



**HAL**  
open science

# Vieillissement du tritium de palladium : caractérisation mécanique, état de l'hélium et modélisation

Mathieu Ségard Segard

## ► To cite this version:

Mathieu Ségard Segard. Vieillissement du tritium de palladium : caractérisation mécanique, état de l'hélium et modélisation. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010. Français. NNT : 2010EMSE0584 . tel-00609224

**HAL Id: tel-00609224**

**<https://theses.hal.science/tel-00609224>**

Submitted on 18 Jul 2011

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

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

NNT : 2010 EMSE 0584

## THÈSE

présentée par

Mathieu SEGARD

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

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Vieillessement du tritium de palladium : caractérisation mécanique, état de  
l'hélium et modélisation

soutenue à Saint-Etienne, le 29 novembre 2010

Membres du jury

Président :	Eric FINOT	Professeur, Université de Bourgogne
Rapporteurs :	Michel LATROCHE	Directeur de recherche CNRS, ICMPE
	Roland LOGÉ	Chargé de Recherche CNRS, Mines ParisTech
Examineurs :	Gilles DAMAMME	Direction Scientifique CEA/DAM
	Stéphanie THIÉBAUT	Ingénieur-chercheur, CEA Valduc
Directeur de thèse :	Frank MONTHEILLET	Directeur de recherche CNRS, ENSMSE

**Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCÉDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS  
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS  
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN  
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN  
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE  
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I  
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I  
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS  
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I  
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

**Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BORBELY	Andras	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 0 Professeur classe exceptionnelle  
 PR 1 Professeur 1<sup>ère</sup> classe  
 PR 2 Professeur 2<sup>ème</sup> classe  
 MA(MDC) Maître assistant  
 DR Directeur de recherche  
 Ing. Ingénieur  
 MR(DR2) Maître de recherche  
 CR Chargé de recherche  
 EC Enseignant-chercheur  
 IGM Ingénieur général des mines

**Centres :**

SMS Sciences des Matériaux et des Structures  
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels  
 SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement  
 G2I Génie Industriel et Informatique  
 CMP Centre de Microélectronique de Provence  
 CIS Centre Ingénierie et Santé

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été initié et financé par le service Hydrogène, Deutérium, Tritium du Commissariat à l'Énergie Atomique de Valduc. Je tiens donc à remercier en premier lieu Monsieur Jérôme Demoment et Madame Colette Haas, successivement chefs de ce service pour m'avoir accueilli dans le cadre de ce travail de thèse.

La majeure partie de ce travail a été réalisée au sein du laboratoire Développement des Matériaux et des Procédés, renommé plus tard laboratoire d'Études et Expertises des Réservoirs, dirigé successivement par Serge Contreras, Vincent Tissier et Silver Heinze. Je tiens à les remercier pour l'aide qu'ils m'ont fournie et la confiance qu'ils m'ont témoignée aux cours de ces trois années.

J'adresse des remerciements tout particuliers à Stéphanie Thiébaud qui a encadré ce travail, m'a fait découvrir le monde des tritiures et qui a toujours été d'une très grande disponibilité tant pour le suivi de la thèse que pour la rédaction de ce manuscrit. J'ai pu apprécier ses qualités scientifiques et humaines.

Je souhaite également manifester ma gratitude à Arnaud Fabre et Sylvain Challet pour leur investissement important dans ce travail. J'ai toujours pu compter sur eux durant ces trois ans. Je n'oublie pas non plus Marc Passerat pour sa disponibilité en toutes circonstances et pour ses mains en « or ». Sur un tout autre plan, je le remercie pour tous les chemins qu'il m'a fait découvrir lors de nombreuses ballades à VTT.

Je remercie également Caroline, Sandrine, Ariane, Cécile et Mickael pour m'avoir fait découvrir le travail en boîte à gants (et ses innombrables contraintes!), et Nathalie et Jean-Louis pour leur soutien et pour tout le matériel que j'ai pu leur emprunter (à plus ou moins long terme...). Leur conscience professionnelle et leur bonne humeur quotidienne ont été appréciables.

Enfin, je suis reconnaissant envers Anne-Marie Guichard tant pour les moyens de calculs qu'elle a pu mettre à ma disposition que pour ses compétences en programmation.

D'autre part, ce travail a été dirigé par Frank Montheillet du centre Science des Matériaux et des Structures (SMS) de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Je le remercie pour sa disponibilité, ses nombreux conseils et ses (très grandes !) compétences en mécanique et en modélisation. De l'École des Mines, je souhaite également remercier Christophe Desrayaud pour les essais mécaniques qu'il a été possible de réaliser sur ses équipements. Enfin je souhaite remercier les doctorants du centre SMS pour leur accueil lors de mes différentes visites.

Une partie de ce travail a été menée au sein de l'Équipe de Chimie et de Métallurgie des Terres Rares de Thiais, dirigé par Michel Latroche que je remercie pour son accueil. J'ai également été très honoré de sa présence au sein du jury, en tant que rapporteur de ce travail. L'étude par microscopie électronique en transmission a été facilitée par le talent d'Eric Leroy que je remercie également pour toutes ses analyses sur les différents résultats obtenus.

Les expériences de RMN ont été effectuées au Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique du CEA de Saclay. Je suis reconnaissant envers Thibault Charpentier pour son investissement et ses compétences dans le domaine de la RMN.

Sur le centre de Valduc, j'ai également été amené à travailler avec le laboratoire Expertise et Caractérisations Métallurgiques, duquel je remercie Cyrille Roger, Sylvain Ringeval, Eric Suzon et Yvan Brocard pour le temps qu'ils ont pu m'accorder malgré leur planning très



rempli ; et également Sylvain Flouriot, Gilles Roy et Damien Delaplanche du laboratoire Comportement et Modélisation.

Merci à Gilles Damamme pour avoir suivi de très près ces travaux de thèse, pour ses remarques constructives et pour avoir accepté d'être membre du jury. Merci également à Roland Logé qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur de ce travail et à Eric Finot pour avoir accepté le rôle de président du jury.

Enfin, mes remerciements s'adressent à mes parents, ma famille et ma belle-famille pour leur soutien et leurs encouragements, particulièrement Stéphanie qui m'a soutenu au quotidien dans cette aventure (pas facile tous les jours!) et qui a cru en moi.

Compte tenu du nombre de personnes que j'ai pu rencontrer en trois ans, cette liste n'est pas exhaustive. Alors, à tous ceux que je viens de citer et à ceux que je n'ai peut-être pas cité mais que je n'oublierai pas : **MERCI!**

# SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE I – ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	13
<b>1 Formation des hydrures (deutérures, tritiures) – diagramme P-c-T .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Généralités : le système métal-hydrogène (deutérium, tritium).....</b>	<b>13</b>
<b>1.2 Le système palladium – hydrogène.....</b>	<b>14</b>
1.2.1 L’hydrogène en solution solide dans le métal (branche $\alpha$ ) .....	15
1.2.2 Formation de l’hydrure (plateau d’équilibre $\alpha + \beta$ ) .....	15
1.2.3 L’hydrogène en solution solide dans l’hydrure (branche $\beta$ ).....	16
1.2.4 Diagramme P-c-T réel.....	16
<b>1.3 Effet isotopique .....</b>	<b>17</b>
<b>2 Diffusion de l’hydrogène et de ses isotopes dans le palladium.....</b>	<b>18</b>
<b>3 Contraintes générées par l’insertion d’hydrogène dans le palladium.....</b>	<b>19</b>
<b>4 Propriétés mécaniques du palladium et de l’hydrure (deutérure, tritiure) de palladium .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1 Domaine d’élasticité - Rappels théoriques .....</b>	<b>21</b>
4.1.1 Tenseur des constantes élastiques d’un monocristal quelconque .....	21
4.1.2 Constantes élastiques d’un monocristal cubique .....	22
4.1.3 Constantes élastiques d’un matériau isotrope .....	23
<b>4.2 Valeurs expérimentales des constantes élastiques du palladium et de l’hydrure (deutérure, tritiure) de palladium .....</b>	<b>24</b>
4.2.1 Constantes élastiques du palladium .....	24
4.2.2 Constantes élastiques de l’hydrure (deutérure, tritiure) de palladium.....	25
<b>4.3 Plasticité / viscoplasticité du matériau .....</b>	<b>27</b>
4.3.1 Propriétés mécaniques plastiques du palladium .....	27
4.3.2 Propriétés mécaniques plastiques de l’hydrure de palladium .....	28
4.3.3 Effet isotopique .....	33
<b>4.4 Synthèse sur les propriétés mécaniques du palladium, et de l’hydrure (deutérure, tritiure) de palladium .</b>	<b>33</b>
<b>5 Vieillessement des tritiures métalliques.....</b>	<b>33</b>
<b>5.1 Propriétés fondamentales de l’hélium-3 dans les métaux .....</b>	<b>34</b>
<b>5.2 Précipitation de l’hélium-3 dans les métaux (germination et croissance des bulles d’hélium-3).....</b>	<b>35</b>
5.2.1 Diffusion de l’hélium .....	35
5.2.2 Formation / croissance des bulles d’hélium.....	36
<b>5.3 Observations microscopiques des bulles d’hélium .....</b>	<b>38</b>
<b>5.4 Pression interne des bulles .....</b>	<b>39</b>
<b>5.5 Influence de l’hélium sur les propriétés du matériau .....</b>	<b>40</b>
5.5.1 Gonflement du tritiure de palladium au cours du vieillissement .....	40
5.5.2 Evolution des propriétés thermodynamiques .....	43
5.5.3 Modification des propriétés mécaniques .....	44
<b>5.6 Désorption de l’hélium par le tritiure de palladium.....</b>	<b>46</b>
<b>6 Conclusion.....</b>	<b>48</b>

## CHAPITRE 2 – MESURES DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE L'HYDRURE ET DU DEUTÉRURE DE PALLADIUM ET EXTRAPOLATION AU TRITIURE DE PALLADIUM..... 51

<b>1 Description de la machine de traction</b> .....	51
<b>2 Exploitation de l'essai</b> .....	52
<b>3 Préparation des échantillons</b> .....	55
3.1 Choix des échantillons .....	55
3.2 Protocole expérimental.....	55
3.2.1 Recuit des fils de palladium.....	55
3.2.2 Activation et hydruration des fils de palladium.....	59
<b>4 Essais de traction sur les fils de palladium recuits</b> .....	62
<b>5 Essais de traction sur les fils de palladium hydrurés</b> .....	66
<b>6 Essais de traction sur les fils de palladium deutérés</b> .....	72
<b>7 Origine de l'effet isotopique entre l'hydrure et le deutérure de palladium</b> .....	74
<b>8 Extrapolation aux propriétés mécaniques du tritiure de palladium</b> .....	77
<b>9 Conclusion – Perspectives</b> .....	78

## CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DES BULLES D'HÉLIUM-3 FORMÉES ET MESURE DU GONFLEMENT MACROSCOPIQUE ASSOCIÉ..... 81

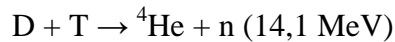
<b>1 Observation des bulles d'hélium-3 par Microscopie Electronique en Transmission (MET)..</b>	82
1.1 Conditions d'observation des bulles par MET .....	82
1.2 Choix et préparation des échantillons.....	83
1.3 Résultats expérimentaux.....	84
1.3.1 Échantillon 1 – He / Pd = 0,104.....	84
1.3.2 Échantillon 2 – He / Pd = 0,192.....	85
1.3.3 Échantillon 3 – He / Pd = 0,228.....	86
1.3.4 Échantillon 4 – He / Pd = 0,265.....	86
1.4 Comparaison des tailles et densités des cavités – discussion.....	88
<b>2 Mesure de la pression interne des bulles d'hélium-3 par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....</b>	90
2.1 Principe de la RMN .....	90
2.1.1 Généralités.....	90
2.1.2 Relaxation longitudinale $T_1$ .....	92
2.1.3 Relaxation transversale $T_2$ .....	92
2.2 Principe des mesures .....	93
2.2.1 Signal de précession libre.....	93
2.2.2 Echo de spin.....	95
2.2.3 Séquence CPMG.....	95
2.3 Apport de la RMN sur le comportement de l'hélium-3 .....	96
2.4 Préparation des échantillons .....	97
2.5 Premiers essais .....	97
<b>3 Mesure du gonflement macroscopique de poudres vieilles par pycnométrie .....</b>	100
3.1 Principe de la mesure .....	100
3.2 Choix des échantillons .....	101

<b>3.3</b>	<b>Conditions de mesures optimales</b>	101
<b>3.4</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	102
3.4.1	Mesures de densité des échantillons non vieillis	102
3.4.2	Mesures de densité des échantillons vieillis	103
<b>3.5</b>	<b>Synthèse des résultats – discussion</b>	105
<b>4</b>	<b>Conclusion – perspectives</b>	107
<b>CHAPITRE 4 – MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT DU TRITIURE DE PALLADIUM</b>		
<b>1</b>	<b>Genèse des bulles d'hélium</b>	110
<b>1.1</b>	<b>Description de l'automate cellulaire</b>	110
<b>1.2</b>	<b>Génération des atomes d'hélium</b>	112
<b>1.3</b>	<b>Diffusion des atomes de tritium et d'hélium-3</b>	113
1.3.1	Diffusion des atomes de tritium	113
1.3.2	Diffusion des atomes d'hélium	113
<b>1.4</b>	<b>Formation des bulles d'hélium</b>	114
<b>1.5</b>	<b>Croissance des bulles</b>	115
<b>1.6</b>	<b>Estimation du coefficient de diffusion de l'hélium-3 dans le modèle</b>	116
<b>1.7</b>	<b>Prévisions du modèle</b>	118
1.7.1	Résultats de l'automate cellulaire en l'absence de sites de piégeage	118
1.7.2	Influence du coefficient de diffusion $D_{He}$	120
1.7.3	Influence des sites de piégeage	122
<b>1.8</b>	<b>Comparaison des résultats avec les travaux de Cowgill</b>	123
<b>1.9</b>	<b>Conclusion sur le modèle de germination des bulles</b>	126
<b>2</b>	<b>Croissance des bulles d'hélium</b>	127
<b>2.1</b>	<b>Description du modèle « initial » élastique-viscoplastique</b>	127
2.1.1	Diffusion de l'hélium dans le VER	129
2.1.2	Analyse mécanique du modèle	129
2.1.3	Étape (I) – Matrice entièrement élastique	130
2.1.4	Étape (III) – Matrice entièrement viscoplastique	133
2.1.5	Étape (II) – Problème du raccordement en $r = b$	135
2.1.6	Évolution des caractéristiques élastiques du matériau	137
<b>2.2</b>	<b>Résultats obtenus avec le modèle viscoplastique</b>	139
2.2.1	Paramètres d'entrée du modèle	139
2.2.2	Évolutions mécaniques et géométriques prévues par le modèle (cas général)	142
2.2.3	Influence de la taille initiale du VER	146
2.2.4	Effet de $D_{He}$	152
2.2.5	Synthèse des résultats	158
2.2.6	Recalage du modèle sur les résultats expérimentaux	159
<b>2.3</b>	<b>Modèle plastique écrouissable</b>	161
2.3.1	Présentation du modèle	161
2.3.2	Prévisions du modèle	163
<b>3</b>	<b>Conclusion sur la modélisation du vieillissement</b>	166
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE - PERSPECTIVES</b>		169
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		173



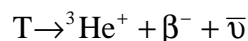
## INTRODUCTION

La future production d'énergie par fusion thermonucléaire va nécessiter la manipulation et le stockage de quantités importantes de deutérium et de tritium pour la réaction :



Ces deux isotopes de l'hydrogène ont de grandes vitesses de diffusion et de perméation dans les métaux, ce qui cause des problèmes de confinement de ces gaz quand ils sont stockés sous pression. Si ce phénomène est tolérable pour l'hydrogène et le deutérium lorsqu'il est limité, il ne l'est pas pour le tritium, en raison de son caractère radioactif. Ainsi, le stockage du tritium sous forme de tritiures métalliques réversibles, à basse pression d'équilibre, est préféré au stockage sous pression. Les tritiures métalliques présentent également un avantage en termes de compacité. A titre d'exemple, dans le cas du tritiure de palladium, 1,2 cm<sup>3</sup> de métal suffisent à stocker 1 litre de tritium (pris dans les conditions normales de température et de pression). Le palladium est couramment employé pour ce mode de stockage puisqu'il présente une excellente stabilité chimique, et résiste très bien à l'oxydation. De plus, sa cinétique d'absorption et de désorption vis-à-vis du tritium est relativement rapide.

Contrairement aux hydrures et deutérides, le caractère instable du tritium est à l'origine d'un phénomène de vieillissement des tritiures métalliques. Lors de sa décroissance radioactive (période de 12,32 ans), le tritium produit de l'hélium-3 selon la réaction :



où  $\beta^-$  est un électron, et  $\bar{\nu}$  un anti-neutrino électronique. Compte tenu de la faible énergie dégagée lors de cette désintégration (au maximum 18,58 keV), aucun défaut d'irradiation n'apparaît au sein de la matrice métallique. Cependant, l'hélium-3 généré dans la matrice métallique est peu soluble et précipite généralement sous forme de bulles de rayon nanométrique. Au cours du vieillissement, il est envisagé que la pression de gaz à l'intérieur de ces bulles peut devenir suffisamment élevée pour provoquer la fragmentation du tritiure, conduisant alors à un phénomène de désorption de l'hélium-3. Durant cette phase, la pression d'hélium dans le conteneur du tritiure peut augmenter rapidement, conduisant à un risque de rupture de celui-ci.

Par conséquent, il est fondamental de comprendre le comportement de l'hélium-3 dans le tritiure. La compréhension des mécanismes régissant son comportement à l'échelle microscopique rendra possible la prédiction de l'évolution des propriétés macroscopiques du matériau au cours du vieillissement. Au final, le but est de pouvoir optimiser les propriétés initiales du matériau de stockage du tritium pour améliorer son comportement au cours du vieillissement, et en particulier limiter et retarder le stade de désorption accélérée.

C'est dans ce cadre qu'ont été entrepris des travaux de modélisation du vieillissement en collaboration avec l'Ecole des Mines de Saint-Etienne dès 1998.

Une ébauche de la modélisation des phénomènes physiques induisant la germination des bulles à l'échelle microscopique dans le tritiure de palladium a été entreprise en s'appuyant sur un automate cellulaire. L'automate a pour but de calculer, en fonction des propriétés initiales du matériau et du temps, la densité des bulles et d'autres paramètres telle leur distribution spatiale.

Un modèle de croissance des bulles, basé essentiellement sur des considérations de mécanique des milieux continus, a également été développé. Le modèle « mécanique » permet de connaître, au cours du vieillissement, les évolutions du matériau de stockage, tant mécaniques (pression d'hélium-3 dans les bulles, modules d'élasticité) que géométriques (gonflement du matériau, croissance des bulles). Ce dernier modèle, aujourd'hui suffisamment abouti, est limité par la méconnaissance d'un certain nombre de données d'entrée (en particulier, les caractéristiques mécaniques du tritium de palladium dans le domaine plastique). De la même manière, la littérature souffre d'un manque certain de données de recalage et de validation du code comme la taille des bulles, leur densité, ou encore leur pression interne.

Ainsi, le présent travail a pour but, en plus d'apporter des développements aux modèles, d'obtenir un maximum de données expérimentales utilisables pour le modèle : données d'entrée et données de recalage. Les objectifs de ce travail se découpent donc suivant trois axes principaux :

- La conception, le développement et la mise en œuvre d'une machine de traction *in situ* visant à mesurer les propriétés mécaniques de l'hydrure et du deutéride de palladium, et d'en déduire une estimation de celles du tritium de palladium.
- La caractérisation d'échantillons vieillis sous tritium afin de déterminer les évolutions du matériau aux échelles microscopique et macroscopique. A petite échelle, l'observation par microscopie électronique en transmission des bulles formées au cours du vieillissement permet de connaître leur taille, ou encore leur répartition. La mesure par résonance magnétique nucléaire de la densité de l'hélium-3 dans les bulles donne accès à leur pression interne. A l'échelle macroscopique, le gonflement du matériau au cours du vieillissement est caractérisé par pycnométrie.
- La modélisation du vieillissement, passant par l'incorporation des nouvelles données d'entrée acquises au cours de ce travail dans les modèles, la comparaison entre les calculs et les expériences, et le développement des modèles.

Ce travail a été mené au sein du service Hydrogène, Deutérium, Tritium du CEA de Valduc en ce qui concerne l'obtention des propriétés mécaniques de l'hydrure et du deutéride de palladium, mais aussi la caractérisation du gonflement macroscopique du matériau de stockage au cours du vieillissement. Quant à l'observation des bulles par microscopie électronique en transmission, celle-ci a eu lieu en collaboration avec l'Equipe de Chimie et de Métallurgie des Terres Rares de Thiais. Enfin, une collaboration avec le Laboratoire de Structure et de Dynamique par Résonance Magnétique du CEA de Saclay a été nécessaire pour mesurer la pression interne des bulles.

La structure de ce mémoire reprend les trois axes détaillés plus haut, complétée par une étude bibliographique qui constitue la première partie. Elle rappelle tout d'abord les notions essentielles relatives au système palladium-hydrogène, puis une analyse des données de la littérature disponibles sur les propriétés mécaniques de l'hydrure (deutéride, tritium) de palladium est faite. Enfin, un bilan des connaissances concernant le vieillissement du tritium de palladium est établi.

La deuxième partie détaille la méthode expérimentale développée pour l'acquisition des propriétés mécaniques de l'hydrure et du deutéride de palladium, ainsi que les différents résultats obtenus.

Dans la troisième partie, l'attention est portée sur la caractérisation du vieillissement du tritium de palladium au moyen des différentes techniques déjà citées précédemment. Enfin, le dernier chapitre traite de la modélisation du vieillissement du tritium de palladium, tant au point de vue de la germination des bulles que de leur croissance.

Ce mémoire s'achève par un bilan du travail effectué, ainsi que par le développement des perspectives qu'il ouvre.





## CHAPITRE I – ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

Cette partie fait le point sur les données disponibles dans la littérature sur le vieillissement des trituries métalliques, et plus particulièrement le tritium de palladium, matériau retenu pour cette étude.

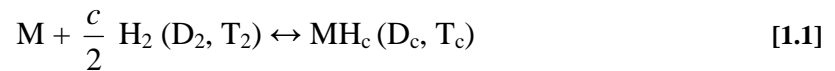
Après une présentation générale des systèmes métal-hydrogène, la formation de l'hydrure, du deutéride et du tritium de palladium sera abordée, avant de voir les aspects diffusionnels de l'hydrogène et de ses isotopes dans le palladium, et les contraintes engendrées par la formation de ces composés. L'accent sera ensuite mis sur les propriétés mécaniques de l'hydrure, du deutéride et du tritium de palladium. Enfin la dernière partie se focalisera sur l'étude du vieillissement des trituries métalliques en général, et ses effets sur le comportement global du matériau.

La conclusion permettra de mettre en évidence des pistes de recherche sur le vieillissement du tritium de palladium pour pouvoir prédire l'endommagement du matériau au cours du stockage.

### 1 Formation des hydrures (deutérides, tritides) – diagramme P-c-T.

#### 1.1 Généralités : le système métal-hydrogène (deutérium, tritium).

On appelle hydrure (deutéride, tritide) tout composé chimique de l'hydrogène (deutérium, tritium) avec d'autres éléments. La nature des liaisons dépend de la position de l'élément hôte dans la classification périodique des éléments : liaisons ioniques pour les alcalins et alcalino-terreux, liaisons covalentes pour les métaux à droite du groupe VIII, et liaisons métalliques pour les métaux de transition. Ces derniers hydrures, dits métalliques, possèdent la propriété d'absorber l'hydrogène (et ses isotopes) de manière réversible, par réaction solide-gaz :



où M désigne le métal et c la stoechiométrie de l'hydrure (nombre d'atomes d'hydrogène absorbés par atome de métal).

