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  pour le fer non déformé [89]) et t le temps de diffusion ( $t=24 \text{ h}$ ), cela conduit à une longueur de diffusion de l'ordre de 3 mm, ce qui est nettement plus élevé que l'épaisseur de l'échantillon. L'hydrogène peut donc a priori ici traverser sans problème l'épaisseur des échantillons (1 mm), et sa présence n'est pas limitée à la surface dans les échantillons pré-déformés, ce qui est cohérent avec la présence de fissuration interne jusqu'à mi-épaisseur voire plus. Il n'y a pas dans la littérature de résultats directement comparables avec ceux obtenus ici. Comme remarqué par Escobar [75], et également observé ici sur le DP600, la fissuration interne est beaucoup plus importante dans les aciers haute résistance comme les dual-phase, ferrite-bainite ou aciers TRIP que dans le fer pur. De manière concomitante avec le durcissement du matériau, les variations de composition et de microstructure affectent les interactions hydrogène-matériau, et notamment la densité de sites de piégeage. En conséquence, la diffusivité effective est réduite, et l'augmentation de la densité de sites de piégeage, s'ils sont suffisamment dispersés spatialement, peut empêcher ou retarder la formation de cloques en rendant moins probable l'accumulation et la recombinaison de l'hydrogène. Dans le cas présent, l'augmentation de la densité de dislocations par pré-déformation plastique provoque à la fois une augmentation d'écrouissage et la probabilité de piégeage sur les dislocations. Même si les dislocations peuvent localement contribuer au désordre local et à la formation de lacunes favorable à la nucléation de cloques, la pression seuil pour la croissance de cloques, accompagnée par de la déformation plastique supplémentaire, doit être plus élevée pour surmonter l'effet de durcissement par écrouissage des échantillons pré-déformés. Ceci peut expliquer qualitativement les résultats obtenus montrant que l'augmentation de la pré-déformation réduit le cloquage et l'ouverture des fissures (Figure III.19, 20, 21, 22, 23, 31) induites par l'hydrogène, pour la même exposition à l'hydrogène des échantillons.

On peut remarquer que dans les échantillons les plus déformés (en cisaillement, avec des déformations équivalentes supérieures à 50%) la fissuration interne est plus importante (il y a quasiment inhibition des cloques), ce qui, en extrapolant, va dans le même sens que ce qui est observé dans l'acier DP600. Autrement dit, les effets de durcissement, que ce soit par écrouissage ou par effets de seconde phase, tendent à réduire le cloquage et favoriser la fissuration interne. Il semble donc qu'il y ait compétition entre un mécanisme de propagation de fissure (générant les FI) et un mécanisme d'accumulation d'hydrogène dans des pores conduisant aux FC et au cloquage (comme le mécanisme de Ren [70]), ce dernier étant prépondérant en l'absence de durcissement.

Un autre résultat important est que pour la même pré-déformation (par exemple les échantillons T11 et S11) les caractéristiques des fissures induites par l'hydrogène ne sont pas les mêmes, montrant que non seulement l'amplitude de pré-déformation mais aussi le mode de déformation influe sur la fissuration. Ceci peut se comprendre dans le sens où les états de contraintes locaux ne sont pas les mêmes, suite aux mécanismes de déformation plastiques qui dépendent de l'orientation locale vis-à-vis du chargement appliqué.

### III.2.b Analyse cristallographique MEB-EBSD de la fissuration

On s'intéresse dans cette partie à analyser le lien entre la fissuration interne induite par hydrogène et les aspects cristallographiques (caractère trans- ou inter- granulaire, lien avec les plans de glissement,...) qui peuvent être accessibles par la technique EBSD.

Les scans ont été effectués sur la surface (DL, DT) ainsi que sur des sections (DL, DN) des différents échantillons étudiés.

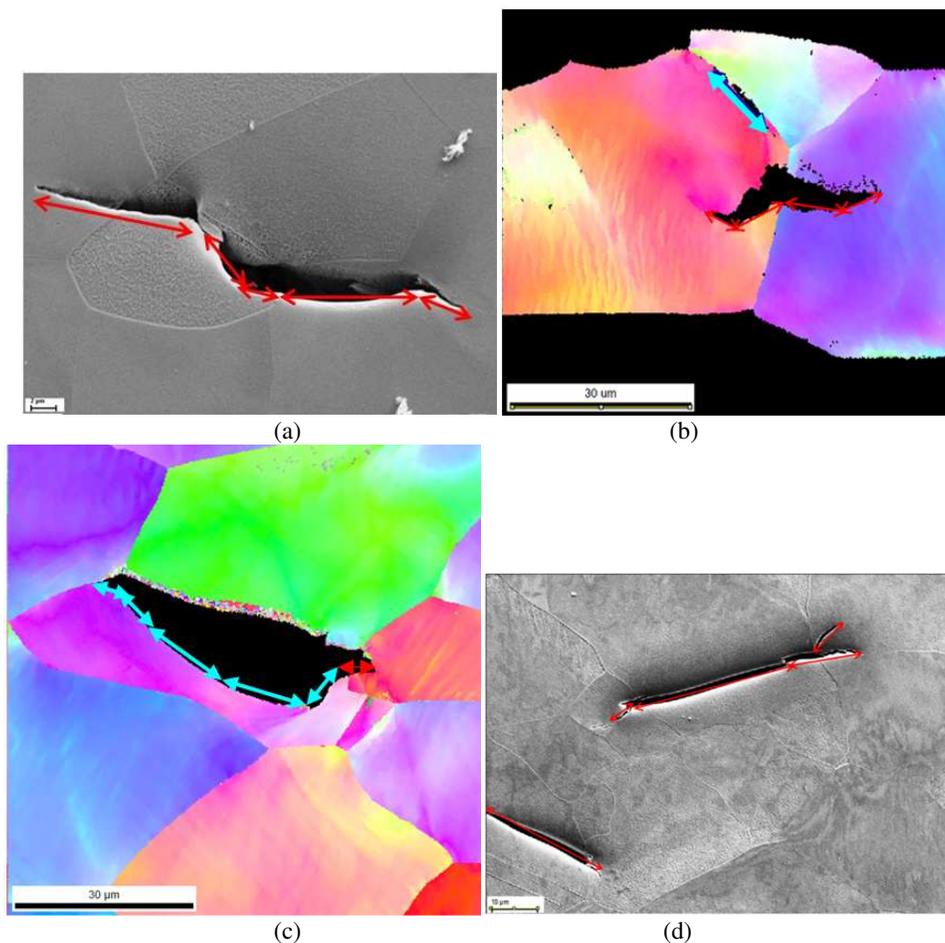


Figure III.32. Exemples d'images MEB et cartographies EBSD de mesure de longueur des FI à l'état (a) I-H, (b-c) T26 et (d) S52.

#### III.2.b.i Caractère trans-intergranulaire des fissures

Une étude statistique du caractère trans ou inter-granulaire des fissures induites par l'hydrogène sans et avec déformation plastique, a été effectuée sur un ensemble d'images MEB et/ou de cartographies EBSD représentatives des sections (DL, DN) et (DL, DT) dans les échantillons I-H, T26, S29, S52. La taille typique des zones analysées était de l'ordre de  $100000 \mu\text{m}^2$ . L'analyse s'est concentrée

surtout sur les fissures faiblement ouvertes (quelques microns) afin de focaliser l'analyse sur l'initiation ou le début de propagation de la fissuration. Sur les cartographies EBSD, le caractère inter ou transgranulaire est défini en fonction du profil de désorientation de part et d'autre de la fissure : la fissure est considérée intergranulaire quand la désorientation est supérieure à 15°, et transgranulaire lorsqu'elle est inférieure à 15°. Sur les images MEB, seules sont utilisées celles pour lequel le contraste cristallin est suffisant pour distinguer les joints de grains.

La longueur des fissures est déterminée à l'aide des outils de mesure du logiciel ImageJ.

Echantillon	Surface ( $\mu\text{m}^2$ )	Longueurtotale des fissures ( $\mu\text{m}$ )	proportion de fissures intergranulaire	proportion de fissures transgranulaire
I-H	134184	982	0,33	0,67
T26	98901	794	0,4	0,59
S28	114673	510	0,26	0,74
S52	150691	1553	0,11	0,89

Tableau III.9. Analyse du caractère inter/- trans-granulaire des fissures analysées.

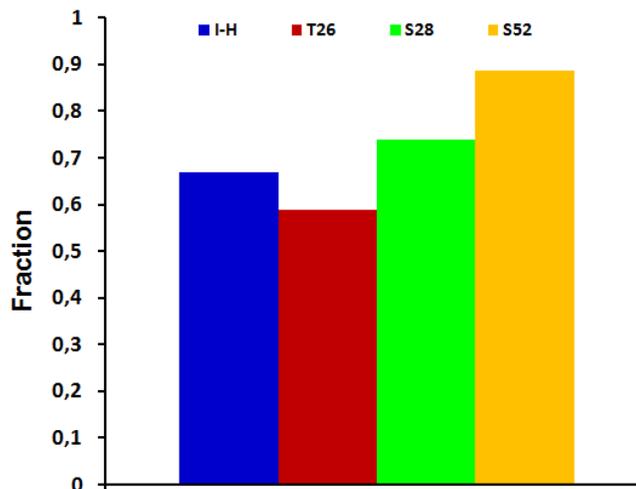


Figure III.33. Fraction de fissures transgranulaires (longueur totale de fissures transgranulaires / longueur totale de fissures) pour les différents échantillons étudiés.

Les résultats présentés (Tableau III.9 et figure III.33) montrent qu'à cette échelle, les fissures apparaissent majoritairement transgranulaires, avec une nette augmentation pour les états fortement pré-déformés par cisaillement.

La figure III.32 montre quelques exemples des images MEB et des cartographies EBSD des fissures analysées pour les différents échantillons.

Sur ces images les flèches rouges montrent les fissures FI transgranulaires, les flèches bleues présentent les fissures FI intergranulaires.

Les résultats des analyses effectuées sur les différents états sont présentés dans le tableau III.9 et sur la figure III.33.

Dans la suite on examine les caractéristiques des fissures en lien avec les orientations cristallographiques.

### III.2.b.ii Distribution des désorientations aux joints de grains fissurés

A partir des scans EBSD réalisés sur les échantillons I-H, T26 et S52, ainsi que sur deux échantillons de référence non chargés en hydrogène : l'état initial non déformé (noté I-B) et l'état cisailé jusqu'à  $\gamma=90\%$  (noté C-B), la distribution des angles de désorientation aux joints de grains concernés par les fissures a été examinée pour voir si elle présentait des caractéristiques particulières. On nomme J-I les joints de grains séparés par des fissures intergranulaires et J-T les joints de grains traversés par des fissures transgranulaires.

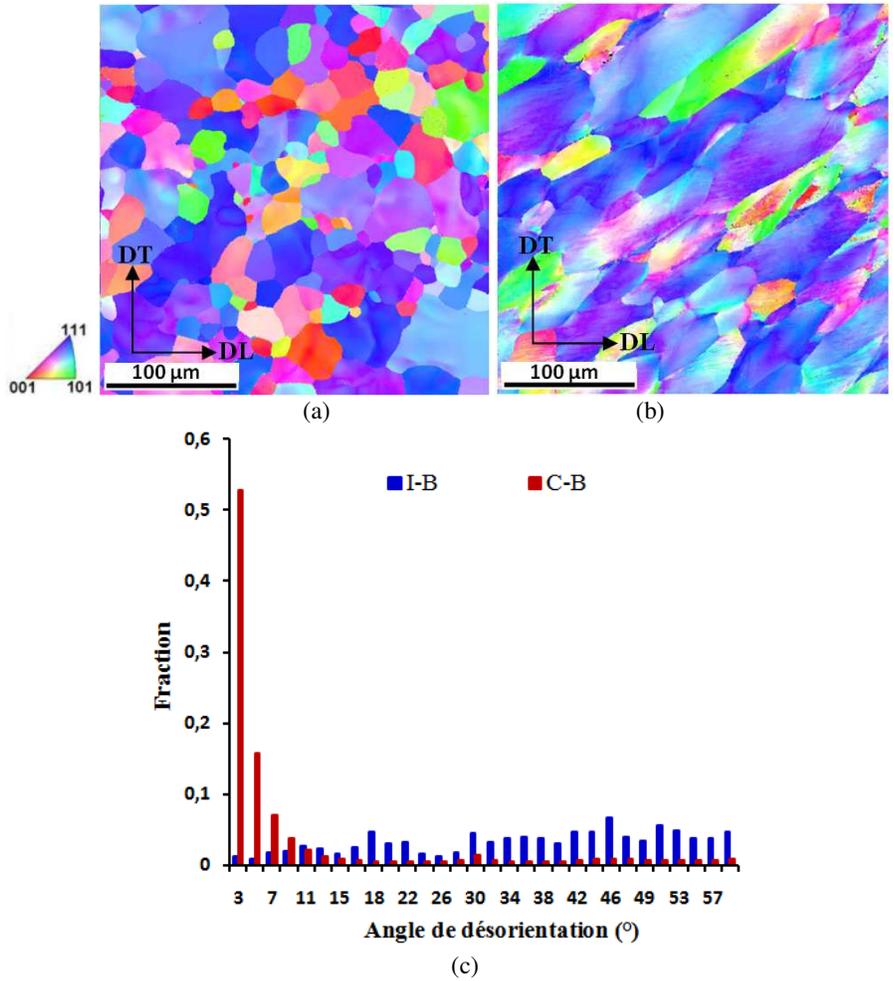


Figure III.34. Cartographies EBSD de figures de pôles inverses (direction DN) de l'état (a) I-B, (b) C-B et (c) distribution des angles de désorientation correspondant.

La détermination des angles de désorientation est effectuée par le traçage de profil de désorientation de part et d'autre de chaque joint.

Pour les états de référence non chargés en hydrogène, la distribution de désorientation dans l'état initial I-B est caractéristique d'un état recuit, avec une distribution de désorientation sur un large domaine (de  $0^\circ$  à  $60^\circ$ ), avec prédominance de joints de forte désorientation (HABs High-Angle Boundaries, de désorientation supérieure à  $15^\circ$ ). Dans le cas C-B, fortement déformé en cisaillement, la distribution est au contraire majoritairement constituée de désorientation de quelques degrés, c'est-

à-dire des LABs (Low-Angle Boundaries). Ceci est dû aux évolutions de texture cristallographique locale pendant la déformation plastique, à cause des mécanismes de glissement et des structurations intragranulaires associées, notamment après de fortes déformations plastiques, comme visible sur la figure III.34b.

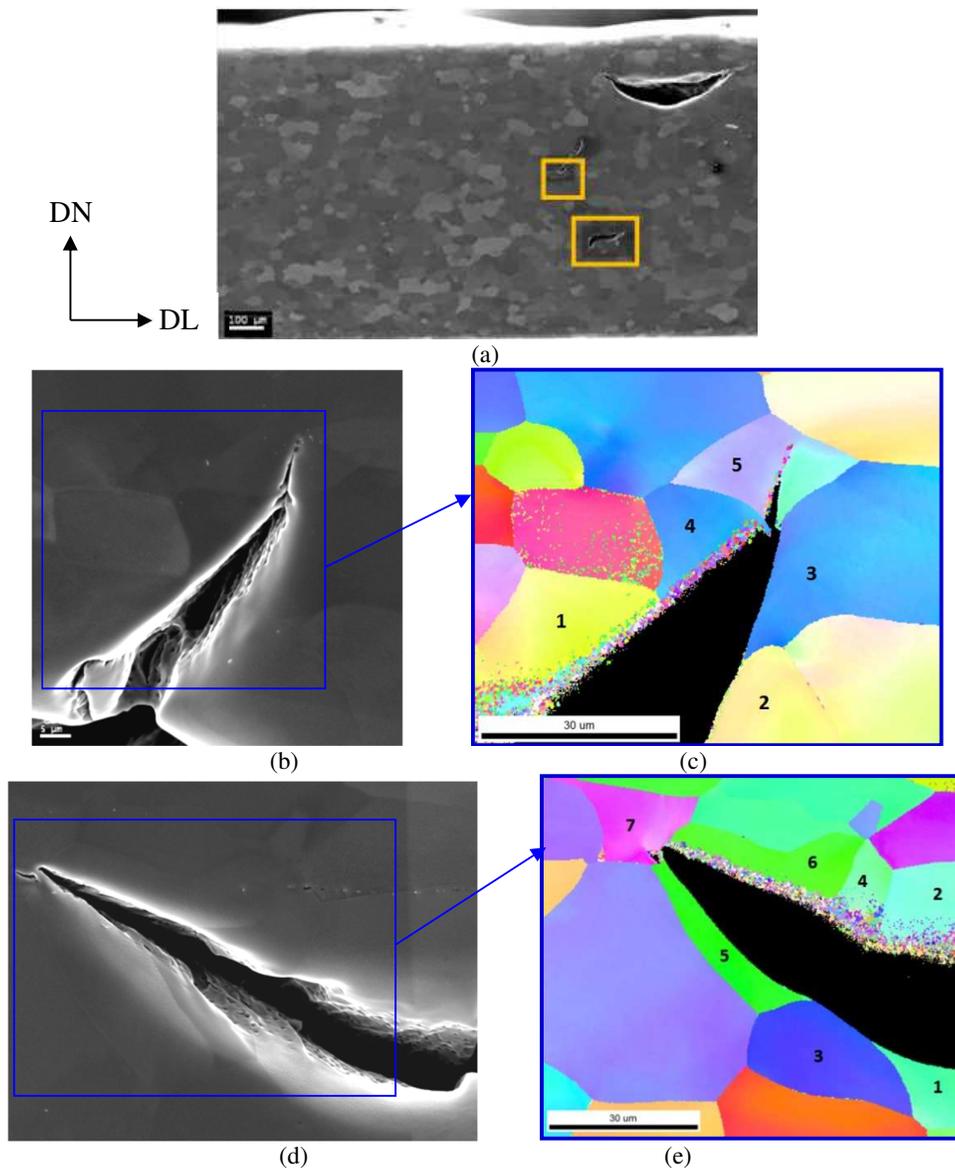


Figure III.35. (a, b, d) Exemples de fissures de l'état I-H sur les sections (DL, DN) en imagerie MEB et (c),(e) cartographies EBSD correspondantes (IPF de la direction DT).

Les figures III.35 à 37 montrent quelques exemples des fissures analysées dans les sections (DL, DN) des échantillons I-H, T26, S52. Selon la qualité du polissage, délicat à maîtriser, avec le fait que le polissage électrolytique a tendance à émousser les angles vifs, les premiers microns des bords de fissures ne sont pas toujours analysables par OIM (points non indexés sur les figures III.35c-d). L'analyse a été faite sur les cas sans ambiguïté.

La figure III.36 montre des scans EBSD effectués sur les fissures FI de l'état T26. On distingue nettement les hétérogénéités intragranulaires dues à la déformation plastique.

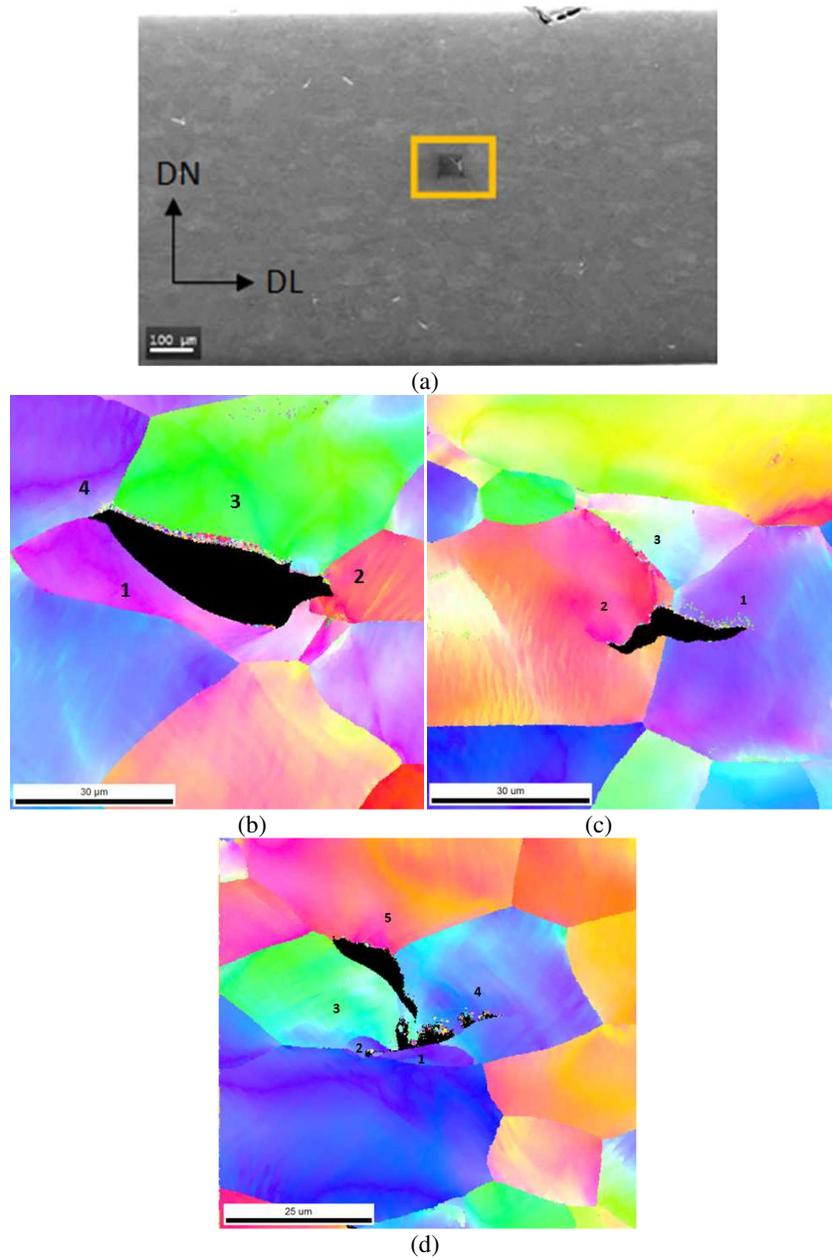


Figure III.36. Exemples de cartographies EBSD de fissures FI sur la section (DL, DN) de l'état T26.

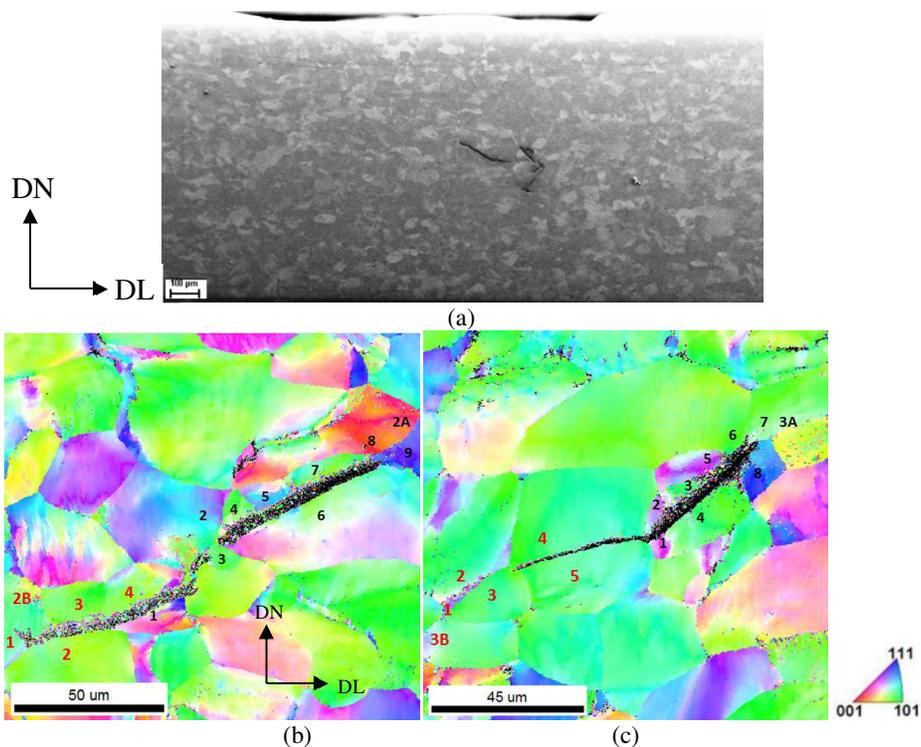


Figure III.37. Exemples de fissures dans la section (DL, DN) de l'état S52. (a) Image MEB, (b,c) cartographies EBSD (IPF de la direction DT).

La figure III.38a montre la distribution des joints J-T et J-I des fissures de l'état initial, et est comparée sur la figure III.38b avec la distribution des désorientations présentes dans le matériau (Etat I-B). On remarque la distribution des J-T (en bleu) et J-I (en rouge) couvre l'ensemble du domaine de désorientation, et concerne surtout les fortes désorientations.