Dans ces hydrures métalliques, les atomes d'hydrogène occupent les sites interstitiels du réseau hôte. Cette insertion d'atomes conduit à une réorganisation structurale du réseau métallique induisant des transformations de phase. On établit alors des diagrammes de phases où la stoechiométrie de l'hydrure est donnée en fonction de la température (diagramme T-c). La figure 1.1 ci-dessous représente un tel diagramme dans le cas du système Pd-H.

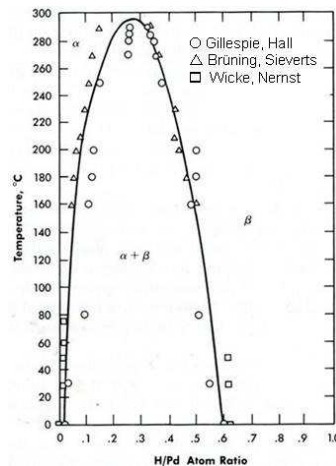


Figure 1.1 : Diagramme de phases à l'équilibre pour le système Pd-H [MUELLER 68].

## 1.2 Le système palladium – hydrogène.

Le palladium, de numéro atomique 46, est l'un des neuf éléments de transition appartenant au groupe VIII de la classification périodique. Il est également l'un des six métaux du groupe des platinoïdes (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Le palladium fut le premier métal dans lequel de l'hydrogène a pu être introduit de manière réversible [GRAHAM 1866]. Il possède une structure cubique à faces centrées et un paramètre de maille égal à 3,8902 Å à 300 K [SCHRÖDER 72].

Chaque maille cristalline comporte 4 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques. Dans la maille de palladium, l'hydrogène occupe préférentiellement les sites octaédriques, représentés sur la figure 1.2, formant une structure de type NaCl, partiellement remplie.

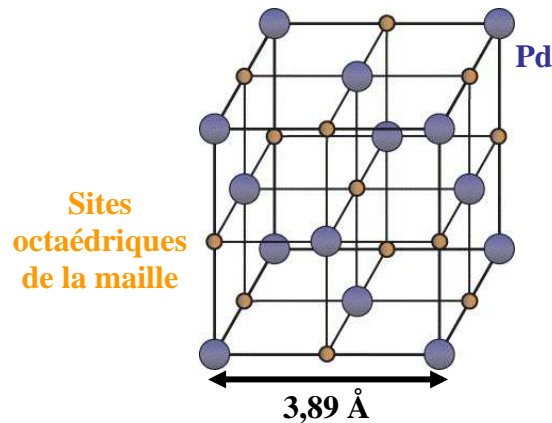


Figure 1.2 : Maille cristalline du palladium et ses sites octaédriques.

A température ambiante, l'hydrure de palladium de composition  $c = 0,66$  ( $c = H / Pd$ ) permet de stocker 1 litre TPN d'hydrogène (conditions normales de température et de pression : 0 °C, 1 atm) dans 1,2 cm<sup>3</sup> de métal. Ceci illustre bien l'intérêt de ce matériau en termes de compacité pour le stockage de l'hydrogène.

Les diagrammes P-c-T (pression – composition à température donnée) du système palladium-hydrogène, entre 20 °C et 298 °C, sont représentés ci-dessous. Pour obtenir ce type de diagramme, on réalise une série de mesures d'isothermes où la composition  $c$  de l'échantillon est déterminée pour différentes valeurs de pression partielle  $p_{H_2}$  en hydrogène au dessus de celui-ci à une température donnée. On obtient alors un diagramme P-c-T, comme exposé en figure 1.3. Les limites de phases sont obtenues en joignant les points d'inflexion des différentes isothermes.

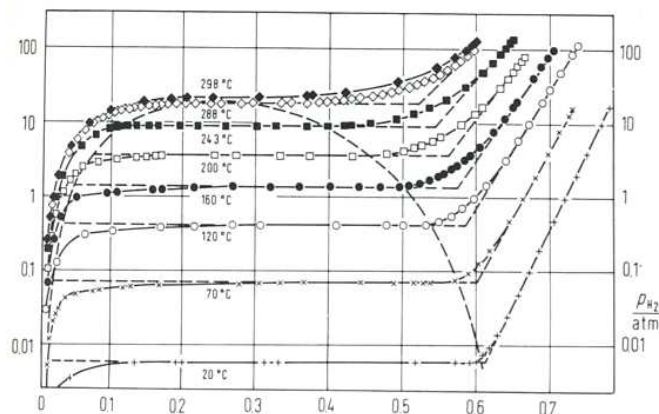


Figure 1.3 : Diagrammes P-c-T du système palladium-hydrogène [WICKE 78].

Le diagramme P-c-T idéal du système Pd-H est représenté sur la figure 1.4 et peut se décomposer en trois parties :

- a) Branche  $\alpha$
- b) Plateau d'équilibre ( $\alpha + \beta$ )
- c) Branche  $\beta$

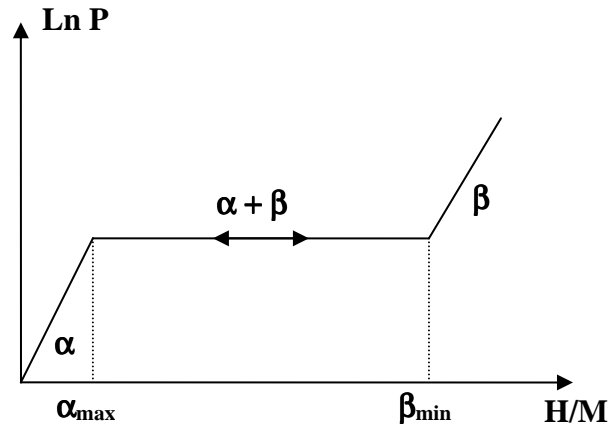


Figure 1.4 : Diagramme P-c-T idéal du système Pd-H.

Remarque : cette représentation du diagramme P-c-T du système Pd-H est applicable à l'ensemble des systèmes métaux – hydrogène présentant une lacune de miscibilité.

### 1.2.1 L'hydrogène en solution solide dans le métal (branche $\alpha$ ).

Lorsqu'une pression d'hydrogène relativement faible est appliquée à la surface d'un échantillon de palladium, une partie des atomes d'hydrogène diffuse dans le métal, formant une solution solide d'hydrogène dans le métal appelée  $\alpha$ . Deux espèces chimiques coexistent, l'hydrogène et le palladium, deux phases sont en présence : le métal et l'hydrogène gazeux. Le système est donc divariant (variance = nombre de constituants + 2 – nombre de phases du système). Pour une température donnée, la concentration augmente avec la pression, jusqu'à une valeur de saturation  $\alpha_{\max}$ . Dans le cas d'une solution solide idéale, la variation de concentration en fonction de la pression gazeuse appliquée est décrite par la loi de Sievert :

$$C_H = \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{K_S} \quad [1.2]$$

où  $K_S$  est la constante de Sievert à température donnée.

### 1.2.2 Formation de l'hydrure (plateau d'équilibre $\alpha + \beta$ ).

Quand la limite de solubilité de l'hydrogène dans le métal est atteinte (concentration maximale  $\alpha_{\max}$ ), tout nouvel apport d'hydrogène entraîne la formation d'une nouvelle phase, l'hydrure, appelé phase  $\beta$  et de composition  $\beta_{\min}$ , selon la réaction réversible :



Pour ce domaine, les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent. Le système est alors constitué de trois phases (gaz, métal et hydrure) et de deux espèces (palladium, hydrogène). On a donc une variance  $v = 1$ . Ainsi, à température fixée, cette réaction ne peut se produire qu'à pression

donnée, qui reste inchangée tant que la réaction est incomplète. En augmentant la quantité d'hydrogène dans le système, la quantité d'hydrure  $\beta$  augmente mais on observe un palier de pression jusqu'à la disparition de la phase  $\alpha$ . Cette pression est appelée pression de plateau ou pression d'équilibre de l'hydrure.

La pression d'équilibre de l'hydrure augmente avec la température et la largeur du plateau diminue jusqu'à un point critique, caractérisé par une température critique  $T_c = 563$  K, une composition critique  $c_c = 0,257$  et une pression critique  $P_c = 19$  bars. Au delà de  $T_c$ , Pd et H sont miscibles en toutes proportions : on a une solution solide continue d'hydrogène dans le métal.

### 1.2.3 L'hydrogène en solution solide dans l'hydrure (branche $\beta$ ).

Lorsque la phase  $\alpha$  disparaît, la phase hydrure  $\beta$  continue de s'enrichir en hydrogène quand la pression augmente, de manière à remplir les lacunes du réseau d'hydrogène dans la structure NaCl. Le système redevient divariant, la concentration augmente avec la pression d'hydrogène.

Le remplissage de tous les sites interstitiels de l'hydrure n'est jamais observé, excepté à très haute pression, puisqu'un paramètre électronique limite la capacité totale en hydrogène. En effet, il y a un transfert de charge de l'électron de l'atome d'hydrogène au réseau métallique qui laisse une charge électrique positive sur le noyau d'hydrogène. Ces charges entraînent une interaction répulsive d'origine coulombienne. L'intensité de ces interactions étant fixée par le système métal-hydrogène, à une pression d'hydrogène donnée, il existe une distance minimale en dessous de laquelle l'énergie de l'interaction répulsive est la plus forte. Cela impose une distance internucléaire hydrogène-hydrogène d'environ  $2,1 \text{ \AA}$  [SWITENDICK 79]. Il faut donc appliquer une pression d'hydrogène très importante si l'on veut se rapprocher de l'hydrure stœchiométrique PdH.

### 1.2.4 Diagramme P-c-T réel.

Le diagramme P-c-T réel (voir figure 1.5) est différent du diagramme P-c-T idéal présenté précédemment. Les différences principales entre les deux sont :

- La phase  $\beta$  apparaît avant que la pression de plateau ne soit atteinte. Il existe en effet des contraintes internes dans certaines zones, qui abaissent le potentiel chimique de l'hydrogène dans ces régions. L'hydrure peut alors se former plus facilement, à des pressions plus basses. Cela se traduit par l'apparition de « coudes » au lieu de transitions franches aux limites de phases.
- La pression d'équilibre n'est pas strictement constante dans la zone de coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , mais augmente légèrement avec la concentration en hydrogène en raison des contraintes qui apparaissent au cours de l'hydruration.
- La réversibilité n'est que partielle car une partie de l'hydrogène stocké peut rester profondément piégée dans le matériau lors de la désorption (on différencie donc capacité d'absorption et capacité réversible).
- Il existe un phénomène d'hystérésis [FLANAGAN 80] [FLANAGAN 82].

Un diagramme P-c-T « réel » peut donc être schématisé comme sur la figure 1.5

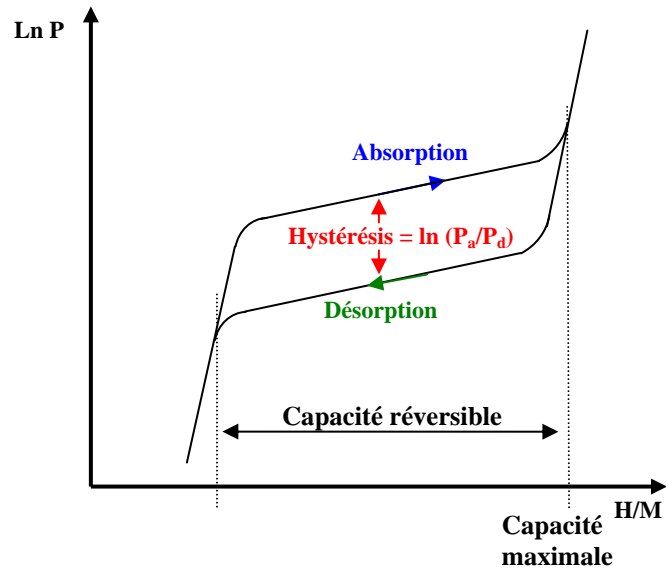


Figure 1.5 : Représentation schématique d'un diagramme P-c-T réel pour le système palladium-hydrogène.

Les quatre manifestations principales de l'hystérésis sont :

- $P_{\text{absorption}} > P_{\text{désorption}}$ , à température donnée,
- $\alpha_{\text{max}} (\text{absorption}) > \alpha_{\text{max}} (\text{désorption})$ , à température donnée,
- $\beta_{\text{min}} (\text{absorption}) > \beta_{\text{min}} (\text{désorption})$ , à température donnée,
- $T_{\text{absorption}} > T_{\text{désorption}}$  pour une même composition, à pression donnée.

L'hystérésis dépend de la température, du volume des ajouts en hydrogène, du recuit des échantillons, de la taille des grains métalliques et du nombre de cycles d'activation. En effet, les isothermes sont généralement mesurées sur un échantillon dit « activé », c'est-à-dire ayant subi un certain nombre de cycles d'hydruration et de déshydruration. Cette activation permet, entre autres, d'éliminer les produits adsorbés à la surface de l'échantillon et d'augmenter la cinétique de la réaction, mais en contrepartie, elle induit l'apparition de défauts (dislocations) dans l'échantillon. L'hystérésis est très importante lors du premier cycle d'hydruration et de déshydruration. Elle diminue ensuite avec les cycles suivants avant de se stabiliser quand le matériau sature en défauts.

Le phénomène d'hystérésis est responsable d'une perte d'efficacité des dispositifs de stockage de l'hydrogène. Son origine est encore assez discutée, et la seule certitude que l'on puisse avoir est que la déformation plastique intervenant au cours des transformations  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$  (voir §3) contribue à l'hystérésis puisque c'est un phénomène irréversible. Flanagan [FLANAGAN 80] considère que la désorption de l'hydrogène génère autant de dislocations que l'absorption, la pression d'équilibre « vraie » se situe donc entre les deux, et vaut  $\sqrt{P_{\text{absorption}} \times P_{\text{désorption}}}$ . Pour d'autres auteurs,  $P_{\text{équilibre}} = P_{\text{désorption}}$ .

### 1.3 Effet isotopique.

Du fait de la très grande différence de masse entre les trois isotopes de l'hydrogène (la plus grande de toutes les séries isotopiques), on peut s'attendre à un important effet isotopique sur les isothermes. Ces effets sont principalement dus à la différence, entre les isotopes, des énergies fondamentales des modes de vibration des atomes dissous dans la maille et des molécules en phase gazeuse [LÄSSER 89]. L'approche la plus classique considère la

vibration des ions  $H^+$  ( $D^+$ ,  $T^+$ ) à l'intérieur de la cage formée par les ions lourds Pd avoisinants. Certains auteurs, comme Miller et Satterthwaite [MILLER 75], argumentent que le proton a une amplitude de vibration plus importante en s'appuyant sur des expériences de diffraction de neutrons [WORSHAM 57], qui ont montré un déplacement moyen des atomes d'hydrogène de leur position d'équilibre de 0,23 Å pour H dans  $PdH_{0,71}$  contre 0,20 Å pour D dans  $PdD_{0,66}$ , à température ambiante. Ils en déduisent qu'en moyenne, le proton passe plus de temps au voisinage des atomes de palladium environnants que le fait un deutéron. Cet effet implique que le recouvrement des fonctions d'ondes de Pd et de H soit plus important que celui pour Pd et D, avec une densité d'états électroniques impliqués dans la liaison Pd-H plus importante que dans la liaison Pd-D, et donc des forces de liaisons plus élevées dans l'hydrure que dans le deutéride.

Les principaux effets isotopiques sur le système Pd-X sont résumés ci-dessous.

- En phase  $\alpha$  :
  - $x_T < x_D < x_H$  pour une pression et une température identiques,  $x_i$  étant le rapport  $\frac{i}{M}$ ,
  - $p_{T_2} > p_{D_2} > p_{H_2}$ , pour une solubilité et une température identiques, p étant la pression d'absorption ou de désorption du système.
  
- Sur le plateau :
  - $p_{plat}^T > p_{plat}^D > p_{plat}^H$  à température donnée,
  - $\alpha_{max}^T > \alpha_{max}^D > \alpha_{max}^H$  à température donnée,
  - $\beta_{min}^T < \beta_{min}^D < \beta_{min}^H$  à température donnée.
  
- Par conséquent :
  - $T_c^T < T_c^D < T_c^H$  (températures critiques)

Le tritide de palladium est donc moins stable que le deutéride, qui est lui-même moins stable que l'hydrure. La figure 1.6 reprend ces résultats.

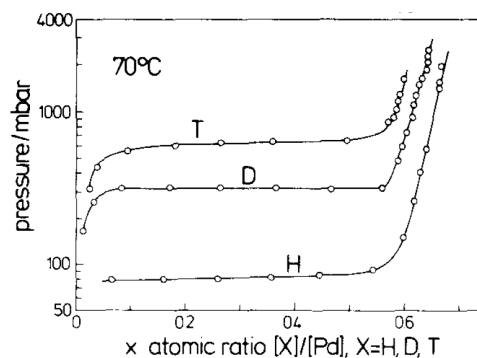


Figure 1.6 : Isothermes de désorption à 70 °C des trois isotopes H, D et T dans le palladium [LÄSSER 89].

## 2 Diffusion de l'hydrogène et de ses isotopes dans le palladium.

L'absorption de l'hydrogène gazeux dans le palladium est caractérisée par les étapes suivantes :

1. Mouvement des molécules  $H_2$  vers la surface du métal

2. Adsorption de la molécule sur la surface métallique
3. Dissociation de H<sub>2</sub> : H<sub>2ads</sub> → 2 H<sub>ads</sub>
4. Diffusion des atomes dans le métal.

L'atome d'hydrogène se déplace dans le réseau cristallin de site interstitiel en site interstitiel par sauts de barrière de potentiel. Etant donnée la taille d'un atome d'hydrogène, ces déplacements ne nécessitent pas une trop grande déformation du réseau cristallin. A priori, dans ce mécanisme, la présence de lacunes n'est pas indispensable mais leur présence ne peut évidemment qu'aider la mobilité des atomes. En admettant en première approximation que les lacunes n'interviennent pas, on montre que :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad [1.4]$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion en [cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>],  $D_0$  un facteur pré-exponentiel en [cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>],  $E_a$  l'énergie d'activation [eV] pour la diffusion,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température [K].

On peut également parler en termes de fréquence de sauts  $\nu$ , qui s'exprime de la façon suivante :

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad [1.5]$$

où  $\nu_0$  est un facteur pré-exponentiel [s<sup>-1</sup>]. Le tableau 1.1 ci-dessous reprend les valeurs de  $\nu_0$  et  $E_a$  pour la diffusion des isotopes de l'hydrogène dans le palladium.

**Tableau 1.1 : récapitulatif des valeurs de  $\nu_0$  et  $E_a$  pour le système Pd-X [LÄSSER 89].**

	$\nu_0$ [10 <sup>12</sup> s <sup>-1</sup> ]	$E_a$ [eV]
Pd-H	1,9	0,23
Pd-D	1,9	0,21
Pd-T	1,9	0,19

Ainsi, à température ambiante, le coefficient de diffusion  $D_H$  de l'hydrogène dans le palladium est de l'ordre de 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> [VÖLKL 71] [VARAKSIN 91].

D'après le tableau 1.1, on remarque que  $E_a^H > E_a^D > E_a^T$ , ce qui signifie que la diffusion du tritium dans le cristal est plus rapide que celle du deutérium, elle-même plus rapide que celle de l'hydrogène. Il existe donc un effet isotopique sur la diffusion de H, D et T dans le palladium.

Certains facteurs abaissent la diffusion de l'hydrogène dans le palladium. On peut citer la présence d'une couche de corrosion ou de passivation empêchant la dissociation de la molécule de H<sub>2</sub> à la surface du métal, la diminution du nombre de joints de grains, puisque c'est par ceux-ci que l'hydrogène diffuse le plus vite au sein du métal, ou encore l'existence d'une déformation uniaxiale [BRASS 98].

### 3 Contraintes générées par l'insertion d'hydrogène dans le palladium.

La présence d'atomes d'hydrogène interstitiels dans le réseau cristallin génère des contraintes induisant des déformations élastiques (réversibles) et plastiques (irréversibles) du matériau. En effet, la première étape de l'insertion de l'hydrogène dans le palladium correspond à la dissolution de l'hydrogène dans le réseau métallique et donne naissance à la phase  $\alpha$ , pour laquelle le paramètre de maille est légèrement supérieur à la phase métal pur : à température



ambiante,  $a_{Pd} = 3,890 \text{ \AA}$  et  $a_{\alpha_{max}} = 3,895 \text{ \AA}$  [SAKAMOTO 88]. A un degré plus avancé de l'absorption d'hydrogène, les phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent jusqu'à ce que la stoechiométrie  $c = 0,66$  soit atteinte et que le palladium soit totalement hydruré. Le paramètre de maille  $a_{\beta_{min}}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $c = 0,66$ ) vaut  $4,029 \text{ \AA}$  [HSU 79].

Afin d'exprimer les zones de déformations élastique et plastique, le diagramme P-c-T du système Pd-H peut se décomposer en trois parties (voir figure 1.7).

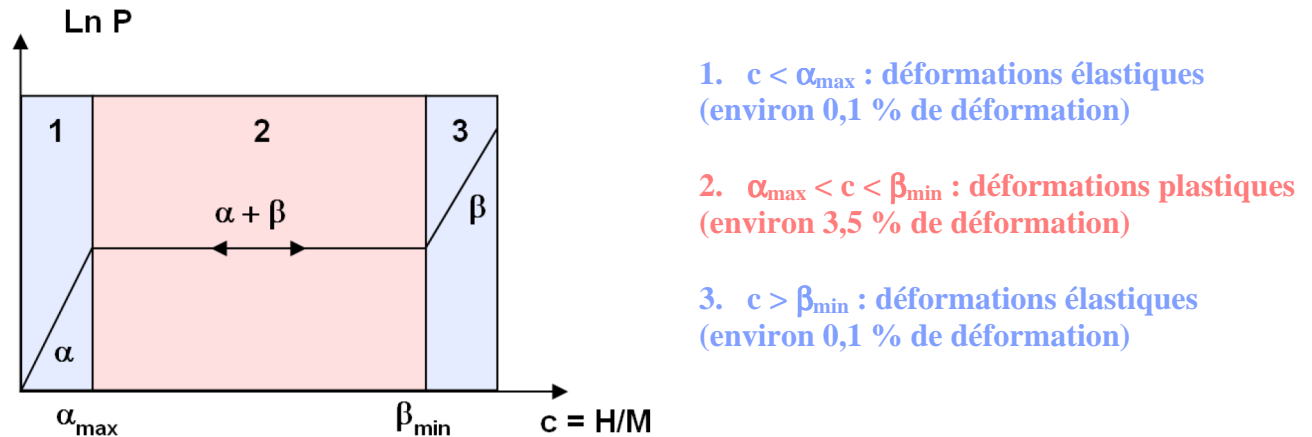


Figure 1.7 : Découpage du diagramme P-c-T du palladium en fonction du type de déformations induites dans le matériau.

On parle de déformation élastique lorsque l'on se situe dans les domaines monophasés où l'hydrogène se trouve en solution solide dans le métal (zone 1) ou dans l'hydrure (zone 3). Aucun changement de phase n'est induit, et le paramètre de maille augmente linéairement, engendrant une dilatation volumique isotrope et linéaire en fonction de  $c$ .

Dans la région de coexistence des deux phases (zone 2), des champs de déformation très importants sont générés aux frontières des deux phases, dus à la différence des deux paramètres de maille (de l'ordre de 3,5 %). Ces champs de déformation sont d'autant plus importants que l'on s'éloigne du point critique. En effet, la figure 1.8 montre que l'écart entre les paramètres de maille  $a_{\alpha_{max}}$  et  $a_{\beta_{min}}$  se resserre lorsque la température augmente, en lien avec la diminution de la largeur du plateau ( $c_{\alpha_{max}}$  se rapproche de  $c_{\beta_{min}}$ ).

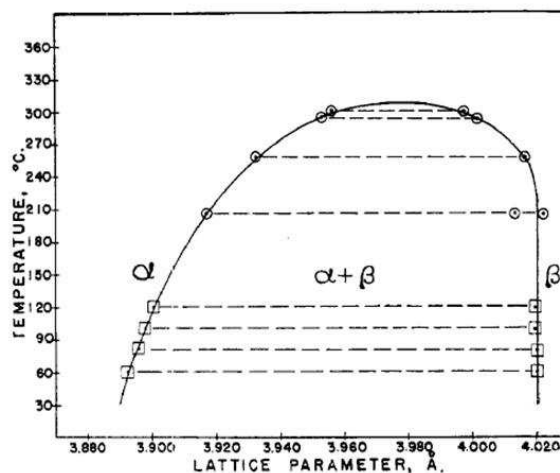


Figure 1.8 : Evolution du paramètre de maille des phases  $\alpha$  et  $\beta$  dans le système Pd-H suivant la température [MAELAND 61].

Afin d'accommoder ces déformations du réseau, des dislocations sont créées (la formation de dislocations permet de dissiper l'énergie, mais rend le phénomène irréversible). Wise et al. [WISE 72] ont montré qu'un échantillon de palladium ayant subi plusieurs cycles d'hydruration et de déshydruration contient une grande densité de dislocations, de l'ordre de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , comparable à celle obtenue après un important travail à froid. Le mouvement des dislocations fait apparaître des bandes de glissement, visibles sur la figure 1.9.

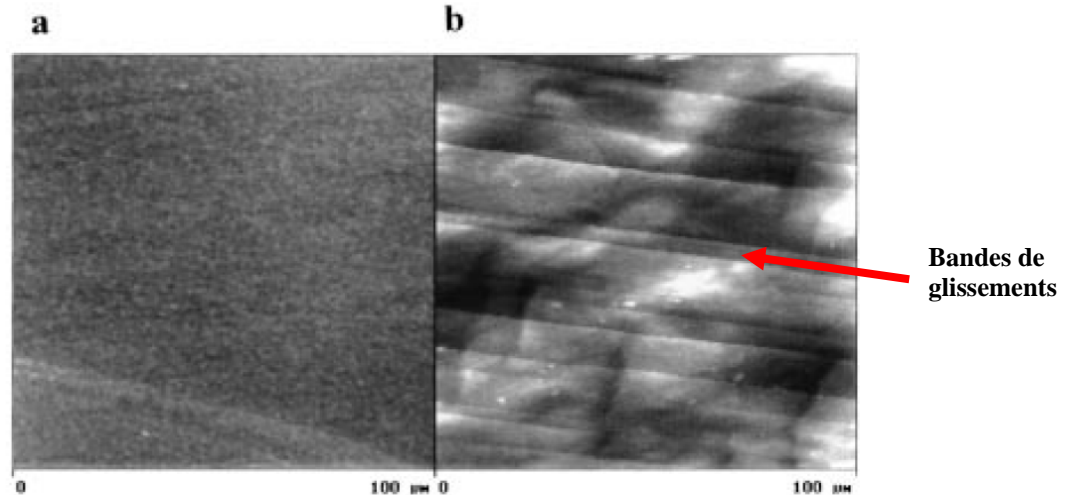


Figure 1.9 : Echantillon de palladium, initialement monocristallin, orienté dans la direction (111), et observé par microscopie à force atomique (a) avant et (b) après chargement en hydrogène (chargement électrolytique durant 7200s dans une solution de 0,25 M de KOH à 298 K) [ANDREASEN 99].

## 4 Propriétés mécaniques du palladium et de l'hydrure (deutérure, tritiure) de palladium.

### 4.1 Domaine d'élasticité - Rappels théoriques.

#### 4.1.1 Tenseur des constantes élastiques d'un monocristal quelconque.

Au niveau macroscopique et dans le cadre de l'élasticité linéaire, contraintes (notées  $\underline{\sigma}$ ) et déformations (notées  $\underline{\varepsilon}$ ) sont reliées par la loi de Hooke. Chaque composante du tenseur des contraintes est exprimée comme une fonction linéaire des composantes du tenseur des déformations. La loi de Hooke est souvent écrite sous la forme :

$$\underline{\sigma} = \underline{\underline{C}} : \underline{\varepsilon} \quad [1.6]$$

où  $\underline{\underline{C}}$  est un tenseur de quatrième ordre appelé tenseur des rigidités ou tenseur d'élasticité (les composantes de ce tenseur sont  $C_{ijkl}$ ). Le tenseur des rigidités fait intervenir l'ensemble des caractéristiques élastiques du matériau. De même, les déformations sont reliées linéairement aux contraintes par la relation inverse :

$$\underline{\varepsilon} = \underline{\underline{S}} : \underline{\sigma} \quad [1.7]$$

où  $\underline{\underline{S}}$  est le tenseur des compliances ou tenseur des complaisances élastiques du matériau.

Les tenseurs  $\underline{\underline{C}}$  et  $\underline{\underline{S}}$  ont a priori 81 composantes (chaque indice varie de 1 à 3). Toutefois, les tenseurs des contraintes et des déformations sont symétriques. Ils n'ont donc chacun que 6 composantes indépendantes, et leur liaison linéaire peut alors être réalisée à l'aide de 36 termes seulement. La forme suivante est souvent utilisée, dans un repère orthonormé, pour relier les composantes des contraintes et des déformations :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad [1.8]$$

avec la condition  $C_{ijkl} = C_{klij}$ . Les composantes de la matrice présentes dans la relation précédente sont souvent notées  $C_{IJ}$ , avec I et J variant de 1 à 6 (Notation de Voigt où (11) devient (1), (22) devient (2), (33) devient (3), (23) et (32) deviennent (4), (13) et (31) deviennent (5), (21) et (12) deviennent (6)).

La matrice 6 x 6 précédente est symétrique : elle ne possède donc que 21 composantes indépendantes dans le cas le plus général. En pratique, les matériaux possèdent des symétries supplémentaires qui permettent de restreindre encore le nombre de composantes indépendantes du tenseur des rigidités.

#### 4.1.2 Constantes élastiques d'un monocristal cubique.

Dans le cas de la symétrie cubique, il ne reste que trois composantes indépendantes de  $\underline{\underline{C}}$  qui sont  $C_{11}$  ( $= C_{1111}$ ),  $C_{12}$  ( $= C_{1122}$ ) et  $C_{44}$  ( $= C_{2323}$ ), du fait de l'invariance des propriétés par rotation de 90° autour des axes du cube. La relation précédente devient :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad [1.9]$$

Connaissant ces constantes par rapport aux axes de symétrie du cristal, on peut déduire les modules d'élasticité pour n'importe quelle orientation de sollicitation. Dans le cas d'un monocristal cubique, le module d'Young E dans une direction quelconque s'écrit :

$$E = \frac{1}{S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2)} \quad [1.10]$$

où  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les trois cosinus des angles formés par la direction de la contrainte et les axes cristallographiques principaux (voir figure 1.10).

De même,

$$\mu = \frac{1}{S_{44} + 4(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2)} \quad \text{et} \quad K = \frac{1}{3(S_{11} + 2S_{12})} \quad [1.11]$$

$$\text{avec } S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}, \quad S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})} \quad \text{et} \quad S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad [1.12]$$

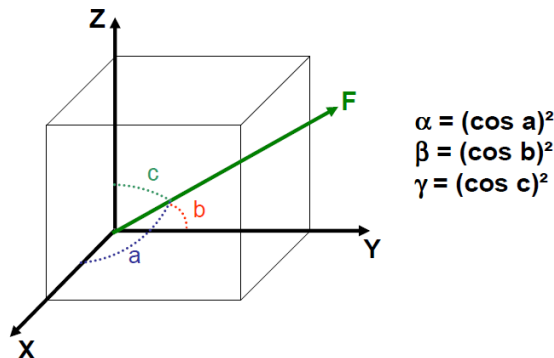


Figure 1.10 : Représentation schématique des angles formés entre la direction de la contrainte  $\vec{F}$  appliquée sur une maille cubique et les axes cristallographiques principaux.

Il en résulte que le module d'Young et le module de cisaillement dépendent de la direction dans laquelle ils sont mesurés. La relation [1.10] permet de voir que E est maximum dans la direction  $\langle 111 \rangle$  et minimum dans la direction  $\langle 100 \rangle$ .

L'écart à l'anisotropie pour cette symétrie est défini par le rapport  $a = 2(S_{11} - S_{12}) / S_{44} = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12})$ , variant de 1 (parfaitement isotrope) pour le tungstène à 8,75 pour le laiton.

#### 4.1.3 Constantes élastiques d'un matériau isotrope.

Le solide isotrope correspond à un matériau équivalent mécaniquement dans toutes les directions ; en pratique cela recouvre aussi bien un métal dont les grains assez petits sont orientés aléatoirement qu'un matériau amorphe. Les lois de Hooke généralisées définissent les trois modules d'élasticité pour des conditions de sollicitations simples :

- Le module d'Young E défini par la déformation longitudinale  $\epsilon$  lors d'un chargement uniaxial :

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad [1.13]$$

- Le module de cisaillement  $\mu$  défini par le cisaillement  $\gamma$  induit par une cission  $\tau$  :

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad [1.14]$$

- Le module de compressibilité volumique K défini par le changement de volume relatif  $\frac{\Delta V}{V}$  sous une pression hydrostatique p :

$$p = -K \frac{\Delta V}{V} \quad [1.15]$$

On utilise également couramment le coefficient de poisson  $\nu$  qui, dans un essai uniaxial, est défini par le rapport des déformations radiale (transversale)  $\epsilon_r$  et axiale (longitudinale)  $\epsilon_x$  :

$$\nu = \frac{-\epsilon_r}{\epsilon_x} \quad [1.16]$$

Tous les modules d'élasticité sont liés entre eux. Le tableau 1.2 ci-dessous montre les relations existantes entre les modules  $E$ ,  $\mu$ ,  $K$  et le coefficient de poisson  $\nu$ .

**Tableau 1.2 : Relations entre les constantes d'élasticité isotropes.**

Fonction de Constante	$E, \nu$	$E, \mu$	$K, \nu$	$K, \mu$
$E$			$3(1 - 2\nu)K$	$\frac{9K}{1 + 3(K/\mu)}$
$\nu$		$-1 + \frac{E}{2\mu}$		$\frac{1 - (2\mu/3K)}{2 + (2\mu/3K)}$
$\mu$	$\frac{E}{2(1 + \nu)}$		$\frac{3K(1 - 2\nu)}{2(1 + \nu)}$	
$K$	$\frac{E}{3(1 - 2\nu)}$	$\frac{E}{9 - 3(E/\mu)}$		

## 4.2 Valeurs expérimentales des constantes élastiques du palladium et de l'hydrure (deutérure, tritium) de palladium.

### 4.2.1 Constantes élastiques du palladium.

#### 4.2.1.1 Palladium monocristallin.

Les constantes élastiques de monocristaux de palladium sont mesurées généralement à l'aide de méthodes vibratoires résonantes.

Le tableau 1.3 ci-dessous regroupe les valeurs des constantes élastiques du palladium monocristallin. Les résultats sont bien cohérents d'un auteur à l'autre.

**Tableau 1.3 : Récapitulatif des données de la littérature concernant les propriétés élastiques d'un monocristal de palladium.**

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$K$ (GPa)	$a$
<b>Pd monocristallin</b>	230,8 [LI 89]	176,2 [LI 89]	70,0 [WÖLFER 88]	195 [LEISURE 87]	
	224,5 [ANISIMKIN 95]		71,1 [ANISIMKIN 95]		
	223,8 [HSU 79]	173,1 [HSU 79]	71,25 [HSU 79]	190 [HSU 79]	2,85 [HSU 79]
	225,5 [SCHWARTZ 05]	175,5 [SCHWARTZ 05]	69,6 [SCHWARTZ 05]	193 [SCHWARTZ 05]	2,784 [SCHWARTZ 05]

Le rapport  $a$  rend bien compte d'une anisotropie assez marquée dans le réseau CFC du palladium selon la direction dans laquelle la réponse élastique du matériau est considérée.

#### 4.2.1.2 Palladium polycristallin.

Le tableau 1.4 regroupe quelques valeurs issues de la littérature du module d'Young et du coefficient de poisson du palladium polycristallin. Ces données peuvent être obtenues à l'aide d'essais vibratoires, d'essais de traction / compression, ou encore à l'aide d'essais de torsion. Les données sont, ici aussi, cohérentes d'un auteur à l'autre.

**Tableau 1.4 : Récapitulatif des données de la littérature concernant les propriétés élastiques du palladium polycristallin.**

	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\nu</math></b>	<b><math>\mu</math> (GPa)</b>	<b>K (GPa)</b>
<b>Pd polycristallin</b>	128 [FABRE 03]	0,386 [ANISIMKIN 95]	47,2 [COWGILL 04]	180 [ANS]
	115 [LEWIS 67]	0,39 [ANS]	44 [ANS]	
	121 [ANS]			

#### 4.2.2 Constantes élastiques de l'hydrure (deutérure, tritiure) de palladium.

##### 4.2.2.1 Cas de l'hydrure monocristallin.

Des mesures ultrasonores [HSU 79] sur de l'hydrure de palladium monocristallin ( $H / Pd = 0,66$ ), ont été réalisées dans la direction [110]. Afin de ne pas dégrader les échantillons d'un point de vue mécanique, la formation de l'hydrure de palladium s'est faite au-delà de la température critique du système palladium-hydrogène. Les constantes élastiques déterminées (*ex situ*) sur ces échantillons sont  $C_{11} = 210,9$  GPa,  $C_{12} = 156,6$  GPa et  $C_{44} = 63,5$  GPa. K vaut quant à lui 174,7 GPa.

Les constantes élastiques de l'hydrure de palladium sont affaiblies par rapport à la phase métallique pure. Nous pouvons citer, par exemple, la diminution du module de compressibilité K, passant de 190 GPa pour le palladium pur à 174,7 GPa pour l'hydrure. Cela représente une baisse de 8 %. Le rapport d'anisotropie  $a = 2,34$  diminue quant à lui de 19 %. Il peut représenter une perte du caractère monocristallin des échantillons : malgré les précautions prises par les auteurs, l'insertion d'hydrogène dans le matériau a pu introduire de la mosaïcité.

##### 4.2.2.2 Cas de l'hydrure polycristallin.

Comme pour l'hydrure de palladium monocristallin, l'hydrure polycristallin présente des modules d'élasticité plus faibles que le métal pur. De nombreuses études ont été réalisées à ce sujet. On pourra citer les travaux de Fabre [FABRE 03], qui a mesuré *in situ* les modules d'Young du palladium polycristallin et de son hydrure  $PdH_{0,66}$  par méthode vibratoire. Il trouve une valeur de 128 GPa pour le palladium et 112 GPa pour l'hydrure, soit un affaiblissement du module d'Young de 12,5 %. Krüger et Jungnitz [KRUGER 36] avaient déjà mesuré un abaissement du module d'Young à l'aide d'essais de traction *ex situ* sur des fils de palladium hydrurés, en 1936. Ces observations sont également visibles sur le module de cisaillement  $\mu$  où il a été calculé une valeur de 45.2 GPa [COWGILL 04] pour l'hydrure de palladium, contre 47.2 GPa pour le palladium polycristallin.

### 4.2.2.3 Effet isotopique sur les propriétés mécaniques élastiques.

#### ▪ Etat monocristallin.

Comme nous l'avons vu précédemment (§ 1.3), la vibration des atomes de deutérium et de tritium est différente de celle de l'hydrogène. Cet effet isotopique doit se ressentir sur les propriétés élastiques de l'hydrure, du deutéride et du tritide de palladium. Concernant l'état monocristallin, les expériences les plus complètes visant à déterminer les propriétés élastiques de  $\text{PdH}_x$ ,  $\text{PdD}_x$ , et  $\text{PdT}_x$  sont probablement celles de Schwartz et al. [SCHWARTZ 05] dont les résultats figurent dans le tableau ci-dessous. Les échantillons utilisés dans cette étude étaient des monocristaux de palladium parallélépipédiques de  $3 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$ , chargés en hydrogène, deutérium et tritium au delà de la température critique du système Pd-H(D,T). Les valeurs de  $C'$  ( $= (C_{11} - C_{12}) / 2$ ),  $C_{44}$  et  $K$  ( $= (C_{11} + 2C_{12}) / 3$ ) ont été obtenues à partir de mesures ultrasonores *ex situ*.

Remarque : Les auteurs n'ont pas pu mesurer directement  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , mais une composition des deux constantes symbolisée par  $C'$ . Les valeurs de  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont donc déduites de  $C'$  et de  $K$ .

Le spectre des fréquences de résonance des monocristaux a pu être tracé, et les constantes élastiques ont été calculées à l'aide des modes de vibration longitudinaux et transversaux. Les constantes élastiques en fonction de la stoechiométrie, pour les trois isotopes, sont données sur la figure 1.11. Les constantes élastiques, à la stoechiométrie  $c = 0,66$  (symbolisée par les marques rouges sur les trois graphes), ont été inscrites dans le tableau sur la même figure.

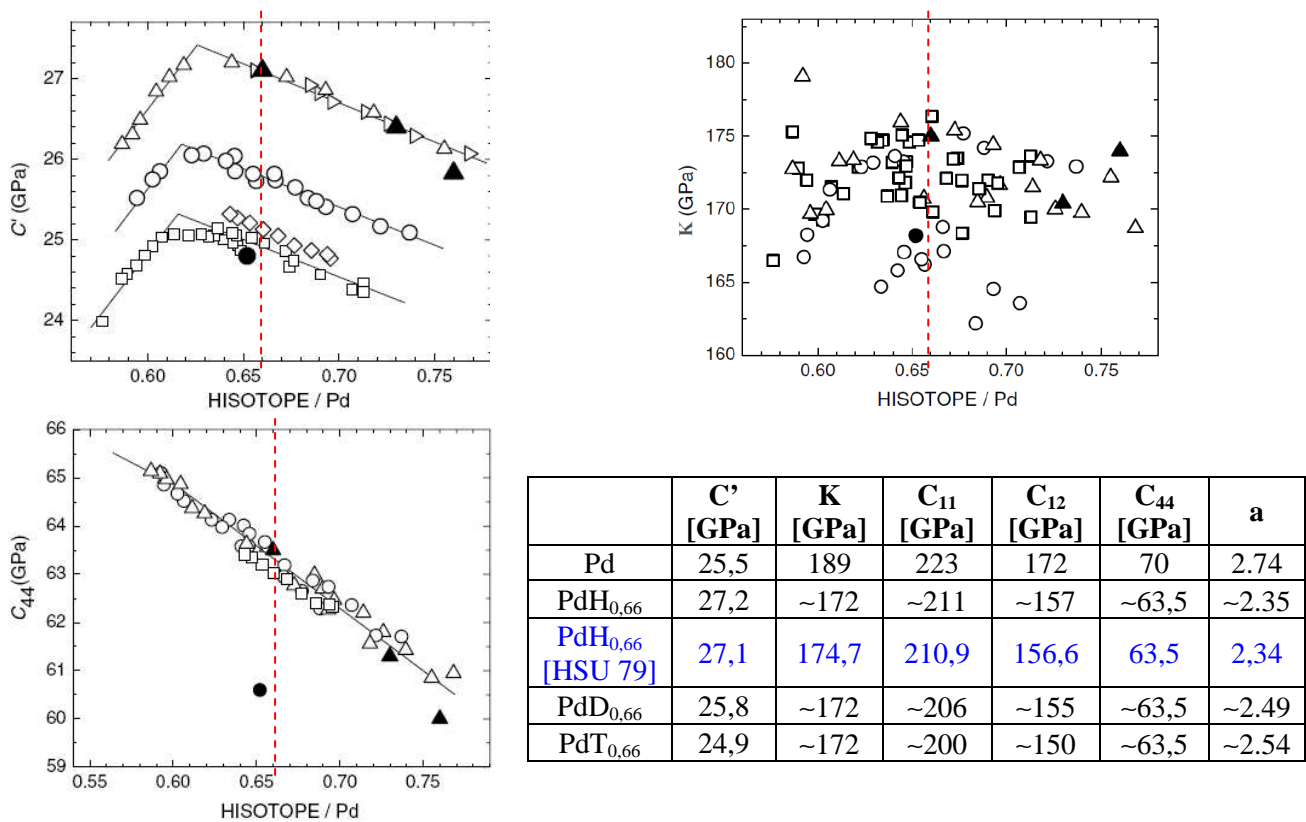


Figure 1.11 : Evolution des constantes  $C'$ ,  $K$  et  $C_{44}$  de l'hydrure (triangle), du deutéride (cercle) et du tritide de palladium (carré et losange), en fonction du rapport H(ou isotope)/Pd [SCHWARTZ 05].

Ces résultats confirment les travaux de Hsu et Leisire [HSU 79] pour l'hydrure de palladium PdH<sub>0,66</sub>. Ils mettent en évidence un effet isotopique car les constantes du deutériure et du tritiure de palladium sont affaiblies de 3 à 5 % par rapport à l'hydrure, à stoechiométrie comparable. La masse de l'isotope affecte la valeur de C' (donc C<sub>11</sub> et C<sub>12</sub>), mais n'a aucune incidence sur C<sub>44</sub>. L'influence de la masse de l'isotope sur le module de compressibilité K est plus difficile à mettre en évidence, et la technique de résonance ultrasonore montre ici ses limites, puisqu'elle est moins sensible pour les vitesses de propagations ultrasonores élevées, c'est-à-dire pour les constantes élastiques les plus fortes.

L'explication la plus probable concernant l'évolution de C' en fonction de l'isotope est basée sur les phonons optiques et leur forte dépendance vis-à-vis de la masse de l'isotope [GEERKEN 82]. Les énergies des phonons optiques transverses, pour l'hydrure, le deutériure et le tritiure sont respectivement  $\hbar\omega = 63, 43, \text{ et } 34 \text{ meV}$  [ROWE 86].

#### ▪ Etat polycristallin.

Les travaux de Fabre [FABRE 03] ont permis de déterminer les modules d'Young de polycristaux de palladium de manière *in situ*. Ces mesures sont basées sur la vibration de microleviers cylindriques. Ils permettent une meilleure réactivité vis-à-vis de l'atmosphère que les échantillons millimétriques utilisés dans les études précédentes. Les différents modules mesurés sont regroupés dans le tableau 1.5.

**Tableau 1.5 : Valeurs des modules d'Young de Pd, PdH<sub>0,66</sub>, PdD<sub>0,66</sub> et PdT<sub>0,66</sub>.**

	Pd	PdH <sub>0,66</sub>	PdD <sub>0,66</sub>	PdT <sub>0,66</sub>
E (GPa)	128	112	117	119

Un effet isotopique est observé : le deutériure de palladium présente un module d'Young 4,4 % plus élevé que l'hydrure, contre 6,1 % pour le tritiure. L'écart entre l'hydrure et le deutériure est nettement supérieur à celui qui existe entre le deutériure et le tritiure, les propriétés du deutériure se situant entre celles de l'hydrure et du tritiure. Ceci est conforme à ce qui est classiquement observé pour la plupart des paramètres (pression de plateau, etc.).