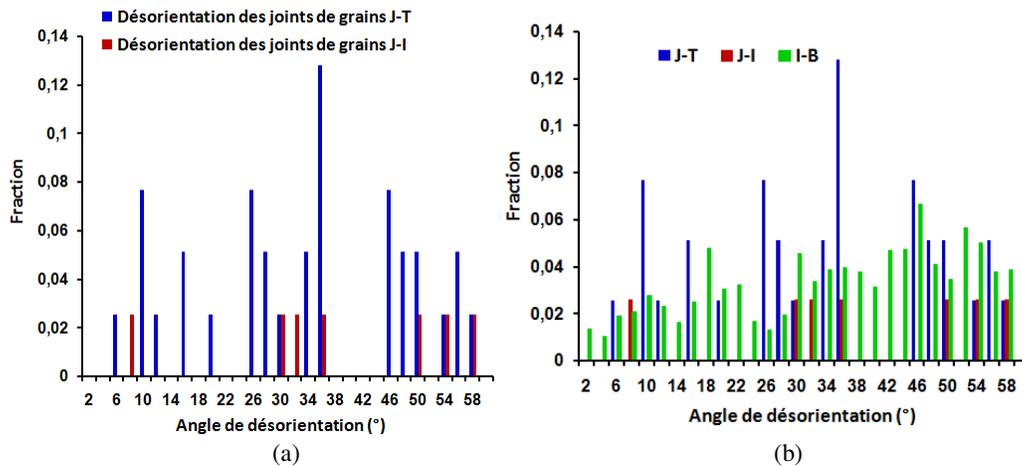


Figure III.38. Distribution de désorientations aux joints J-T et J-I (a) dans l'état initial et (b) comparaison à l'état initial non chargé.

La figure III.39, montre la distribution des désorientations aux joints de grains J-T et J-I dans les états déformés T26 (a) et S52 (b), et la figure IV.38c compare les distributions du S52 avec le C-B.

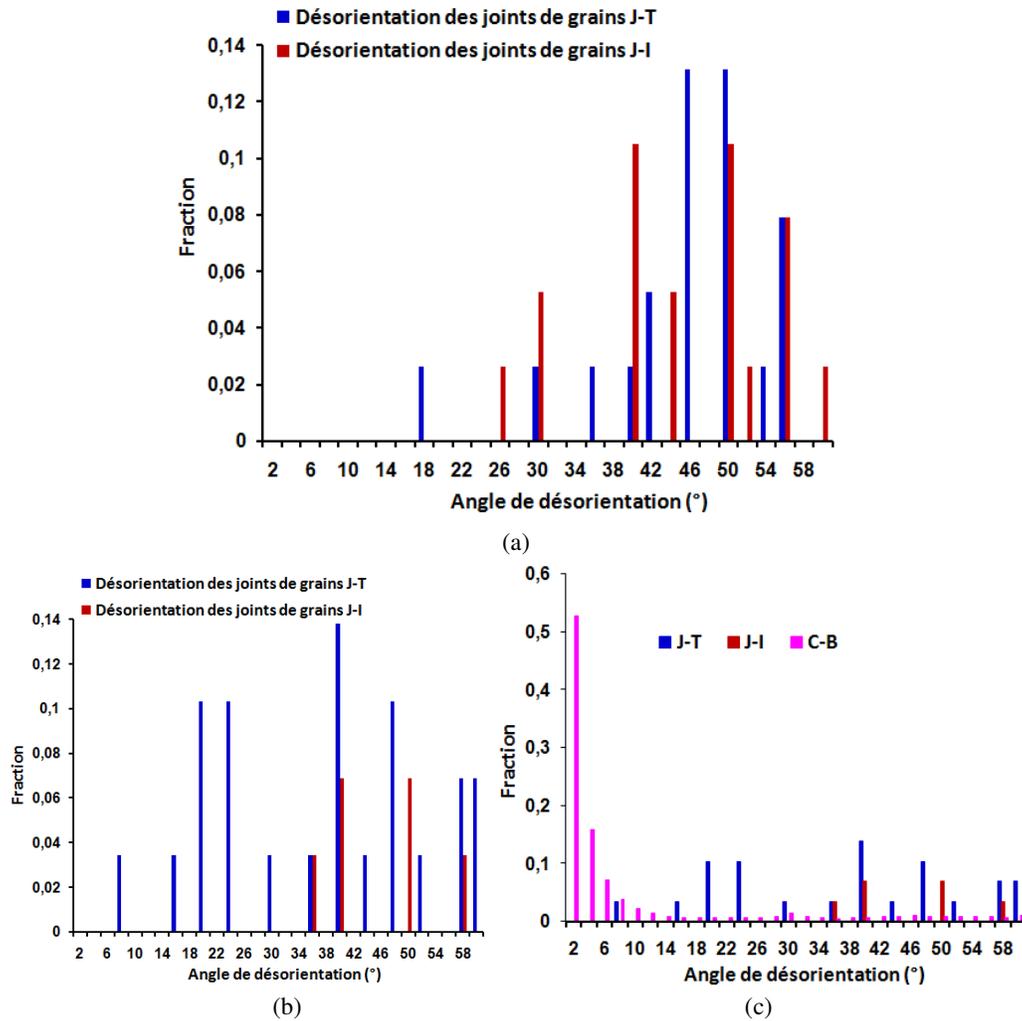


Figure III.39. Distribution de la désorientation des joints de grains J-T et J-I dans l'état (a) T26 et (b) S52, et (c) comparaison de S52 avec C-B.

Dans les états déformés T26 et S52, on constate également que les J-T et les J-I sont très majoritairement des joints à fortes désorientations (HABs). De plus la figure III.39c montre que dans l'état S52 où existe une forte proportion de LABs, toutes les fissures analysées, et notamment les fissures intergranulaires concernent des HABs.

Malgré une statistique relativement faible, ces résultats indiquent donc que les fissures induites par l'hydrogène ont tendance à se produire sur des joints à forte désorientation.

### III.2.b.iii Coïncidence des fissures transgranulaire avec les traces de plans de glissement

Comme la majorité des fissures sont transgranulaires, leur coïncidence avec des plans cristallographiques particuliers (plans de clivage ou des plans de glissement) a été étudiée dans les différents échantillons. Les plans cristallographiques intéressant à considérer sont a priori les plans de clivage pour le fer  $\alpha$ , et les plans de glissement. Dans le cas du fer  $\alpha$ , les plans de clivage sont les plans  $\{100\}$ , et les plans de glissement  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  sont les plans le plus souvent considérés, ainsi que les plans  $\{123\}$   $[110]$ .

Les analyses étant effectuées sur des surfaces, seules les traces des plans cristallographiques sont accessibles. On peut cependant considérer que si la statistique est suffisante et si les fissures sont

supposées planes, la coïncidence des traces de plans avec l'inclinaison des fissures sur les images indique la probable coïncidence du plan de fissure avec le plan considéré.

La trace d'un plan de normale  $\vec{n}$  sur une surface de normale  $\vec{z}$ , intersection des deux plans, est définie par  $\vec{n} \wedge \vec{z}$ . L'angle  $\theta$  que fait la trace avec une direction de référence  $\vec{x}$  de l'image est donc tel que  $\cos \theta = \vec{x} \cdot (\vec{n} \wedge \vec{z}) = \frac{n_y}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2}}$  où  $n_x, n_y, n_z$  sont les composantes de  $\vec{n}$  dans la base

orthonormée  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  liée à l'échantillon. S'agissant de plans cristallographiques, les composantes de  $\vec{n} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$  sont connues dans le repère cristal ( $\vec{e}_1=[100], \vec{e}_2=[010], \vec{e}_3=[001]$ ). En chaque point de mesure d'une cartographie EBSD, le logiciel de post-traitement OIM donne les angles d'Euler  $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  qui permettent de passer du repère cristal au repère échantillon :

$$\begin{pmatrix} \vec{e}_1 \\ \vec{e}_2 \\ \vec{e}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \sin\varphi_1\sin\varphi_2\cos\phi & \sin\varphi_1\cos\varphi_2 + \cos\varphi_1\sin\varphi_2\cos\phi & \sin\varphi_2\cos\phi \\ -\cos\varphi_1\sin\varphi_2 - \sin\varphi_1\cos\varphi_2\cos\phi & -\sin\varphi_1\sin\varphi_2 + \cos\varphi_1\cos\varphi_2\cos\phi & \sin\varphi_2\sin\phi \\ \sin\varphi_1\sin\phi & -\cos\varphi_1\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{x} \\ \vec{y} \\ \vec{z} \end{pmatrix}$$

et donc de calculer les composantes  $n_x$  et  $n_y$ . On obtient :

$$\begin{aligned} n_x &= h(\cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \sin\varphi_1\sin\varphi_2\cos\phi) + k(\sin\varphi_1\cos\varphi_2 + \cos\varphi_1\sin\varphi_2\cos\phi) + l(\sin\varphi_2\cos\phi) \\ n_y &= h(-\cos\varphi_1\sin\varphi_2 - \sin\varphi_1\cos\varphi_2\cos\phi) + k(-\sin\varphi_1\sin\varphi_2 + \cos\varphi_1\cos\varphi_2\cos\phi) + l(\sin\varphi_2\sin\phi) \end{aligned}$$

Par ailleurs l'angle d'inclinaison  $\theta_{fiss}$  d'une fissure avec la direction  $\vec{x}$  peut être mesuré expérimentalement sur les images, via un « rapporteur » numérique accessible sur un logiciel de traitement d'image comme Gimp. La précision de mesure a été estimée à 1°. La comparaison des angles  $\theta$  et  $\theta_{fiss}$  permet donc de déterminer la coïncidence ou non de la fissure avec la trace considérée. Les fissures considérées sont celles dont le bord peut être considéré comme suffisamment rectiligne. Les points de mesure sont choisis à proximité du bord de fissure. Quelques exemples sont montrés sur les figures III.40a-b et la figure III.41a-c. Le nombre de cas traités était 21 pour l'état I-H, 16 pour l'état T26 et 17 pour l'état S52.

Pour chaque fissure, les angles  $\theta$  et l'écart  $\Delta = |\theta - \theta_{fiss}|$  ont été calculés pour les plans {100} (3 plans), {110} (6 plans) et {112} (12 plans) à l'aide d'un programme excel. Pour chaque famille la plus petite valeur de  $\Delta$  est retenue.

La différenciation des fissures entre les traces de plans de glissement {110} et {112} est possible si les écarts entre les valeurs de  $\Delta$  sont supérieurs à 1°, et le plan choisi est celui qui présente la valeur minimale, sinon le cas est considéré comme indéterminé avec les deux plans possibles.

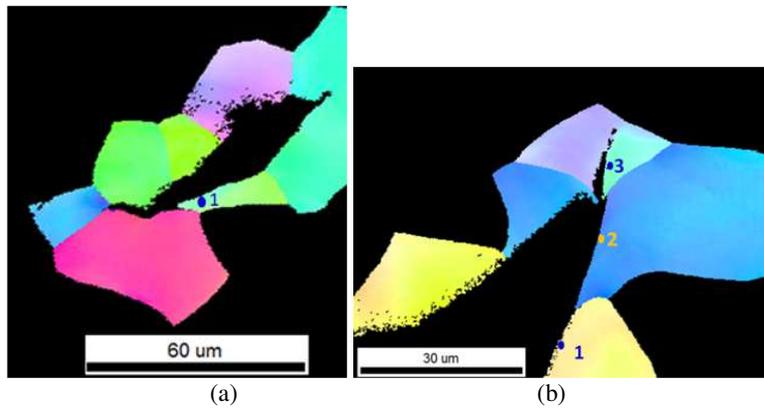


Figure III.40. Exemples de points considérés (numérotés) pour l'analyse de la coïncidence fissures - plans cristallographiques. Etat I-H.

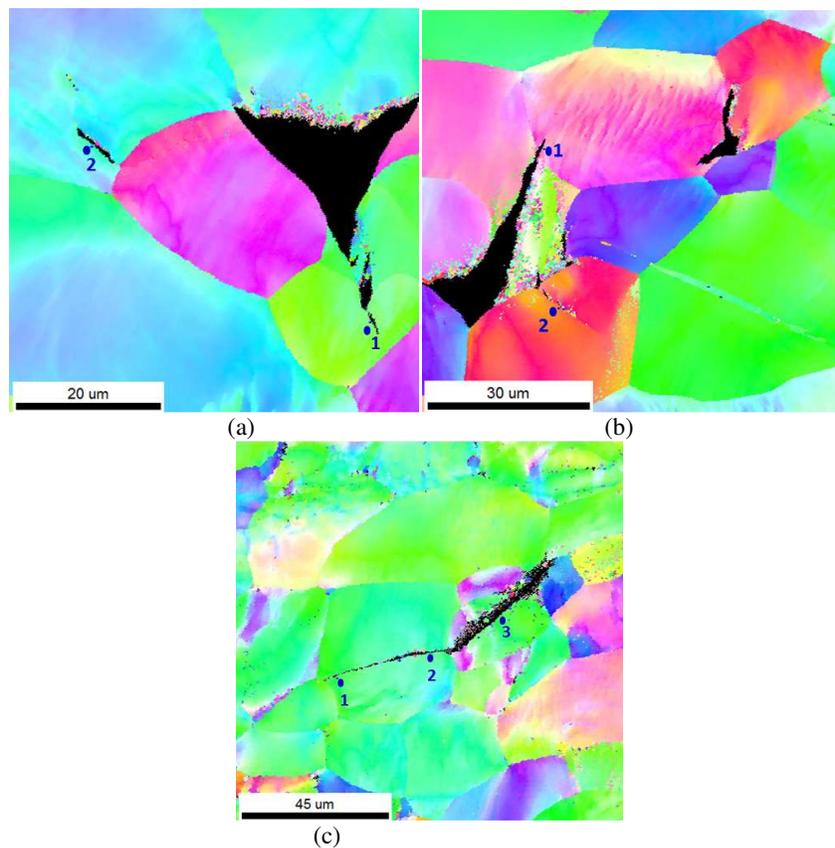


Figure III.41. Quelques exemples de coïncidence fissures - plans cristallographiques, (a, b) état T26, (c) état cisailé S52.

La figure III.42, montre les résultats obtenus pour les différents échantillons. Les mesures effectuées montrent que quasiment toutes les fissures analysées cas par cas, ont tendance à suivre des plans de glissement c.à.d. que les valeurs de  $\Delta$  (angle minimale entre les fissures et les traces des plans cristallographiques) pour les plans de clivage  $\{100\}$  sont importantes par comparaison à celles trouvées entre les plans de glissement.

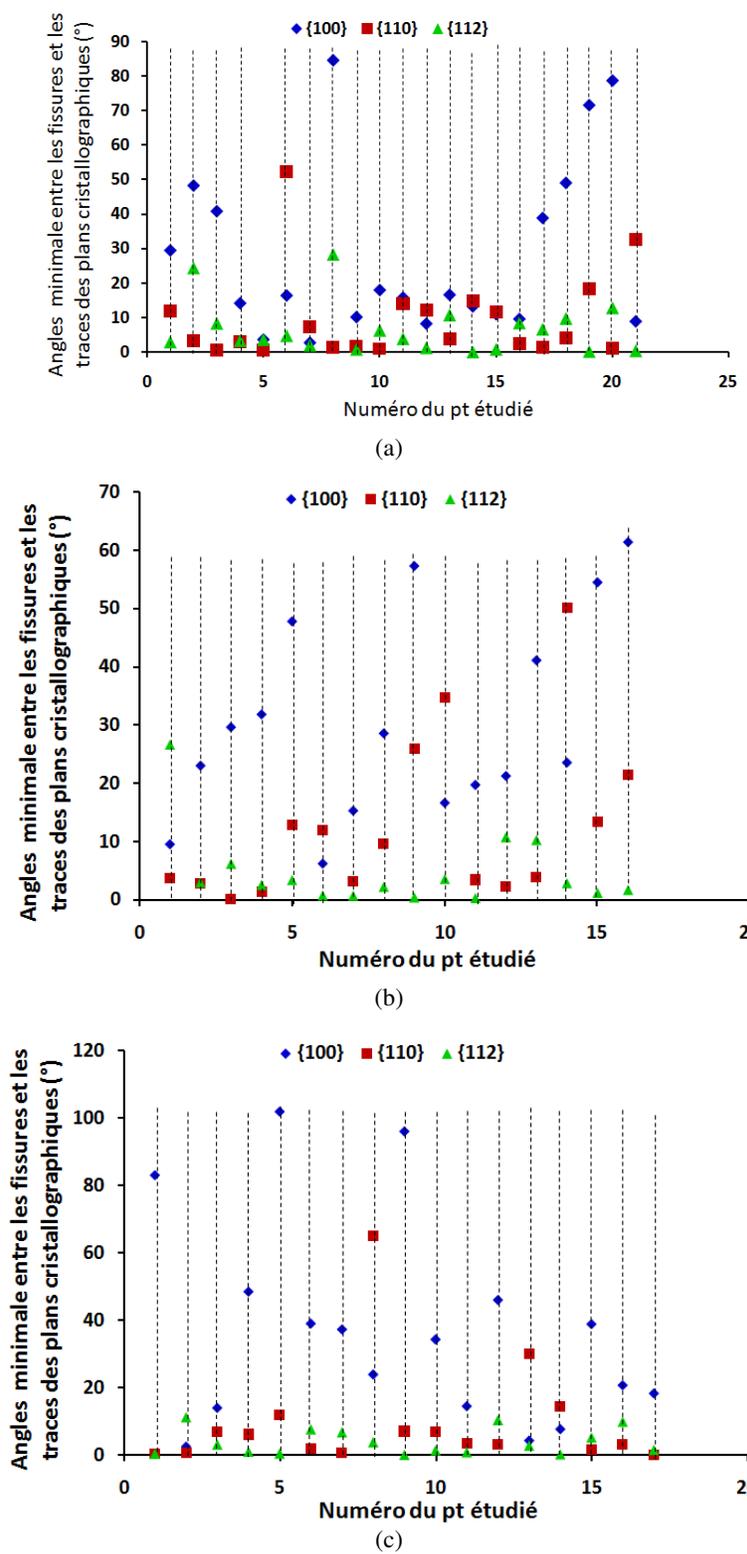


Figure III.42. Comparaison de valeur d'angle suivant chaque cas de mesure (a, b, c) respectivement de l'état I-H, T26 et S52.

La figure III.43 synthétise la fréquence du nombre de cas de fissures selon les plans {110}, {112}, et {110} ou {112}. On constate une tendance à une légère augmentation des cas de plans {112} dans les états déformés par rapport à l'état initial.

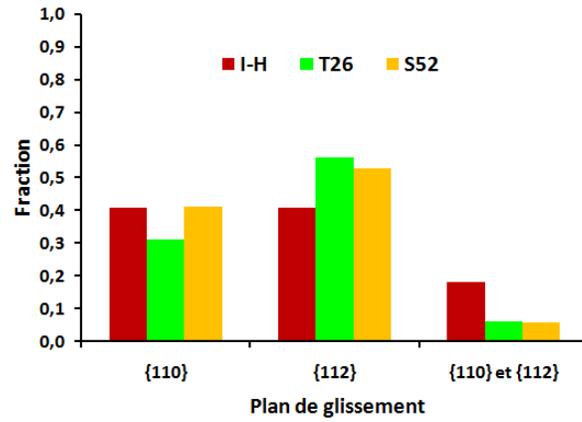


Figure III.43. Fraction numérique de la coïncidence des fissures avec la trace de plans de glissement pour les cas I-H, T26, S52.

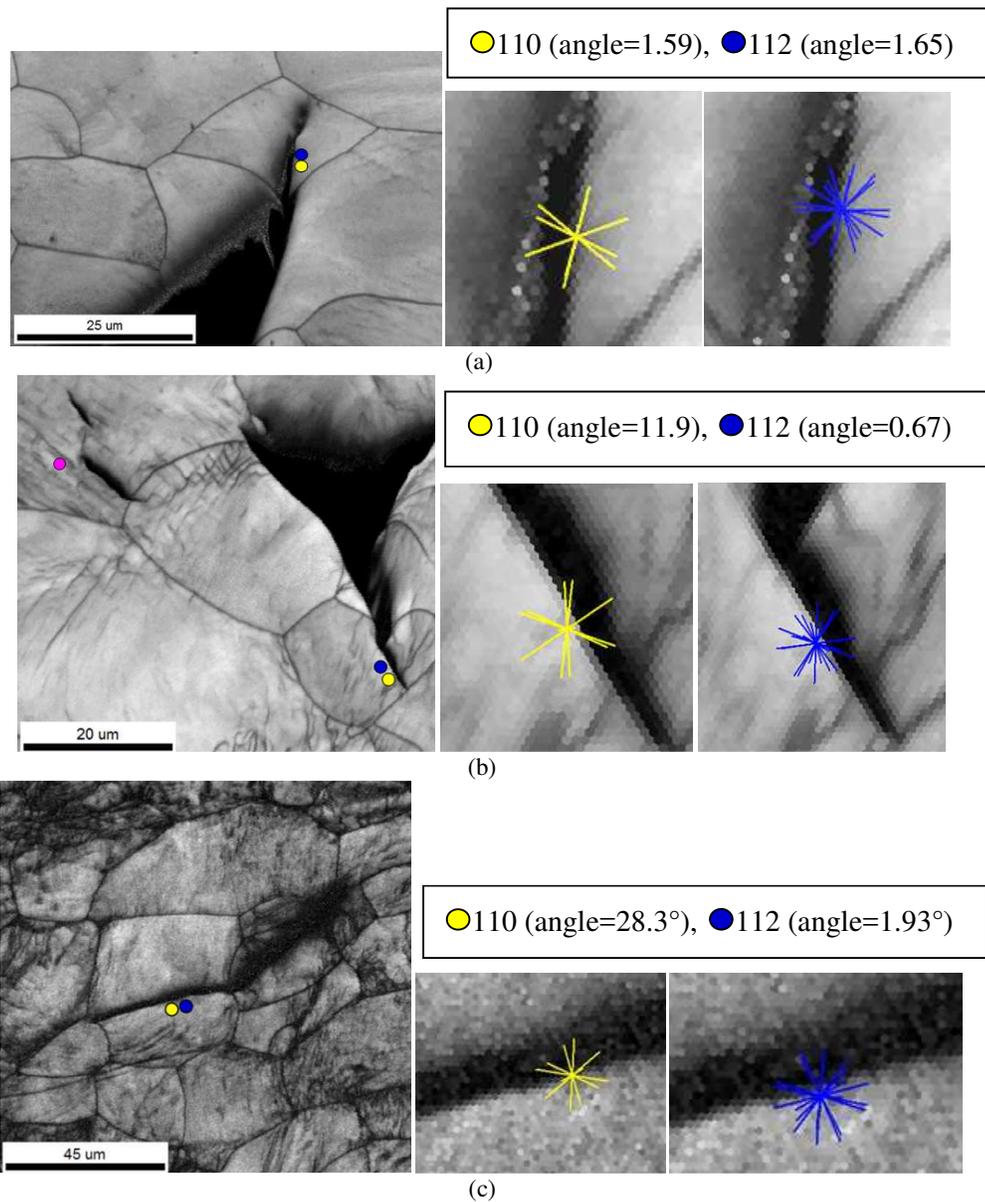


Figure III.44. Illustrations de la coïncidence ou non des traces de plan de glissement {110} (en jaune) ou {112} (en bleu) avec les fissures des états (a) I-H, (b) T26, (c) S52.

La figure III.44 présente quelques cas d'illustration de trace des plans de glissement avec les fissures de l'état I-H, T26 et S52. Un cas d'incertitude entre les plans  $\{110\}$  et  $\{112\}$  est montré figure III.44a et des cas d'identification de plans  $\{112\}$  sont montrés sur les figures III.44b et c. On remarque également dans les figures III.44b-c les parois intragranulaires dues à la déformation plastique.

### III.2.b.iv Etude des fissures et bandes sur les surfaces des échantillons cisailés

Dans la partie II.4.b.2 de chapitre II, des bandes de localisation ont été observées par de l'imagerie MEB à la surface (DL, DT) des échantillons cisailés S29 et S52 avant chargement cathodique. Après chargement cathodique, des observations MEB ont été effectuées à la surface (DL, DT) par des images MEB, avec un approfondissement des observations pour les états les plus fortement cisailés.

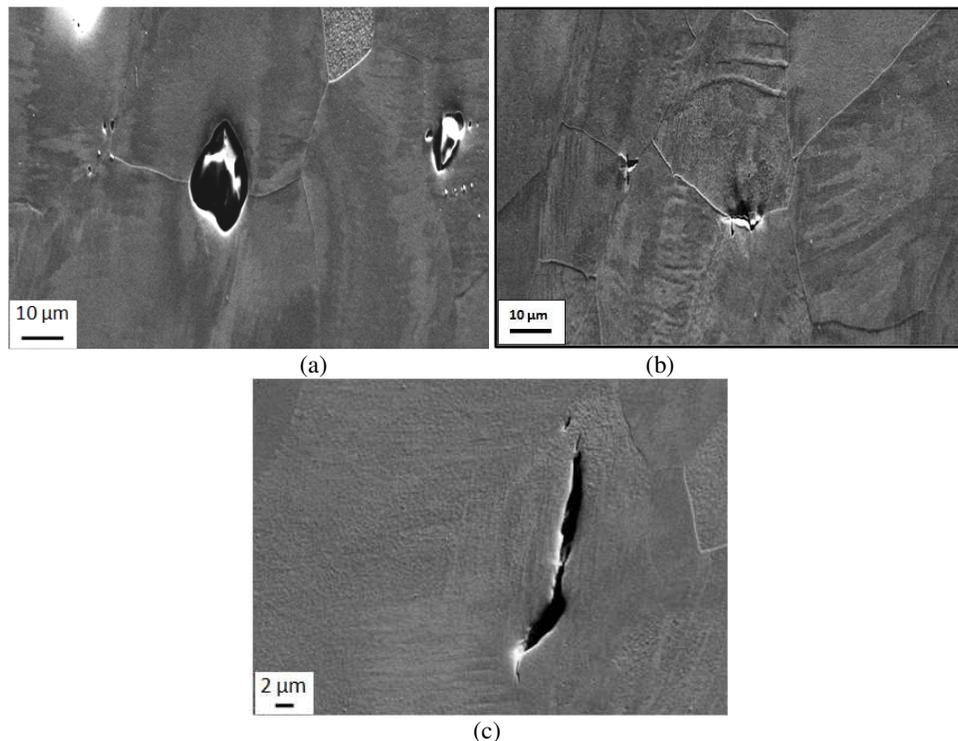


Figure III.45. Images MEB des fissures observés sur la surface (DL, DT) de l'état S29.

Beaucoup de fissures observées dans l'état S29 ont l'aspect de celles observées dans la figure III.45a. Ces fissures correspondent à des fissures formées sous les cloques caractérisées dans la première partie de ce chapitre (FC) : lors de polissage effectué sur la surface (DL, DT) un enlèvement de cloques peut se produire laissant des fissures circulaires apparentes.

Les images MEB observées (Figure III.45) révèlent également des bandes de localisation dans les grains (Figure III.45b), mises en évidence par le polissage électrolytique, et des fissures qui se produisent soit d'une manière indépendante par rapport à la bande de localisation (Figure III.45b) sur les joints de grains (intergranulaires) soit selon la direction des bandes de localisation formées dans les grains (Figure III.45c).

Les cartographies EBSD (Figure III.46) mettent en évidence les désorientations intragranulaires, sans que n'apparaisse de relation systématique avec les fissures. Deux types de fissures ont été caractérisées, la zone fissurée (1) située dans un grain désorienté et qui suit des lignes de glissement localisées dans ce grain, la deuxième zone fissurée (2) dont la fissure est formée sur une jonction triple. Dans les deux cas on note l'importance des joints à faible désorientation (LABs).

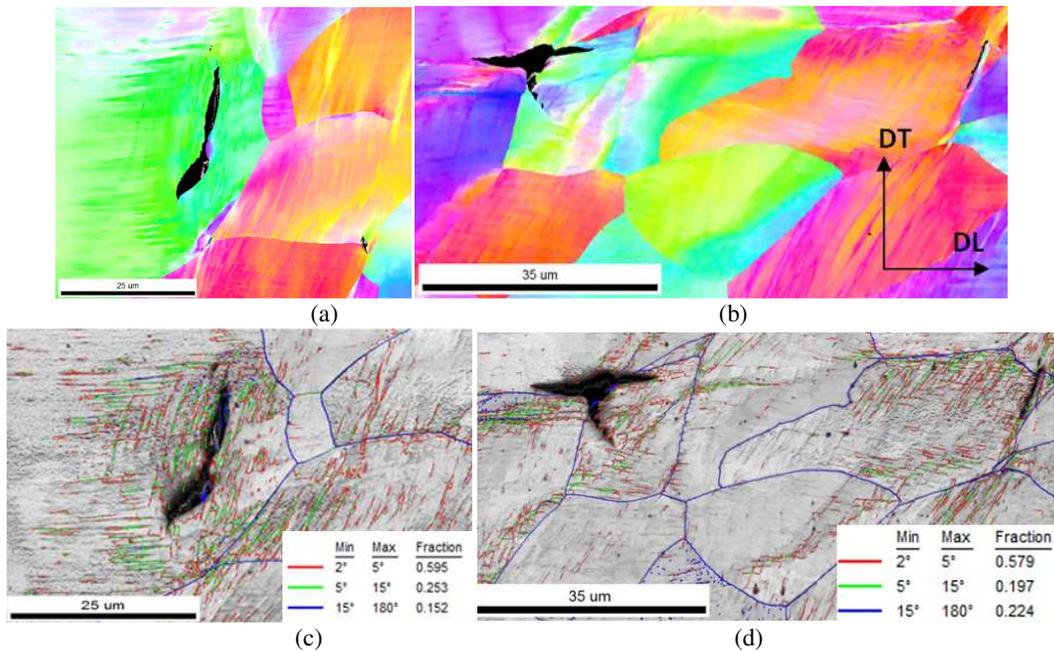


Figure III.46. Cartographies EBSD et d'indice de qualité (IQ) des zones contenant des fissures des échantillons S29 dans le plan (DL, DT) : (a, c) zone fissurée 1, (b, d) zone fissurée 2.

Dans l'état S52, les bandes de localisation sont beaucoup plus marquées (Figure III.47). De nombreuses fissures suivent ces bandes, à l'intérieur des grains, et franchissent parfois les joints de grains, comme visible sur la figure III.47. Ces fissures parallèles aux bandes de localisation sont rectilignes, et parfois présentent une forme en escalier (Figure III.47a). Elles sont beaucoup moins ouvertes que celles de la figure III.45. Contrairement à l'état S29, on ne trouve pas dans cet état de fissures sous cloques, ce qui est normal vu la très faible présence de cloques dans cet état.

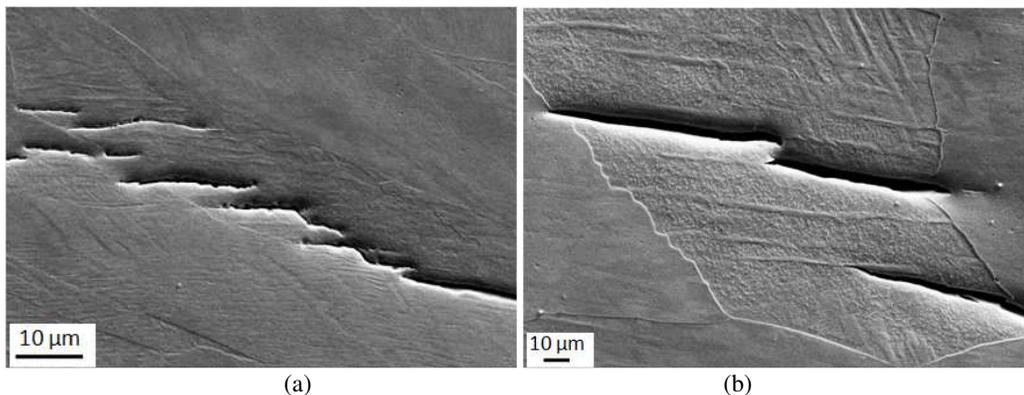
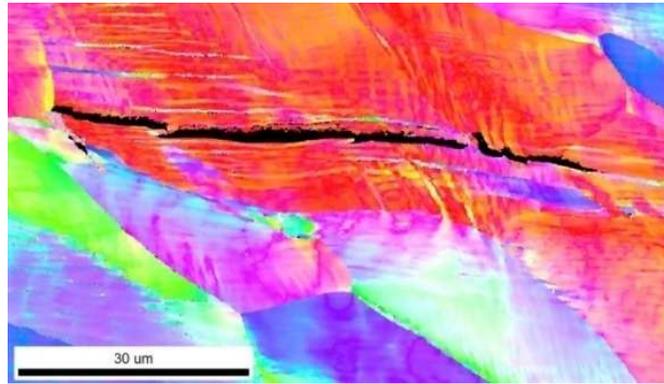


Figure III.47. Images MEB des fissures observés sur la surface (DL, DT) de l'état S52.

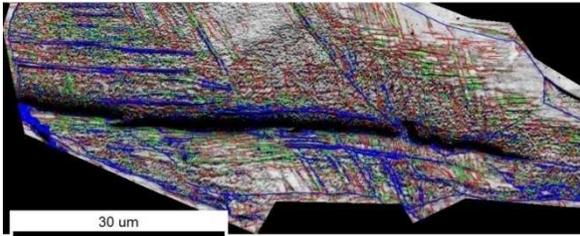
Les figures III.48 et 49 montrent les cartographies EBSD de deux zones fissurées 1 et 2. Dans les deux zones on voit le morcellement de grains en bandes quasi-parallèles, avec des fissures le long de ces bandes. On distingue également dans la zone 1 (Figures III.48) des branchements secondaires de la fissure principale qui semblent également s'appuyer sur ces bandes, partiellement selon des orientations différentes. Dans la zone 2, plusieurs fissures parallèles selon les bandes principales sont visibles, et des amorces de fissures intergranulaires semblent également s'appuyer sur ces bandes.

Dans les deux cas, l'analyse des désorientations dans le « grain » fissuré fait apparaître, outre des LABs caractéristiques des désorientations intragranulaires, une proportion importante de joints de fortes désorientations (HABs) au niveau des bandes de localisation (Figure III.48b et III.49c). Ainsi,

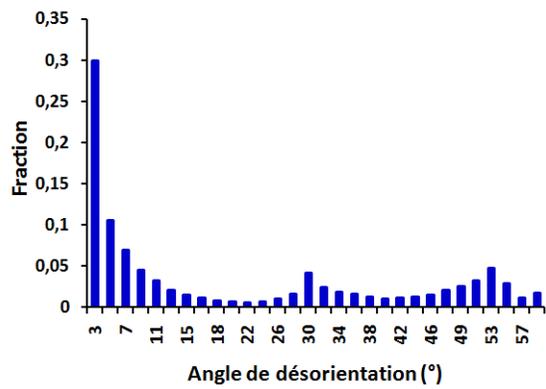
les fissures qui paraissent « intragranulaires » sont en fait situées sur des parois autant (sinon plus) désorientées que les joints de grain de l'état initial.



(a)

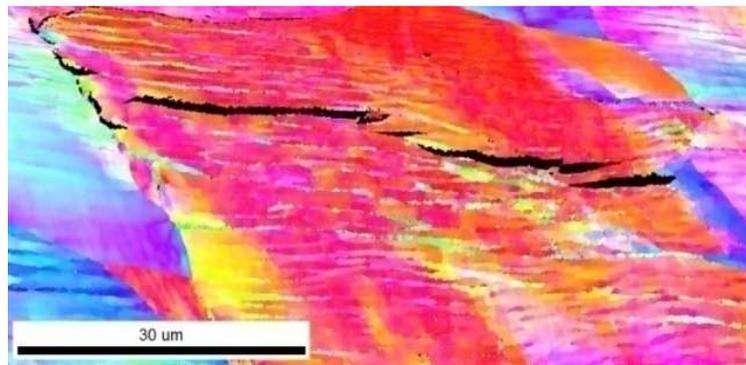


(b)

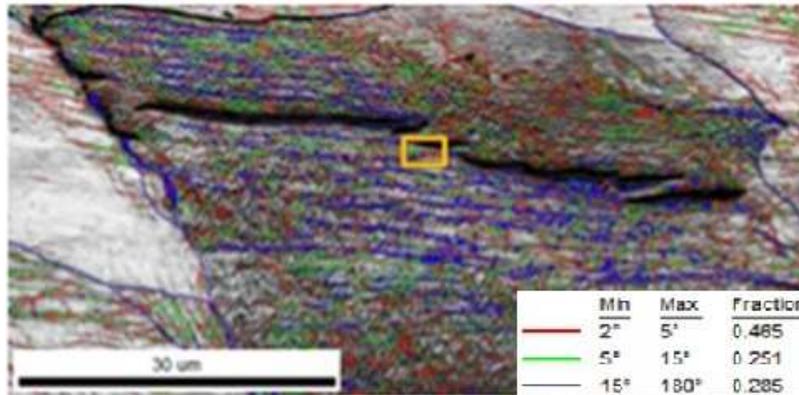


(c)

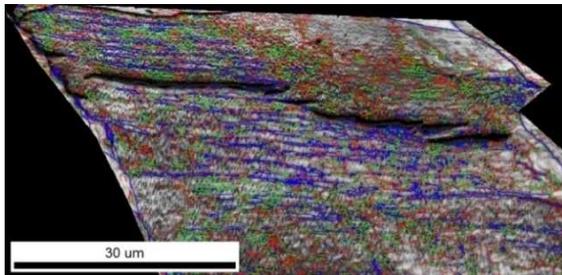
Figure III.48. Cartographies EBSD de la zone 1 : (a) IPF de la direction DN, (b) cartographie de facteur IQ et d'angle de désorientation, avec (c) la distribution correspondante de désorientation.



(a)



(b)



(c)

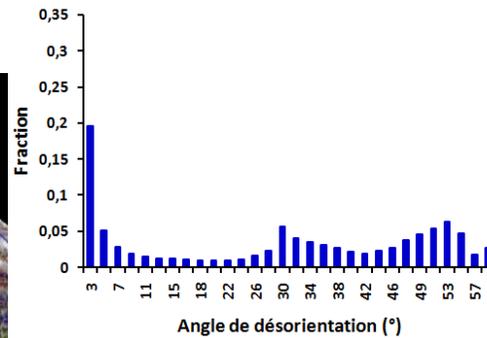
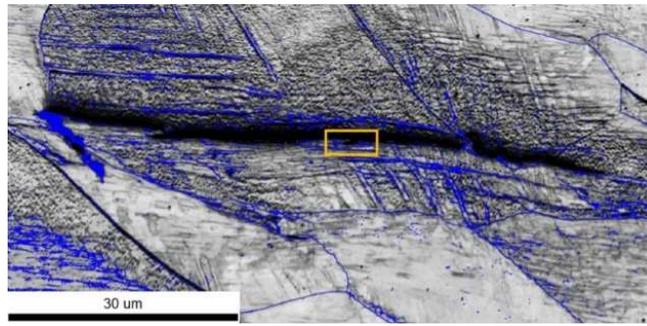
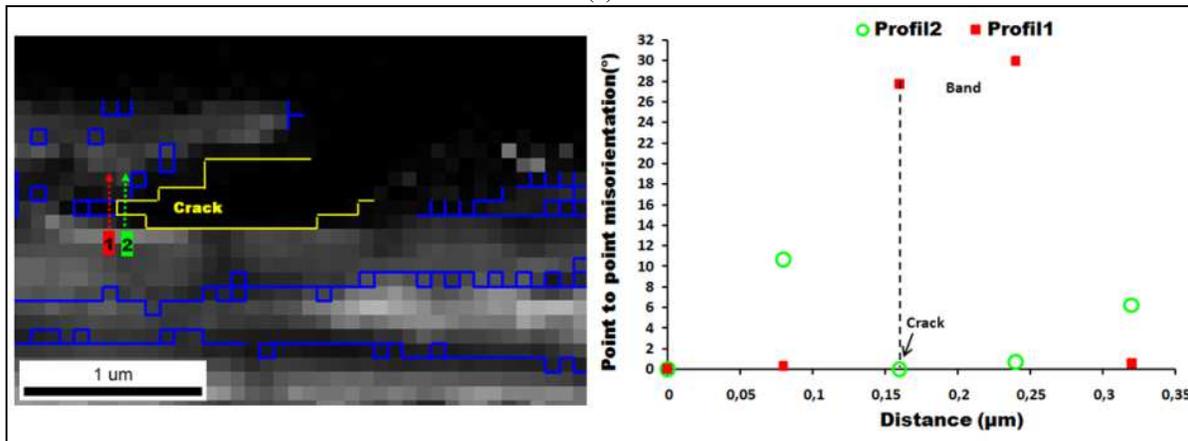


Figure III.49. Cartographies EBSD de la zone 2 : (a) IPF de la direction DN, (b) cartographie de facteur IQ et d'angle de désorientation, avec (c) la distribution correspondante de désorientation.

Une étude plus fine sur un zoom de la zone fissurée 2 (indiquée par un rectangle orange sur la figure III.49b) est montrée figure III.50. Le tracé de deux profils 1 et 2 en amont (1) et au travers (2) de la pointe de fissure montre que la fissure progresse le long de parois de forte désorientation (figurées en bleu les parois de désorientation supérieure à 15°). Le profil 1 traverse la bande de localisation délimitée par deux parois désorientées respectivement (Figure III.50b) de 28° et 30°. Dans le profil 2, la fissure, qui est alignée avec la bande a remplacé ces bandes.



(a)



(b)

Figure III.50. Etude d'un profil effectué sur un zoom de la zone fissurée 2/

L'analyse des profils ainsi que les scans effectués sur les échantillons cisailés S52, montrent clairement que la déformation plastique favorise la fissuration suivant des bandes de localisations à fortes désorientations dont la fraction s'accroît lorsqu'on augmente le taux de la déformation plastique appliquée (ici de  $\gamma=50\%$  à  $\gamma=90\%$ ).

### III.2.b.v Discussion

Les résultats ci-dessus montrent que les fissures induites par l'hydrogène dans le fer armco après chargement cathodique d'état déformés ou non :

- (i) sont majoritairement transgranulaires. Ce caractère transgranulaire a tendance à augmenter avec la déformation plastique ;
- (ii) se produisent sur (ou traversent) des joints de grains à forte désorientations (HABs) ;
- (iii) ne s'identifient pas avec des plans de clivage ;
- (iv) sont compatibles avec des plans de glissement  $\{110\}$  ou  $\{112\}$  ;
- (v) dans les échantillons fortement cisailés, la fissuration est souvent observée le long de fines bandes de localisation. Il est à noter que ces bandes de localisation, qui se manifestent après de grandes déformations de cisaillement, évoquent celles étudiées par Thuillier et al [111], sur des aciers doux déformés après changement de trajet (traction puis cisaillement).

Ces auteurs ont étudié la localisation en MET et ont montré que ces bandes sont associées à un système de glissement cristallographique, et leur densité intragranulaire augmente avec la

déformation appliquée. D'autres travaux ont également étudié la structuration des microstructures de dislocations après cisaillement monotone ou des changements de trajets [112].

Dans la littérature, l'analyse des fissures induites par l'hydrogène dans le fer ne concernent que des états non déformés. Tiegel [71] a également noté par analyse EBSD que les fissures ne correspondaient pas aux plans de clivage, et correspondaient probablement aux plans de glissement {110}, {112} ou {123}. Comme leurs traces se situent dans un intervalle de 10°, la distinction entre plans n'a pas été faite. Sur un acier ferrito-perlitique, Saleh [108] a également constaté que le caractère dominant des fissures était surtout transgranulaire, avec une tendance à se produire suivant des plans de glissement des grains ferritiques. Venegas [80, 81] a mis en évidence par EBSD sur un acier ferrito-perlitique que les fissures intergranulaires se produisent sur des joints de grains de forte désorientation (HABs). Il a également trouvé des fissures selon des plans de glissement {112} et {123}, mais aussi, contrairement aux autres études, des fissures transgranulaires suivant des plans {100}. La dominance du type de plan préférentiel n'a cependant pas été quantifiée.

Les résultats obtenus dans la présente étude sont donc globalement en accord avec les observations de la littérature sur le fer pur, et les complètent en apportant de nouveaux éléments sur les états déformés, pour lesquels n'existent pas de comparaisons directes avec des résultats de la littérature. Lunarska [85] a observé, dans le Fer déformé plastiquement par torsion (en même temps que le chargement en hydrogène), des fissures trans et intergranulaires. Une étude [113] effectuée sur un acier de pipeline exposé à un environnement acide montre que si cet acier est faiblement laminé à froid des fissures transgranulaires par clivage sont générées alors que si cet acier est fortement laminé à froid un changement de mécanisme se produit menant la formation des micro lacunes et des fissures secondaires. Par contre une autre étude sur différents aciers ne montre aucun effet significatif de la prédéformation effectuée par essai de traction sur les résultats de HIC [84].

L'influence de l'amplitude et du mode de déformation sur l'aspect et le cheminement des fissures dépend ainsi du matériau et des conditions d'essai. Dans la littérature, Hwang et al [86] avaient montré sur des monocristaux de fer déformés en stade I la corrélation entre l'orientation des fissures induite par l'hydrogène et les bandes de localisation selon des plans de glissement cristallographiques (direction [-112] d'un plan (110)), mais ces études étaient limitées à de faibles déformations plastiques (quelques pourcents).

Pour comprendre plus finement les mécanismes de fissuration par l'hydrogène sur les microstructures très déformées, il faudrait faire des études en MET, ce qui est au-delà des objectifs du présent travail.



# **IV Modélisation numérique du couplage entre la déformation plastique et transport d'hydrogène**

Dans le but d'approfondir les résultats expérimentaux obtenus, des travaux numériques ont été effectués, en se basant sur les développements effectués lors de la thèse de Nguyen [8, 96]. Ces derniers ont permis de mettre au point des outils numériques fiables pour simuler le couplage de la diffusion de l'hydrogène et des champs mécaniques, pour des structures macroscopiques ou polycristallines soumises à des chargements complexes.

Ces outils ont été repris et modifiés pour permettre la simulation macroscopique de structures tri dimensionnelles, puis ont été appliqués aux configurations expérimentales utilisées dans les chapitres précédents.

Une étude numérique sur le U a ensuite été réalisée, afin d'étudier la répartition de l'hydrogène dans un tel essai, que ce soit au niveau macroscopique ou à l'échelle du polycristal. Ces travaux permettent de reprendre les résultats de HT Nguyen en les améliorant, et en particulier, de travailler avec une géométrie expérimentale réelle.

Enfin, un développement final a permis de prendre en compte, en plus du piégeage par dislocations, un piégeage sur des pores remplis d'hydrogène, de manière à simuler le phénomène de cloquage, et plus particulièrement pour comprendre le lien entre pré-déformation, et cloquage, tel qu'observé dans le chapitre III.

Le code de calcul Abaqus v6.11 a été utilisé pour la réalisation des calculs ; les simulations ont été effectuées par la suite sur le cluster de calcul du LSPM.

## **IV.1 Implémentation de la loi de diffusion couplée**

Afin de pouvoir simuler le couplage entre diffusion et plasticité, des outils ont été développés au LSPM [8, 102] sous forme de procédures utilisateurs en fortran dans le code élément finis Abaqus.

On présentera dans un premier temps rapidement le logiciel utilisé, puis le principe des procédures utilisateurs. Enfin, la structure de l'implémentation et la stratégie suivie sont détaillées.

### **IV.1.a Le code élément finis Abaqus**

Abaqus est un logiciel de simulation par éléments finis, permettant de résoudre une large gamme de problème (magnétique, mécanique, thermique, fluide...). Ce logiciel est interfacé par un CAE (Computer-aided engineering<sup>1</sup>), ce qui permet un pré et post-traitement des données du problème élément finis que l'on souhaite traiter. Il est possible également d'interagir avec cette interface grâce à des scripts en python, ce qui permet l'automatisation de tâches, comme pour la définition de modèles très complexes, ou l'extraction d'informations de la base de données de sortie.

---

<sup>1</sup>[https://en.wikipedia.org/wiki/Computer-aided\\_engineering](https://en.wikipedia.org/wiki/Computer-aided_engineering), consulté le 13 décembre 2016

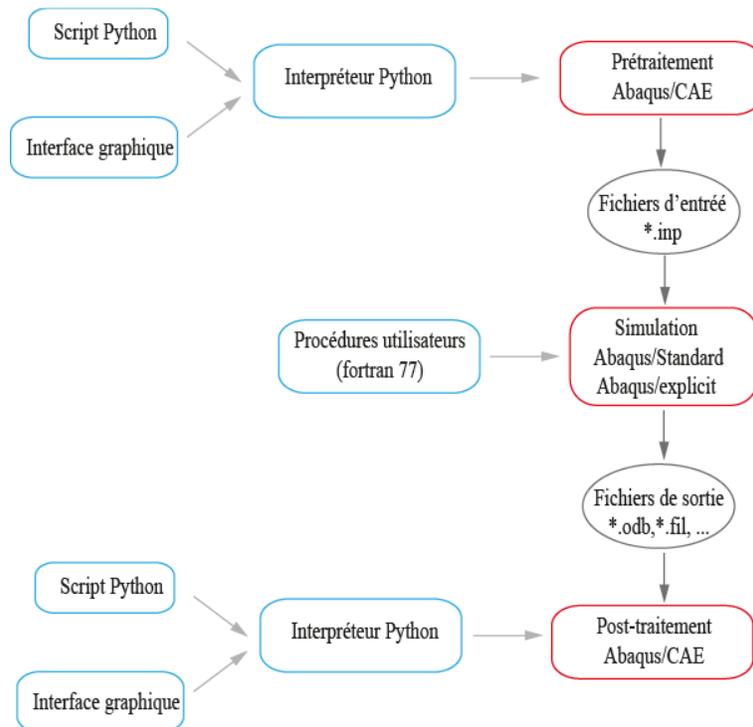


Figure IV.1. Schéma de résolution d'un problème par Abaqus [8].

Cette interface génère enfin toute la chaîne de commande qui permet de créer, lancer, et visualiser un problème élément finis (Figure IV.1). Lorsque le calcul est lancé se crée :

- un fichier d'entrée \*.inp, qui contient toutes les données du problème à traiter: les nœuds, les éléments, les comportements, les conditions limites, les paramètres de convergence ;
- divers fichier portant sur le statut du calcul (\*.log,\*.dat,\*.msg, \*.sta...) ;
- un fichier de sortie Output DataBase (\*.Odb), qui contient les grandeurs calculées par le logiciel.

#### IV.1.b Procédures utilisateurs

Le logiciel Abaqus, bien que ne donnant pas accès à son code source, permet à l'utilisateur de créer ses propres éléments de modèle à l'aide de programme en fortran 77 ou en C [114]. Parmi ces procédures il y a (pour ne citer que les plus utilisés dans le cadre de cette thèse) :

- ORIENT : définit un repère local en chaque point d'intégration du maillage ;
- UMAT : définit une loi de comportement ;
- UMATHT : définit un flux de matière ou de chaleur.