### 4.3 Plasticité / viscoplasticité du matériau.

L'essai de traction, par sa simplicité de mise en œuvre, est couramment utilisé pour déterminer les propriétés mécaniques plastiques d'un matériau. La déformation plastique d'un matériau (déformation permanente, contrairement à la déformation élastique qui est réversible) apparaît lorsque la contrainte appliquée sur celui-ci dépasse une valeur critique appelée limite d'élasticité (notée couramment  $\sigma_0$  ou  $\sigma_e$ ). On parle de viscoplasticité si les propriétés mécaniques plastiques changent lorsque la vitesse de déformation du matériau varie. La description de l'essai de traction sera abordée dans le chapitre 2.

#### 4.3.1 Propriétés mécaniques plastiques du palladium.

Les domaines d'applications du palladium étant assez restreints (membranes pour séparation isotopique et stockage de H, D et T, bijouterie...), les travaux concernant ses propriétés mécaniques plastiques sont peu nombreux. Le tableau 1.6 regroupe les principales données de la littérature relatives aux paramètres  $\sigma_0$  (limite d'élasticité),  $\sigma_m$  (contrainte maximale à la traction) et  $A_R$  (allongement à rupture), valeurs déduites des essais de traction faits sur du palladium.



**Tableau 1.6 : Caractéristiques mécaniques du palladium obtenues lors d'essais de traction. Les données sont regroupées par séries de travaux.**

Etat du matériau	$\sigma_0$ [MPa]	$\sigma_m$ [Mpa]	$A_R$ [%]	Référence	Remarque sur l'essai
Fil - Ø0,5 mm, L <sub>0</sub> =150 mm, non recuit, 99,6 % de déformation plastique	417	417	0,2	[TIMOFEYEV 81]	
Fil - Ø0,5 mm, L <sub>0</sub> =150 mm, recuit 1h à 600°C, 99,6 % de déformation plastique avant recuit	58	166	21	[TIMOFEYEV 81]	
Fil - Ø0,25 mm, L <sub>0</sub> =25,4 mm pureté : 99,99 %	489 - 552	517 - 552	3	[SMITH 71]	$\dot{\epsilon} = 1,67.10^{-3} s^{-1}$
Fil - Ø0,25 mm, L <sub>0</sub> =25,4 mm, pureté : 99,99 %, déchargé de phase $\beta$ à T <sub>ambiante</sub>	627 - 634	634 - 669	4-5	[SMITH 71]	$\dot{\epsilon} = 1,67.10^{-3} s^{-1}$
Fil - Ø0,25 mm, L <sub>0</sub> =25,4 mm, pureté : 99,99 %, recuit à 1120 K	69 - 103	165 - 179	6-18	[SMITH 71]	$\dot{\epsilon} = 1,67.10^{-3} s^{-1}$
Fil - Ø0,25 mm, L <sub>0</sub> =25,4 mm, pureté 99,99 %, recuit à 1120 K, déchargé de phase $\alpha$ à T <sub>ambiante</sub>	103 - 110	151 - 158	6-10	[SMITH 71]	$\dot{\epsilon} = 1,67.10^{-3} s^{-1}$
Fil - Ø0,25 mm, L <sub>0</sub> =25,4 mm, pureté : 99,99 %, recuit à 1120 K, déchargé de phase $\beta$ à T <sub>ambiante</sub>	234 - 372	228 - 372	2-4	[SMITH 71]	$\dot{\epsilon} = 1,67.10^{-3} s^{-1}$
Fil - Ø0,25 mm, L <sub>0</sub> =25,4 mm, pureté 99,99 %, recuit à 1120K, travail à froid minimum	41 - 89	124 - 159	7-14	[SMITH 71]	$\dot{\epsilon} = 1,67.10^{-3} s^{-1}$
Fil - Ø0,25 mm, L <sub>0</sub> = 25,4mm pureté 99,99 %, recuit à 1120 K, travail à froid optimisé	96 - 103	165 - 186	6-12	[SMITH 71]	$\dot{\epsilon} = 1,67.10^{-3} s^{-1}$
Fil - Ø0,5 mm, L <sub>0</sub> =165 mm, pureté 99,98 %, recuit 30 min à 750 °C	38	188	33	[ZHIROV 04] [ZHIROV 06]	$\dot{\epsilon} = 1,01.10^{-3} s^{-1}$
Fil - Ø 0,5 mm, L <sub>0</sub> =100 mm, Pureté : 99,97 %, recuit 2h à 750 °C	50-60	160-180	18-20	[GOLTSOV 82]	$\dot{\epsilon} = 1,7.10^{-3} s^{-1}$
Barreau - Ø1,78 mm, pureté : 99,99 %, obtenu par emboutissage	290	299	18 (dont 0,040% uniforme)	[GOODS 92]	Vitesse de l'essai : 0,24mm/min
Barreau - Ø1,78 mm, pureté : 99,99 %, obtenu par emboutissage, recuit 4h à 1000 °C	52	148	32 (dont 22,5% uniforme)	[GOODS 92]	Vitesse de l'essai : 0,24mm/min

On observe, d'après ce tableau, que les données mécaniques varient selon l'état du matériau et selon l'auteur. Il est très difficile de pouvoir en tirer des conclusions générales. On peut tout de même estimer, dans le cas du palladium recuit, une limite d'élasticité de l'ordre de 50 à 60 MPa, une résistance maximale à la traction de 150-170 MPa, et un allongement à rupture de 20 à 30 %.

#### 4.3.2 Propriétés mécaniques plastiques de l'hydrure de palladium.

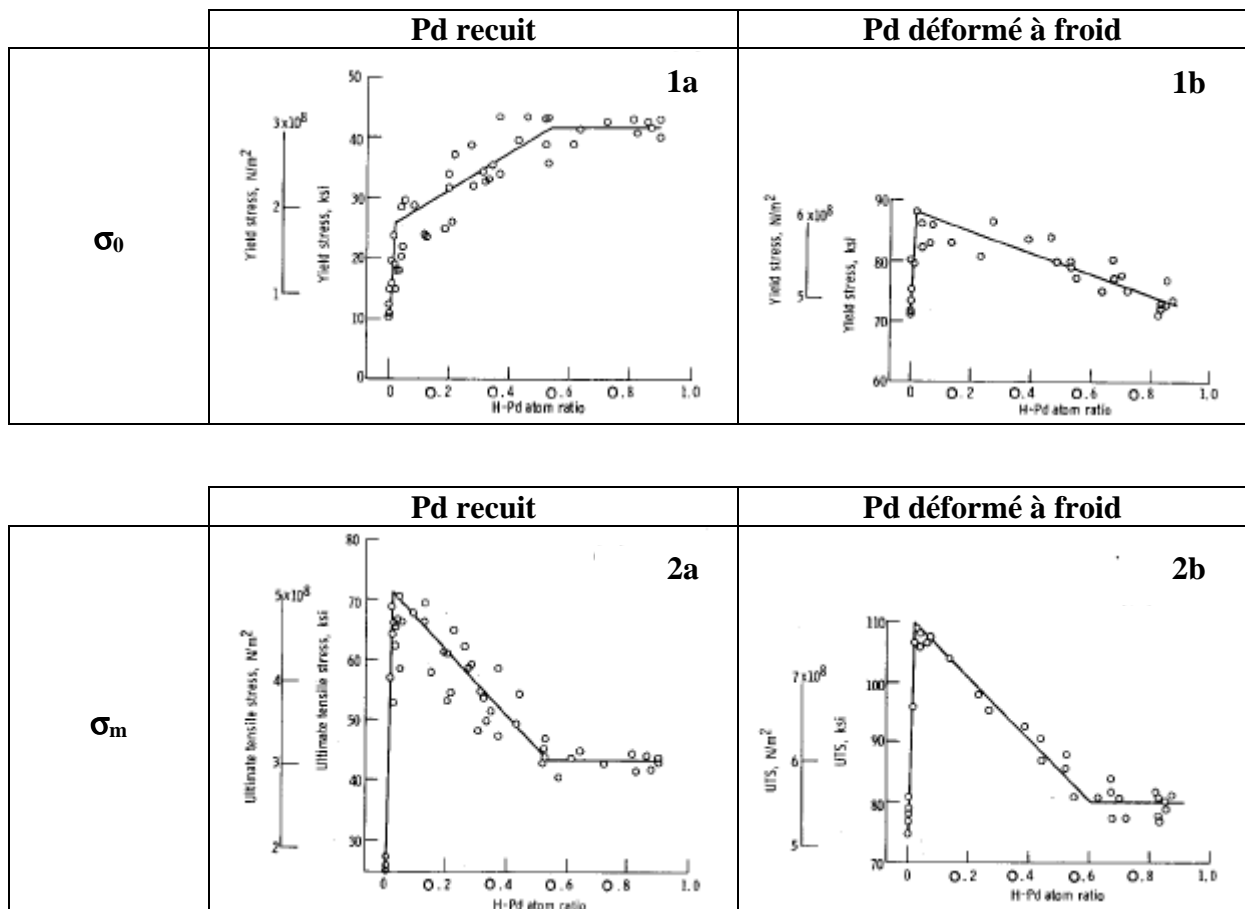
Une étude proposée par Smith et Otterson [SMITH 71] a montré que l'hydrogène n'influe pas de la même façon sur les propriétés du palladium en fonction de la stoechiométrie H / Pd, donc selon la phase dans laquelle il se trouve. Les expériences se sont déroulées sur des fils de palladium de 0,25 mm de diamètre, dont une série était recuite, l'autre déformée à froid. L'hydrogène a été introduit dans les échantillons de manière électrolytique. Les principaux résultats sont exposés ci-dessous (voir figure 1.12).

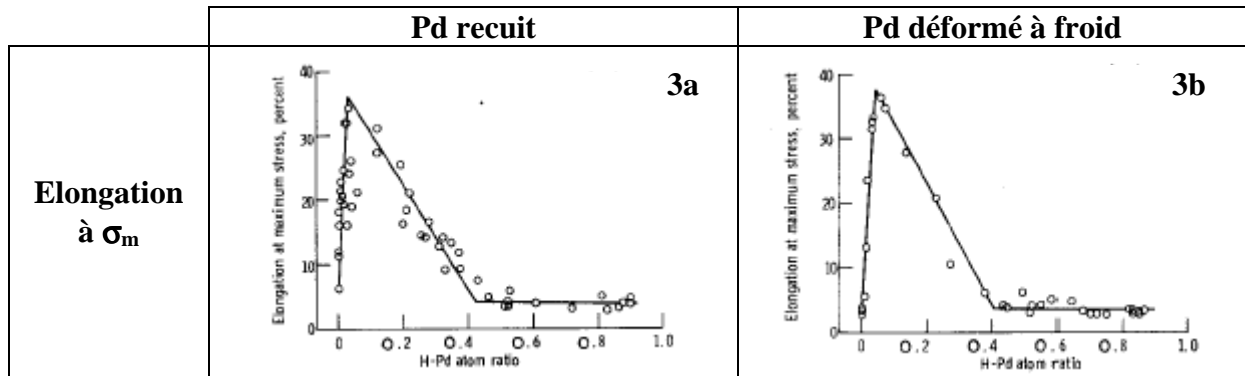
Les résultats montrent que les propriétés mécaniques du palladium dépendent beaucoup de la phase dans laquelle il se trouve et de son état métallurgique ; en particulier, l'état influence la limite d'élasticité : l'échantillon recuit montre une hausse rapide de  $\sigma_0$  en phase  $\alpha$ , une élévation moins significative dans le domaine ( $\alpha + \beta$ ) et une stabilisation en phase  $\beta$ . Dans le cas de l'échantillon déformé à froid, les valeurs de  $\sigma_0$  sont plus élevées (ce qui est attendu puisque le matériau est écroui) mais se mettent à chuter lorsque la stoechiométrie dépasse 0,02.

En ce qui concerne la résistance à la traction ( $\sigma_m$ ), les deux échantillons se comportent de la même façon. Quand l'échantillon est en phase  $\alpha$ ,  $\sigma_m$  se met à croître très fortement jusqu'à la limite de solubilité de l'hydrogène dans cette phase (les valeurs atteignent 500 MPa pour l'échantillon initialement recuit, 750 MPa pour celui initialement écroui), puis ces valeurs se mettent à décroître quand le domaine ( $\alpha + \beta$ ) est atteint, jusqu'à ce que l'échantillon soit totalement hydruré. Enfin  $\sigma_m$  ne varie quasiment plus en phase  $\beta$  ( $\sigma_m \approx 300$  MPa pour l'échantillon recuit, et  $\sigma_m \approx 550$  MPa pour celui écroui).

L'allongement correspondant à  $\sigma_m$  montre une évolution similaire à  $\sigma_m$ , que le matériau soit initialement recuit ou écroui : la ductilité augmente jusqu'à la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\alpha$  ( $H / Pd \approx 0,03$ , allongement  $\approx 35$  %), avant de chuter et de devenir constante ( $H / Pd > 0,4$ , allongement  $\approx 5$  %).

De façon générale, l'ajout d'hydrogène entraîne une augmentation des propriétés mécaniques en phase  $\alpha$ , et n'a pas d'influence en phase  $\beta$ . Dans le domaine biphasé, la loi des mélanges peut être appliquée.





**Figure 1.12 : Evolution de  $\sigma_0$ ,  $\sigma_m$ , et de l'élongation à  $\sigma_m$  en fonction de la stoechiométrie H / Pd pour des échantillons de palladium recuits (a) et très écrouis (b) [SMITH 71].**

Les auteurs interprètent ces évolutions en termes de structure électronique et d'écrouissage :

- En phase  $\alpha$  : les augmentations de  $\sigma_0$  et  $\sigma_m$  sont typiques de ce qui est observé en durcissement par solution solide. Deux paramètres sont à prendre en compte : l'évolution du paramètre de maille et le rapport électrons / site atomique de la maille. Puisqu'un atome d'hydrogène entre dans un site interstitiel de la maille du palladium, la présence de son électron augmente le rapport électrons / site atomique de la maille. Des travaux de Chalmers [CHALMERS 59] ont montré que l'augmentation de ce rapport entraînait une augmentation de la limite d'élasticité, ce qui est observé ici. En revanche la hausse de l'élongation n'a pas pu être expliquée. Le fait que la limite d'élasticité et l'allongement à striction augmentent avec le rapport H / Pd amène une dépendance similaire de  $\sigma_m$ .
- En phase  $\beta$ , l'ajout d'hydrogène n'a que peu ou pas d'effets sur les propriétés mécaniques. Dans le domaine  $\beta$ , la structure cristalline est de type NaCl. Une augmentation de la teneur en hydrogène abaisse la concentration en lacunes dans le sous-réseau de l'hydrogène. Puisque l'hydrogène occupe maintenant un site de la maille hydrure (et non un site interstitiel de la maille de palladium comme en phase  $\alpha$ ), l'ajout d'hydrogène supplémentaire (au-delà de H / Pd = 0,55) n'est plus équivalent à une hausse du rapport électron / site atomique (comme c'était le cas en phase  $\alpha$ ). Pour cette raison, ce n'est pas surprenant de ne pas avoir de durcissement par solution solide.

Comme la bande d de l'hydrure de palladium est supposée remplie, la phase  $\beta$  est similaire au métal noble voisin Ag. Par conséquent, le remplissage de la bande d de l'hydrure de palladium tend à réduire l'énergie de cohésion par rapport au palladium en phase  $\alpha$  (qui reste un élément de transition). En effet, le tableau suivant montre une comparaison des énergies de cohésion des métaux de transition Ni, Pd et Pt avec celles de leurs voisins respectifs Cu, Ag et Au (métaux nobles), et met en évidence que chaque métal de transition a une énergie de cohésion plus élevée que le métal noble associé.

Tableau 1.7 : Energies de cohésion de quelques métaux de transition et de leurs voisins métaux nobles.

Métal	Energie de cohésion [kJ/mole]
Ni	355
Cu	338
Pd	460
Ag	284
Pt	531
Au	384

Avec cette baisse de l'énergie de cohésion, la baisse de  $\sigma_0$  observée en 1b sur la figure 1.12 est attendue. Cependant, en 1a (Pd recuit), la limite  $\sigma_0$  de la phase  $\beta$  est supérieure à celle de la phase  $\alpha$ . Cette contradiction est probablement due à un phénomène qui s'oppose à la chute attendue de  $\sigma_0$  causée par le remplissage de la bande 4d. Un durcissement causé par les déformations de réseau dans le domaine ( $\alpha + \beta$ ) entraîne probablement l'apparition de contraintes permanentes dans le réseau.

Ce durcissement est visible sur le tableau 1.6, où l'on peut voir que le Pd ayant subi un cycle d'hydruration montre des valeurs de limite d'élasticité et de résistance maximale à la traction plus importantes que le palladium n'ayant subi qu'une transformation Pd  $\rightarrow$  Pd( $\alpha$ ).

La hausse de fragilité des échantillons en phase  $\beta$  est associée à ce durcissement. Un effet de cette fragilité est que  $\sigma_0$  et  $\sigma_m$  coïncident pour H / Pd  $\approx$  0,55, que ce soit dans le cas recuit ou écroui.

Les travaux de Timofeyev et al. [TIMOFEYEV 80] portant sur les mêmes types d'expériences montrent des résultats assez différents (voir figure 1.13). Ils ont réalisé des essais de tractions ex situ sur des fils de palladium hydrurés de manière électrolytique.

Les évolutions des propriétés en phase  $\alpha$  sont similaires. En revanche, les résultats divergent dans les domaines ( $\alpha + \beta$ ) et  $\beta$ . Les auteurs, ici, ont seulement conclu que la saturation d'hydrogène dans le matériau a causé un renforcement significatif de celui-ci, accompagné d'une hausse de l'élongation. Il est suggéré que la hausse de plasticité peut être due à une transformation de phase dans le système Pd-H.

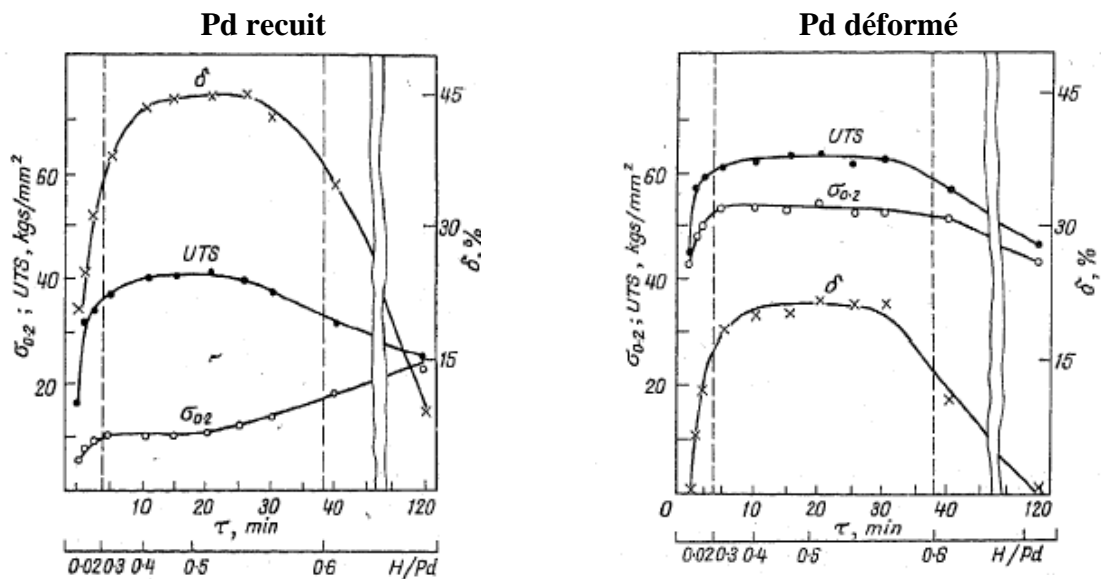


Figure 1.13 : Evolution de la limite d'élasticité ( $\sigma_{0.2}$ ), de la contrainte maximale (UTS), et de l'élongation à la contrainte maximale ( $\delta$ ) en fonction de la stoechiométrie H / Pd pour des échantillons de palladium recuits (a) et écrouis (b) [TIMOFEYEV 80].

Il est assez difficile de conclure sur l'effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques du palladium. Les auteurs sont d'accord pour dire que les propriétés mécaniques se renforcent en phase  $\alpha$ . Cependant nous ne pouvons rien conclure dans les domaines ( $\alpha+\beta$ ) et  $\beta$ . De plus, dans les deux cas, les échantillons ont été chargés de manière électrolytique, et les essais ont été réalisés ex-situ par la suite. Mais du fait de la faible pression d'équilibre entre  $H_2(g)$  et la phase hydrure, l'hydrogène a pu se désorber partiellement des échantillons, et il est alors plus délicat de conclure sur les propriétés mécaniques de l'hydrure de palladium.

D'après la littérature, Goods et Guthrie [GOODS 92] sont les premiers à avoir réussi à faire des essais de traction *in situ* sur de l'hydrure de palladium. Ils ont mesuré les propriétés mécaniques en traction (vitesse de déplacement de  $4 \mu m/s$ ) de l'hydrure de palladium chargé à  $42^\circ C$  et à  $300^\circ C$  (donc au delà de la température critique du système Pd-H). Les courbes de traction de l'hydrure sont présentées sur la figure 1.14 (partie gauche), et comparées à celles du palladium (état recuit et écroui, partie droite de la figure).

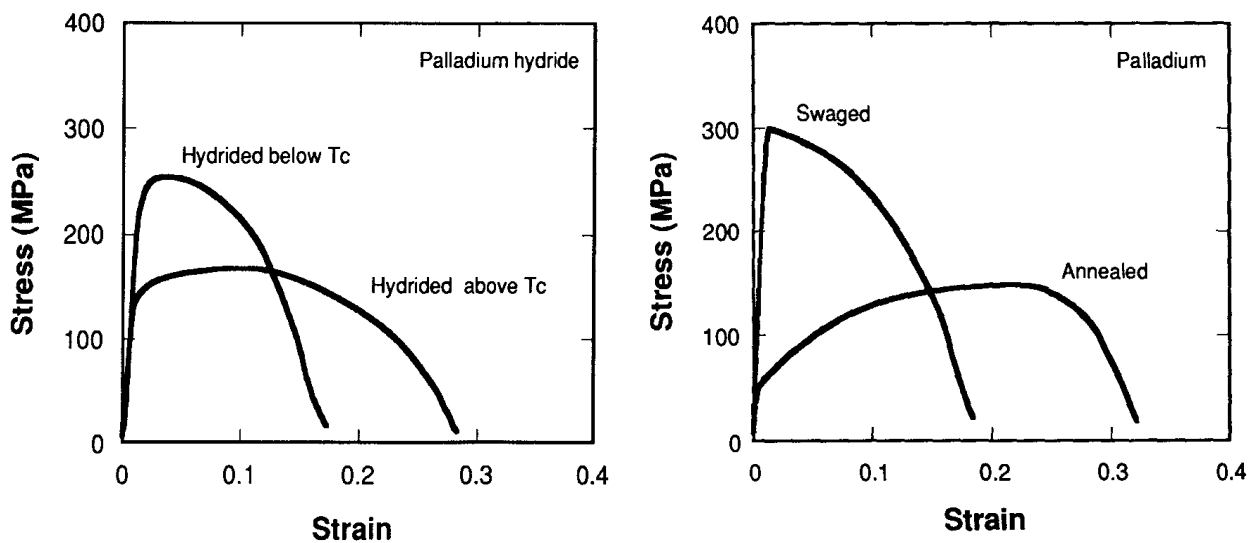


Figure 1.14 : Courbes des essais de traction *in situ* sur de l'hydrure de palladium (gauche), et sur du palladium (droite) [GOODS 92].