#### IV.1.c Implémentation de l'équation de diffusion couplée

La loi de diffusion couplée qui a été implémenté par HT Nguyen [8] est celle exprimée dans le chapitre I de cette thèse (voir eq. I.19).

En effet, Abaqus permet de coupler la diffusion (de chaleur ou de matière, le degré de liberté utilisé par le logiciel étant le même) aux champs mécaniques, mais de manière incomplète :

- la procédure ‘static’ permet de résoudre un problème thermomécanique dans lequel l’évolution spatio temporelle de la température est connue ;
- la procédure ‘mass diffusion’ permet de résoudre un problème de diffusion dans lequel l’évolution spatio temporelle de la contrainte hydrostatique est connue ;
- la procédure ‘coupletemp-displacement’ permet de résoudre un problème thermomécanique, dans lequel aucun champ n’est connu et en prenant en compte la variation des grandeurs mécaniques avec la température (mais pas l’inverse).

Aucune procédure ne permet de tout résoudre, y compris lorsque les champs mécaniques modifient la diffusion.

Pour implémenter l’équation de diffusion couplée, HT Nguyen a choisi de travailler avec la procédure ‘coupled temp-displacement’, et de développer deux procédures, en se basant sur [115] : une UMAT et une UMATHT. La première permet de calculer les champs mécaniques non convergés lors des boucles de Newton Raphson, et en particulier pour le calcul des grandeurs mécaniques (gradient de la pression hydrostatique surtout) [96]. L’UMATHT permet de définir la diffusion assistée par les champs mécaniques.

Grace à cette stratégie, les problèmes couplés mécanique et diffusif peuvent être résolus simultanément.

La stratégie d’implémentation, ainsi que les outils utilisés, sont présentées dans la Figure IV.2.

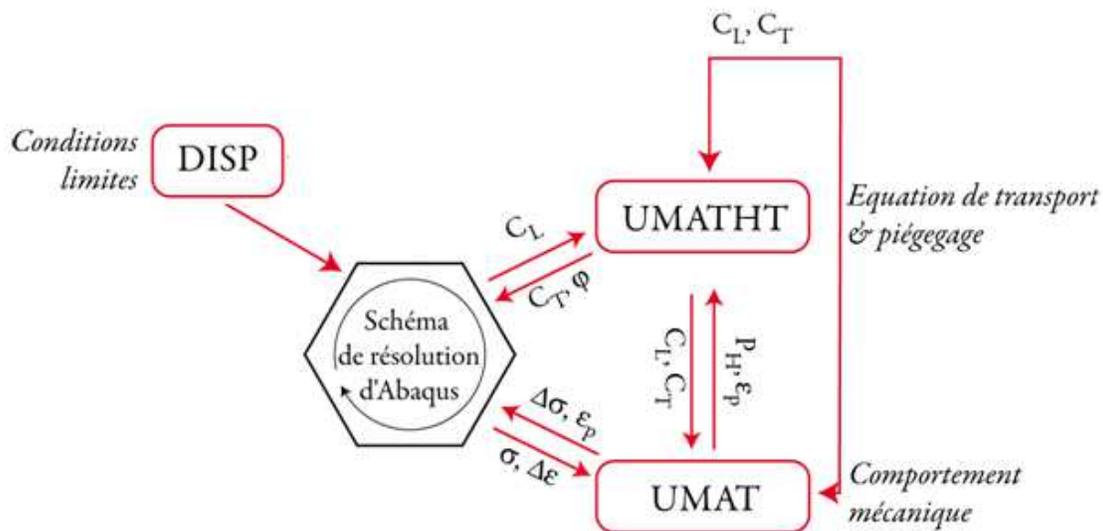


Figure IV.2. Stratégie d’implémentation des procédures utilisateur dans Abaqus [116].

Les grandeurs utiles sont échangées entre les procédures entre chaque boucle de l’algorithme de Newton Raphson d’Abaqus, pour chaque point de Gauss, grâce à des blocs *common*.

#### IV.1.d Cluster de calcul

Les calculs ont été effectués sur un cluster de calcul du LSPM qui présente 8 nœuds :

- 1 nœud de 2 processeurs à 4 cœurs, à 2,13 GHz et 24 Go de RAM ;
- 2 nœuds de 2 processeurs à 6 cœurs de 2,66 GHz et 96 Go de RAM ;
- 3 nœuds de 2 processeurs à 6 cœurs de 2,6 GHz et 128 Go de RAM ;

- 1 nœud, de 2 processeurs à 6 cœurs à 2,6 GHz et 32 Go de RAM ;
- 1 nœud de 2 processeurs à 4 cœurs à 2,93 GHz et 48 Go de RAM.

#### IV.1.e Application

Afin d'illustrer les résultats que l'on peut obtenir avec ces outils, ont été simulés les essais de chargement cathodiques des chapitres II et III.

Dans un premier temps, sont donnés les paramètres des modèles, puis les hypothèses de modélisation sont présentées, avant de donner les résultats. Le matériau considéré est le fer Armco, dans la mesure où c'est le matériau utilisé dans la partie expérimentale.

##### IV.1.e.i Loi de comportement et paramètres liés à l'hydrogène

On suppose que le comportement mécanique est élastoplastique isotrope, et que l'érouissage suit une loi saturante (de Voce).

$$\sigma_{eq} = \sigma_0 + R_{sat}(1 - e^{-C\varepsilon_p}) \quad (IV.1)$$

Où  $C$  et  $R_{sat}$  sont des paramètres du matériau.  $\sigma_{eq}$  est la contrainte équivalente de Von Mises,  $\sigma_0$  la limite élastique et  $\varepsilon_p$  la déformation plastique équivalente. La partie élastique est définie par le module de Young et le coefficient de Poisson  $\nu$ .

L'identification des paramètres d'érouissage a été effectuée à partir d'un essai de traction expérimental réalisé au LSPM, en utilisant la méthode des moindres carrés.  $E$  et  $\nu$  ont été prises à partir de la littérature [11]. Les différents paramètres identifiés sont donnés dans le tableau IV.1, tandis que la comparaison des courbes expérimentales et théoriques est donnée sur la Figure IV.3.

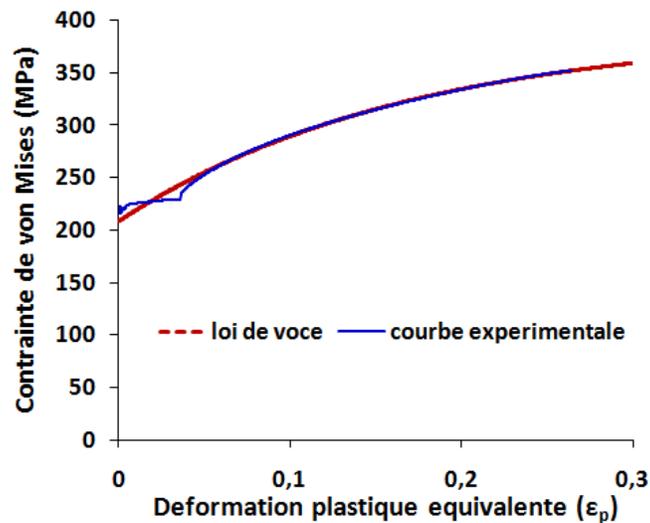


Figure IV.3. Courbe expérimentale (LSPM) et théorique, identifiée par les moindres carrés.

E (MPa)	$\nu$	$R_{sat}$ (MPa)	C	$\sigma_0$ (MPa)
200 000	0,3	181,62	5,70	209,26

Tableau IV.1. Paramètres du comportement mécanique du fer Armco identifiés sur les courbes expérimentales.

En ce qui concerne les paramètres de diffusion et de piégeage, ils ont été extraits de la littérature (Tableau IV.2).

$V_H$ [50, 89]	$D_L$ [89, 90]	$W_B$ [89]	$N_L$ [50, 89]	$C_0$ [89, 91]
$2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$	$1,27 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$	-60 kJ/mol	$8,46 \times 10^{28} \text{ atom}/\text{m}^3$	$2,084 \times 10^{21} \text{ atom}/\text{m}^3$

Tableau IV.2. Paramètres liés à l'hydrogène pour le fer Armco.

La densité de piège est donnée par [89] :

$$\log N_T = 23,26 - 2,33 \exp(-5,5\varepsilon_p) \quad (\text{IV.2})$$

#### IV.1.e.ii Conditions aux limites

Les éprouvettes sont de deux types, comme pour les essais (voir figure III.14a-b) de la partie (III.1.a.ii). Le calcul se fait en trois temps :

1. dans un premier temps, un déplacement est imposé jusqu'à obtenir le taux de déformation souhaité ;
2. le chargement est supprimé progressivement de manière à obtenir les éprouvettes pré-déformées ;
3. une concentration  $C_L=C_0$  (voir tableau IV.2) est imposée sur les surfaces immergées et  $C_L=0$  sur les surfaces émergées.

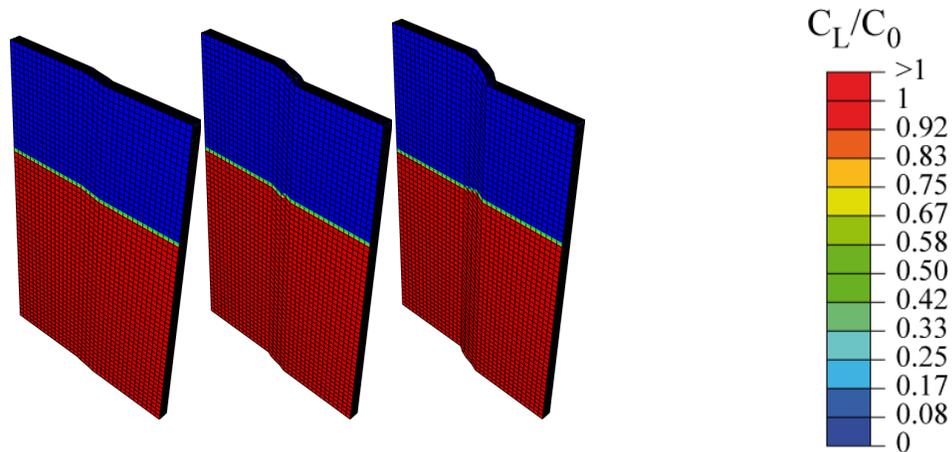


Figure IV.4. Carte des concentrations normalisées en hydrogène diffusif dans les éprouvettes pré-déformées en cisaillement ( $\gamma=20\%$ ,  $50\%$  et  $90\%$ ).

Afin de correspondre aux essais, la hauteur immergée est de 3 cm en traction et 2 cm en cisaillement : pour pouvoir appliquer une telle condition quelle que soit la pré-déformation imposée, une procédure DISP a été utilisée, qui permet de définir des conditions limites utilisateur. Un exemple est donné figure IV.4 : quel que soit le niveau de pré-déformation en cisaillement, la concentration  $C_L=C_0$  n'est imposée que sur la zone de 2 cm à partir du point le plus bas des éprouvettes.

Les éprouvettes sont maillées avec des éléments trilineaires à intégration complète.

#### IV.1.e.iii Développements complémentaires

Pour effectuer ces calculs, il a fallu généraliser la procédure développée par HT Nguyen aux calculs 3D avec des comportements isotropes : en effet, dans son travail, HT Nguyen a effectué des développements permettant d'effectuer des simulations couplées en 2D pour des matériaux isotropes (éléments bilinéaires à 4 nœuds et intégration complète) et 3D pour des matériaux polycristallins

(éléments trilineaires à 8 nœuds et intégration complète). Ce développement s'est basé sur une UMAT 3D de la littérature [117] et a été effectué par Y. Charles.

#### IV.1.e.iv Résultats

Sur la figure IV.5 est donnée la répartition de  $C_T$  dans les diverses éprouvettes pré-chargées en traction, lorsque le régime permanent est atteint. Comme attendu, le piégeage augmente avec la déformation plastique équivalente (suivant l'équation IV.2). La répartition de  $C_T$  est ici homogène, dès que le régime permanent est atteint, car la déformation plastique l'est.

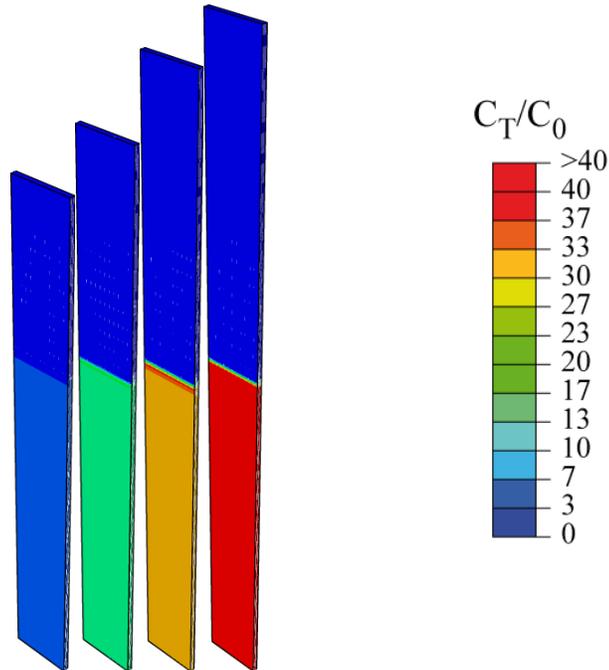


Figure IV.5. Carte des concentrations normalisées en hydrogène piégé dans les éprouvettes pré-déformées en traction ( $\epsilon=11\%$ ,  $20\%$ ,  $30\%$ ,  $35\%$ ).

Lorsque l'on regarde les cartes des contraintes équivalentes dans les éprouvettes pré déformées en cisaillement, on constate que, après décharge macroscopique, il existe des contraintes résiduelles non négligeables localisées tout autour de la partir utile (Figure IV.6). La déformation plastique, elle, est homogène dans cette zone.

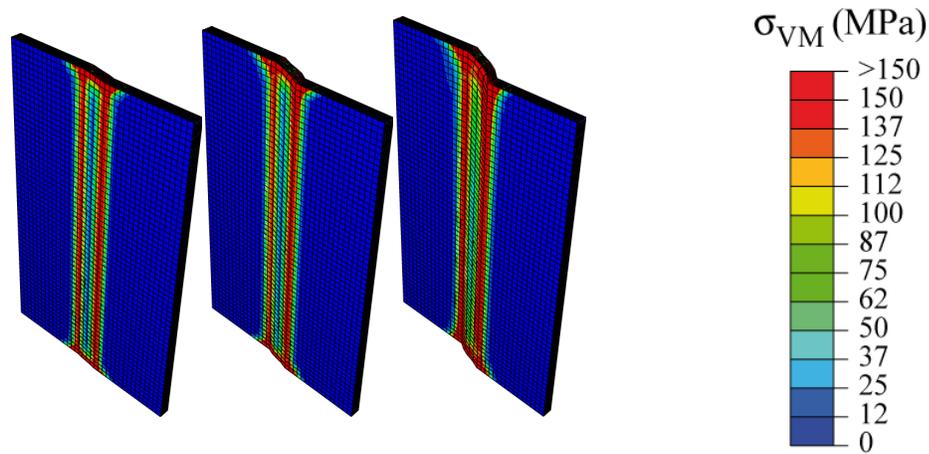


Figure IV.6. Carte des contraintes de Von Mises dans les éprouvettes pré-déformées en cisaillement ( $\gamma=20\%$ ,  $50\%$  et  $90\%$ ).

Sur la figure IV.7 est donnée la carte des  $C_T$  dans les éprouvettes lorsque le régime permanent est atteint. De même que pour la traction, plus la déformation plastique est importante, plus le piégeage est fort. On notera que ce dernier est localisé dans la partie utile de l'éprouvette. Pour  $\gamma=50\%$ , on retrouve les niveaux de piégeage de la traction ( $\epsilon=30\%$ ), soit  $C_T=30C_0$ , ce qui est logique vis à vis de la valeur de la déformation plastique associée dans les éprouvettes (respectivement  $27\%$  et  $30\%$  en cisaillement et en traction).

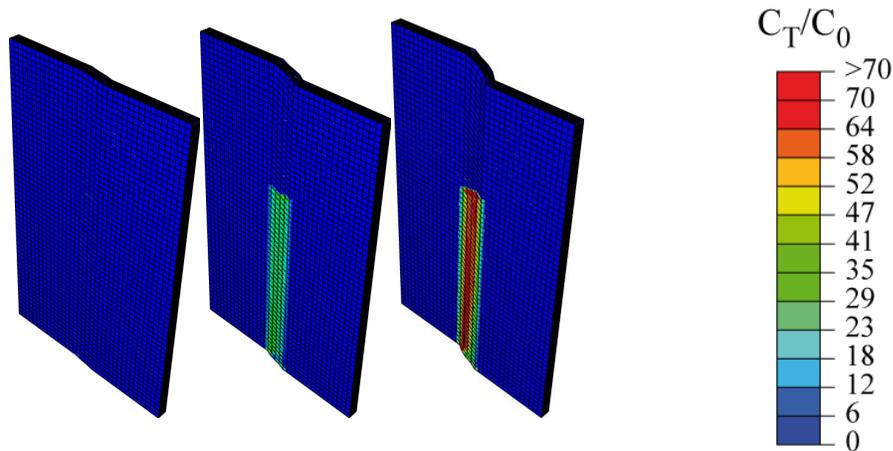


Figure IV.7. Carte des concentrations normalisées en hydrogène piégé dans les éprouvettes pré-déformées en cisaillement ( $\gamma=20\%$ ,  $50\%$  et  $90\%$ ).

Si l'on s'intéresse à la cinétique de chargement des éprouvettes en hydrogène, alors on observe que plus l'éprouvette est déformée, plus le temps mis pour atteindre le régime permanent est long ; cela est dû au délai mis pour remplir les pièges (le 'time lag' de la littérature [118-120, 94]).

Ce retard à la diffusion est illustré sur la figure IV.8 où l'on a tracé la quantité d'hydrogène piégé et diffusif dans les diverses éprouvettes au cours du temps (normalisées par le volume immergé  $V_i$ ).

Sur la figure IV.8b, on peut observer que globalement, les temps nécessaires pour atteindre le régime permanent sont plus cohérents entre les éprouvettes pré-déformées en cisaillement qu'en traction (pour des déformations plastiques semblables, comme par exemple pour  $\epsilon=12\%$  et  $\gamma=20\%$ ). Les niveaux maximums atteints sont également cohérents entre eux. A mesure que la déformation plastique s'accroît, la quantité de l'hydrogène piégé  $Q_T/V_i$  augmente.

La variation de  $Q_L/V_i$  pour les diverses éprouvettes (Figure IV.8) met en évidence deux comportements bien différents : pour les éprouvettes pré-déformée en traction, l'augmentation de  $Q_L/V_i$  est saccadée tout d'abord, puis augmente brutalement jusqu'à saturation et régime permanent. Pour le cisaillement, au contraire, la variation de  $Q_L/V_i$  est dans un premier temps très rapide, puis plus lente, jusqu'au régime permanent.

Ceci est dû à la répartition de la déformation plastique (et donc des pièges) dans l'éprouvette de cisaillement : en dehors de la partie utile, la diffusion est très rapide car il n'y a pas de déformation plastique, alors que l'hydrogène pénètre peu la zone utile.

On assiste donc à une forte croissance de  $Q_L/V_i$ , dont les caractéristiques ne dépendent pas de la valeur de  $\gamma$ . Une fois la zone non déformée en régime permanent de diffusion, la partie utile est encore en transitoire, et la vitesse de diffusion est d'autant plus lente que  $\gamma$  est grand.

Pour les éprouvettes déformées en traction, la déformation plastique est homogène et la diffusion de l'hydrogène est donc contrariée par la présence de piège. Une fois que tous ces derniers sont remplis, alors la diffusion peut se faire plus rapidement (ce qui explique l'augmentation brutale de  $Q_L/V_i$ , pour atteindre le régime permanent).

On notera enfin que les niveaux maximums de  $Q_L/V_i$  semblent plus important en traction qu'en cisaillement, mais c'est peut-être lié à un artefact de calcul de  $V_i$ , où à la présence de zones chargées dans les éprouvettes pré-déformées en cisaillement.

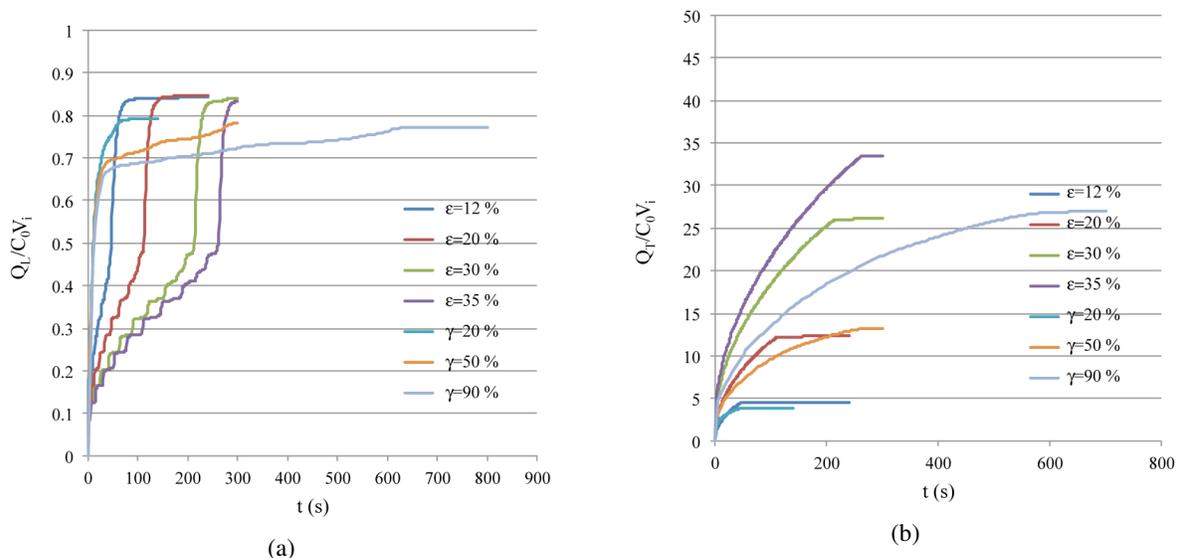


Figure IV.8. Evolution temporelle de la quantité totale normalisée d'hydrogène (a) diffusif et (b) piégé dans les éprouvettes pré-déformée.

Quoiqu'il en soit, les tendances observées sont en accord, qualitativement, avec les résultats de catharométrie (Figure II.38).

#### IV.1.e.v Application à l'essai de flexion en U

Des calculs ont également été effectués sur une configuration plus complexe, celle de l'essai de flexion en U ; ces calculs ont été faits à l'échelle macroscopique et à l'échelle du polycristal.

Le principe de l'essai est détaillé dans le chapitre II de cette thèse, les grandes lignes sont indiquées ci-dessous.

L'échantillon (une tôle mince) est posé sur deux supports, et un poinçon descend pour le plier de manière symétrique. Une fois le pliage effectué, l'échantillon est boulonné (Figure IV.9).

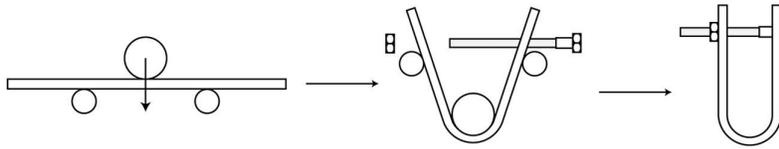


Figure IV.9. Mise en œuvre de l'essai de pliage en U (flexion 3 points) [96].

L'échantillon plié en forme de U est maintenu dans un état de déformation fixe, et est ensuite plongé dans la cellule de chargement cathodique, ce qui permet un chargement en hydrogène (Figure IV.10).

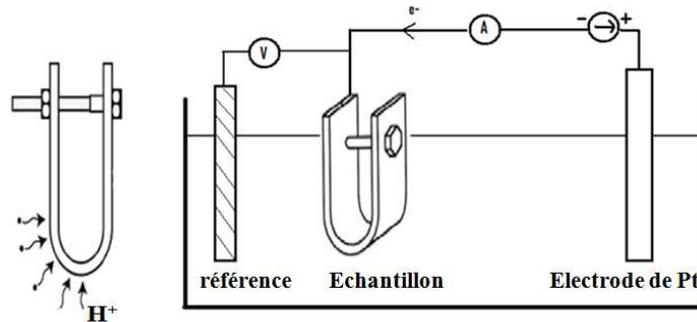


Figure IV.10. Chargement électrolytique de l'échantillon plié.

#### IV.1.e.v.1 Hypothèses de modélisation

La simulation numérique par éléments finis (EF), de cet essai a été effectuée en suivant les étapes expérimentales. Les paramètres mécaniques et de diffusion sont les mêmes que dans la partie IV.1.e.

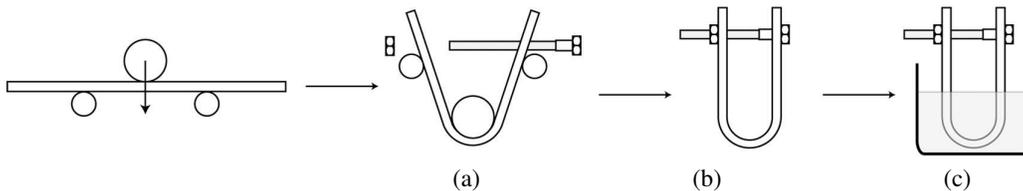


Figure IV.11. Principe de l'essai de pliage: (a) étape1, test de flexion à trois points, (b) étape2, enlèvement des outils et serrage des boulons, (c) étape3, chargement cathodique en hydrogène [97].