Les valeurs de  $\sigma_0$ ,  $\sigma_m$  et d'allongement à  $\sigma_m$  rassemblées dans le tableau 1.8 montrent que l'hydruration, si elle est réalisée à une température inférieure à  $T_c$ , produit une élévation des propriétés mécaniques de l'hydrure par rapport au palladium, ainsi qu'une baisse de la ductilité, et le comportement de l'hydrure se rapproche alors de celui du palladium écroui. On remarque que l'hydrure de palladium formé au-delà de  $T_c$  se rapproche plus du palladium recuit. La température à laquelle se produit la réaction d'hydruration joue donc un rôle important sur les propriétés mécaniques plastiques.

Tableau 1.8 : Synthèse des résultats obtenus grâce aux essais de traction sur le palladium et l'hydrure de palladium par Goods et Guthrie [GOODS 92].

	$\sigma_0$ [MPa]	$\sigma_m$ [MPa]	Allongement à $\sigma_m$ [%]
<b>Palladium recuit</b>	52	148	22,5
<b>Palladium écroui</b>	290	299	0,04
<b>PdH formé en dessous de <math>T_c</math></b>	227	254	2,4
<b>PdH formé au dessus de <math>T_c</math></b>	136	168	10,0

### 4.3.3 Effet isotopique.

La littérature concernant les deux isotopes de l'hydrogène est une fois de plus peu fournie. Les études relatives aux effets du deutérium concernent des échantillons chargés puis dégazés. Rebeiz [REBEIZ 00] a pu mettre en évidence l'influence de la « largeur » du domaine biphasé, plus petit dans le cas du système Pd-D que Pd-H. Un échantillon chargé en deutérium aura donc une différence de volume entre phase  $\alpha$  et  $\beta$  plus petite, et moins de dislocations seront introduites pour compenser cette variation de volume. Il en résulte donc des changements plus modérés sur les propriétés mécaniques. Dillon [DILLON 09] a également observé cet effet isotopique entre l'hydrogène et le deutérium. Mais aucun essai n'a été réalisé sur le deutéride de palladium.

A notre connaissance, aucune étude expérimentale concernant les propriétés mécaniques plastiques du tritide de palladium n'a été effectuée à ce jour.

### 4.4 Synthèse sur les propriétés mécaniques du palladium, et de l'hydrure (deutéride, tritide) de palladium.

D'un point de vue mécanique, les propriétés élastiques du palladium sont assez bien connues. La quantité de données concernant le domaine plastique est en revanche moins fournie. Il ressort dans ce domaine une grande divergence des résultats selon l'état initial du matériau. A titre d'exemple, la limite élastique du palladium dans l'état recuit vaut 38 MPa, alors qu'elle dépasse 400 MPa dans un état fortement écroui.

Pour PdH, dans le domaine plastique, on observe une influence de la stoechiométrie de l'hydrure, influence différente selon l'état initial du matériau. Mais les résultats divergent entre les différents auteurs, et il est assez difficile d'en tirer des données fiables quant aux propriétés mécaniques de l'hydrure de palladium. La plupart des études relatives aux propriétés mécaniques plastiques de ce composé ont été obtenues par essais de traction *ex situ*, excepté les travaux de Goods. L'impossibilité de maintenir une pression d'équilibre au dessus de l'hydrure fait que durant ces essais une partie de l'hydrogène introduit a pu être désorbée. Les travaux de Goods semblent donc les plus fiables.

L'effet isotopique a été observé indirectement sur des échantillons ayant absorbé le deutérium, et dégazés par la suite, et cela ne reflète pas le comportement mécanique du deutéride de palladium. Les propriétés mécaniques du tritide de palladium ne sont, à l'heure actuelle, pas connues.

Enfin, l'aspect viscoplastique (effet de la vitesse de déformation) n'a pas été pris en compte dans ces études.

## 5 Vieillessement des tritides métalliques.

Les données relatives au vieillissement du tritide de palladium sont peu abondantes dans la littérature. Par conséquent, de nombreuses informations données dans ce paragraphe concernent les tritides métalliques en général, mais sont a priori applicables au tritide de palladium.

Contrairement aux hydrures et deutérides, le caractère instable du tritium engendre un phénomène de vieillissement des tritides. Par décroissance, le tritium donne de l'hélium-3 selon la réaction :



Cette réaction ne produit pas de dégât d'irradiation puisque la particule  $\beta^-$  et l'énergie de recul maximale transférée à l'atome d'hélium-3 (3,4 eV) sont trop faibles pour créer des paires de Frenkel. La décroissance radioactive du tritium est régie par la relation :

$$N_T = N_{T_0} \exp(-\lambda_T \times t) \quad [1.18]$$

où  $\lambda_T$  est la constante de décroissance radioactive du tritium,  $N_T$  la quantité de tritium restante au temps  $t$ , par rapport à la quantité introduite initialement  $N_{T_0}$ . La période radioactive du tritium  $T_{1/2}$  vaut 12,34 ans, donc  $\lambda_T = 5,62 \cdot 10^{-2} \text{ an}^{-1}$  ( $\lambda_T = \ln 2 / T_{1/2}$ ).

La période de décroissance du tritium permet de déterminer à tout instant  $t$  la quantité d'hélium formée  $c_{\text{He}}$ , connaissant la quantité de tritium introduite dans le matériau  $c_{T,0}$ , quand le tritium de palladium n'est pas réalimenté, c'est-à-dire non maintenu à stoechiométrie constante:

$$c_{\text{He}} = c_{T,0} [1 - \exp(-\lambda_T \cdot t)] \quad [1.19]$$

Dans le cas où le tritium de palladium est réalimenté, le taux de production d'hélium demeure constant, et l'évolution de la concentration en hélium dans le tritium se résume à cette forme :

$$c_{\text{He}} = c_T \times \lambda_T \times t \quad [1.20]$$

Remarque : Le terme « réalimenté » signifie que la stoechiométrie T / Pd de l'échantillon a été maintenue constante au cours du vieillissement par la mise en communication de l'échantillon à un réservoir de gaz à une pression supérieure à la pression d'équilibre du tritium. Dans le cas « non réalimenté », T / Pd diminue au cours du vieillissement avec la décroissance du tritium.

Le palladium, contrairement à d'autres métaux, a la faculté de retenir l'hélium dans son réseau jusqu'à une concentration critique très élevée ( $\text{He} / \text{M} = 0,55$ ) [EMIG 92]. Cet hélium stocké provoque rapidement des effets sur l'ensemble des propriétés du palladium, même à de très faibles concentrations. La période courte du tritium permet l'obtention de telles concentrations d'hélium-3 dans le matériau avec des temps de vieillissement relativement courts : on atteint  $\text{He} / \text{M} = 0,01$  au bout de trois mois et  $\text{He} / \text{M} = 0,038$  au bout d'un an pour du palladium chargé à une stoechiométrie de T / M = 0,7.

## 5.1 Propriétés fondamentales de l'hélium-3 dans les métaux.

Pour comprendre les changements des propriétés macroscopiques dus à l'hélium, il est nécessaire de connaître un certain nombre de quantités microscopiques. Par la suite nous noterons :

- $E_1^f$  l'énergie de formation d'un hélium-3 interstitiel,
- $E_s^f$  l'énergie de formation d'un hélium-3 substitué,
- $E_1^m$  l'énergie de migration d'un hélium-3 interstitiel,
- $E_{2i}^B$  l'énergie de liaison de deux hélium-3 interstitiels à un même site,
- $E_v^B$  l'énergie de liaison d'un hélium-3 à une lacune,
- $E_{GB}^B$  l'énergie de liaison d'un hélium-3 aux joints de grains,
- $E_v^f$  l'énergie de formation d'une lacune,
- $E_v^D$  l'énergie de dissociation d'un complexe He-lacune

La signification de ces différentes quantités est donnée sur la figure 1.15.

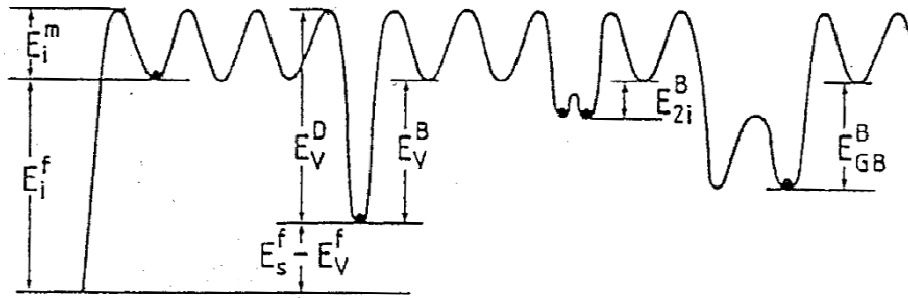


Figure 1.15 : Représentation schématique de quelques énergies caractéristiques de l'hélium-3 dans les métaux [LÄSSER 89].

Il existe des relations entre ces différentes quantités. Par exemple,  $E_s^f = E_i^f + E_V^f - E_V^b \dots$  Lorsque ces énergies sont connues, il est possible d'écrire les conditions d'équilibre entre l'hélium-3 en phase gazeuse et les atomes d'hélium-3 dissous dans le métal, comme on le fait pour l'hydrogène par exemple.

Des calculs effectués dans le cas du nickel ( $E_s^f = 3,1$  eV,  $E_i^f = 4,5$  eV) ont donné des concentrations en hélium-3 interstitiel  $C_i / N = 10^{-13}$  (N=nombre de sites interstitiels par atome de métal) et substitué  $C_s = 10^{-9}$  à  $P = 10^6$  bar et  $T = 1500$  K. Les atomes d'hélium-3 substitués sont beaucoup plus nombreux que les atomes interstitiels à cause de l'énergie de liaison très forte entre un atome d'hélium-3 et une lacune (l'énergie de liaison d'un atome à une lacune est supérieure à l'énergie de formation d'une lacune,  $E_V^b > E_V^f$ ).

Cette très faible solubilité de l'hélium-3 dans les sites interstitiels est à l'origine de la formation d'amas puis de bulles d'hélium-3, même pour des faibles concentrations.

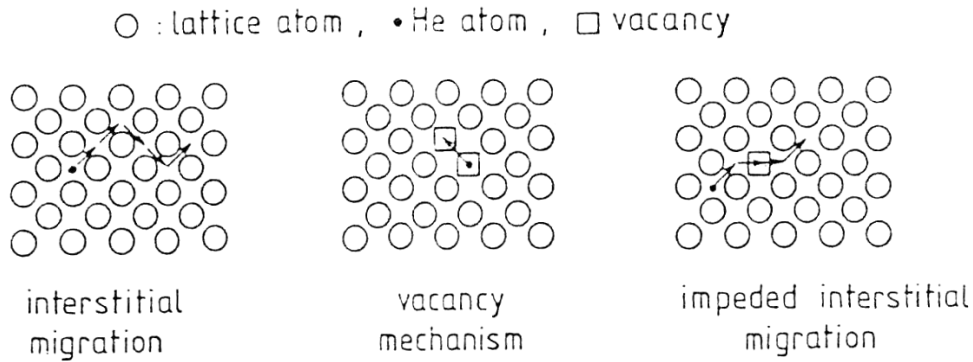
## 5.2 Précipitation de l'hélium-3 dans les métaux (germination et croissance des bulles d'hélium-3).

### 5.2.1 Diffusion de l'hélium.

Les bulles ne peuvent se former que grâce à la diffusion des atomes d'hélium-3 dans le réseau métallique. Cette migration est décrite par les trois cas schématisés sur la figure 1.16 [SCHRÖDER 85] :

- La diffusion par sauts entre sites interstitiels, qui est également le mode de diffusion du tritium dans le métal. Toutefois, l'énergie de liaison importante entre un atome d'hélium et un défaut (lacune atomique, dislocation, joint de grains, impureté atomique) rend ce mécanisme possible uniquement dans les zones exemptes de défauts.
- La diffusion par l'intermédiaire d'une lacune occupée par un atome d'hélium jusqu'à ce qu'il migre sur une lacune voisine.
- La diffusion par dissociation d'un complexe hélium-lacune puis par migration interstitielle. Néanmoins, ce mode de diffusion est moins probable, l'énergie de dissociation d'un complexe hélium-lacune dans le palladium valant 2,3 eV, contre 2,1 eV pour la liaison hélium-lacune.





**Figure 1.16 : Mécanismes de diffusion de l'hélium dans la maille métallique [SCHRÖDER 85].**

A notre connaissance, le coefficient de diffusion de l'hélium dans le palladium n'a jamais été mesuré expérimentalement. Certains auteurs l'évaluent à l'aide de calculs, comme Cowgill qui l'évalue, d'après les observations de densité de bulles de Thomas et Mintz [THOMAS 83], à  $3.10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à 300 K [COWGILL 04], ou encore Xia [XIA 06], par dynamique moléculaire, qui l'estime à  $10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à 300 K (par extrapolation). De manière plus générale, la littérature donne un coefficient de diffusion de l'hélium dans les métaux variant de  $10^{-20} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  dans le titane [JUNG 91] à environ  $10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  dans le nickel [XIA 06]. Le coefficient de diffusion de l'hélium reste donc une inconnue dont les valeurs varient sur plusieurs ordres de grandeur.

### 5.2.2 Formation / croissance des bulles d'hélium.

Dans le cas d'échantillons vieillis sous tritium à basse température ( $T < T_m / 3$ , où  $T_m$  est la température de fusion du métal), les bulles se forment dans un matériau initialement sans lacunes puisqu'à ces températures il n'existe quasiment pas de lacunes thermiques (rapport du nombre de lacunes / nombre d'atomes égal à  $2.10^{-17}$  pour le palladium à 300 K).

Les atomes d'hélium-3 sont donc générés en position interstitielle et migrent par le mécanisme a) de la figure 1.16 jusqu'à ce qu'ils forment un amas ou soient piégés par une impureté ou un défaut.

Un modèle permettant d'expliquer la formation des bulles d'hélium-3 dans le nickel a été développé par Wilson et al. [WILSON 76], [WILSON 81]. Il a pu calculer l'énergie de liaison du  $N^{\text{ième}}$  atome d'hélium-3 d'un amas, c'est-à-dire l'énergie de la réaction  $He_N \rightarrow He_{N-1} + He$ , jusqu'à  $N = 20$ . Pour le plus petit amas possible ( $N = 2$ ), l'énergie de liaison est faible ( $E \approx 0,2 \text{ eV}$ ), mais lorsque d'autres atomes entrent dans l'amas, l'énergie de liaison augmente jusqu'à une valeur relativement élevée ( $E \approx 2 \text{ eV}$ ) puis reste pratiquement constante. La formation d'amas d'hélium-3 par diffusion s'accompagne d'une forte distorsion du réseau, et à partir d'un certain nombre d'atomes d'hélium-3 il est énergétiquement plus favorable d'éjecter un atome métallique vers un site interstitiel voisin afin de répartir la déformation sur deux mailles (relaxation de l'amas). Ce mécanisme a pu être mis en évidence expérimentalement grâce à des observations de Thomas et Bastasz [THOMAS 81] sur de l'or, après y avoir implanté de l'hélium.

A partir de ces calculs, il est donc possible de déterminer un mécanisme de formation des amas d'hélium-3 par « auto-piégeage ». Aux faibles concentrations en hélium-3, les atomes d'hélium-3 ont peu de chance de rencontrer un autre atome d'hélium-3 pendant leur diffusion pour sortir du métal et il ne se forme pas d'amas. Quand la concentration en hélium augmente,

2 atomes peuvent se rencontrer et la faible énergie de liaison entre ces 2 atomes peut retarder suffisamment la diffusion pour qu'un troisième atome soit à son tour piégé, un peu plus profondément, et les autres atomes se joignant à l'amas seront piégés davantage. Au delà d'un certain nombre d'atomes dans l'amas, il se forme spontanément une paire de Frenkel : la lacune est occupée par les atomes d'hélium et un atome métallique est éjecté en position auto-interstitielle (SIA pour *Self Interstitial Atom*), selon la réaction  $He_{N-1} + He \rightarrow He_N V + SIA$ , où V est le symbole de la lacune. A ce stade, la formation de la bulle est considérée irréversible. Ce mécanisme a été repris par Cowgill [COWGILL 04] pour modéliser la germination des bulles au cours des premiers jours du vieillissement. Ce modèle sera détaillé au chapitre 4.

Le modèle de Wilson montre, dans le cas du nickel, que l'éjection d'un atome métallique en interstitiel est favorable lorsque le nombre d'atomes d'hélium dans l'amas dépasse 5 unités. Une récente étude de Yang et al. [YANG 06], reposant sur la dynamique moléculaire, confirme ce nombre de 5 atomes dans le cas du nickel, et donne un nombre de 7 atomes d'hélium dans le cas du palladium.

Le modèle de Wilson indique également que lorsque N est compris entre 6 et 10, les amas sont susceptibles d'évoluer par des réactions du type  $He + He_N V \rightarrow He_{N+1} V_2 + SIA$ , pour faire place à un atome d'hélium supplémentaire.

La condition nécessaire pour l'émission d'un SIA est que la pression  $P_{SIA}$  à l'intérieur de la bulle excède une valeur seuil donnée par [TRINKAUS 83]:

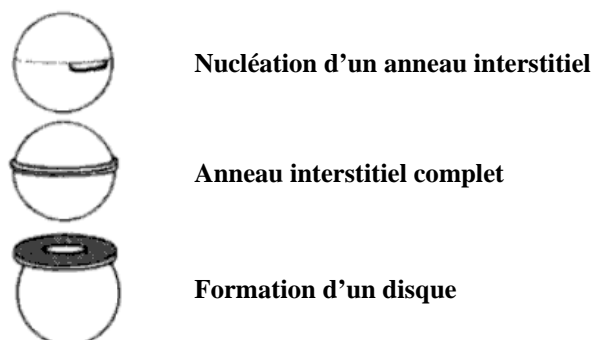
$$P_{SIA} = \frac{2\gamma}{r} + \frac{E_{SIA}^f}{\Omega} \quad [1.21]$$

où  $\gamma$  est la tension de surface du métal,  $E_{SIA}^f$  l'énergie de formation d'un SIA, r le rayon de la bulle et  $\Omega$  le volume d'une lacune.  $P_{SIA}$  peut atteindre des valeurs supérieures à 10 GPa.

Enfin, au delà d'une certaine taille de bulles, il est énergétiquement plus favorable d'émettre une boucle de dislocation plutôt que des SIA isolés (voir figure 1.17). La pression atteinte pour émettre une boucle est donnée par [TRINKAUS 83] :

$$P = \frac{2\gamma + \mu b}{r} \quad [1.22]$$

Dans cette relation,  $\mu$  représente le module de cisaillement du matériau constituant la matrice et b le vecteur de Burgers de la boucle de dislocation. D'une façon plus pratique, la pression à atteindre pour émettre une telle boucle est de l'ordre de  $P = \mu / 5$  [WÖLFER 88], [McCONVILLE 94]. Ainsi, pour le tritium de palladium, la pression estimée pour l'éjection d'une boucle de dislocation est de l'ordre de 9 GPa, en considérant  $\mu = 45,2$  GPa [COWGILL 04], valeur calculée pour hydrure de palladium.





**Séparation d'une boucle prismatique de dislocation**

**Figure 1.17 : Etapes de la nucléation et de la croissance d'une boucle de dislocation autour d'une bulle [DONNELLY 91].**

La croissance des bulles peut également se faire sans ajout de gaz, par migration et coalescence ou par le mécanisme d'Ostwald [TRINKAUS 83]. Dans le premier cas, le centre de gravité de la bulle se déplace par diffusion des atomes métalliques d'un côté à l'autre de la bulle. Les atomes d'hélium-3 et les autres bulles situées sur la trajectoire de la bulle principale sont absorbés. Dans le second cas, les plus grosses bulles croissent aux dépens des plus petites à cause du gradient de concentration entre bulles de différentes tailles. En effet, au voisinage d'une petite bulle contenant une forte pression d'hélium-3, la concentration en hélium-3 dissous est plus importante qu'au voisinage d'une grosse bulle (le champ de contrainte est plus fort) et la diffusion le long du gradient de concentration va dans le sens d'une expansion des plus grosses bulles.

### **5.3 Observations microscopiques des bulles d'hélium.**

L'observation des "nanobulles" d'hélium-3 est possible par Microscopie Électronique en Transmission (MET). Cependant, pour les mettre en évidence, on utilise des conditions d'observation particulières. Les échantillons sont orientés loin de toute condition de Bragg et on défocalise la lentille objectif. En sur-focalisation, les bulles apparaissent comme des points noirs entourés d'un halo blanc (voir figure 1.18) et en sous-focalisation elles apparaissent comme des points blancs entourés d'un halo noir. Le principe d'observation sera détaillé dans le chapitre 3.

Les observations de Thomas et Mintz [THOMAS 83] ont permis de mesurer le diamètre moyen des bulles, de l'ordre de 1,5 à 2 nm, et une densité de bulles d'environ  $0,5 \text{ à } 1.10^{24} \text{ m}^{-3}$  dans un échantillon de palladium vieilli 2 mois. Les observations de Thiébaud [THIEBAUT 07] sur des disques de palladium vieillis entre 1 et 8 mois montrent un diamètre moyen de bulles compris entre 0,8 et 1,2 nm au bout de 5 mois, et compris entre 1,2 et 1,5 nm au bout de 8 mois ; la densité, quant à elle, demeure relativement constante, elle est comprise entre  $0,5.10^{25}$  et  $2.10^{25} \text{ m}^{-3}$ . Ces densités sont toutefois à prendre avec précaution, puisque le volume d'échantillon sondé n'est pas bien connu, notamment l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau d'électrons. Enfin, les écarts obtenus entre les auteurs peuvent être dus aux concentrations différentes de défauts initialement présents dans le matériau.

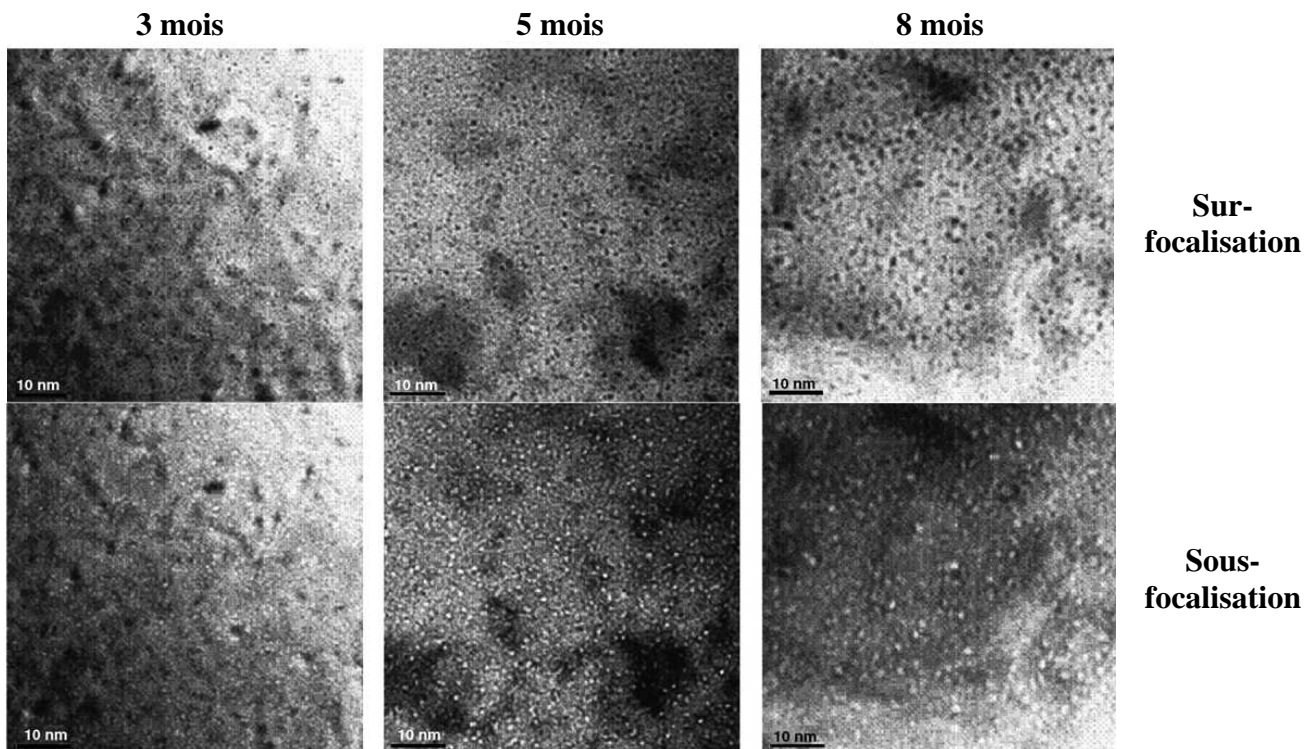


Figure 1.18 : Clichés MET montrant des bulles d'hélium dans le palladium pour des temps de vieillissement de 3 mois (He / Pd=0,010), 5 mois (He / Pd = 0,016) et 8 mois (He / Pd = 0,024) – En sur-focalisation, les bulles apparaissent en noir, tandis qu'en sous-focalisation, elles apparaissent en blanc [THIEBAUT 07].