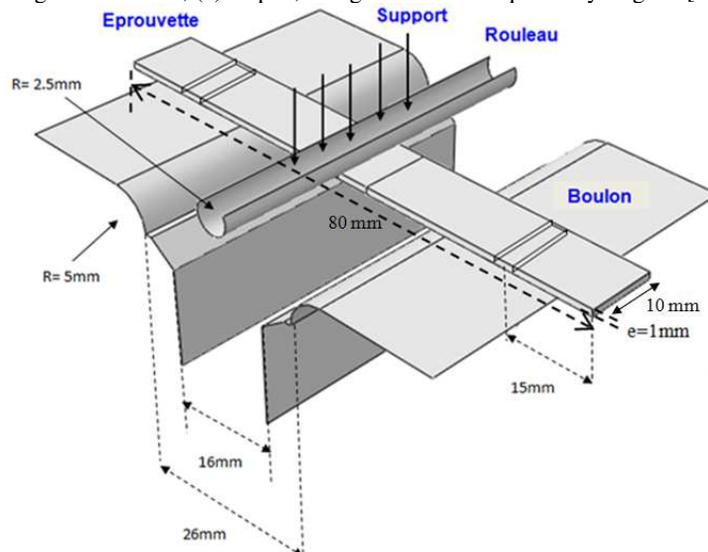


Figure IV.12. Données géométriques de l'essai expérimental utilisés pour définir la simulation numérique.

Le problème est modélisé en 3D ; les diverses dimensions sont données dans la figure IV.12.

Tous les solides, sauf l'éprouvette, seront supposés rigides ; les contacts sont définis de manière à empêcher l'interpénétration, et sont supposés sans frottement. L'échantillon, en fer pur, a un comportement élastoplastique isotrope.

L'échantillon est maillé avec 83743 éléments à 8 nœuds (C3D10 dans Abaqus), linéaires et à intégration complète, en maillant plus finement la zone d'intérêt.

Le calcul suit les trois étapes de la figure IV.13 (le frottement n'a pas été pris en compte) :

- Etape 1 - Chargement mécanique : dans cette étape le rouleau supérieur est déplacé ( $U_y = -10$  mm) pour ébaucher la forme en V. Les supports sont encastrés.
- Etape 2 - Formation du U : les extrémités de V subissent un déplacement suivant x et y ( $U_x = -20$  mm,  $U_y = 18,3$  mm) pour arriver enfin à former un U symétrique. Dans le même temps, les supports et le rouleau sont enlevés (désactivation des interactions de non-interpénétration).
- Etape 3 - Chargement cathodique : cette étape consiste à appliquer une concentration d'hydrogène diffusif  $C_L = C_0$  sur les faces immergées. On impose  $C_L = 0$  ailleurs (air libre), on n'impose pas de déformation plastique pendant cette étape.

Le calcul de transport et piégeage est effectué en régime transitoire. Le temps final du calcul a été déterminé de telle manière à ce que le régime permanent puisse être atteint.

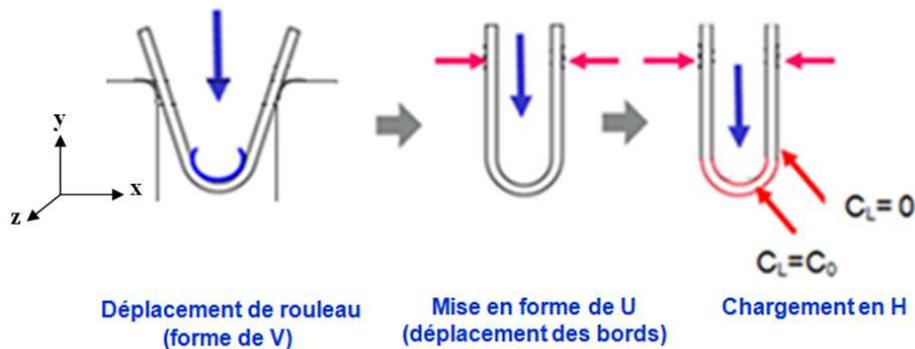


Figure IV.13. Etapes de l'essai en U (conditions aux limites).

#### IV.1.e.v.2 Résultats mécaniques (étapes 1 et 2)

Toutes les figures sont présentées avec un quart d'éprouvette enlevé, afin de permettre une visualisation des champs au milieu du matériau.

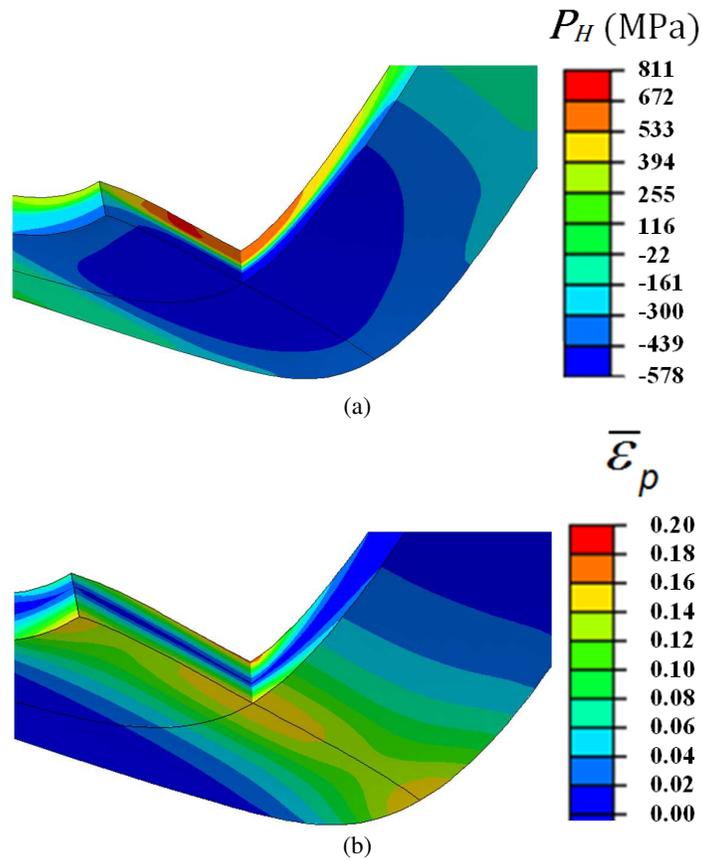


Figure IV.14. (a) Pression hydrostatique et (b) déformation plastique équivalente à la fin du V (étape 1).

Sur les figures IV.14 et IV.15 sont représentées les champs mécaniques respectivement à la fin du V et du U.

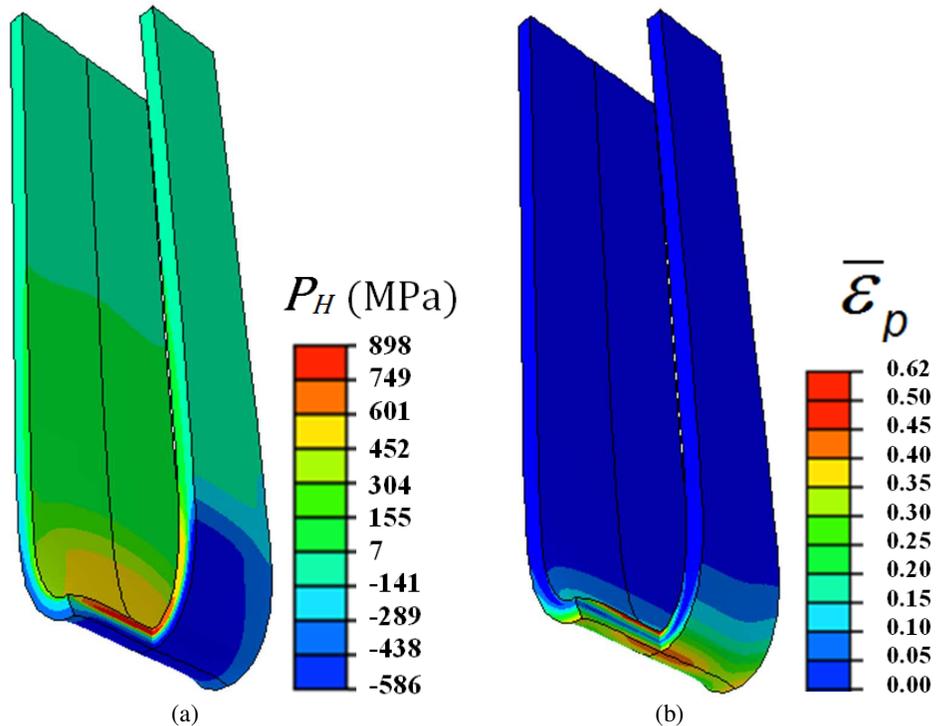


Figure IV.15. (a) Pression hydrostatique et (b) déformation plastique équivalente à la fin du U (étape 2).

On constate que la répartition de la pression hydrostatique entre le V et le U final n'est pas fondamentalement modifiée, alors que la déformation plastique passe de 15% à plus de 50% dans les zones les plus sollicitées. Sur la figure IV.15, la zone la plus plastifiée est la zone centrale de l'éprouvette, où de nombreux pièges vont donc être créés, ce qui ralentira d'autant la diffusion. On peut remarquer que les effets de bords sont importants pour les deux champs mécaniques.

Enfin, on voit que la fibre neutre (pour la pression hydrostatique) est située environ au tiers de l'éprouvette. Pour les pressions négatives, les valeurs de  $C_L$  seront plus grandes que  $C_0$ . On constate enfin que l'on retrouve bien les tendances données dans [96] pour la répartition des champs mécaniques sur le plan de symétrie de l'éprouvette.

#### IV.1.e.v.3 Résultats de la diffusion (étape 3)

Sur les figures IV.16 et IV.17 sont tracés l'évolution temporelle des champs d'hydrogène diffusif et piégés, normalisés par la condition limite.

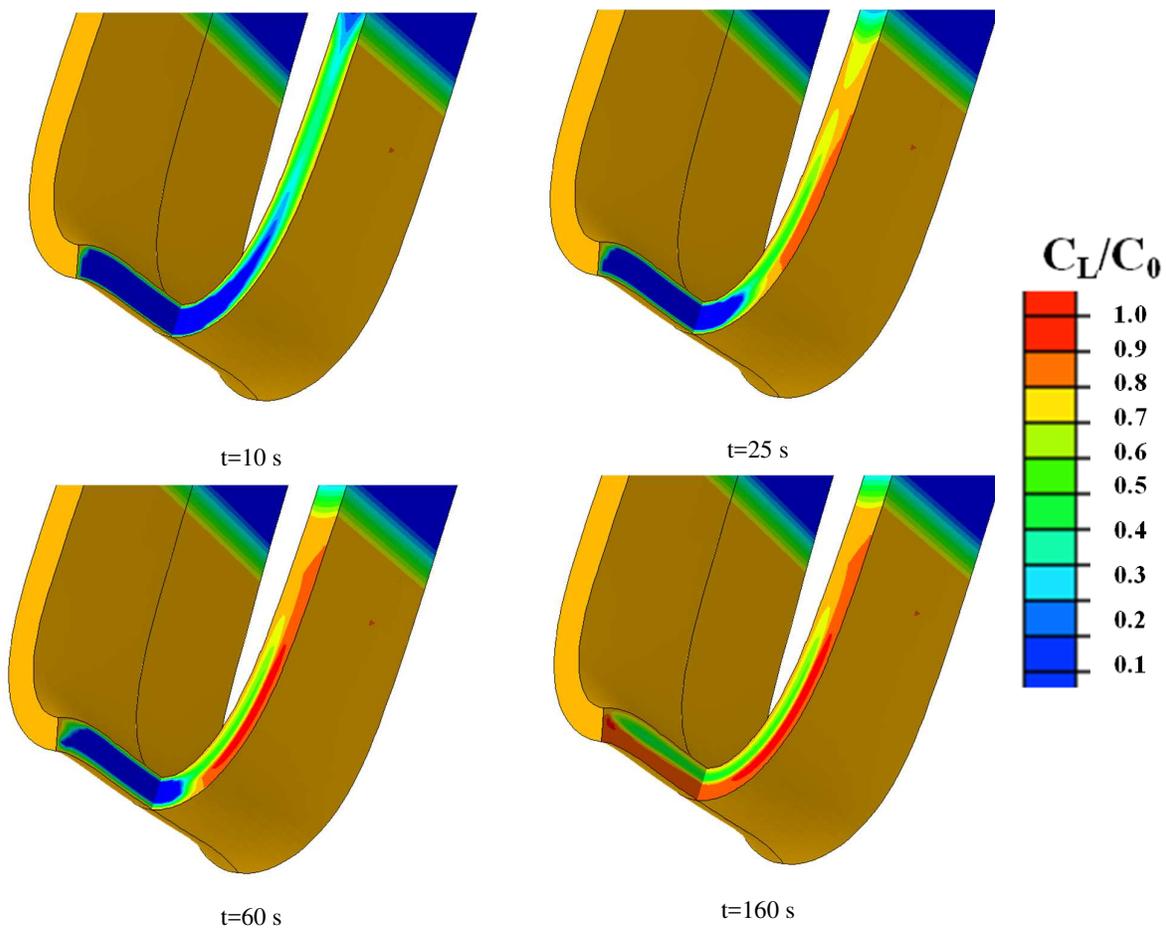


Figure IV.16. Evolution de la concentration normalisée en hydrogène diffusif au cours du temps.

Les deux champs sont extrêmement hétérogènes, et l'on peut en particulier observer l'effet du piégeage (et donc de la déformation plastique sur la diffusion) : alors que le régime permanent s'établit à 25s environs pour les zones peu déformées, il faut attendre 5 à 6 fois ce temps pour qu'il soit partout établi. On soulignera également l'influence du champ de pression hydrostatique sur la diffusion : la concentration  $C_L$  est supérieur à  $C_0$  dès lors que la pression est négative (dilatation), et inversement.

La carte de  $C_T$  montre d'une part la corrélation entre piégeage et plasticité, de même que le retard à la diffusion induit par le processus de piégeage.

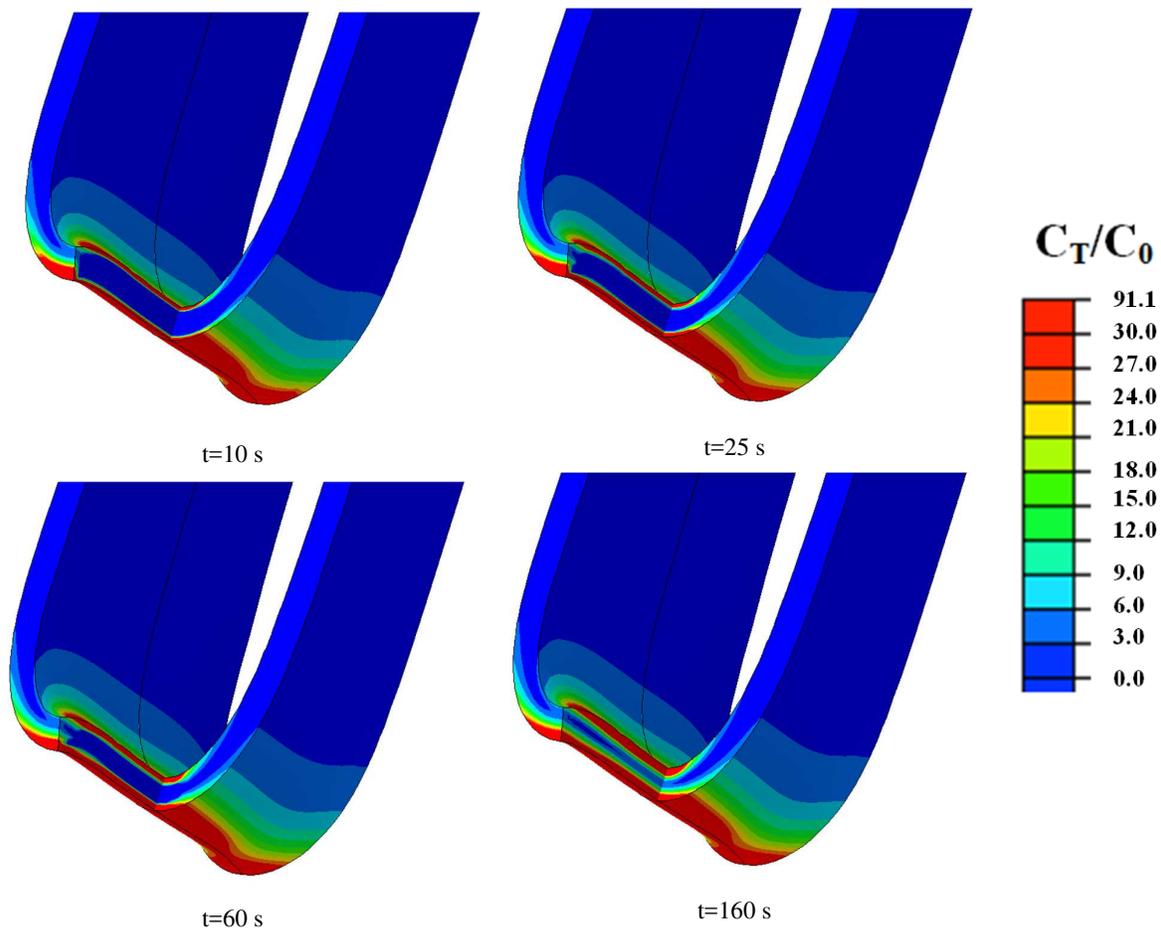


Figure IV.17. Evolution de la concentration normalisée en hydrogène piégé par la déformation plastique au cours du temps.

Enfin, on soulignera que les valeurs de  $C_T$  peuvent devenir 3 fois supérieur à celles de  $C_L$ , ce qui implique donc une très forte différence entre les quantités diffusive et piégées totales absorbées. Là encore, on retrouve les résultats de l'étude 2D sur le plan de symétrie [96], que l'on complète sur le reste de la structure.

#### IV.1.e.vi Transposition à l'échelle du polycristal

Cette modélisation a été également effectuée à l'échelle du polycristal. Dans un premier temps les lois de comportement à cette échelle sont présentées, avant d'expliquer la transition d'échelle et de montrer les résultats.

##### IV.1.e.vi.1 Plasticité à l'échelle du cristal

L'arrangement des atomes définit un cristal, la répétition périodique des mailles élémentaires formées à partir des atomes constitue le matériau cristallin.

Il y a sept systèmes réticulaires définissant les différentes sortes des matériaux cristallins, pour les matériaux métalliques les structures cristallographiques les plus répandues sont le réseau cubique centré (Fer- $\alpha$ , Mo...), le réseau cubique à face centré (Fer- $\gamma$ , Cu, Al...), le réseau hexagonal (Mg, Ti...).

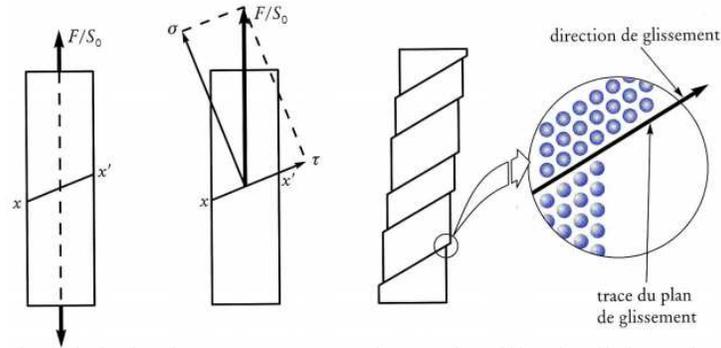


Figure IV.14. Schématisation des systèmes de glissement [110].

La déformation plastique à cette échelle est directement reliée au mouvement des dislocations, qui sont des défauts linéaires qui glissent suivant des directions denses de plans denses (Figures IV.14). Un système de glissement est donc défini par un plan de glissement  $n^\alpha$ , repéré par une normale  $\mathbf{n}^\alpha$  (notée  $\{.\}$ ) et une direction de glissement selon  $\mathbf{m}^\alpha$  (notée  $\langle.\rangle$ ). Des exemples sont donnés dans le Tableau IV.3 et la figure IV.15.

Structure cristalline	Plans de glissement	Directions de glissement	Exemples de métaux
cfc	{111}	$\langle 110 \rangle$	Al, Fe $\gamma$ , Cu, Ni, Au, Ag
cc	{110}, {112}, {123}	$\langle 111 \rangle$	Fe $\alpha$ , Nb, Mo
hc	{0001}, {10 $\bar{1}0$ }	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	Mg, Ti, Zn, Zr $\alpha$ , Be

Tableau IV.3. Système de glissement pour les structures les plus courantes [110].

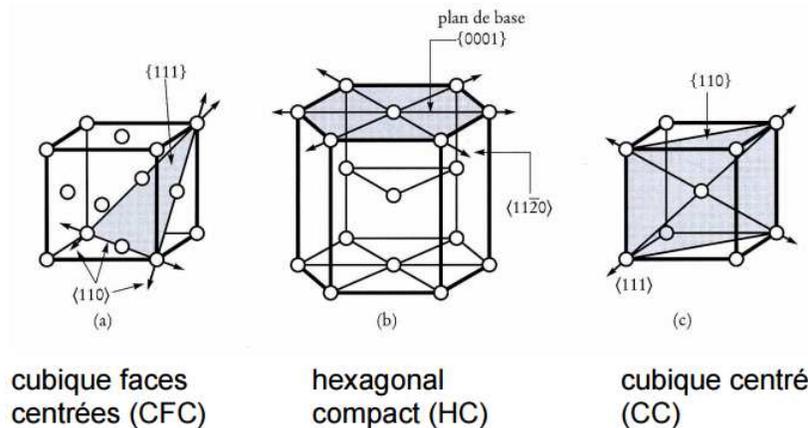


Figure IV.15. Systèmes de glissement défini suivant le type de structure cristalline [110].

Sur le plan  $n^\alpha$ , le mouvement de  $N$  dislocations crée un glissement  $\gamma$  tel que (Figure IV.16)

$$\gamma = \frac{D}{h} = \frac{b}{hd} \sum_{i=1}^N x_i \quad (IV.3)$$

Où  $D$  est le déplacement total causé par les dislocation,  $b$  est le vecteur de burgers, et  $x_i$  le déplacement de chaque dislocation.

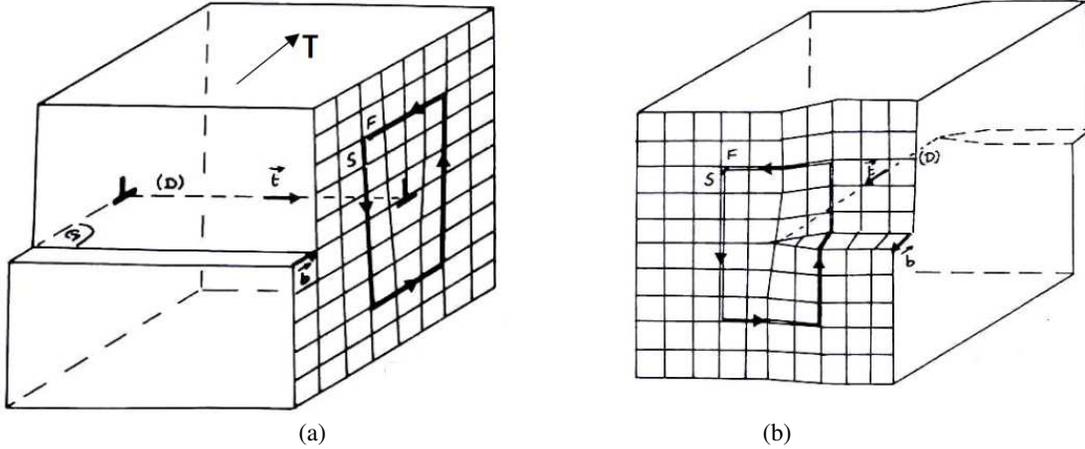


Figure IV.16. Glissement sur le plan  $\alpha$ , (a) dislocation coin (b) dislocation vis [110].

#### IV.1.e.vi.2 Loi de comportement

Pour modéliser le comportement anisotrope d'un monocristal, des hypothèses classiques sont utilisées.

Le comportement élastique est défini à l'aide d'un tenseur  $C$  tel que  $\sigma = C : \epsilon$  ; dans le cas de la symétrie cubique (Fer- $\alpha$ ), on n'a besoin que des constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour définir le comportement cristallin élastique.