#### 5.4 Pression interne des bulles.

Foiles et Hoyt [FOILES 01] ont modélisé la croissance des bulles d'hélium dans le tritium de palladium, à l'aide de la dynamique moléculaire. Ils ont pu calculer la pression à l'intérieur des bulles, qui montre une décroissance monotone au cours du vieillissement, passant de 20 GPa au début du vieillissement, à 4 GPa à 10 ans de vieillissement.

Pratiquement, grâce aux rayons des bulles déterminés par microscopie, il est possible de remonter à leur pression interne. Soit les bulles sont en « surpression », soit elles sont en équilibre avec la tension de surface, ce qui amène une pression et une densité d'hélium très élevées dans celles-ci. En effet, un encadrement de cette pression peut être donné, avec pour limite inférieure, l'équilibre avec la tension de surface, et pour limite supérieure, la pression nécessaire pour éjecter une boucle de dislocation :

$$2\gamma/r < p < \frac{2\gamma + \mu b}{r} \quad [1.23]$$

En prenant  $\gamma = 1540$  mN/m [COWGILL 04],  $r = 0,7$  nm (rayon de la bulle mesuré à 8 mois de vieillissement) et  $\mu = 45,2$  GPa, on peut donner un encadrement de la pression dans une bulle entre 4 GPa et 15 GPa.

La pression dans la bulle peut également être déterminée par RMN (la méthode est détaillée dans le chapitre 3). Les paramètres de relaxation du signal RMN de l'hélium-3 ont été mesurés à différentes températures sur des échantillons de poudre de palladium ayant vieilli sous tritium 6, 13 et 22 mois, par Abell et al. [ABELL 88]. Dans le cas de l'échantillon vieilli

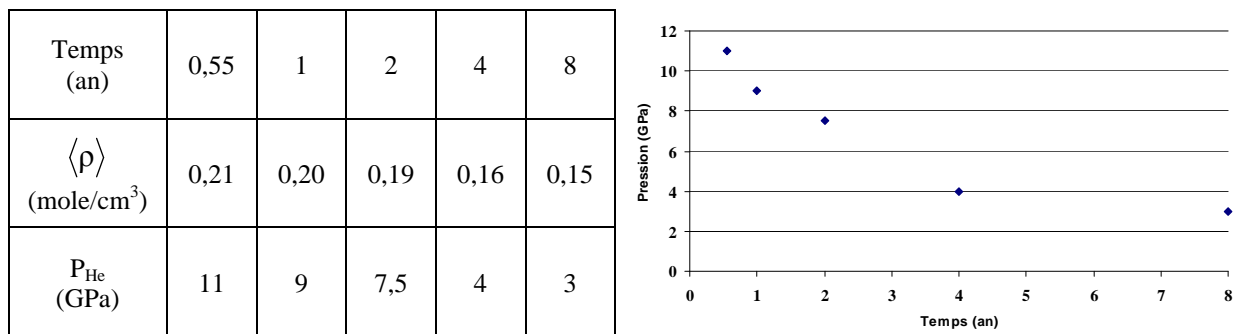
13 mois par exemple, on observe un changement brusque du temps de relaxation à  $T = 220$  K, qui indique une transition de phase fluide  $\leftrightarrow$  solide. En utilisant une courbe de fusion de l'hélium-4 (on suppose qu'il n'y a pas d'effet isotopique entre le comportement de l'hélium-4 et celui de l'hélium-3), on peut estimer la densité de l'hélium dans les bulles après un an :  $\rho = 0,20$  mole/cm<sup>3</sup>, même si on devrait plutôt parler de distribution de densité dans les bulles. L'étude de l'échantillon vieilli deux ans, présentant un signal RMN de l'hélium-3 plus intense, a ainsi permis de calculer une densité moyenne  $\langle \rho \rangle = 0,19$  mole/cm<sup>3</sup> et une distribution de densités :  $0,18 < \rho < 0,26$  mole/cm<sup>3</sup>. L'étude s'est poursuivie sur des échantillons vieillis huit ans [ABELL 91] et a montré une diminution de la densité moyenne de l'hélium-3 dans les bulles  $\langle \rho \rangle = 0,15$  mole/cm<sup>3</sup>, ainsi qu'une augmentation de la largeur de la distribution :  $0,11 < \rho < 0,26$  mole/cm<sup>3</sup>. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus en microscopie et par calculs : l'augmentation de la taille des bulles observée au MET correspond normalement à une diminution de leur pression interne.

La pression correspondant à la densité dans les bulles en fonction de la température (K) peut être donnée par une équation d'état de l'hélium-4 aux hautes pressions:

$$P = \rho kT(A(T) + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3) \quad [1.24]$$

**Remarque :** Il existe plusieurs expressions pour l'équation d'état de l'hélium-4 aux hautes pressions. Celle décrite ci-dessus provient de Wölfer [WOLFER 88].

La figure 1.19 ci-dessous regroupe les évolutions de la densité d'hélium-3 dans les bulles et les pressions correspondantes à différents temps de vieillissement, obtenues par Abell et al. [ABELL 88], [ABELL 91].



**Figure 1.19 :** Densité et pression d'hélium dans les bulles à différents temps de vieillissement, déterminées par RMN [ABELL 91].

On remarque que la pression passe par un maximum au début du vieillissement, avant de décroître lentement. Cela peut s'expliquer par la croissance de la bulle et la relaxation du matériau avoisinant. Les pressions mesurées sont bien dans l'ordre de grandeur attendu plus haut (d'après les calculs).

## 5.5 Influence de l'hélium sur les propriétés du matériau.

### 5.5.1 Gonflement du tritium de palladium au cours du vieillissement.

Le gonflement du tritium de palladium est l'un des effets du vieillissement. Il peut être observé à l'échelle microscopique (gonflement de la maille métallique) et macroscopique. Ses origines diverses vont maintenant être détaillées.

### 5.5.1.1 Gonflement microscopique.

Si l'on compare les rayons atomiques du tritium  $r_T = 0,79 \text{ \AA}$ , de l'hélium-4 (supposé voisin de celui de l'hélium-3)  $r_{He} = 0,93 \text{ \AA}$  et du palladium  $r_{Pd} = 1,37 \text{ \AA}$ , on voit que l'effet prédominant pour le gonflement microscopique est l'apparition d'atomes métalliques interstitiels, et non l'augmentation de volume liée à la transformation tritium  $\rightarrow$  hélium-3 ( $\Delta r = 0,14 \text{ \AA}$ ).

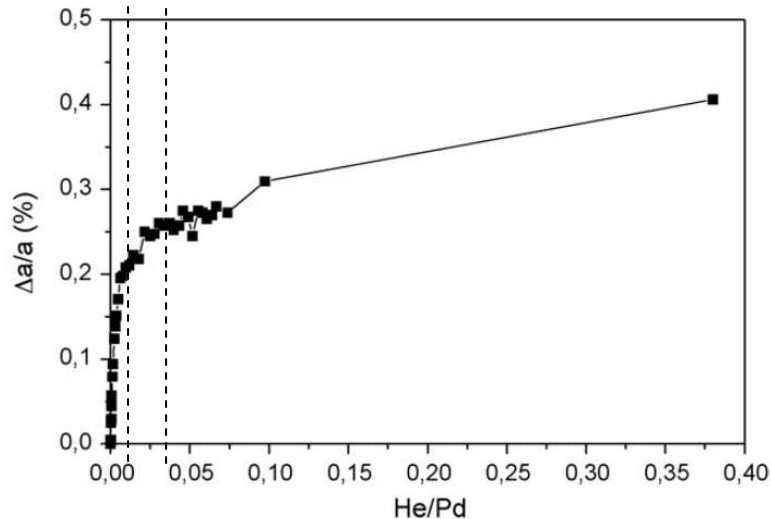


Figure 1.20 : Augmentation du paramètre de maille du tritium de palladium en fonction du taux d'hélium – étude par diffraction des rayons X [THIEBAUT 07].

Le gonflement microscopique peut être caractérisé par diffraction des rayons X. L'analyse des diagrammes de diffraction renseigne sur le paramètre de maille (positionnement des raies de diffraction) mais aussi sur les défauts présents dans le matériau (largeur des raies). La théorie de Krivoglaz [KRIVOGLAZ 69] indique que les défauts finis, tels les SIA, provoquent un déplacement des raies vers les petits angles c'est-à-dire une augmentation du paramètre de maille, tandis que les défauts infinis, par exemple les dislocations, entraînent un élargissement des raies de diffraction sans déplacement de celles-ci.

L'évolution du paramètre de maille en fonction du rapport He / Pd (voir figure 1.20), pour un tritium de palladium maintenu à stoechiométrie constante, laisse penser que lors du premier stade du vieillissement (environ 3 mois, He / M  $\approx$  0,01), il se forme dans le solide une grande densité de SIA isolés puis, avec l'apparition de bulles d'hélium-3, une densité importante de boucles de dislocations émises par celles-ci. Cela provoque l'augmentation rapide du paramètre de maille (sans pour autant exclure que, dès ce stade, une partie des SIA générés entre dans un système de dislocations).

Au fur et à mesure de l'accumulation de ces défauts, la fraction des SIA qui restent isolés ou dans des boucles de dislocations décroît, au profit de la fraction entrant dans le réseau de dislocations qui se crée. Cela correspond au ralentissement du gonflement de la maille, entre 3 mois et un an de vieillissement (He / M  $\approx$  0,03).

Enfin, au delà d'une certaine concentration en SIA isolés et en boucles de dislocation, le réseau cristallin est saturé de ce type de défauts et tous les SIA supplémentaires émis par les bulles qui continuent de croître sont intégrés dans le réseau de dislocations. Dans ce cas, le paramètre de maille n'évolue pratiquement plus, seule la densité de dislocations augmente encore. C'est ce que l'on observe après un an de vieillissement environ.

Le gonflement microscopique ne montre que ce qui se passe dans le réseau cristallin. Or, les bulles se forment « hors » du réseau métallique. Par conséquent, il faut mesurer le gonflement macroscopique du matériau pour observer leur influence.

### 5.5.1.2 Gonflement macroscopique.

Des mesures de dilatométrie ont été réalisées sur deux échantillons de tritium de tantale TaT<sub>0,103</sub> et TaT<sub>0,42</sub> par Schober et al. [SCHOBER 85]. Ils ont mesuré leurs variations de longueur au cours du vieillissement, grâce à des jauges de contraintes. Pour les deux échantillons, l'augmentation des dimensions est linéaire avec le temps jusqu'à 80 jours environ. La vitesse d'apparition de l'hélium étant différente dans les deux cas, la vitesse de gonflement l'est aussi (voir figure 1.21), mais le gonflement rapporté à la concentration atomique en hélium est le même :  $\frac{d(\Delta L/L)}{d(c_{\text{He}})} = 0,123$ .

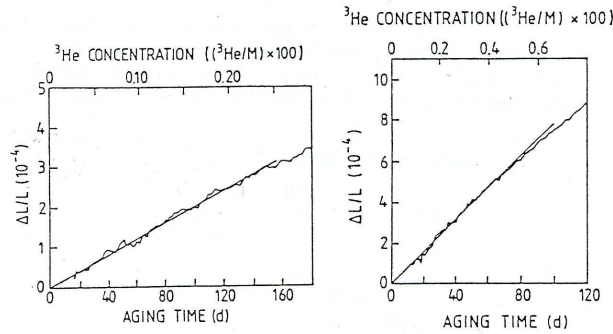


Figure 1.21 : Courbe du gonflement, à température ambiante, d'un échantillon de TaT<sub>0,103-c</sub>He<sub>c</sub> (à gauche) et d'un échantillon de TaT<sub>0,42-c</sub>He<sub>c</sub> (à droite) en fonction du temps de vieillissement [SCHOBER 85].

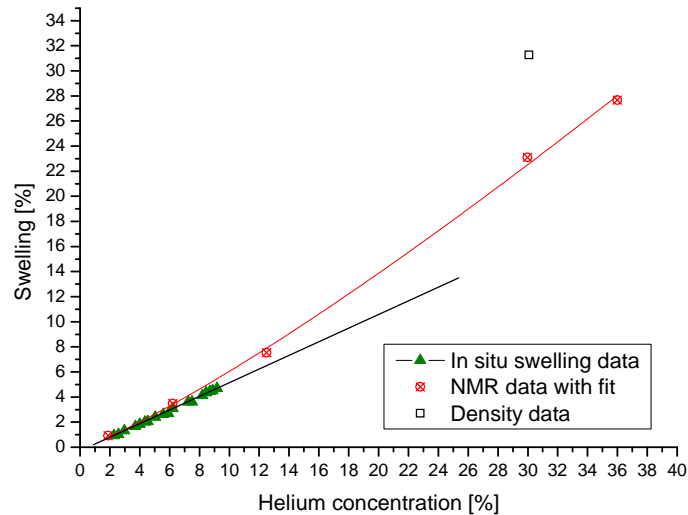
De ces observations, et de celles faites sur des échantillons de tritium de lutécium LuT<sub>0,15</sub>, Schober a pu établir la relation suivante pour décrire le gonflement macroscopique du matériau :

$$\frac{\Delta V}{V} = c_{\text{He}} \left( \frac{\Delta v}{\Omega} \right)^{\text{T} \rightarrow ^3\text{He}} \approx c_{\text{He}} \left( \frac{v_{\text{He}}}{\Omega} \frac{\Delta \tilde{v}_1}{\Omega} - \frac{\Delta v_{\text{T}}}{\Omega} \right) \quad [1.25]$$

où  $(\Delta v/\Omega)^{\text{T} \rightarrow ^3\text{He}}$  est le changement de volume moyen par décroissance divisé par le volume de l'atome hôte  $\Omega$ ,  $c_{\text{He}}$  est la concentration en hélium,  $v_{\text{He}}$  est le volume occupé par un atome d'hélium-3 dans une bulle, et  $\Delta \tilde{v}_1$  est le changement de volume causé par l'émission de SIA, amas de SIA, boucles de dislocations...et  $\Delta v_{\text{T}}$  est le volume d'un atome de tritium. Les premier et second termes de la partie droite sont donc respectivement le changement de volume associé à la génération de paires de Frenkel avec l'hélium et le changement de volume associé à la décroissance du tritium.

Cette relation donne une variation de volume linéaire en fonction de la concentration en hélium dans un tritium maintenu à stoechiométrie constante, elle peut s'appliquer au tritium de palladium maintenu dans ces conditions.

La période de 12,34 ans du tritium cause l'apparition de 3,4 % d'atomes d'hélium-3 dans le PdT<sub>0,63</sub> par an, et chaque atome d'hélium-3 créé produit un accroissement de volume de 0,55 fois le volume atomique du palladium [McCONVILLE 94]. Cette croissance représente une hausse linéaire du volume de l'échantillon de 1,8 % par an, et correspond à la partie linéaire de la courbe sur la figure 1.22 (symbolisée par le trait noir), en accord avec les mesures de Guthrie (en vert sur la figure présentée ci-dessous), faites par dilatométrie sur des feuilles de tritium de palladium, et rapportées dans un rapport de Foiles [FOILES 01].



**Figure 1.22 : Evolution du gonflement d'un échantillon de PdT<sub>0.6</sub> au cours du vieillissement [FOILES 01].**

L'évaluation du gonflement macroscopique peut se faire également par RMN (en rouge sur la figure 1.22). En mesurant la densité de l'hélium dans les bulles, il est possible de remonter à son volume atomique dans les bulles et ainsi, en connaissant le rapport He / M, le volume occupé par l'hélium dans le tritium vieilli est connu. Sur la figure 1.22, on remarque que les valeurs de gonflement obtenues par RMN coïncident avec celles mesurées par dilatométrie aux temps de vieillissement courts, mais dérivent assez rapidement vers un gonflement non linéaire. Les auteurs attribuent cet écart à la relaxation de la maille de palladium qui accroît davantage le gonflement.

Il est assez délicat de conclure sur le gonflement macroscopique des tritures métalliques en général, et sur le gonflement du tritium de palladium en particulier. Ces mesures de gonflement macroscopique sur le tritium de palladium sont les seules publiées à notre connaissance. Le gonflement a été pour une partie mesuré sur des échantillons massifs (triangles verts sur la figure 1.22), et pour l'autre sur de la poudre (carrés rouges), et il est possible que le comportement soit assez différent entre ces deux états. De plus, les valeurs de gonflement provenant de la RMN sont estimées de manière très indirecte. Enfin, il faudrait confirmer les mesures de gonflement au-delà de He / M = 10 %.

### 5.5.2 Evolution des propriétés thermodynamiques.

Dans le cas du palladium, on observe globalement peu d'évolution des propriétés thermodynamiques au cours du vieillissement sous tritium. On constate deux évolutions mineures sur les diagrammes isothermes : la pression de plateau diminue dans le temps (le tritium est stabilisé) et les branches  $\alpha$  et  $\beta$  se déplacent vers les fortes stoechiométries, comme on peut le voir sur la figure 1.23.

La stabilisation du tritium est corrélée au gonflement de la maille du métal au cours du temps, puisqu'un modèle géométrique développé par Achard [ACHARD 78] indique une baisse linéaire du logarithme de la pression de désorption en fonction du volume de la maille du métal hôte. D'autre part, le déplacement des branches  $\alpha$  et  $\beta$  est la conséquence de l'apparition du tritium profondément piégé au niveau des défauts, le tritium ayant une forte affinité pour les surfaces de bulles, les cœurs de dislocations...



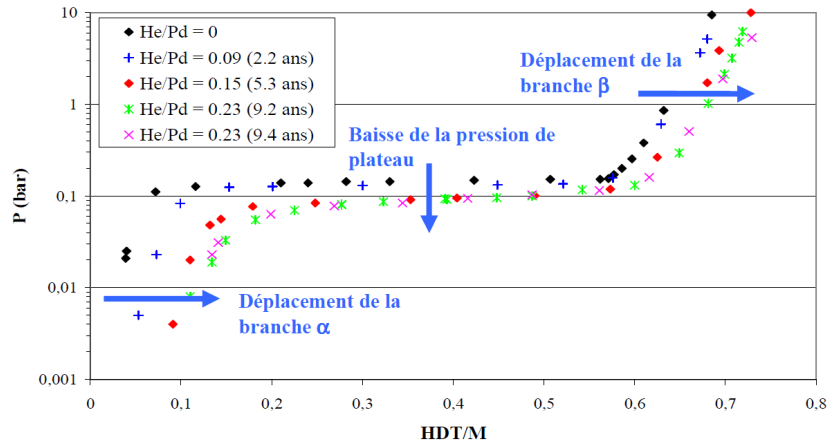


Figure 1.23 : Evolution du diagramme PcT du système Pd-T<sub>2</sub>, en désorption à 40 °C, au cours du vieillissement [THIEBAUT 03].

### 5.5.3 Modification des propriétés mécaniques.

#### 5.5.3.1 Influence sur le module d'Young.

Les travaux de Fabre [FABRE 05] ont montré que le module d'Young du PdT<sub>0,63</sub> ne reste pas constant au cours du temps. En effet, la courbe présentée sur la figure 1.24 montre une évolution sensible jusqu'à  $C_{He} = 0,0005$  (environ 5 jours de vieillissement) avant de poursuivre par une progression constante de pente très faible jusqu'à une stabilisation. La hausse du module d'Young aux temps de vieillissement courts peut s'expliquer par l'apparition des premiers atomes d'hélium en solution solide, puisque leur présence doit avoir un effet durcissant, et donc augmenter la rigidité de l'ensemble. D'un autre côté, le gonflement macroscopique du tritium dû à la présence des bulles d'hélium-3, considérées comme des cavités apporte une contribution à E [FABRE 05] qui tend à le faire diminuer. D'après ces résultats, il semble que l'effet durcissant des atomes d'hélium en solution solide soit prédominant lors des premiers jours du vieillissement, avant qu'une compétition entre les deux phénomènes provoque ensuite une stabilisation du module d'Young du tritium.

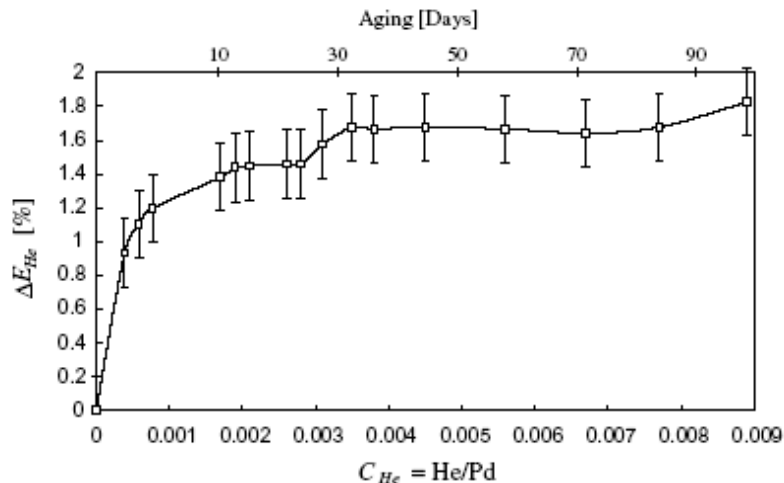


Figure 1.24 : Evolution de  $E_{PdT0,63}$  en fonction du vieillissement du tritium de palladium [FABRE 05].

Pour des temps de vieillissement plus importants, la croissance des bulles d'hélium-3 devrait faire chuter, de manière drastique, le module d'Young (dégradation de la tenue mécanique du tritium).

### 5.5.3.2 Influence de l'hélium sur les propriétés mécaniques plastiques.

L'hélium influence également beaucoup sur la ductilité des matériaux, du fait de sa précipitation sous forme de bulles. Les expériences de Lindau et al. [LINDAU 92] sur des feuilles de Pd<sub>75</sub>Ag<sub>25</sub> (alliage utilisé dans des membranes de purification de l'hydrogène et de ses isotopes), montrent que l'hélium influence sur la résistance mécanique du matériau, et sur son allongement à rupture. Pour ces observations, de l'hélium a été implanté dans les échantillons (énergie d'implantation  $\leq 24$  MeV, taux d'implantation : 0,013 appm.s<sup>-1</sup>), et des essais de traction ont été réalisés à 300 °C par la suite (pour reprendre au mieux les conditions d'utilisation des membranes). Ils sont présentés sur la figure 1.25.

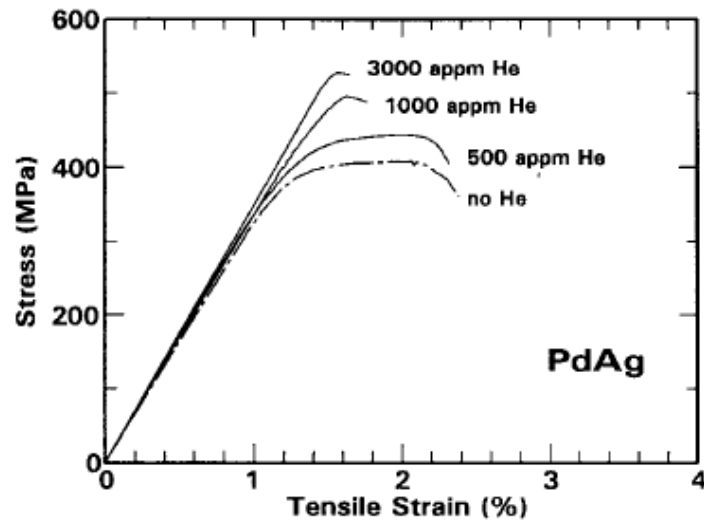


Figure 1.25 : Essais de traction sous vide ( $10^{-4}$  Pa) à 300 °C après implantation d'hélium,  $\dot{\epsilon} = 1,2 \cdot 10^{-4}$  s<sup>-1</sup> [LINDAU 92].

Ces essais montrent que l'hélium implanté a provoqué un renforcement modéré de  $\sigma_{UTS}$  de 27 %, et une perte considérable de ductilité de 83 %. Les analyses microscopiques réalisées après les essais montrent que cette perte de ductilité est liée à un changement du mode de fracture du matériau. Les clichés MEB ci-dessous (voir figure 1.26) suggèrent que le mode de fracture passe de transgranulaire (ductile) à intergranulaire (fragile) : la surface ayant subi une rupture fragile passe de 10 % dans le cas initial à 60 % lorsque le matériau contient 3000 appm d'hélium.

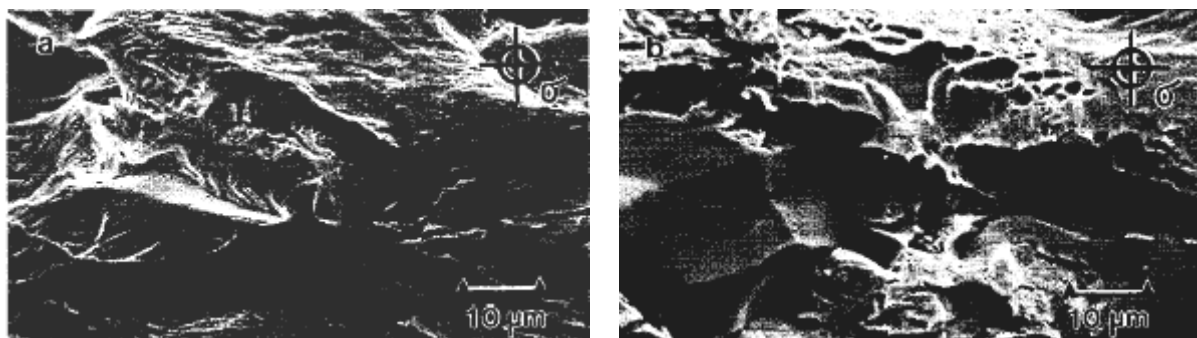


Figure 1.26 : Clichés MEB de la zone fracturée des échantillons de Pd<sub>75</sub>Ag<sub>25</sub>, sans ajout d'hélium à gauche, et contenant 3000 appm d'hélium à droite [LINDAU 92].

Le mode de fracture laisse penser que l'hélium a une forte affinité avec les joints de grains. Cependant, l'introduction d'hélium par implantation ionique n'est pas représentative du vieillissement des tritures métalliques, puisqu'elle engendre l'apparition d'une quantité importante de défauts dans le matériau. De plus ces essais mécaniques ont été réalisés sur un alliage non hydruré. L'effet combiné de l'hydrogène (deutérium, tritium) et de l'hélium n'est donc pas connu.

## **5.6 Désorption de l'hélium par le tritium de palladium.**

L'hélium-3 généré dans la maille métallique est en grande partie retenu, jusqu'à une concentration critique au delà de laquelle on observe un phénomène de désorption accélérée où l'hélium-3 est désorbé à une vitesse proche, voire supérieure, à sa vitesse de formation.

Alors que la plupart des métaux ont une concentration critique de l'ordre de  $He / M = 0,2$  à  $0,3$ , le palladium est capable de retenir l'hélium jusqu'à une concentration critique  $He / Pd = 0,5$  à  $0,55$  [EMIG 92].

Il est possible d'expliquer le phénomène de désorption accélérée par l'apparition de fractures dans le solide dues aux contraintes associées aux hautes pressions dans les bulles. Wölfer [WÖLFER 88] a prévu que le mécanisme de fracture inter-bulles deviendrait prédominant pour une concentration en hélium-3 de l'ordre de  $0,6$  pour le palladium.

Les courbes présentées ci-dessous illustrent ces faits. Sur la partie supérieure de la figure 1.27, est présentée l'évolution de la quantité d'hélium-3 relarguée par rapport à celle produite, pour un échantillon de  $PdT_{0,6}$  réalimenté, en fonction de la durée du vieillissement. Sur la partie inférieure est donnée l'évolution de la pression dans le réservoir contenant le même tritium de palladium [THIEBAUT 07].

On observe que l'hélium-3 est bien retenu dans le tritium de palladium jusqu'à environ 9 ans de vieillissement. Cela n'est pas directement visible sur la courbe de l'hélium-3 désorbé, puisque cette quantité n'a pas pu être mesurée précisément entre 2,5 ans et 10 ans. En revanche, les mesures de la pression dans le réservoir montrent que celle-ci ne se met à croître qu'après 9 ans de vieillissement ( $He / Pd = 0,33$ ), signifiant que l'hélium commence à désorber rapidement du tritium.

Ces résultats sont assez différents de ceux d'Emig et Garza [EMIG 92], puisqu'ici la désorption massive d'hélium-3 intervient alors que le rapport  $He / Pd$  n'est que de  $0,33$ . Cette différence peut s'expliquer par la taille des particules qui est différente entre les deux études, mais aussi par des densités de bulles différentes. En effet, Cowgill [COWGILL 04] a montré que le rapport  $He / Pd$  critique est dépendant de la densité de bulles dans le cas d'une désorption accélérée par fracture du matériau.

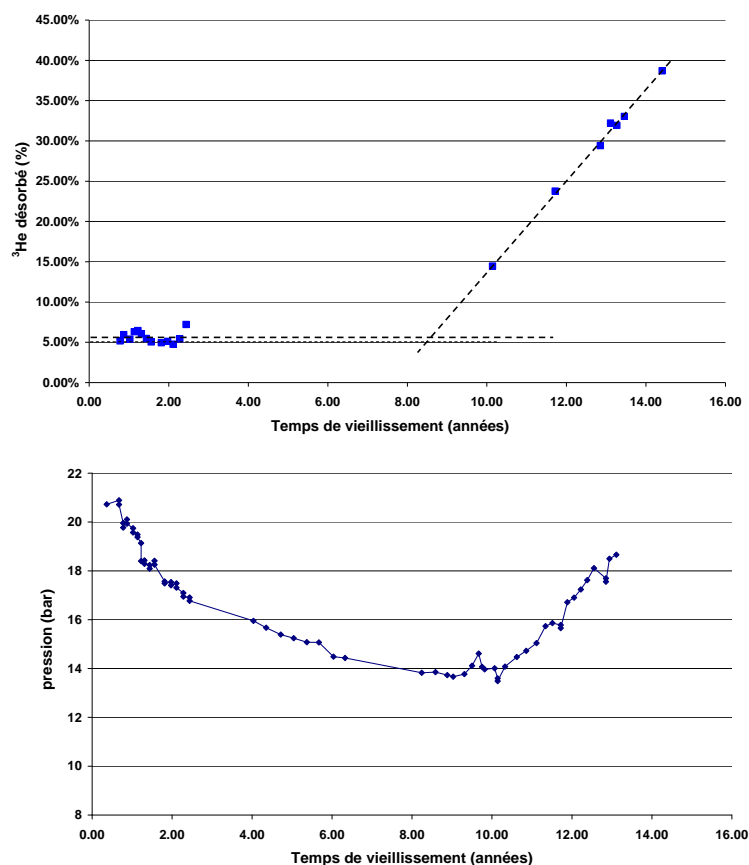
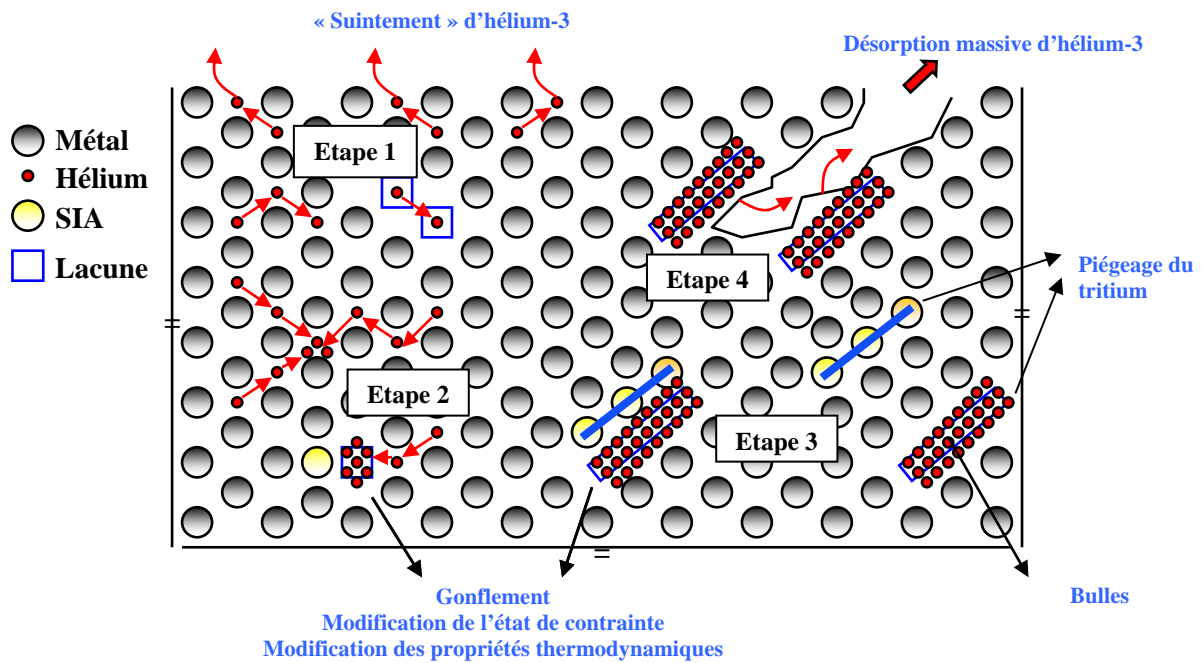


Figure 1.27 : Évolution du taux d'hélium relargué en fonction du temps de vieillissement d'un tritium de palladium réalimenté [THIEBAUT 07] et évolution de la pression du réservoir.

Remarque : La baisse progressive de la pression dans le réservoir jusqu'à huit ans de vieillissement correspond à l'absorption de tritium de la phase gazeuse par le tritium de palladium, pour compenser la baisse de sa stoechiométrie suite à la décroissance du tritium en hélium-3.

La courbe de désorption de l'hélium-3 peut être décomposée en trois parties, et peut s'expliquer à l'aide de la figure 1.28 qui résume les mécanismes conduisant la formation d'amas et de bulles d'hélium-3, puis à la désorption accélérée :

- Aux faibles temps de vieillissement, les atomes d'hélium formés diffusent librement dans le métal et peuvent atteindre la surface du métal pour y être désorbés (ce phénomène n'est pas visible sur la figure 1.27 mais il a clairement été mis en évidence pour des échantillons non réalimentés [THIEBAUT 07]). La concentration en hélium n'est pas assez conséquente pour qu'ils puissent « s'auto-piéger » (étape 1).
- Au fur et à mesure du vieillissement, les atomes d'hélium, plus nombreux, ont une probabilité plus importante de se rencontrer et de se regrouper (auto piégeage) et de former des bulles: la désorption hors du métal est limitée (étapes 2 et 3).
- Au stade ultime du vieillissement, la fracture du réseau métallique, quand la pression dans les bulles est trop importante, cause le relargage massif de l'hélium (étape 4).



- **Etape 1** : Diffusion de l'hélium-3 dans le réseau métallique.
- **Etape 2** : Piégeage des atomes d'hélium-3 dans des défauts ou auto-piégeage et formation d'amas d'atomes d'hélium-3.
- **Etape 3** : Croissance des bulles d'hélium-3 avec éjection de SIA et de boucles de dislocations.
- **Etape 4** : Fracture du matériau : un des mécanismes possible pour la désorption massive d'hélium-3.

Figure 1.28 : Illustration de la théorie de l'auto-piégeage et lien avec la rétention de l'hélium-3.

Il est donc possible de faire un lien entre les échelles microscopique (propriétés fondamentales de l'hélium-3) et macroscopique (rétention de l'hélium-3).

## 6 Conclusion.

Cette étude bibliographique a permis de faire le point sur l'ensemble des propriétés de l'hydrure, du deutéruure et du tritiure de palladium. Pour les deux premiers composés, de nombreuses données sont disponibles, car ceux-ci sont étudiés depuis plusieurs décennies, que ce soit de manière expérimentale ou théorique. Ce constat n'est pas valable pour le tritiure de palladium. En effet, la littérature est beaucoup moins fournie pour ce composé, sans doute pour des raisons de risque radiologique du tritium, qui imposent des précautions particulières lors de sa manipulation, mais aussi en raison de sa disponibilité et de son coût. Le manque de données vaut en particulier pour les propriétés mécaniques du tritiure de palladium, pour lesquelles on trouve seulement quelques études sur les constantes élastiques.

Le vieillissement des tritiures métalliques a fait l'objet de quelques études, et l'on trouve des travaux sur les évolutions des propriétés du tritiure de palladium. En regard de cela, ces études se focalisent principalement sur les évolutions thermodynamiques et microstructurales (apparition des défauts, des bulles...), et il n'existe que peu ou pas de données sur les évolutions mécaniques. Quant au coefficient de diffusion de l'hélium dans les métaux CFC, il est donné dans la littérature dans une gamme variant de  $10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , soit dix ordres de grandeur. Les observations MET donnent des valeurs fiables de tailles de bulle (environ 1 nm après trois mois de vieillissement), mais cette fiabilité est remise en cause en ce qui concerne la densité de bulles. Selon les auteurs, celle-ci varie de  $10^{23}$  à  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ . Cela peut

s'expliquer par le fait que le volume d'échantillon sondé n'est pas bien connu, surtout l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau d'électrons, mais aussi par une différence éventuelle du taux de défauts initialement présents dans le matériau.

La théorie prévoit que la pression dans les bulles doit croître rapidement jusqu'à 20 GPa puis redescendre à 4 GPa pour des temps de vieillissement plus longs. En pratique, des expériences de RMN (mesure de la température de transition fluide-solide dans les bulles) ont montré une évolution de 11 GPa (6 mois de vieillissement) à 3 GPa (8 ans), ce qui laisse une incertitude importante sur le début de vie. Il persiste tout de même un doute sur les niveaux de pression atteints à l'intérieur des bulles, et l'on imagine difficilement comment le matériau peut résister à de telles contraintes. Les études associées au gonflement macroscopique du matériau au cours du vieillissement n'indiquent pas clairement comment il doit évoluer. Ces études sont donc à confirmer par d'autres mesures.

Toutes ces constatations ont contribué à l'élaboration du programme expérimental détaillé dans ce qui suit. La première partie de ce programme, présentée dans le chapitre 2, vise à obtenir le maximum de données sur les propriétés mécaniques de l'hydrure et du deutéride de palladium, qui pourraient permettre l'extrapolation au tritide. L'étude du vieillissement, en seconde partie, est focalisée sur la caractérisation des bulles (taille, densité, pression...), et sur l'évolution du gonflement macroscopique. Cette caractérisation du vieillissement est présentée dans le chapitre 3.

Rappelons que le but de tous ces travaux est d'aboutir à une modélisation fiable du vieillissement, en s'appuyant sur le maximum de données expérimentales. Ces résultats constitueront soit des données d'entrée, soit des données de recalage des modèles, qui seront détaillés dans le chapitre 4.



## **CHAPITRE 2 – MESURES DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE L’HYDRURE ET DU DEUTÉRIURE DE PALLADIUM ET EXTRAPOLATION AU TRITIURE DE PALLADIUM.**

Nous avons cherché ici à déterminer les propriétés mécaniques du tritiure de palladium. Cette détermination passe par les mesures des propriétés mécaniques (limite d'élasticité, contrainte maximale à rupture, ductilité, loi de comportement) de l'hydrure et du deutériure de palladium. En effet, comme les contraintes liées à l'utilisation du tritium compliquent considérablement la manipulation du tritiure de palladium, ses propriétés mécaniques ont été extrapolées de celles de l'hydrure et du deutériure de palladium.

L'essai de traction est le plus communément appliqué, parce que le plus simple, pour déterminer les caractéristiques mécaniques élastiques et plastiques des matériaux, dans le domaine des vitesses de déformation généralement comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Il consiste à soumettre une éprouvette à une charge uniaxiale longitudinale jusqu'à rupture, et à enregistrer simultanément durant l'essai, la charge et l'allongement de l'éprouvette. Un tel enregistrement permet d'obtenir des grandeurs caractéristiques de la résistance mécanique du matériau, mais il permet également d'accéder à sa loi de comportement contrainte-déformation.

Mesurer les propriétés mécaniques de l'hydrure et du deutériure de palladium n'est pas trivial. Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre I, la stabilité de l'hydrure et du deutériure de palladium est assurée par l'application d'une pression gazeuse au dessus de l'échantillon. Par conséquent, les essais de traction sur ces composés ne peuvent pas être réalisés à l'air ambiant, puisque le maintien des échantillons en phase  $\beta$  ne serait plus assuré. La fabrication d'une machine de traction capable de fonctionner sous pression gazeuse a donc été entreprise.

### **1 Description de la machine de traction.**

La traction des échantillons, présentés sous forme de fils (choix de ce type d'échantillon détaillé plus bas), s'effectue à l'intérieur d'une enceinte résistant à une pression de service de 6 bars. La partie mobile de la machine est guidée par deux axes et le déplacement est assuré via une vis en prise sur un réducteur de vitesse, lui-même connecté au moteur.

La force appliquée sur l'échantillon est mesurée par un capteur disposant d'une plage de mesure de 500 N situé dans l'enceinte, et compatible avec l'hydrogène. Les déformations, quant à elles, sont déterminées à l'aide un micromètre laser dont le faisceau passe au travers de l'enceinte via des hublots situés de part et d'autre de celle-ci. Au cours de l'essai, la distance entre les deux ombres, provenant de l'interception du faisceau avec les deux marqueurs positionnés sur les mors du fil (plaques serrantes), permet de remonter à la déformation de l'échantillon. Le schéma de principe donné ci-dessous (figure 2.1) illustre le fonctionnement de l'appareil.

Le choix d'utiliser un micromètre laser s'est imposé pour des raisons de sécurité : l'enceinte dans laquelle se situe l'hydrogène doit avoir le volume le plus faible possible (le produit de la pression d'utilisation [bar] par le volume de l'enceinte [l] doit être inférieur à 10 pour que la machine de traction ne soit pas soumise à des conditions d'utilisation particulières) et l'utilisation d'extensomètres « classiques » ne permettait pas de minimiser ce volume.



La gamme de vitesse de déplacement de la partie mobile de la machine de traction s'étendait dans un premier temps entre  $1 \mu\text{m.s}^{-1}$  et  $500 \mu\text{m.s}^{-1}$ . Après une adaptation mécanique, la gamme de vitesse a pu s'étendre de  $0,01 \mu\text{m.s}^{-1}$  à  $500 \mu\text{m.s}^{-1}$ .

La longueur utile  $L_0$  des échantillons, pour tous les essais de traction réalisés dans cette partie, vaut  $30,0 \text{ mm}$ . En appliquant des vitesses de déplacement de la partie mobile de la machine de traction comprises entre  $0,03 \mu\text{m.s}^{-1}$  et  $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ , par multiples de 10, les vitesses de déformation  $\dot{\epsilon}_0$  des échantillons sont comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ( $\dot{\epsilon}_0 = \frac{V_{\text{déplacement}}}{L_0}$ ).

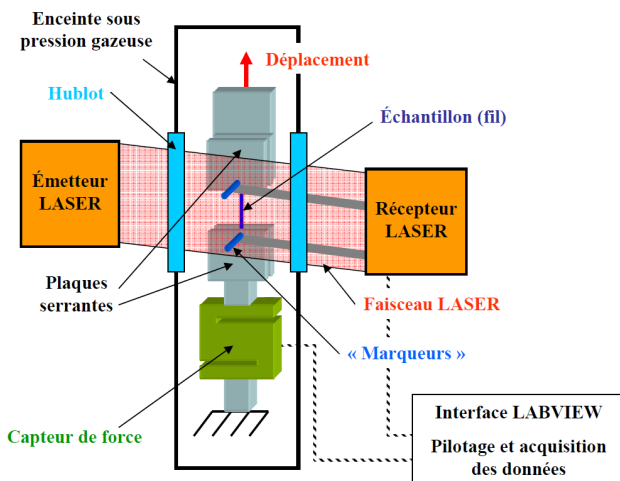


Figure 2.1 : Principe de fonctionnement et photo de la machine de traction recouverte de son enceinte.

## 2 Exploitation de l'essai.

L'enregistrement de base, lors d'un essai de traction monotone, est celui de la charge  $F$  (ou force appliquée) et celui de l'allongement  $\Delta L$  de la longueur utile  $L_0$  de l'éprouvette. Ces données sont la plupart du temps présentées en termes de courbe conventionnelle de traction monotone représentant la contrainte nominale  $\sigma_n = F/S_0$  ( $S_0$  représente l'aire initiale de la section de l'éprouvette) en fonction de la déformation nominale  $\epsilon_n = \Delta L/L_0$ , comme le montre la figure 2.2.

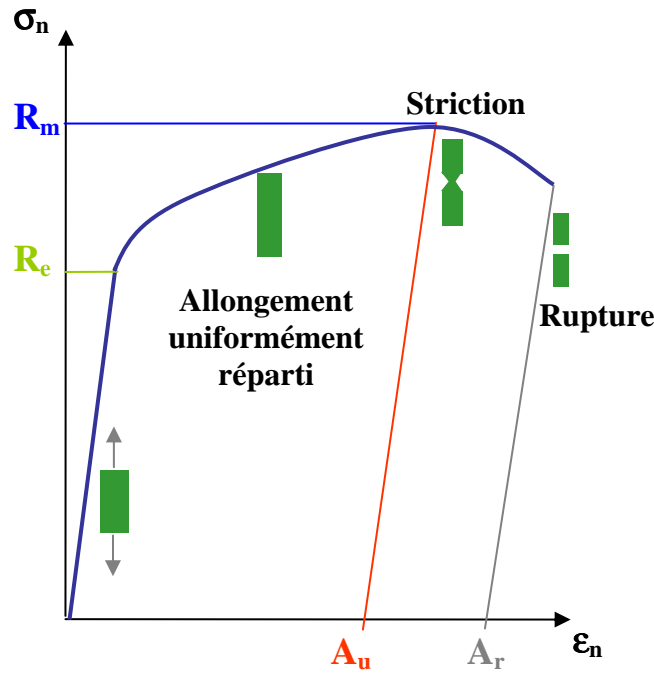


Figure 2.2 : Courbe conventionnelle de traction monotone.

Sur cette courbe,  $R_e$  représente la limite d'élasticité,  $R_m$  la résistance maximale à la traction, contrainte à partir de laquelle commence la striction. Enfin,  $A_u$  représente l'allongement uniformément réparti et  $A_r$  l'allongement à rupture.