Le glissement cristallin est déterminé par la loi de Schmid : sur un système  $\alpha$ , lorsque la cission résolue  $\tau^\alpha$  atteint une valeur critique  $g^\alpha$ , alors le glissement peut se faire. La cission résolue est définie par

$$\tau^\alpha = \frac{1}{2} (\mathbf{m}^\alpha \otimes \mathbf{n}^\alpha + \mathbf{n}^\alpha \otimes \mathbf{m}^\alpha) : \boldsymbol{\sigma} \quad (\text{IV.4})$$

où  $\boldsymbol{\sigma}$  représente le tenseur des contraintes local et  $\otimes$  symbolise le produit tensoriel. L'évolution du glissement est basée sur une formulation viscoplastique de type loi puissance et elle est exprimée par la relation [121] :

$$\dot{\gamma}^\alpha = \dot{a} \left( \frac{\tau^\alpha}{g^\alpha} \right) \left| \frac{\tau^\alpha}{g^\alpha} \right|^{n-1} \quad (\text{IV.5})$$

$\dot{a}$  est une vitesse de glissement,  $n$  est un paramètre qui caractérise une sensibilité à la vitesse de déformation. L'évolution de  $g^\alpha$  définissant l'érouissage est décrite par [122] :

$$\dot{g}^\alpha = \sum_{\substack{\text{système} \\ \text{de glissement } \beta}} h_{\alpha\beta} \dot{\gamma}^\beta \quad (\text{IV.6})$$

où  $h_{\alpha\alpha}$  et  $h_{\alpha\beta}$ ,  $\alpha \neq \beta$  représentent respectivement les modules d'auto-érouissage et d'érouissage latent tels que [121]

$$h_{\alpha\alpha} = h_0 \text{sech}^2 \left| \frac{h_0 \gamma}{\tau_s - \tau_0} \right| \text{ et } h_{\alpha\beta, \alpha \neq \beta} = q h_{\alpha\alpha} \quad (\text{IV.7})$$

$h_0$ ,  $\tau_s$  et  $\tau_0$  représentent respectivement le module d'érouissage initial, la cission résolue initiale et la cission à la saturation.  $\gamma$  représente le glissement cumulé sur tous les systèmes de glissement :

$$\gamma = \sum_{\alpha} \int_0^t |\dot{\gamma}^{\alpha}| dt \quad (IV.8)$$

L'incrément de déformation plastique est déduit des incréments des glissements sur tous les systèmes de glissement du monocristal

$$\dot{\epsilon}_p = \sum_{\alpha} (\mathbf{m}^{\alpha} \otimes \mathbf{n}^{\alpha}) \dot{\gamma}^{\alpha} \quad (IV.9)$$

Ce comportement est introduit dans Abaqus grâce à la procédure UMAT développée par Huang [123], modifiée pour permettre une prise en compte du transport de l'hydrogène. Ce travail a été effectué par HT Nguyen [8].

#### IV.1.e.vi.3 Identification des paramètres de la loi cristalline

Pour le Fer  $\alpha$ , les constantes élastiques peuvent être extraites de la littérature et sont données dans le tableau IV.4.

$C_{11}$ (MPa)	$C_{12}$ (MPa)	$C_{44}$ (MPa)
236900	140600	116000

Tableau IV.4. Constantes élastiques du matériau [124].

Les paramètres d'écroutissage (équations IV.5-8) sont identifiés par méthode inverse, en comparant la réponse moyenne d'un agrégat polycristallin numérique à la loi d'écroutissage macroscopique (Figure IV.3) ; on ne considèrera que les 12 systèmes de glissement de type  $\{110\}\langle 111\rangle$ .

L'agrégat numérique est une partition de Voronoi générée par le programme Neper [125], les angles d'Euler ( $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ ) de chaque grain sont définies aléatoirement et imposés par une procédure utilisateur ORIENT, en supposant une texture isotrope (pour suffisamment de réalisations).

Les résultats sont donnés dans le tableau IV.5, et les courbes comparées sur la figure IV.17. Lors de cette identification, on imposera  $n=110$  pour limiter les effets visqueux parasites, et on prendra  $q=1,1$  et  $\dot{a} = 0,001 s^{-1}$ .

Pour calculer les valeurs moyennes des champs mécaniques pour le polycristal, des scripts python sont utilisés, tels que

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\sum_{\text{Points de Gauss}} V_k} \sum_{\text{Points de Gauss}} V_k X_k \quad (IV.10)$$

où  $X_k$  est la grandeur en un point de Gauss du maillage, de volume  $V_k$ .

$\tau_0$ (MPa)	$\tau_s$ (MPa)	$h_0$ (MPa)
82	141	100

Tableau IV.5. Paramètres d'écroutissage identifiés pour le fer- $\alpha$ .

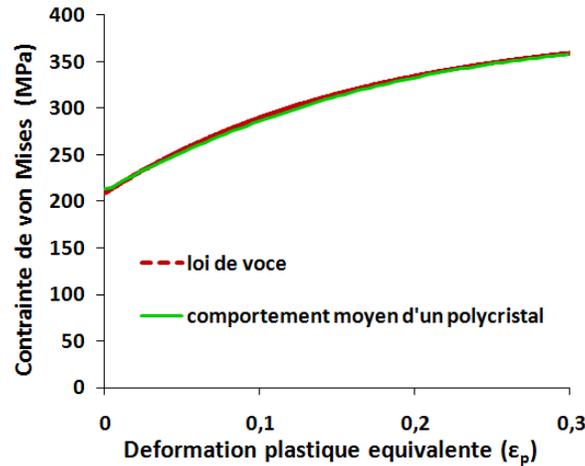


Figure IV.17. Identification inverse de comportement moyen d'un polycristal par rapport à la courbe théorique macroscopique.

Enfin, les paramètres du cristal liés à l'hydrogène sont pris identiques aux paramètres macroscopiques (voir tableau IV.2).

#### IV.1.e.vi.4 Définition de l'agrégat

Le polycristal est constitué d'un cube de côté 20  $\mu\text{m}$  (Figure IV.18), de 100 grains. Le maillage est effectué avec des éléments finis tétraédriques quadratiques à intégration complète (Quatre points d'intégrations). 16934 éléments constituent l'agrégat. L'utilisation de ces éléments pyramidaux est possible grâce aux développements effectués dans le cadre de la thèse de K. Ardon [102], qui ont été ici réutilisés. Ces éléments permettent en effet de mieux mailler les géométries complexes comme les polycristaux, par rapport aux éléments hexaédriques linéaires.

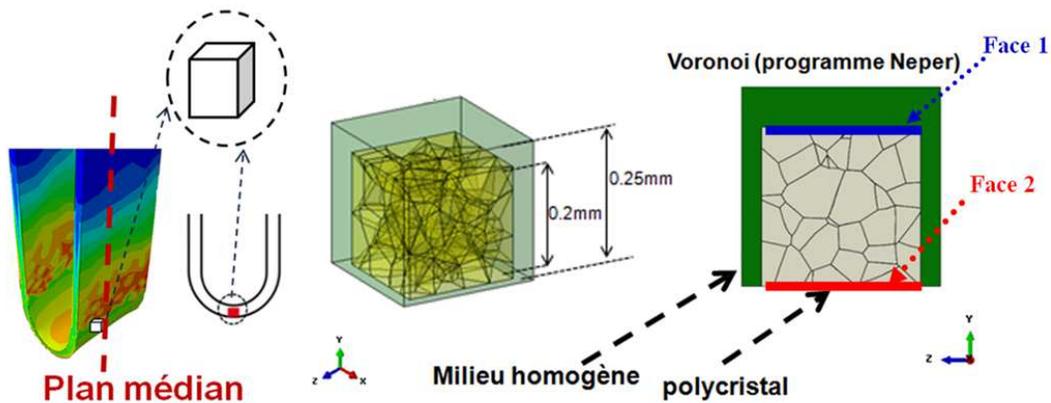


Figure IV.18. Localisation de l'agrégat polycristallin dans la simulation de pliage en U [126].

L'agrégat est placé dans la zone de l'apex du U, au niveau des plans de symétrie (la partie inférieure par rapport à la fibre neutre). Sa face inférieure est mise en contact direct avec l'hydrogène. Ailleurs, le polycristal est mis en contact avec un milieu homogène équivalent (MHE) cubique de 25  $\mu\text{m}$  de côté, afin d'éviter les artefacts liés au nombre de degrés de liberté contraints par les conditions limites imposées (Figure IV.18).

Afin d'appliquer des conditions limites représentatives de l'essai macroscopique en U, une procédure de 'submodelling' a été appliquée : les champs mécaniques et de concentration en hydrogène diffusif calculés macroscopiquement (paragraphe IV.2.b) sont projetés sur les frontières

du MHE et du polycristal respectivement, pour servir de condition limites. Ce transfert est effectué à l'aide de scripts python développés par K. Ardon [102].

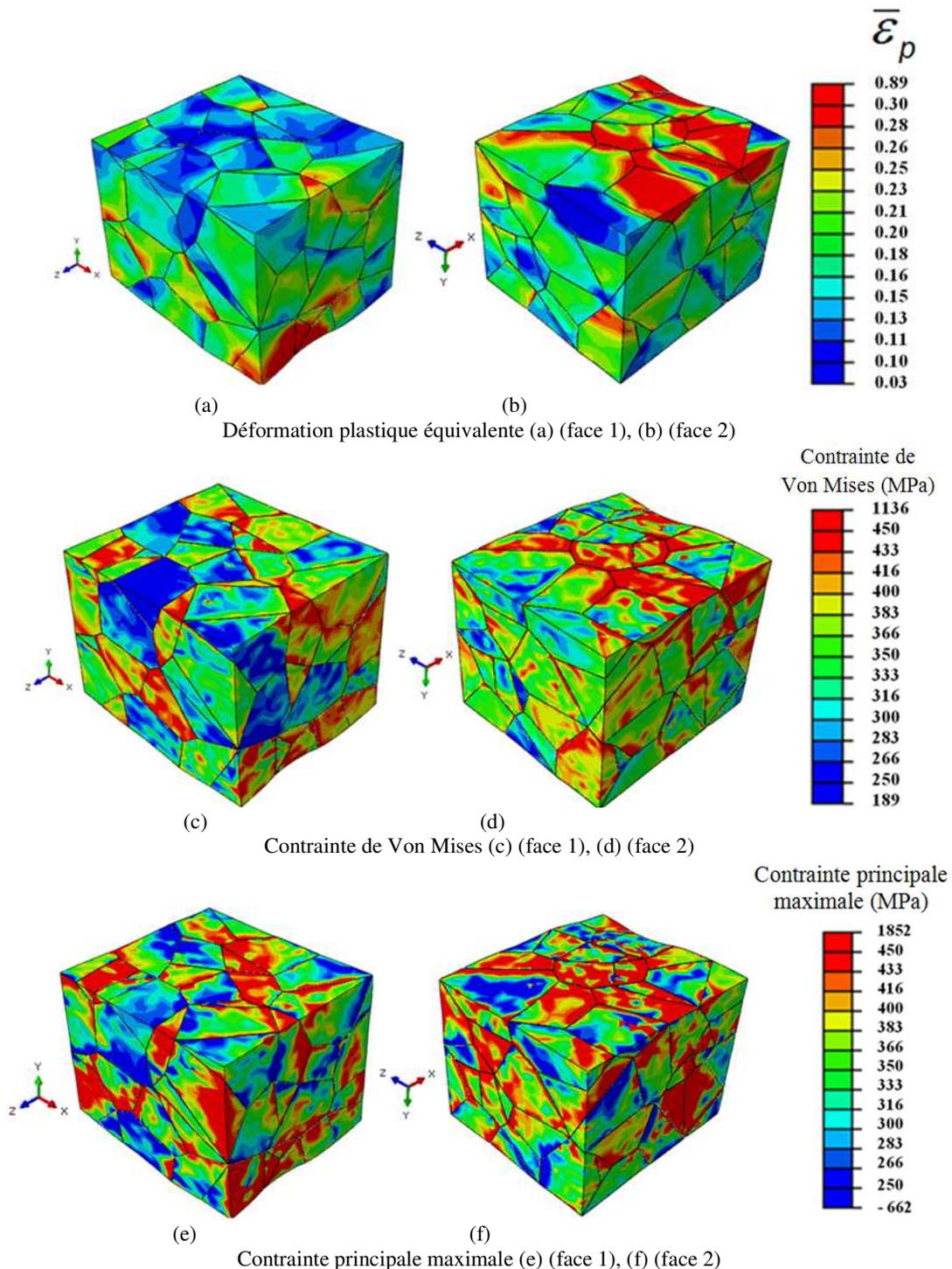


Figure IV.19. Distribution des champs de déformation plastique équivalente (a, b), contrainte de Von Mises (c, d), contrainte maximale principale (e, f).

#### IV.1.e.vi.5 Résultats

Sur la Figure IV.19 sont représentés les résultats obtenus à la fin du processus de mise en œuvre du U (étape 2).

La première chose que l'on remarque, c'est l'hétérogénéité des champs dans le polycristal : la déformation plastique passe ainsi de 3% à plus de 30% sur la face inférieure, pour une valeur macroscopique de 35%. La contrainte principale également présente de fortes variations au sein d'un même grain, pouvant aller jusqu'à un facteur 10. Les conséquences sur le déclenchement de la rupture peuvent être assez importants.

La Figure IV.20 montre la répartition des différentes populations d'hydrogène dans le polycristal, à la fin de l'étape 3 (lorsque le régime permanent est atteint).

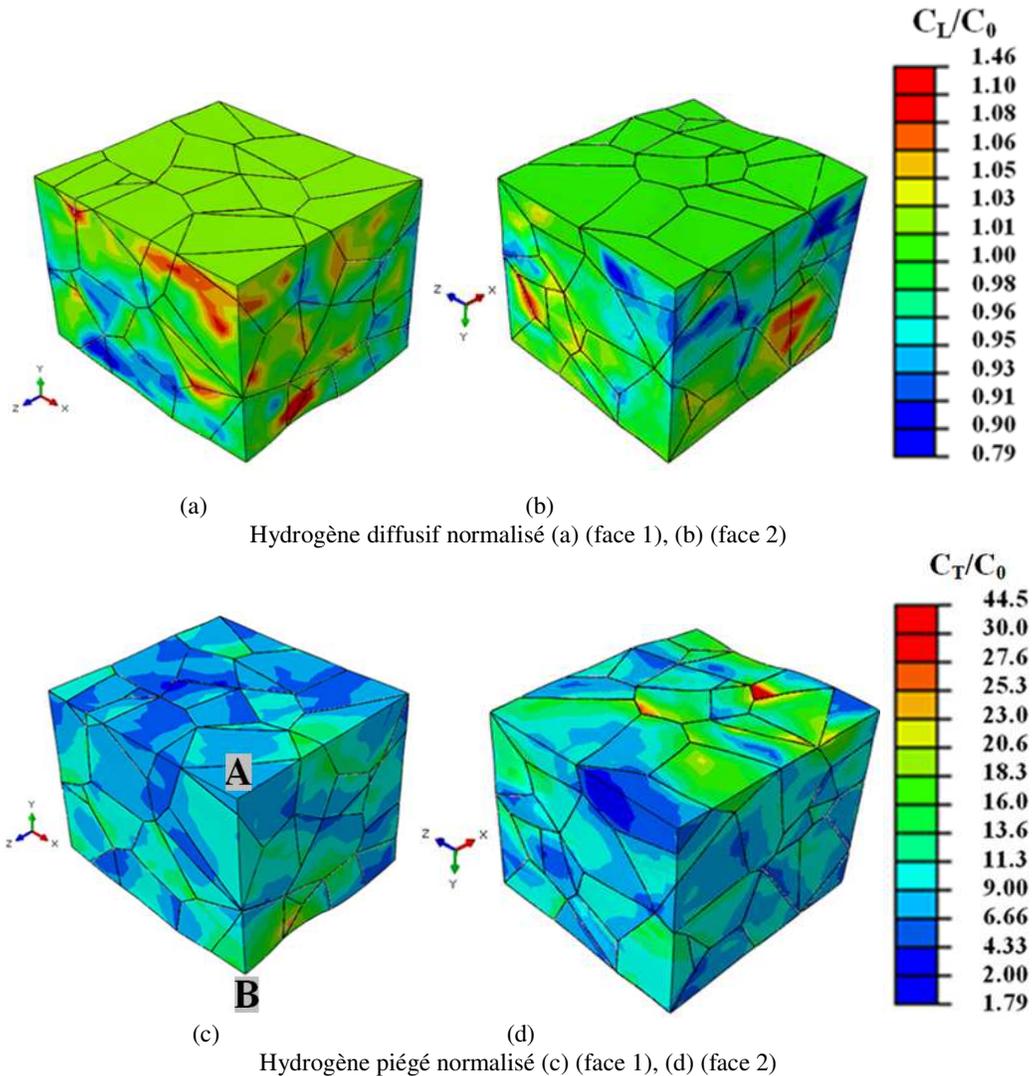


Figure IV.20. Distribution des concentrations normalisées d'hydrogène diffusif (a, b) et d'hydrogène piégé (c, d) à la fin de l'étape de chargement cathodique.

La concentration en hydrogène diffusif sur les faces inférieures et supérieures sont imposées par la procédure 'submodelling' ; au sein du polycristal, par contre, les hétérogénéités des pressions hydrostatiques créent des variations importantes, de plus de 10% par rapport à la valeur en condition limite. Paradoxalement, l'hydrogène piégé est moins important ici que dans le calcul macroscopique.

Pour mettre en évidence l'hétérogénéité de la concentration d'hydrogène et l'influence que porte l'anisotropie cristalline sur ce dernier, on trace le chemin AB entre deux nœuds de polycristal après l'obtention des champs d'hydrogène issus de deux calculs, un calcul isotrope et un autre à l'échelle de polycristal. Les résultats ainsi qu'un schéma explicatif sont présentés dans la Figure IV.21.

On note que la concentration d'hydrogène totale est nettement différente entre les calculs cristallins et isotropes. Pourtant, les ordres de grandeurs de  $C_T+C_L$  sont proches, et évoluent dans le même sens. Cela est due d'une part aux conditions limites imposées par le 'submodelling' sur  $C_L$ , et d'autre part, à la correspondance des comportements mécaniques des deux milieux, en moyenne.

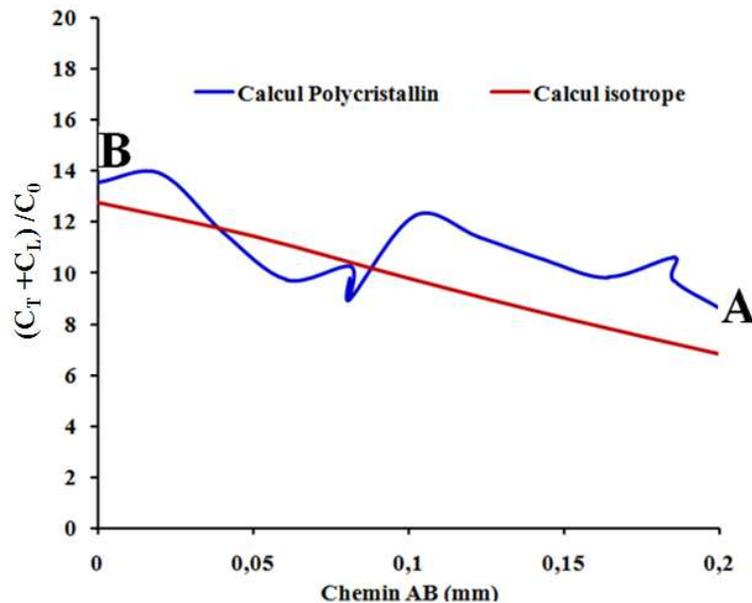


Figure IV.21. Comparaison des concentrations totales d'hydrogène normalisées le long d'une arrête du polycristal, pour les cas isotrope et polycristallins.

#### IV.1.f Conclusion

Les calculs éléments finis macroscopiques, ainsi qu'à l'échelle du polycristal, ont permis de mettre en évidence le couplage entre champs mécaniques, diffusion et piégeage, sur les cinétiques des essais (temps pour atteindre le régime permanent) et les quantités d'hydrogène emmagasinées dans les échantillons. Malheureusement, il n'a pas été possible d'aller plus loin, en particulier dans la confrontation entre ces résultats numériques et les essais réalisés, car l'étude s'est finalement focalisée principalement autour du cloquage plus que du pliage en U.

Afin de mieux comprendre les résultats obtenus sur ce phénomène, et en particulier leur interactions avec la déformation plastique, une modélisation phénoménologique du processus amenant au cloquage a donc été développée. Cette approche est simpliste, et ne s'intéresse qu'aux phénomènes de gonflement du matériau liés à l'expansion de pores sous une pression interne de  $H_2$ .

### IV.2 Modélisation de la croissance de porosités

L'objectif est d'introduire dans les outils de modélisation (voir IV.1.b) la prise en compte du phénomène amenant au cloquage. On suppose que se crée dans le matériau des petits pores [70, 71], dans lesquels l'hydrogène réticulaire se recombine en  $H_2$ . Du fait de la pression de gaz, ces pores croissent, et induisent des déformations dans le matériau, et des contraintes, induisant une rupture, permettant l'apparition de cloque.

Le phénomène de croissance des pores a été modélisé et introduit dans Abaqus, en relation avec la diffusion de l'hydrogène et le comportement du matériau ; ces développements ont été utilisés ici pour effectuer des calculs selon des configurations proches des configurations expérimentales (chapitre III.1).

## IV.2.a Théorie

Dans le but de modéliser le transport d'hydrogène dans des échantillons non déformés et pré-déformés (par traction et cisaillement) dans lesquels le phénomène de cloquage se produit suite au chargement en hydrogène, la concentration totale d'hydrogène est considérée comme la somme de trois parties, l'hydrogène diffusif  $C_L$ , l'hydrogène piégé par les dislocations  $C_T$ , et celui piégé par les pores  $C_T^b$ .

L'équation de diffusion (voir eq. I.19) peut donc être généralisée, en posant que  $C=C_L+C_T+C_T^b$ . Cette concentration obéit à l'équation

$$\frac{\partial(C_L + C_T + C_T^b)}{\partial t} + \text{div}\boldsymbol{\varphi} = 0 \quad (\text{IV.11})$$

On supposera dans ce qui suit que la population de pore est constante au cours du temps ; leur densité est notée  $N_T^b$ . Chaque pore est une sphère de rayon  $r$ .

Le piégeage de l'hydrogène par les pores est supposé être lié à la recombinaison de l'hydrogène diffusif en dihydrogène gazeux. Ce processus est contrôlé par l'équilibre décrit par la loi de Sievert entre la concentration  $C_L$  sur la surface du pore et la pression interne de gaz  $P$  [9, 127] :

$$\alpha\sqrt{P} = C_L \quad (\text{IV.12})$$

$\alpha$  représente une constante matériau (on prendra pour  $P=1$  atm,  $C_L=C_0=2,084 \times 10^{21}$  atom/m<sup>3</sup> = 0,0034 mol H/m<sup>3</sup> [89, 128]).  $P$  est lié au nombre  $n$  de molécules de gaz dihydrogène par loi des gaz parfait :

$$PV = \frac{n}{N_A} RT \quad (\text{IV.13})$$

$N_A$  représente le nombre d'Avogadro et  $V$  est le volume des pores (supposés tous identiques par unité de volume).

La concentration d'hydrogène piégé par les pores est donc

$$C_b^T = 2nN_T^b \quad (\text{IV.14})$$

La croissance de ces pores est supposée pilotée par la pression interne

$$\left\{ \begin{array}{l} P < P_c(r) \rightarrow \dot{V} = 0 \\ P = P_c(r) \text{ et } \dot{P} > 0 \rightarrow \dot{V} > 0 \end{array} \right. \quad (\text{IV.15})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P < P_c(r) \rightarrow \dot{V} = 0 \\ P = P_c(r) \text{ et } \dot{P} > 0 \rightarrow \dot{V} > 0 \end{array} \right. \quad (\text{IV.16})$$

$r$  est le rayon équivalent des pores,  $P_c(r)$  est une pression critique à partir de laquelle les pores croissent en volume, à identifier.

A partir des équations (IV.12), (IV.13) et (IV.14), on peut obtenir l'évolution de  $C_b^T$  :

- si  $P < P_c(r)$ , la différentiation de  $C_b^T$  sous volume constant donne

$$\frac{\partial C_b^T}{\partial t} = 4 \frac{n C_L}{P \alpha^2} N_T^b \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (\text{IV.17})$$

- si  $P=P_c(r)$  la variation de  $n$  dans un pore est telle que

$$dn = n \left( \frac{P_c(r)}{P_c(r)} + \frac{3}{r} \right) dr = 2n \frac{C_L}{\alpha^2 P_c(r)} \left( \frac{P_c(r)}{P_c(r)} + \frac{3}{r} \right) dC_L \quad (IV.18)$$

Considérons  $N_b$  pores avec la même pression interne dans un volume  $V_0$  ( $N_T^b = \frac{N_b}{V_0}$ ), et se dilatant tous de  $dV$ . Alors, le volume  $V_0$  se dilate également de  $N_b dV$ , et donc, la densité de pièges est modifiée de (si  $N_b$  est indépendant du temps)

$$dN_T^b = -(N_T^b)^2 dV \quad (IV.19)$$

L'évolution de la concentration de l'hydrogène piégé par les pores est donc telle que:

$$dC_T^b = 2dnN_T^b + 2ndN_T^b \quad (IV.20)$$

ce qui induit

$$\frac{\partial C_T^b}{\partial t} = 4nN_T^b \left[ \frac{P_c(r)}{P_c(r)} + \frac{3}{r} - 3N_T^b \frac{V}{r} \right] \frac{C_L}{\alpha^2 P_c(r)} \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (IV.21)$$

Enfin, on peut en déduire la déformation volumique isotrope induite par la croissance des  $N_b$  pores

$$\epsilon_{th} = \frac{N_b dV}{V_0} = N_T^b dV \quad (IV.22)$$

L'équation de transport d'hydrogène prenant en compte des équations (IV.11), (IV.16), (IV.17), (IV.22) a été implémentée dans le logiciel Abaqus en complétant les sous-programmes utilisateur développés par [8].

La dilatation du matériau due à la croissance des pores a été prise en compte par une procédure UEXPAN.

Tous les paramètres relatifs à l'hydrogène sont ceux du fer- $\alpha$ , et sont donc connus ; la seule fonction supplémentaire est  $P_c(r)$ , qui a été obtenue par des calculs de cellule.

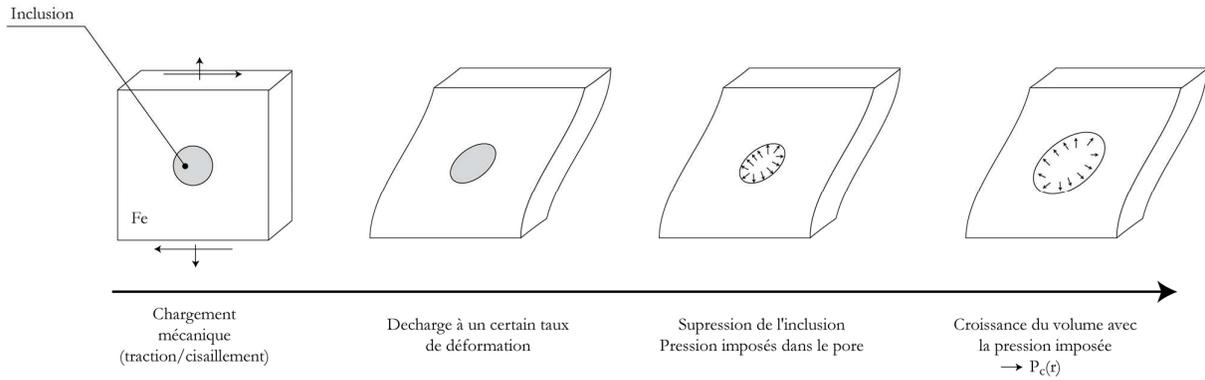
### IV.2.b Identification de la pression critique

Afin d'obtenir la fonction  $P_c(r)$  dans le fer pur, des calculs de cellule ont été effectués, en considérant que les bulles étaient induites par la présence d'inclusion (comme par exemple MnS [71]), dont l'interface, fragilisée par l'hydrogène, se rompt. Les pores ou inclusions sont des sphères, de rayon initial égal à  $1 \mu\text{m}$ , ce qui est cohérent avec la taille de pore observée dans le faciès de rupture de cloque analysé expérimentalement (voir chapitre III de la thèse). Par symétrie seulement la moitié de la cellule cubique a été modélisée, avec les dimensions  $20 \times 20 \times 10 \mu\text{m}^3$ . La loi de comportement utilisée est la même que dans la partie (IV.1.d.i) de ce chapitre.

Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées sur les faces latérales de la cellule, tandis que sur les faces supérieures et inférieures étaient appliquées des déplacements (symétrie ou chargement).

Trois types de calculs sont effectués : un calcul sans pré-chargement, et deux avec pré-chargement, respectivement en traction et cisaillement. Sur la figure IV.22 est donné le principe du calcul dans le cas d'un chargement en cisaillement : la cellule avec inclusion est chargée mécaniquement, des

conditions de périodicité étant imposées sur les faces non chargées de la cellule et l'interface matrice-inclusion étant considérée comme parfaite.



Une fois atteint le taux de pré-chargement souhaité, la structure est déchargée, l'inclusion supprimée et le pore ainsi créé subit un chargement en pression imposée (Figure IV.23).

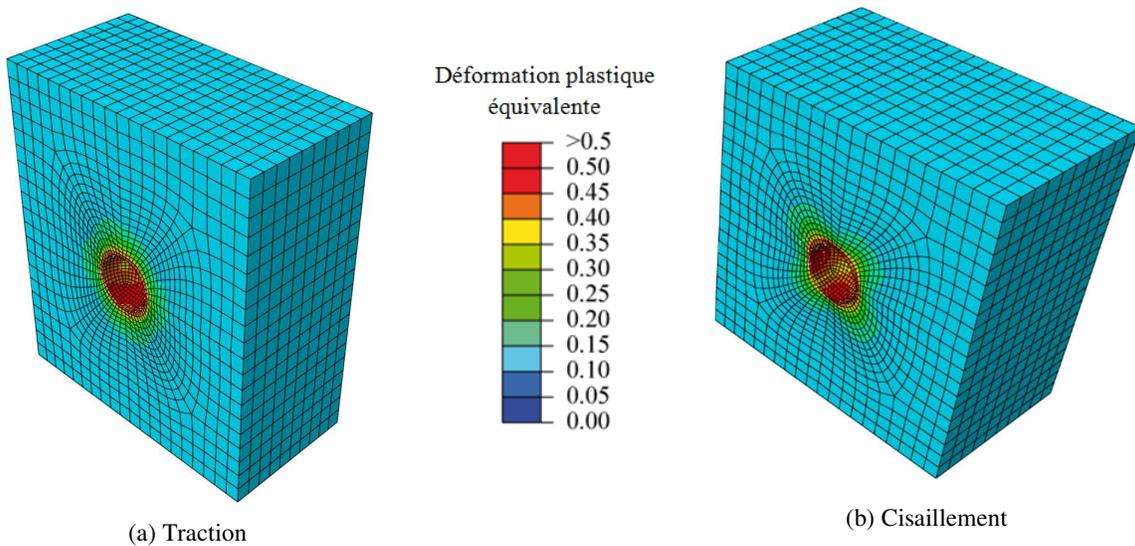


Figure IV.23. Domaine de déformation plastique autour d'un pore pour le maximum de pression interne appliquée (correspondant à une valeur de saturation figure IV.24) après pré-déformation de  $\epsilon=11\%$  avec (a) chargement par traction et (b) chargement par cisaillement.

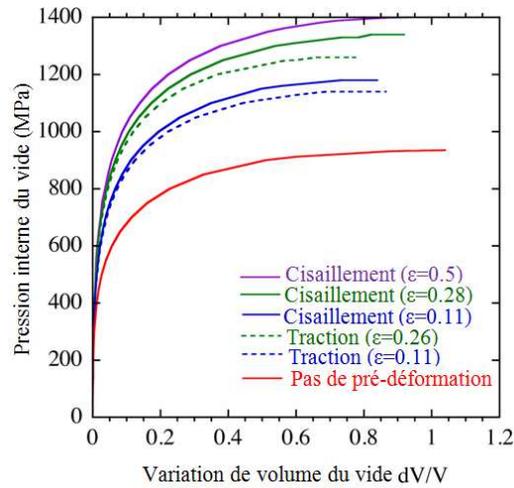


Figure IV.24. Effet du mode de la pré-déformation dans l'évolution de la pression interne dans un vide avec son changement de volume.

L'augmentation du volume de la porosité est alors extraite du calcul, en supposant que la forme de la porosité est un ellipsoïde, et une relation entre la pression dans un pore et l'augmentation de volume de la porosité peut être identifiée pour tous les cas de chargement (Figure IV.24).

Ces résultats montrent, que pour atteindre une augmentation de volume du vide, plus la valeur de pré-déformation est importante plus la pression nécessaire est importante. En outre, pour un changement de volume donné et une pré-déformation donnée, une pression plus importante est nécessaire pour le chargement par cisaillement que pour la traction.

Les courbes de la figure IV.24 permettant de lier la pression interne au volume du vide (et donc au rayon  $r$  d'une sphère avec le même volume) peuvent être décrite par une relation phénoménologique :

$$P(r) = a + b(1 - e^{-c(r-r_0)}) \quad (IV.23)$$

Les paramètres ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) sont identifiés pour tous les calculs.  $P(r)$  peut être considérée comme la pression critique  $P_c(r)$ .

Le tableau IV.6 donne les valeurs retenues pour ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) :

Pré-déformation plastique	$a$ (MPa)	$b$ (MPa)	$c$ ( $\text{mm}^{-1}$ )
$\varepsilon = 0$	400	540	13000
$\varepsilon = 11\%$ (Traction)	600	550	13500
$\varepsilon = 11\%$ (Cisaillement)	600	590	13000

Tableau IV.6. Paramètres identifiés à partir des calculs pour la fonction  $P_c(r)$ .

### IV.2.c Influence du pré-chargement sur le gonflement du matériau

Dans le but de modéliser le gonflement d'un volume sur une surface, une distribution continue de pores est appliquée dans une zone semi-sphérique de rayon  $r'_{\max} = 12,25 \mu\text{m}$  d'un échantillon de fer parallélépipédiques de dimensions  $50 \times 50 \times 25 \mu\text{m}^3$ . La répartition de pores est définie par :

$$N_T^b(r) = N_{\max} \left( 1 + \frac{\cos\left(2\pi \frac{r'}{r_{\max}}\right)}{2} \right) \text{ pour } 0 < r' < r'_{\max} \quad (\text{IV.24})$$

Comme première étape, la pré-déformation mécanique est appliquée de la même façon que celle effectuée dans le calcul de cellule de la section IV.d.2 (en raison de symétrie, seulement 1/4 de l'échantillon est simulé pour l'échantillon non déformé ainsi que celui pré-déformé en traction, et 1/2 de l'échantillon est simulé pour le cas de cisaillement).

Une concentration de l'hydrogène est ensuite appliquée en haut de la surface, avec une valeur de 0,38 mol H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> : cette valeur était choisie pour correspondre à la pression interne proche de la valeur de la saturation des fonction P<sub>c</sub>(r) (paragraphe IV. d.2).

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.25.

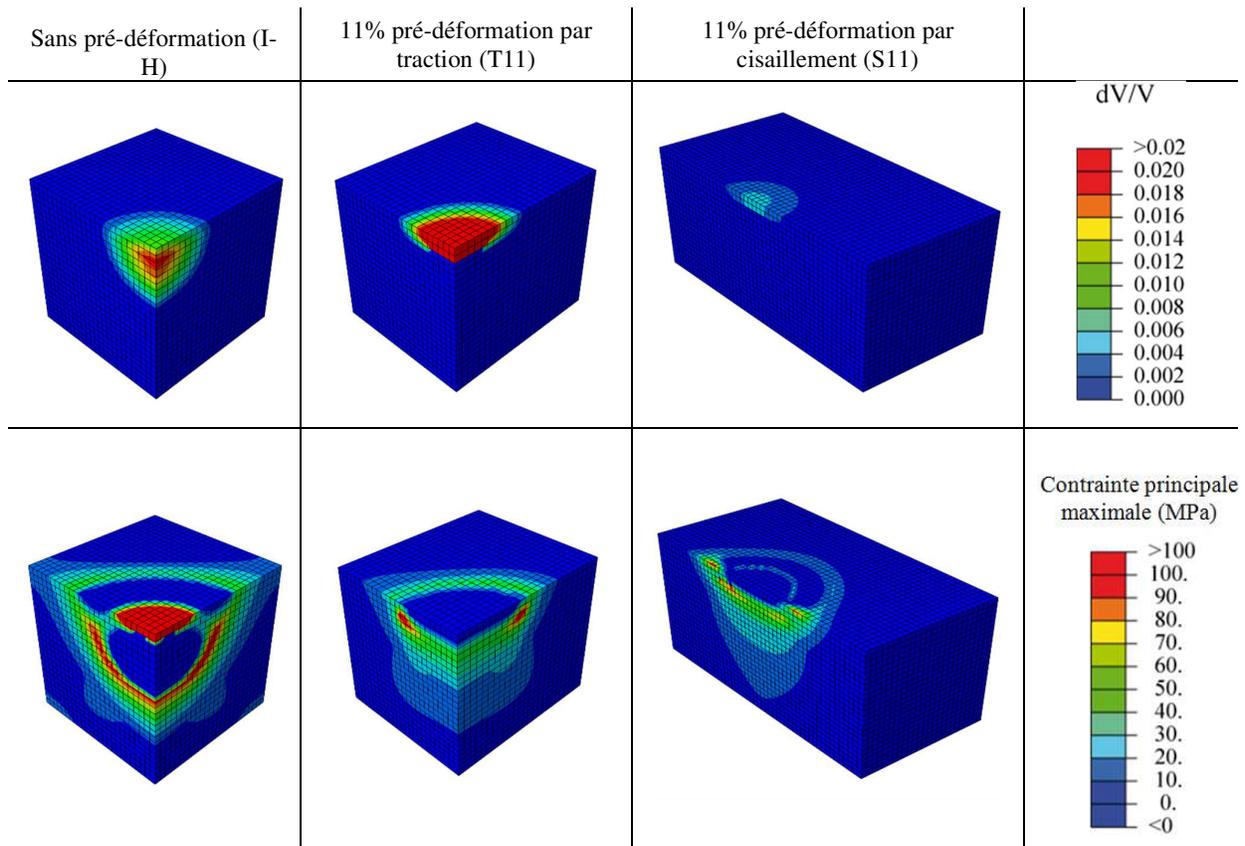


Figure IV.25. Expansion de matière et champ de contrainte principale maximale à la fin des calculs pour les différentes configurations étudiées.

Après l'exposition à l'hydrogène, que ce soit pré-déformé ou non, le matériau gonfle en raison de la croissance des pores, induisant une configuration de pré-cloquage (la cloque n'apparaissant que par une fissuration).

On constate immédiatement les différences en termes de gonflement : en traction, celui-ci est localisé dans la partie supérieure de l'échantillon, et il disparaît presque en cisaillement. Dans l'état non pré-déformé, comme la diffusion est plus rapide, le gonflement du matériau est maximal.

Ceci a sa correspondance dans la répartition des contraintes principales maximales (qui sont critiques dans le cadre de la FPH) : en cisaillement, ces contraintes sont très faibles, et croissent à mesure que l'on se rapproche du cas non pré-déformé. Cela implique qualitativement que l'échantillon cisailé

aura moins de cloque que celui en traction. Les cloques dans les échantillons non pré-déformés seront enfin plus nombreuses.

Ceci permet d'expliquer en partie les résultats expérimentaux (chapitre III 1.a.ii) et le lien entre taille et nombre de cloque, niveau et type de pré-chargement. Bien évidemment, cette approche doit être revue afin de mieux prendre en compte les divers aspects du cloquage, mais elle permet de dégager des pistes d'explications.

### **IV.3 Conclusion**

Dans ce chapitre, les outils numériques développés au LSPM ont été repris, et, en collaboration étroite avec les encadrants de la thèse, ils ont été enrichis pour permettre la simulation d'éprouvettes 3D avec des lois élastoplastique isotropes, et inclure un nouveau type de piégeage, qui conduit en plus à un gonflement du matériau.

Ces outils ont été appliqués sur plusieurs configurations expérimentales utilisées, afin d'aider à l'interprétation et à l'optimisation des résultats obtenus. Par manque de temps, ce processus n'a pas pu être mené jusqu'au bout, et le lien entre résultats de calcul et résultats numériques (sauf dans le cas du lien entre cloquage et déformation) n'a pas été possible.

Cependant, les divers travaux numériques réalisés ont amélioré les outils du LSPM, ce qui profitera aux études ultérieures.



# **Conclusion et Perspectives**

Cette étude s'est intéressée à l'analyse expérimentale et numérique de l'effet de la déformation plastique sur la fissuration induite par l'hydrogène et le cloquage sur des polycristaux de fer.

L'objectif initial de ce travail était, à l'aide d'investigations expérimentales, d'analyser l'effet de la plasticité sur la fragilisation par l'hydrogène, à l'échelle du polycristal, et pour des gammes de déformation rencontrées en mise en forme, c'est-à-dire plusieurs dizaines de pourcents et pour des modes de sollicitation ne se limitant pas à la traction simple. Outre ces derniers, des essais de cisaillement simple, essai non standard disponible au LSPM, ainsi que des essais particuliers de pliage en U, ont ainsi été considérés comme mode de prédéformation avant chargement cathodique. Le but était de pouvoir disposer de résultats quantitatifs pouvant être confrontés aux simulations par éléments finis développés avant le début de la thèse sur le couplage entre la plasticité et la fragilisation par l'hydrogène, et/ou proposer de nouvelles pistes de modélisation. Le matériau choisi a été le fer Armco, matériau monphasé de base pour l'étude de la fragilisation par l'hydrogène des aciers, et parce que des paramètres liés à l'hydrogène étaient disponibles dans la littérature et utilisés dans les simulations numériques.

Dans un premier temps, comme n'existait pas d'équipement expérimental au laboratoire, une procédure de chargement cathodique a été développée pour effectuer le chargement en hydrogène d'échantillons prédéformés plastiquement. Le dispositif, quoiqu'améliorable, est opérationnel et a permis d'obtenir les résultats expérimentaux de la thèse. Au cours des essais de mise au point, a été constaté le phénomène de cloquage et sa variabilité en fonction de la prédéformation, ce qui a conduit à orienter davantage l'étude sur ce phénomène. Parallèlement, des efforts ont été consacrés à des tentatives de mesure par catharométrie d'hydrogène désorbé après chargement cathodique. Compte-tenu des difficultés techniques rencontrées et du manque de temps, les mesures n'ont pu être exploitées dans la suite du travail, mais constituent une base de travail pour des développements ultérieurs.

Les investigations expérimentales sur les échantillons chargés cathodiquement après différents modes et/ou amplitudes de déformation plastique ont permis d'obtenir plusieurs résultats originaux :

- la prédéformation plastique induit une diminution notable du phénomène de cloquage, par rapport au matériau non déformé, suggérant que le durcissement par écrouissage rend plus difficile le développement de cloques. Ceci suggère que la pression interne nécessaire pour développer des fissures à l'échelle quasiment macroscopique et provoquer la déformation plastique supplémentaire pour le gonflement doit être plus importante, et donc la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire, alors que par ailleurs la déformation plastique induit davantage de dislocations, pièges pour l'hydrogène, pouvant également limiter la recombinaison. Cependant, la diminution du cloquage ne diminue pas forcément l'endommagement produit par l'hydrogène, puisque la fissuration interne se développe de façon plus importante après chargement en hydrogène sur les échantillons les plus déformés. Les mécanismes locaux de fissuration induite par l'hydrogène restent donc à analyser à une échelle plus fine.

- le cloquage après déformation plastique dépend non seulement de l'amplitude de déformation mais également du mode de sollicitation. Ainsi, pour une même déformation équivalente, les caractéristiques des cloques ne sont pas identiques en traction et en cisaillement.

- l'analyse par surfométrie des cloques, grâce à une collaboration avec le laboratoire Quartz de Supmeca, a permis d'obtenir une base de données quantitatives utiles pour la confrontation ultérieure avec des modélisations du cloquage, notamment par éléments finis.

- les investigations par MEB-EBSD sur la fissuration induite par l'hydrogène ont montré que la fissuration était majoritairement transgranulaire, notamment dans les états déformés, les joints traversés étant majoritairement des joints de fortes désorientations (HABs). En ce qui concerne le lien entre les fissures et les mécanismes de glissement plastique, il se confirme que dans les états déformés, tout comme dans l'état initial, la trace des fissures coïncide statistiquement toujours avec celle des plans de glissement, et en aucun cas avec les plans de clivage. Pour les états les plus déformés en cisaillement, il a pu être montré que les fissures s'appuient préférentiellement sur les bandes de localisation intragranulaires qui se développent à forte prédéformation, ce qui, par ailleurs rend ambigu la distinction usuelle entre fissuration trans ou intergranulaire.

En ce qui concerne la partie numérique, les outils de simulations par éléments finis développés sur la diffusion de l'hydrogène avec piégeage par la déformation plastique antérieurement à cette thèse ont été utilisés et appliqués aux sollicitations considérées, et de nouveaux développements pour l'effet du mode de sollicitation sur le cloquage ont été proposés.

Ainsi, les résultats de calculs éléments finis sur la diffusion de l'hydrogène dans des états prédéformés, en traction et en cisaillement, montrent une cohérence avec les résultats expérimentaux, en mettant en évidence l'accentuation de piégeage d'hydrogène avec l'augmentation de l'amplitude de déformation. De plus, les simulations de l'essai de pliage en U (à l'échelle macro ainsi qu'à l'échelle du polycristal), entrepris au laboratoire dans une thèse antérieure, ont pu être améliorées grâce à l'utilisation d'une loi d'écrouissage expérimentale et de la géométrie réelle des outils. Les calculs sur polycristal montrant l'effet d'hétérogénéité des champs mécaniques dus à l'anisotropie cristalline sur la distribution de l'hydrogène dans le polycristal ont été effectués, préparant de futures confrontations expérimentales, qui n'ont pas pu être menées dans le cadre de cette thèse.

En considérant que le mécanisme de cloquage est lié au développement de pores sous pression interne, une modélisation phénoménologique a été proposée et mise en œuvre par éléments finis. Une concentration spécifique d'hydrogène piégée sur des pores (pré-existants) a été ajoutée aux concentrations d'hydrogène diffusif et piégé par la plasticité (dislocations). La croissance des pores a été supposée contrôlée par une pression critique de gaz (recombinaison de l'hydrogène atomique en dihydrogène), et la dilatation volumique correspondante a été calculée. La pression critique nécessaire a été évaluée à l'aide de calculs de cellules (contenant un seul pore) pour différents types de chargement. Les résultats mettent clairement en évidence l'effet de la prédéformation et du mode de chargement sur la pression critique nécessaire à la croissance des pores. De plus, l'effet du préchargement a également été montré pour la simulation du gonflement produit en surface à partir d'une distribution de pore dans une zone hémisphérique. L'ensemble de ces résultats numériques, bien que ne prenant pas en compte la fissuration sous-jacente au cloquage, montre une tendance compatible avec les résultats expérimentaux et constitue une première étape dans la simulation numérique du cloquage.

Les perspectives envisagées suite à ce travail, sont multiples :

D'un point de vue expérimental, les études sur le cloquage pourraient être approfondies par le suivi de la formation et du développement d'une cloque, ce qui nécessiterait des séquences de chargements-observations ou un suivi par caméra, procédures délicates à mettre en œuvre dans un environnement

cathodique. Des études plus fines utilisant des découpes par FIB seraient très utiles également pour étudier plus précisément « l'intérieur » d'une cloque, et analyser les aspects cristallographiques. L'étude des cloques sur monocristaux serait également un bon moyen de comprendre l'effet de la cristallographie sur la morphologie du cloquage en liaison avec l'anisotropie cristalline (effet d'orientation et mécanismes de déformation plastique accompagnant la formation de la cloque). La fissuration induite par l'hydrogène dans les états cisailés mériterait également des études spécifiques, en liaison avec les mécanismes de déformation, compte-tenu de l'originalité de cet essai par rapport à la littérature sur l'hydrogène. Les résultats obtenus concernant la fissuration qui se produit suivant les bandes de localisation analysées par EBSD, pourraient être approfondies par des investigations MET, pour mieux comprendre l'initiation de la fissuration vis à vis des défauts microstructuraux. Plus généralement, l'effet de la plasticité sur la fissuration induite par l'hydrogène devrait être étudié pour des conditions de chargement en hydrogène plus faibles, afin d'éviter la formation de cloques, mais ceci nécessite d'abord une meilleure fiabilisation des conditions de chargement cathodique, développées de manière un peu « artisanale » dans ce travail. Un nouveau porte-échantillon a d'ailleurs été conçu au cours de l'étude pour un meilleur maintien des échantillons. L'étude quantitative de la fissuration sur polycristaux ou multicristaux voire monocristaux d'orientations contrôlées permettrait par ailleurs la confrontation avec les simulations numériques de diffusion-piégeage disponibles.

Pour aller plus loin dans les confrontations avec les modèles la mesure de la concentration d'hydrogène dans les matériaux serait indispensable. Des efforts restent à faire sur l'amélioration du banc de mesures par catharométrie, qui reste à optimiser pour parvenir à des mesures quantitatives fiables. Le cas du fer réputé désorber dans des temps très courts nécessite également de réduire au maximum le temps entre le chargement cathodique et le commencement de mesure de désorption, ce qui nécessite de résoudre différents problèmes technologiques sur la mise en place des échantillons. Une comparaison avec d'autres protocoles de mesures, externes au labo serait nécessaire pour apprécier la précision des mesures et statuer sur l'adéquation du dispositif vis-à-vis de la mise en évidence de variations imputables à la déformation plastique.

Du point de vue numérique, la simulation du cloquage pourrait être améliorée en modélisant plus précisément la formation d'une cloque à partir de l'ouverture de fissures et en utilisant précisément les mesures effectuées par surfométrie. A une échelle plus microscopique, la prise en compte de la plasticité cristalline devrait permettre également de simuler les marches de glissement observées sur la surface des cloques. Le dialogue expérience-simulation doit se poursuivre pour améliorer les résultats obtenus dans ce travail.

# **Bibliographie**

1. *BP Energy Outlook 2035*, 2015. Disponible sur: <http://www.youblisher.com/p/1079016-BP-Energy-Outlook-2035/>.
2. Richard, C., *Impact des énergies fossiles*, 2016. Protégeons la Terre. Disponible sur: <http://www.protegeonslaterre.com/impact-des-energies-fossiles/>.
3. INERIS, *Maîtriser le risque pour un développement durable « l'hydrogène, vecteur d'énergie »*, Disponible sur: <http://www.ineris.fr/ressources/>.
4. Beeker, É., *Y at-il une place pour l'hydrogene dans la transition énergétique*, 2014 Note d'analyse, France Stratégie, Commissariat génér à la la Stratégie et à la Prospective. Disponible sur: <http://www.strategie.gouv.fr/sites/strategie.gouv.fr/files/atoms/files/201-08-06nafs-hydrogene-hd.pdf>.
5. David, E., *An overview of advanced materials for hydrogen storage*. Journal of Materials Processing Technology, 2005: p. 169 - 177.
6. Brass, A.M., Chêne, J., & Coudreuse, L., *Fragilisation des aciers par l'hydrogène: étude et prévention*. Techniques de l'ingénieur, 2000: p. M175-1.
7. Girardin, G., *Interactions Hydrogène - Plasticité dans le Nickel et ses Alliages*. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2004.
8. Nguyen, T.H., *Développement d'outils numériques pour la prise en compte du couplage hydrogène-plasticité dans un code éléments finis : application à l'essai de pliage en U*. Thèse de doctorat. Université Paris 13, 2014.
9. Brass, A.M., Chene, J., & Courdeuse, L., *Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes*. Technique de l'ingénieur: p. 1-12.
10. Moriconi, C., *Modélisation de la propagation de fissure de fatigue assistée par l'hydrogène gazeux dans les matériaux métalliques*. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique 2012.
11. Moro, I., *Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80*. Thèse de doctorat. Université Toulouse 2009.
12. Sonnino, C., & Tourkakis, H., *Hydrogen embrittlement of 250-grade maraging steel* Paper from hydrogen in metals, bruyers-le-chatel 1969: p. 46-63.
13. Laveissiere, B., Philippart, J. L., & Pagetti, J., *Etude de la diffusion de l'hydrogene atomique dans le fer et le platine en milieu acide*. Electrochimica acta, 1991. **36(3-4)**: p. 615-620.
14. Newman, J.F., & Shreir, L. L., *Role of hydrides in hydrogen entry into steel from solutions containing promoters*. Corrosion Science, 1969. **9(8)**: p. 631-641.
15. Bockris, J.M., McBreen, J., & Nanis, L., *The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into  $\alpha$ -Iron*. Journal of The Electrochemical Society, 1965. **112(10)**: p. 1025-1031.
16. Liu, Q., Atrens, A. D., Shi, Z., Verbeken, K., & Atrens, *Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel*. Corrosion Science, 2014. **87**: p. 239-258.
17. Baranowski, B., *Thermodynamics of metal/hydrogen systems at high pressures*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1972. **76(8)**: p. 714-724.
18. Baranowski, B., *Metal-hydrogen systems at high hydrogen pressures*. Springer Book Archive, 1978: p. 157-200.
19. Dederichs, P.H., & Schroeder, K., *Anisotropic diffusion in stress fields*. Physical Review B, 1978. **17(6)**: p. 2524.
20. Zhang, Y., Jiang, C., & Bai, X., *Anisotropic hydrogen diffusion in  $\alpha$ -Zr and Zircaloy predicted by accelerated kinetic Monte Carlo simulations*. Scientific Reports, 2017. **7**.
21. Kiuchi, K., & McLellan, R. B., *The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron*. Acta Metallurgica, 1983. **31(7)**: p. 961-984.

22. Porter, D.A., Easterling, K. E., & Sherif, M., *Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint)*. CRC press (Taylor & Francis Group). ed, 2009.
23. Pressouyre, G.M., *A classification of hydrogen traps in steel*. Metallurgical Transactions A, 1979. **10(10)**: p. 1571-1573.
24. Pressouyre, G.M., & Bernstein, I. M., *A kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking*. Acta Metallurgica, 1979. **27(1)**: p. 89-100.
25. Garet, M., Brass, A. M., Haut, C., & Guttierrez-Solana, F. , *Hydrogen trapping on non metallic inclusions in Cr-Mo low alloy steels*. Corrosion Science, 1998. **40(7)**: p. 1073-1086.
26. Ohmisawa, T., Uchiyama, S., & Nagumo, M., *Detection of hydrogen trap distribution in steel using a microprint technique*. Journal of alloys and compounds, 2003. **356**: p. 290-294.
27. Choo, W.Y., & Lee, J. Y., *Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron*. Metallurgical Transactions A, 1982. **13(1)**: p. 135-140.
28. Kissinger, H.E., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. Analytical chemistry, 1957. **29(11)**: p. 1702-1706.
29. Park, G.T., Koh, S. U., Jung, H. G., & Kim, K. Y. , *Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel*. Corrosion science, 2008. **50(7)**: p. 1865-1871.
30. Nagumo, M., Takai, K., & Okuda, N., *Nature of hydrogen trapping sites in steels induced by plastic deformation*. Journal of Alloys and Compounds, 1999. **293-295**: p. 310-316.
31. Neeraj, T., Srinivasan, R., & Ju, Li., *Hydrogen embrittlement of ferritic steels: Observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding*. Acta Materialia, 2012. **60**: p. 5160-5171.
32. Moro, I., Briottet, L., Lemoine, P., Andrieu, E., Blanc, C., & Odemer, G., *Hydrogen embrittlement susceptibility of a high strength steel X80*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527(27)**: p. 7252-7260.
33. Lynch., S., *Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms*. Corrosion Reviews, 2011. **30**: p. 105-123.
34. Sofronis, P., & Robertson, I. M. , *Viable Mechanisms of Hydrogen Embrittlement—A Review*. AIP Conference Proceedings, 2006. **837**: p. 64-70.
35. Pfeil, L.B., *The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1926. **112(760)**: p. 182-195.
36. Itsumi, Y., *Electronic bonding characteristics of hydrogen in bcc iron: Part I. Interstitials*. Journal of Materials Research 1996. **11**: p. 2206-2213
37. Troiano, A.R., *The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals*. Metallography, Microstructure, and Analysis, 2016. **5(6)**: p. 557-569.
38. Lynch, S.P., *Mechanisms of hydrogen-assisted cracking*. In Metals Forum, 1979. **2**: p. 189-200.
39. Lynch, S.P., *Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*. NACE International., 2007.
40. Krom, A.H.M., Bakker, A., & Koers, R. W. J., *Modelling hydrogen-induced cracking in steel using a coupled diffusion stress finite element analysis*. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 1997. **72(2)**: p. 139-147.
41. Makio, L., *The extension of hydrogen blister-crack array in Linepipe steels*. Metallurgical Transaction A, 1978. **9A**: p. 1581-1590.
42. Lee, J.L., & Lee, J. Y., *Hydrogen trapping in AISI 4340 steel*. Metal Science, 1983. **17(9)**: p. 426-432.

43. Rytirova, L., *Etude de la dégradation par l'hydrogène des aciers micromaillés et duplex: influence de la microstructure*. Thèse de doctorat. Ecole Centrale Paris, 2006.
44. Farzam, M., Malekinejad, P., & Khorashadzadeh, M., *Hydrogen induced cracking analysis of a pressure vessel made of SA 516 grade 70 steel by the use of phased array technology*. In ICF12, Ottawa 2009, 2013.
45. Kurji, R., & Coniglio, N., *Towards the establishment of weldability test standards for hydrogen-assisted cold cracking*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015. **77(9-12)**: p. 1581-1597.
46. Kou, S., *Welding Metallurgy*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2003.
47. Hooijmans, J.W., & Den Ouden, G., *A model of hydrogen absorption during GTA welding*. Welding Journal-Including Welding Research Supplement, 1997. **76(7)**: p. 264s.
48. Kumar, P.G., & Yu-ichi, K., *Diffusible hydrogen in steel weldments*. Trans JWRI, 2013. **42(3)**.
49. Nagumo, M., *Hydrogen related failure of steels—a new aspect*. Materials Science and Technology, 2004. **20**: p. 940-950.
50. Hirth, J.P., *Effects of hydrogen on the properties of iron and steel*. Metallurgical Transactions A, 1980. **11(6)**: p. 862-890.
51. Matsui, H., Kimura, H., & Moriya, S., *The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation*. Materials Science and Engineering, 1979. **40(2)**: p. 207-216.
52. Robertson, I.M., Birnbaum, H. K., & Sofronis, P., *Hydrogen effects on plasticity. Dislocations in solids*, 2009. **15**: p. 249-293.
53. Miresmaeili, R., Liu, L., & Kanayama, H., *A possible explanation for the contradictory results of hydrogen effects on macroscopic deformation*. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2012. **99**: p. 34-43.
54. Sofronis, P.T., Liang, Y., & Aravas, N., *Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys*. European Journal of Mechanics-A/Solids, 2001. **20(6)**: p. 857-872.
55. Beachem, C.D., *A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (hydrogen "embrittlement")*. Metallurgical Transactions A, 1972. **3**: p. 437-451.
56. Robertson, I.M., *The effect of hydrogen on dislocation dynamics* Engineering fracture mechanics 1999. **68**: p. 671-692.
57. Ferreira, P.J., Robertson, I. M., & Birnbaum, H. K., *Hydrogen effects on the interaction between dislocations*. Acta materialia, 1998. **46(5)**: p. 1749-1757.
58. Abraham, D.P., & Altstetter, C. J., *The effect of hydrogen on the yield and flow stress of an austenitic stainless steel*. Metallurgical and Materials transactions A, 1995. **26(11)**: p. 2849-2858.
59. Tabata, T., & Birnbaum, H. K., *Direct observations of the effect of hydrogen on the behavior of dislocations in iron*. Scripta Metallurgica, 1983. **17(7)**: p. 947-950.
60. Brass, A.M., & Chene, J., *Influence of deformation on the hydrogen behavior in iron and nickel base alloys: a review of experimental data*. Materials Science and Engineering: A, 1998. **242(1)**: p. 210-221.
61. Abraham, D.P., & Altstetter, C. J., *Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel*. Metallurgical and Materials transactions A, 1995. **26(11)**: p. 2859-2871.
62. Aubert, I., Olive, J. M., & Saintier, N., *The effect of internal hydrogen on surface slip localisation on polycrystalline AISI 316L stainless steel*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527(21)**: p. 5858-5866.

63. Lee, J.L., & Lee, J. Y., *Identification of defects generated during cathodic charging in pure iron by thermal analysis technique*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1985. **16A**: p. 468-471.
64. Quiros, C., Lombardi, G., Redolfi, M., Mougenot, J., Brinza, O., Michau, A., Charles, Y. & Hassouni, K., *Blister formation and hydrogen retention in aluminium and beryllium: A modelling and experimental approach*. Nuclear Materials and Energy, 2017.
65. Chung, Y., Moon, J., Cho, H., & Kim, H., *Determination of the hydrogen concentration in coal and titanium alloy by prompt gamma neutron activation analysis*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006. **272**: p. 391–395.
66. Hoshihira, T., Otsuka, T., & Tanabe, T., *Visualization of Hydrogen distribution around blisters by tritium radio-luminography*. Journal of Nuclear Materials 2009. **386-388**: p. 776-779.
67. Zhou, Q.J., Qiao, L. J., Qi, H. B., Li, J. X., He, J. Y., & Chu, W. Y. , *Hydrogen blistering and hydrogen-induced cracking in amorphous nickel phosphorus coating*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007: p. 4011–4014.
68. Bernstein, I.M., & Rath, B. B., *The role of grain boundary solutes and structure on the yielding and intergranular cracking of iron*. Metallurgical Transactions, 1973. **4(6)**: p. 1545-1551.
69. Condon, J.B., & Schober, T., *Hydrogen bubbles in metals*. Journal of nuclear materials, 1993. **207**: p. 1-24.
70. Ren, X.C., Zhou, Q. J., Shan, G. B., Chu, W. Y., Li, J. X., Su, Y. J., & Qiao, L. J., *A Nucleation Mechanism of Hydrogen Blister in Metals and Alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008. **39A**: p. 87–97.
71. Tiegel, M.C., Martin, M. L., Lehmberg, A. K., Deutges, M., Borchers, C., & Kirchheim, R., *Crack and blister initiation and growth in purified iron due to hydrogen loading*. Acta Materialia, 2016. **115**: p. 24-34.
72. Griesche, A., Dabah, E., Kannengiesser, T., Kardjilov, N., Hilger, A., & Manke, I., *Three-dimensional imaging of hydrogen blister in iron with neutron tomography*. Acta Materialia, 2014. **78**: p. 14-22.
73. Greenwood, G.W., Foreman, A. J. E., & Rimmer, D. E., *The role of vacancies and dislocations in the nucleation and growth of gas bubbles in irradiated fissile material*. Journal of Nuclear Materials, 1959. **1(4)**: p. 305-324.
74. Saint-Jacques, R.G., *La formation des cloques*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1983. **209**: p. 333-343.
75. Escobar, D.P., Minambres, C., Duprez, L., Verbeken, K., & Verhaege, M., *Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging*. Corrosion Science, 2011. **53**: p. 3166-3176.
76. Escobar, D.P., Duprez, L., Atrons, A., & Verbeken, K., *Influence of experimental parameters on thermal desorption spectroscopy measurements during evaluation of hydrogen trapping*. Journal of Nuclear Materials, 2014. **450(1)**: p. 32-41.
77. Warriar, M., Rai, A., & Schneider, R., *A time dependent model to study the effect of surface roughness on reactive–diffusive transport in porous media*. Journal of Nuclear Materials, 2009. **390**: p. 203-206.
78. Laureys, A., Depover, T., Petrov, R., & Verbeken, K., *Characterization of hydrogen induced cracking in TRIP-assisted steels*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40(47)**: p. 16901-16912.
79. Laureys, A., Depover, T., Petrov, R., & Verbeken, K., *Microstructural characterization of hydrogen induced cracking in TRIP-assisted steel by EBSD*. Materials Characterization, 2016. **112**: p. 169-179.

80. Venegas, V., Caleyo, F., Hallen, J. M., Baudin, T., & Penelle, R., *Role of crystallographic texture in hydrogen-induced cracking of low carbon steels for sour service piping*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007. **38(5)**: p. 1022-1031.
81. Venegas, V., Caleyo, F., Gonzalez, J. L., Baudin, T., Hallen, J. M., & Penelle, R., *EBSD study of hydrogen-induced cracking in API-5L-X46 pipeline steel*. Scripta materialia, 2005. **52(2)**: p. 147-152.
82. Bernstein, I.M., *Hydrogen-induced cracking in iron: Morphology and crack path dependence*. Metallurgical transactions 1970. **1**: p. 3143-3150.
83. Wang, S., Ohnuki, S., Hashimoto, N., & Chiba, K., *Hydrogen effects on tensile property of pure iron with deformed surface*. Materials Science and Engineering A, 2013. **560**: p. 332-338.
84. Angus, G.R., Martins, G. P., Speer, J. G., Matlock, D. K., & Findley, K. O., *Characterization of an electrolytic charging method to assess hydrogen-induced damage in pipeline steels*. In Steely Hydrogen Conference Proceedings, 2014: p. 291-301.
85. Lunarska, E., *Hydrogen-induced cracking of plastically twisted iron*. Scripta Metallurgica, 1981. **15(10)**: p. 1149-1152.
86. Hwang, C., & Bernstein, I. M., *The effect of strain on hydrogen-induced dislocation morphologies in single crystal iron*. Acta Metallurgica, 1985. **34(6)**: p. 1011-1020.
87. McNabb, A., & Foster, P. K., *A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels*. Trans. Metall. Soc. AIME, 1963. **227(3)**: p. 618-627.
88. Oriani, R.A., *The diffusion and trapping of hydrogen in steel*. Acta metallurgica, 1970. **18(1)**: p. 147-157.
89. Sofronis, P., & McMeeking, R. M., *Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1989. **37(3)**: p. 317-350.
90. Krom, A.H.M., Koers, R. W. J., & Bakker, A. , *Hydrogen transport near a blunting crack tip*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1999. **47(4)**: p. 971-992.
91. Taha, A., & Sofronis, P., *A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement*. Engineering Fracture Mechanics, 2001. **68(6)**: p. 803-837.
92. Li, J.C.M., Oriani, R. A., & Darken, L. S., *The thermodynamics of stressed solids*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1966. **49(3\_5)**: p. 271-290.
93. Bogkris, J.M., Beck, W., Genshaw, M. A., Subramanyan, P. K., & Williams, F. S., *The effect of stress on the chemical potential of hydrogen in iron and steel*. Acta Metallurgica, 1971. **19(11)**: p. 1209-1218.
94. Kumnick, A.J., & Johnson, H. H., *Deep trapping states for hydrogen in deformed iron*. Acta Metallurgica, 1980. **28(1)**: p. 33-39.
95. Krom, A.H.M., & Bakker, A. D., *Hydrogen trapping models in steel*. Metallurgical and materials transactions B, 1999. **31B**: p. 1476-1482.
96. Charles, Y., Nguyen, H. T., & Gaspérini, M., *FE simulation of the influence of plastic strain on hydrogen distribution during an U-bend test*. International Journal of Mechanical Sciences, 2017. **120**: p. 214-224.
97. Olden, V., Alvaro, A., & Akselsen, O. M., *Hydrogen diffusion and hydrogen influenced critical stress intensity in an API X70 pipeline steel welded joint—Experiments and FE simulations*. International journal of hydrogen energy, 2012. **37(15)**: p. 11474-11486.
98. Wauthier, A., *Observation expérimentale et prévision des paramètres de la déformation déterminants pour la genèse des textures cristallographiques lors de la recristallisation des tôles minces d'aciers à basse teneur en carbone*. Thèse de doctorat. Université Paris 13, 2008.

99. Bouvier, S., Haddadi, H., Levée, P., & Teodosiu, C., *Simple shear tests : Experimental techniques and characterization of the plastic anisotropy of rolled sheets at large strains*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. **172(1)**: p. 96-103.
100. Sar, B.E., Charles, Y., Jouinot, P., & Gasperini, M. , *Simulation numérique de la fissuration assistée par l'hydrogène de «l'essai de disque»*. Matériaux & Techniques, 2011. **99(1)**: p. 141-144.
101. Charles, Y., Gaspérini, M., Disashi, J., & Jouinot, P. , *Numerical modeling of the Disk Pressure Test up to failure under gaseous hydrogen*. Journal of Materials Processing Technology, 2012. **212(8)**: p. 1761-1770.
102. Ardon, K., *Analyse expérimentale et numérique de l'essai de disque de rupture. Cas de l'acier 35CD4 testé sous hydrogène gazeux*. Thèse de doctorat. Université Paris 13, 2015.
103. Pérez Escobar, D., et al., *Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging*. Corrosion Science, 2011. **53(10)**: p. 3166-3176.
104. Hudson, R.M., & Stragand, G. L., *Influence of Arsenic on Pickling of And Hydrogen Absorption by Mild Steel In Sulfuric Acid Solutions*. Corrosion, 1962. **18(7)**: p. 259t-261t.
105. Wachter, A., Treseder, R. S., & Weber, M. K., *Arsenic as a Corrosion Inhibitor In Sulfuric Acid*. Corrosion, 1947. **3(8)**: p. 406-414.
106. Bar, R., et al., *The Influence of Hydrogen on Thermal Desorption Processes in Structural Materials*. Procedia Engineering, 2011. **10(0)**: p. 3668-3676.
107. Ono, K., & Meshii, M., *Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron*. Acta metallurgica et materialia, 1992. **40(6)**: p. 1357-1364.
108. Saleh, A.A., Hejazi, D., Gazder, A. A., Dunne, D. P., & Pereloma, E. V., *Investigation of the effect of electrolytic hydrogen charging of X70 steel: II. Microstructural and crystallographic analyses of the formation of hydrogen induced cracks and blisters*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41(28)**: p. 12424-12435.
109. Alp, T., Iskanderani, F. I., & Zahed, A. H., *Hydrogen effects in a dual-phase microalloy steel*. Journal of materials science, 1991. **26(20)**: p. 5644-5654.
110. Besson, J., Gourgues-Lorenzon, A. F., Billon, N., Cantournet, S., Chastel, Y., Haudin, J. M., & Nazé, L., *Matériaux pour l'ingénieur*. MINES ParisTech ed 2006.
111. Thuillier, S., & Rauch, E. F., *Development of microbands in mild steel during cross loading*. Acta metallurgica et materialia, 1994. **42(6)**: p. 1973-1983.
112. Nesterova, E.V., Bacroix, B., & Teodosiu, C., *Experimental observation of microstructure evolution under strain-path changes in low-carbon IF steel*. Materials Science and Engineering: A, 2001. **309**: p. 495-499.
113. Huang, H., & Shaw, W. J. D., *Cold work effects on sulfide stress cracking of pipeline steel exposed to sour environments*. Corrosion science, 1993. **34(1)**: p. 61-78.
114. *Abaqus 6.11 online documentation. Abaqus User Subroutines Reference Manual.*, 2011.
115. Oh, C.S., Kim, Y. J., & Yoon, K. B., *Coupled analysis of hydrogen transport using ABAQUS*. Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 2010. **4(7)**: p. 908-917.
116. Charles, Y., Gaspérini, M., Nguyen, H. T., Ardon, K., Ayadi, S. in *Workshop on Hydrogen Assisted Cracking: multiscale interactions between theoretical concepts, simulations and experiments*. 2014. Pprime Institute, Labex Interactifs, ISAE-ENSMA
117. Dassault Systemes, « *Writing user subroutines with Abaqus : Lecture 7 - Writing a UMAT or VUMAT* », Disponible sur: <http://www.3ds.com/products-services/simulia/services/training-courses/course-descriptions/writing-user-subroutines-with-abaqus/>.
118. Crank, J., *The mathematics of diffusion*. Oxford university press ed. Vol. 2. 1975. 44-68.

119. Hwang, C., & Bernstein, I. M., *The Fundamentals of Dislocation Transport of Hydrogen in BCC Iron*. Carnegie Mellon University, Pittsburgh, department of metallurgical engineering and materials science 1984.
120. Fallahmohammadi, E., Bolzoni, F., & Lazzari, L. , *Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels*. International journal of hydrogen energy, 2013. **38(5)**: p. 2531-2543.
121. Asaro, R.J., *Crystal plasticity*. Journal of applied mechanics, 1983. **50(4b)**: p. 921-934.
122. Peirce, D., Asaro, R. J., & Needleman, A., *An analysis of nonuniform and localized deformation in ductile single crystals*. Acta metallurgica, 1982. **30(6)**: p. 1087-1119.
123. Huang, Y., *A user-material subroutine incorporating single crystal plasticity in the ABAQUS finite element program*. Harvard University, 1991.
124. Lord Jr, A.E., & Beshers, D. N., *Elastic stiffness coefficients of iron from 77 to 673 K*. Journal of Applied Physics, 1965. **36(5)**: p. 1620-1623.
125. Quey, R., Dawson, P. R., & Barbe, F. , *Large-scale 3D random polycrystals for the finite element method: Generation, meshing and remeshing*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2011. **200(17)**: p. 1729-1745.
126. Ayadi, S., Charles, Y., Nguyen, H. T., Gaspérini, M., Ardon, K., *Analyse et simulation numérique de l'essai de pliage en U sur tôle métallique polycristalline*,: Congrès Matériaux 2014.
127. Jouinot, P., *Développements de l'essai de disques sous pression, applications à la fragilisation par l'hydrogène d'aciers faiblement alliés*. Thèse de doctorat. Université Paris 6, 1991.
128. Taha, A., & Sofronis, P., *A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement*. Engineering Fracture Mechanics, 2001. **68(6)**: p. 803-837.

## ***Résumé***

Ce travail porte sur l'étude expérimentale et numérique de la fissuration et du cloquage induits par l'hydrogène dans des polycristaux de fer déformés plastiquement.

Des essais mécaniques de traction et de cisaillement jusqu'à de grandes déformations plastiques ont été effectués sur le fer Armco, suivis de chargement cathodique en hydrogène. Le cloquage et la fissuration induites ont été caractérisés à différentes échelles, à l'aide de la surfométrie et d'analyses MEB-EBSD. Les résultats montrent la réduction du cloquage avec la déformation plastique et l'influence du mode de chargement mécanique avant chargement en hydrogène sur les caractéristiques des cloques et de la fissuration. Les fissures induites par l'hydrogène sont majoritairement transgranulaires et correspondent statistiquement avec les traces de plans de glissement du fer.

Des simulations éléments finis de diffusion-piégeage après différents chargements mécaniques ont été effectuées pour mettre en évidence l'effet de la prédéformation sur la distribution d'hydrogène dans le matériau. Une modélisation phénoménologique de la croissance de pores sous pression interne a été proposée pour mettre en évidence de l'effet du mode de sollicitation sur le cloquage, en corrélation avec les tendances expérimentales.

**Mots-clés : hydrogène, déformation plastique, fissuration, cloquage, fer armco.**

## **Abstract**

This work deals with the experimental and numerical study of hydrogen-induced cracking and blistering in pre-strained iron polycrystals.

Mechanical tensile and shear tests up to large plastic deformations were performed on Armco iron, followed by cathodic hydrogen charging. The induced blistering and cracking were characterized at different scales, using surfometry and MEB-EBSD analyzes. The results show the reduction of blistering with plastic deformation and the influence of the mechanical loading mode before hydrogen loading on the characteristics of the blisters and cracks. The induced hydrogen cracks are mainly transgranular and correspond statistically with the traces of slip planes or iron.

Finite element simulations of hydrogen transport after different mechanical loading were carried out to evidence the effect of pre-straining on the hydrogen distribution in the material. A phenomenological modeling of the pore growth under internal pressure has been proposed to show the effect of the loading mode on the blistering, in correlation with the experimental tendencies.

**Keywords: hydrogen, plastic deformation, cracking, blistering, Armco iron.**