Le module d'Young  $E$  correspond à la pente de la partie linéaire élastique :

$$E = \frac{F/S_0}{\Delta L/L_0} \quad [2.1]$$

On déduit également de cette courbe la déformation plastique conventionnelle :

$$\varepsilon_p = \varepsilon_n - \frac{R_e}{E} = \frac{\Delta L}{L_0} - \frac{R_e}{E} \quad [2.2]$$

La courbe rationnelle de traction monotone (figure 2.3) est la courbe  $\sigma_v = f(\varepsilon_v)$  où  $\sigma_v$  est la contrainte vraie, c'est-à-dire la charge ramenée à la section instantanée  $S$ , et  $\varepsilon_v$  est la déformation vraie.  $\varepsilon_v$  est définie de la façon suivante :

$$\varepsilon_v = \int_{L_0}^L \frac{dl}{l} = \ln \frac{L}{L_0} = \ln(1 + \varepsilon) \quad [2.3]$$

Dans le domaine des déformations où la déformation élastique est négligeable devant la déformation plastique, et compte tenu du fait que la déformation plastique s'effectue à volume constant, on a (avant l'apparition de la striction):

$$S_0 \cdot L_0 = S \cdot L \quad [2.4]$$

Ainsi :

$$\sigma_v = \frac{F}{S} = \frac{F.L}{S_0.L_0} = \frac{F}{S_0}(1 + \epsilon) \approx \frac{F}{S_0}(1 + \epsilon_p) \quad [2.5]$$

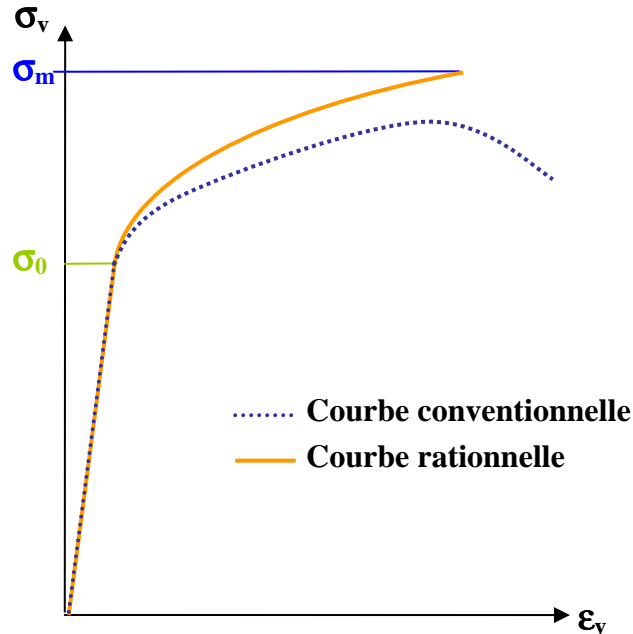


Figure 2.3 : Courbes conventionnelle et rationnelle en traction monotone.

Enfin on définit la déformation plastique vraie par :

$$\epsilon_{pv} = \epsilon_v - \frac{\sigma_v}{E} \quad [2.6]$$

Pour modéliser les courbes contrainte – déformation, trois modèles sont souvent utilisés : les modèles de Hollomon, Ludwik et Swift. Ils sont valables dans le domaine des déformations plastiques, avant l'apparition de la striction. L'allure des courbes issues des trois modèles est donnée sur la figure 2.4.

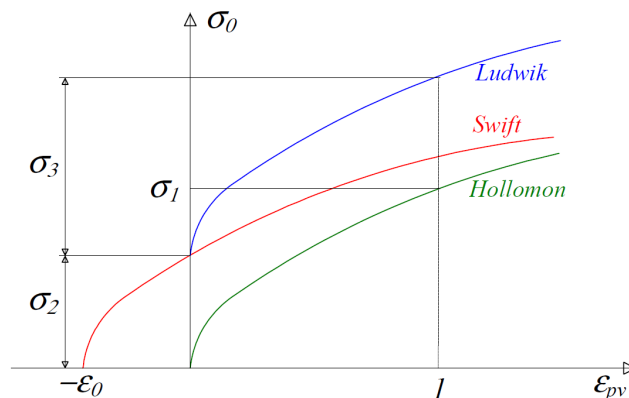


Figure 2.4 : Représentation graphique des lois de Hollomon (vert), Ludwik (bleu) et Swift (rouge).

Le tableau 2.1 reprend les expressions mathématiques de ces trois lois.

**Tableau 2.1 : Représentation mathématique des lois de Hollomon, Ludwik et Swift.**

Loi de Hollomon ou loi puissance	$\sigma_0 = \sigma_1 (\epsilon_{pv})^n$ $\sigma_1$ : Contrainte d'écoulement pour une déformation plastique égale à l'unité. $n$ : Coefficient d'érouissage supposé constant.
Loi de Ludwik	$\sigma_0 = \sigma_2 + \sigma_3 (\epsilon_{pv})^{n'}$ $\sigma_2$ : Contrainte d'écoulement pour une déformation plastique nulle ( $\sigma_e$ ) $\sigma_3$ : Valeur de $(\sigma_0 - \sigma_2)$ pour une déformation plastique unité $n'$ : Constante caractérisant l'érouissage ( $\neq n$ )
Loi de Swift	$\sigma_0 = \sigma_4 (\epsilon_{pv} + \epsilon_0)^{n''}$ $\epsilon_0, \sigma_4$ : constantes telles que pour $\epsilon_{pv} = 1 - \epsilon_0, \sigma_0 = \sigma_4$ $n''$ : constante caractérisant l'érouissage ( $\neq n, n'$ )

### 3 Préparation des échantillons.

#### 3.1 Choix des échantillons.

Les échantillons de palladium retenus pour les essais de traction se présentent sous la forme de fils, fournis par *Johnson Matthey*, de 0,50 mm de diamètre, et de pureté supérieure à 99,99 %. La longueur initiale des fils est de l'ordre de 10 cm, et la longueur utile durant les essais est réduite à  $L_0 = 3,00$  cm (chaque extrémité du fil est prise dans les mors de l'appareil).

Le choix de travailler avec des échantillons sous forme de fils, plutôt qu'avec des échantillons plus massifs, sous forme de rubans ou d'éprouvettes normalisées par exemple, est justifié par plusieurs raisons. Tout d'abord, ces échantillons doivent être hydrurés, et les pièces trop massives ne sont pas favorables à l'hydruration d'un point de vue cinétique (hydruration au cœur du matériau notamment). Ensuite le palladium est un métal noble, rare et son coût est assez important. C'est d'ailleurs pour ces deux raisons que la plupart des études portant sur les propriétés mécaniques plastiques du palladium ont été effectués sur des échantillons filiformes [SMITH 71] [GOODS 92].

#### 3.2 Protocole expérimental.

##### 3.2.1 Recuit des fils de palladium.

La mise en forme des fils, par tréfilage, provoque des déformations très importantes et les grains à l'intérieur des fils ont tendance à subir un allongement avec un développement progressif d'une texture de fibre. Le matériau subi aussi un érouissage très important. L'allongement des grains a pu être observé par métallographie optique (figure 2.6).

Afin d'obtenir des grains quasiment équiaxes et d'éviter toute influence de la texture et de l'érouissage liés à la mise en forme des fils sur les essais de traction, un recuit de recristallisation des échantillons est nécessaire. La température de recristallisation des métaux est généralement comprise entre 0,4 et 0,6 fois leur température de fusion. La température de fusion du palladium (pur) valant 1827 K, sa température de recristallisation se situe donc entre 730 K (457 °C) et 1100 K (827 °C).

Des séries de recuit ont donc été réalisées sous vide primaire ( $10^{-3}$  mbar) sur une plage de température allant de 500 °C à 800 °C, par incréments de 100 °C. Le profil de température appliqué apparaît sur la figure 2.5.

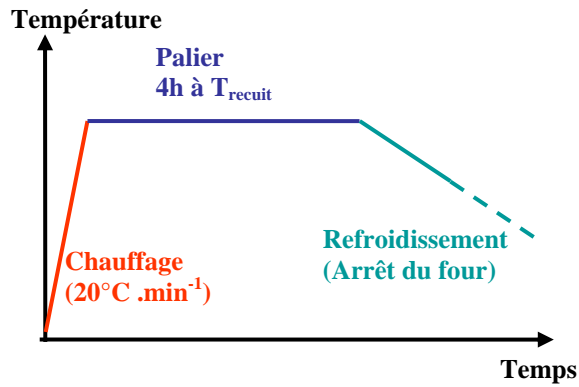


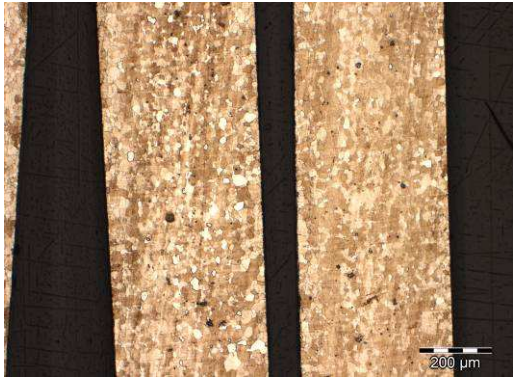
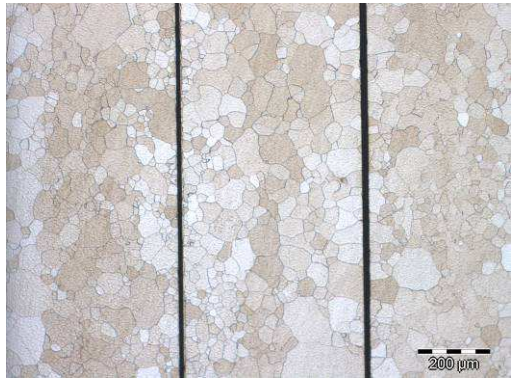



Figure 2.5 : Allure du cycle de température appliqué aux fils de palladium lors du recuit sous vide.

Les échantillons ont été caractérisés par métallographie optique avant et après recuit. Après avoir été découpés, les échantillons ont été enrobés dans de la résine epoxy (*Buehler Epothin*) et polis sur papier abrasif (jusqu'au papier 4000) et sur feutre avec des suspensions diamantées (jusqu'à 1µm). La révélation des joints de grains du palladium s'est faite à 55 °C, par immersion dans une solution contenant 30 ml d'HCl (37 % vol), 10 ml d'HNO<sub>3</sub> (70 % vol) et 30 ml d'eau pure, pendant quelques secondes.

Les clichés exposés sur la figure 2.6 montrent les révélations des joints de grains des fils de palladium à l'état brut et à l'état recuit.

Etat du fil	Coupe longitudinale
<p style="text-align: center;"><b>Brut</b></p>	
<p style="text-align: center;"><b>Recuit à 500 °C – 4h</b></p>	

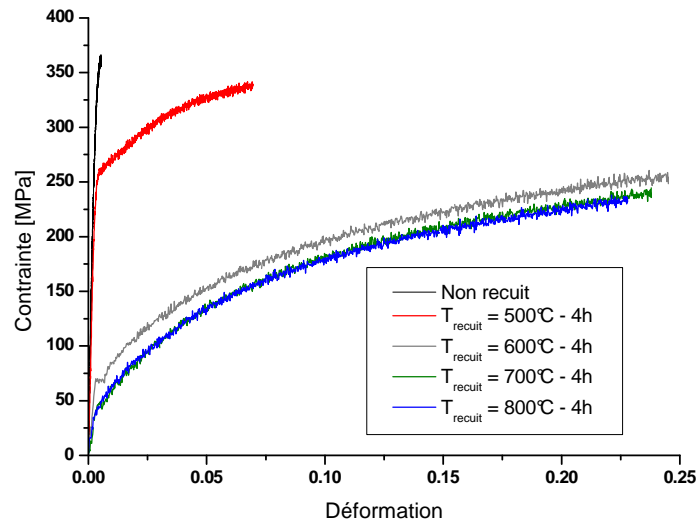
Etat du fil	Coupe longitudinale
<p align="center"><b>Recuit à 600 °C – 4h</b></p>	
<p align="center"><b>Recuit à 700 °C – 4h</b></p>	
<p align="center"><b>Recuit à 800 °C – 4h</b></p>	

**Figure 2.6 : Coupes longitudinales des fils de palladium recuits ou non, après polissage et attaque chimique.**

Le palladium brut présente des grains sous forme très étirée très difficiles à observer. Par rapport au palladium brut, le recuit à 500 °C n'apporte pas ou peu de changement, et l'on observe toujours une texture fibreuse dans la direction du tréfilage. Après recuit à 600 °C, les grains sont déjà plus visibles, et ont une forme assez allongée. Ils mesurent en moyenne 15  $\mu\text{m}$  de large, alors qu'en longueur, ils s'étirent sur 15 à 50  $\mu\text{m}$ . Quand la température de recuit s'élève à 700 °C, les grains sont plus équiaxes, et deux familles apparaissent : une première où les grains mesurent en moyenne 35x35  $\mu\text{m}^2$ , et une deuxième où ils mesurent alors en moyenne 80x80  $\mu\text{m}^2$ . Enfin, après recuit à 800 °C, les grains ont fortement grossi, certains dépassent les 200  $\mu\text{m}$  de largeur, et l'échantillon paraît moins homogène. A ce stade, le choix du recuit qui sera appliqué sur les fils peut se porter sur celui à 600 °C ou à 700 °C.

**Remarque :** L'attaque chimique réalisée sur les échantillons en coupe transversale n'a pas permis de révéler les grains de palladium et ne sont donc pas exploités. Les échantillons étant très fins, ils ont été maintenus verticalement à l'aide de supports en acier, et il est possible que ces supports aient joué le rôle d'anode sacrificielle lors de l'attaque.

Les essais de traction réalisés sur ces fils recuits (figure 2.7) indiquent qu'après un recuit à 500 °C le matériau reste très écroui : sa limite d'élasticité  $\sigma_0$  dépasse 250 MPa. Après un recuit à 600 °C, les propriétés mécaniques sont sensiblement abaissées ( $\sigma_0 \approx 75$  MPa), mais elles le sont encore davantage après un recuit à 700 °C ( $\sigma_0 \approx 40$  MPa). En revanche, à une température de recuit supérieure il n'y a plus d'effet visible sur les propriétés mécaniques.



**Figure 2.7 :** Courbes des essais de traction réalisés sur des fils de palladium recuits à différentes températures ( $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ).

Ces résultats sont confirmés par la figure 2.8 ci-dessous [ASM 91], qui montre l'influence du recuit sur la dureté du palladium, pour divers états de base du matériau (plus ou moins déformé). D'après ces courbes, il ne semble pas nécessaire d'effectuer de recuit au-delà de 750 °C, puisque la dureté ne semble plus évoluer.

Pour toutes ces raisons, il a été fait le choix d'appliquer un recuit à 700 °C durant 4 h sur tous les échantillons destinés aux essais de traction.



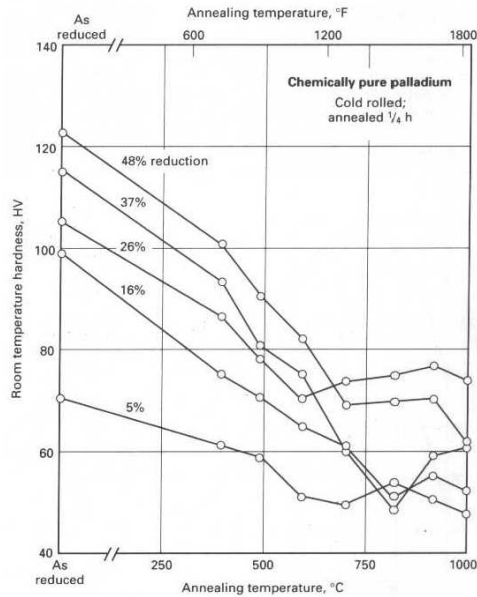


Figure 2.8 : Evolution de la dureté (HV) du palladium pur (pureté > 99,99 %), en fonction de la température de recuit (maintenue ¼ h) et du taux de déformation initial [ASM 91].

Remarque : Le temps de recuit dans [ASM 91], de 15 min, est très nettement inférieur au palier de 4h qui a été utilisé sur les fils. Compte tenu de la taille de nos échantillons, et de leur écrouissage initial (dû au tréfilage), un palier de 15 min a été jugé insuffisant. De plus, les rampes de montée et de descente en température sont mal contrôlées, et pour que leurs effets soient négligeables sur l'ensemble du traitement thermique, le temps de maintien doit être supérieur à celui des rampes.

### 3.2.2 Activation et hydruration des fils de palladium.

La conception de la machine de traction ne permet pas de contrôler correctement l'hydruration des fils *in situ*. En effet, le volume de l'enceinte de la machine est très grand par rapport au volume de gaz absorbé par un fil. Un rapide calcul nous indique qu'au mieux la chute de pression dans l'enceinte, associée à l'absorption d'hydrogène par l'échantillon de palladium, est de l'ordre de 10 mbar, ce qui est proche de la précision du capteur de pression utilisé. Pratiquement, cette chute n'a jamais été observée. La raison invoquée est que la réaction d'hydruration s'effectue très lentement si les échantillons ne sont pas activés, c'est-à-dire s'ils n'ont pas une surface exempte d'espèces adsorbées telles que CO<sub>2</sub> ... Typiquement, l'activation du palladium s'effectue à 150 °C, par alternances d'une application de pression d'hydrogène (passage de l'échantillon en phase  $\alpha$ ) et de maintien sous vide (désorption de l'hydrogène).

Or il n'est pas possible d'activer les fils de palladium dans la machine de traction car le chauffage des échantillons n'a pas été pris en compte lors de sa conception. Les activations et hydrurations des fils se font donc sur un banc d'essai hors de la machine, dans un réservoir de volume connu relativement faible et pouvant être chauffé. Le schéma de la figure 2.9 donne un aperçu du banc d'essai.



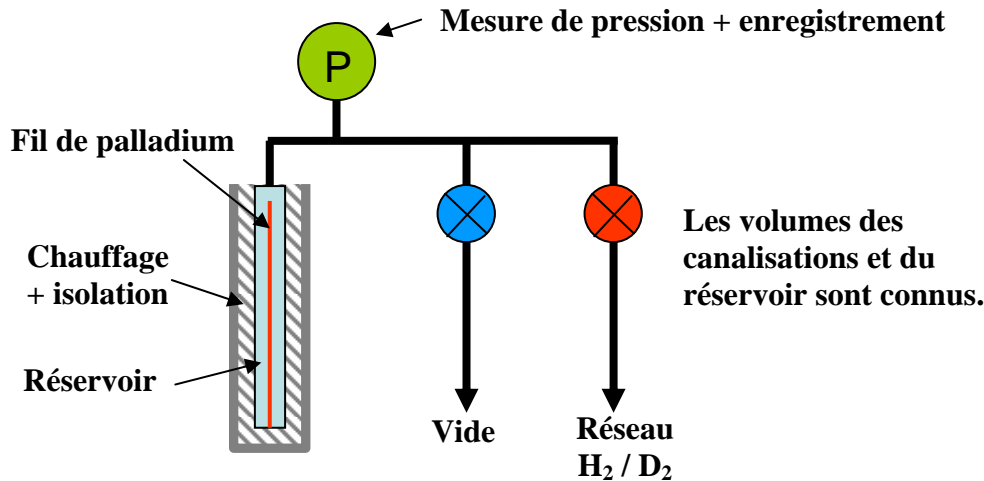


Figure 2.9 : Représentation schématique du banc utilisé pour l'activation et l'hydruration des fils de palladium.

Le protocole expérimental retenu pour l'activation des fils de palladium est le suivant :

- Mise sous vide (secondaire) du banc et de l'échantillon, et chauffage de ce dernier à 150 °C durant 3 heures.
- Ajout de 400 mbar d'hydrogène sur le banc et maintien durant une heure.
- Mise sous vide secondaire pendant une heure.
- Répétition des deux étapes précédentes deux fois.
- Arrêt du chauffage.

Remarque : l'activation sous deutérium est similaire à celle sous hydrogène, excepté la pression appliquée qui vaut dans ce cas 800 mbar.

L'hydruration des fils de palladium se fait ensuite à température ambiante. Une pression comprise entre 0,5 et 5 bars est appliquée sur l'échantillon ; l'enregistrement de l'évolution de la pression au cours du temps nous permet de connaître la stoechiométrie de l'hydrure.

En effet, la stoechiométrie de l'hydrure  $n_{\text{Habs.}} / n_{\text{Pd}}$  (rapport du nombre de d'atomes d'hydrogène absorbés sur le nombre d'atomes de palladium) se calcule de la manière suivante.

- $n_{\text{Pd}} = \frac{m_{\text{Pd}}}{M_{\text{Pd}}}$ , avec  $m_{\text{Pd}}$  la masse du fil et  $M_{\text{Pd}} = 106,4 \text{ g.mol}^{-1}$  la masse molaire du palladium.
- $n_{\text{Habs.}}$  se calcule par méthode volumétrique (la loi des gaz parfaits s'applique car P est inférieure à 10 bars):

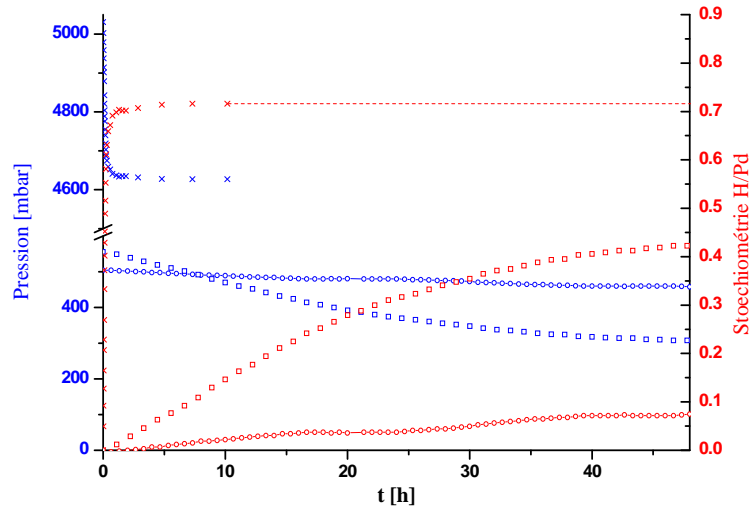
$$n_{\text{Habs.}} = 2 \cdot \frac{V_{\text{banc}} [P_{\text{ini}} - P(t)]}{RT} \quad [2.7]$$

où  $V_{\text{banc}}$  est le volume du banc et du réservoir ( $\text{m}^3$ ),  $P_{\text{ini}}$  et  $P(t)$  sont respectivement la pression d'hydrogène introduite dans le banc initialement et la pression instantanée (Pa), T est la température (K) et R la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Ainsi,

$$\frac{n_{\text{Habs.}}}{n_{\text{Pd}}} = 2 \cdot \frac{V_{\text{banc}} [P_{\text{ini}} - P(t)] M_{\text{Pd}}}{RT m_{\text{Pd}}} \quad [2.8]$$

Les courbes présentées sur la figure 2.10 montrent, pour plusieurs conditions d'expérience, les évolutions de la pression d'hydrogène au cours de l'hydruration d'un fil de palladium (en bleu) et l'évolution de la stoechiométrie associée (en rouge), sur 48 heures.



-o- Pas d'activation,  $P_{\text{ini}} = 550$  mbar      □ Activation,  $P_{\text{ini}} = 550$  mbar      x Activation,  $P_{\text{ini}} = 5030$  mbar

**Figure 2.10 : Evolutions de la pression d'hydrogène au cours de l'hydruration d'un fil de palladium (en bleu) et évolutions de la stoechiométrie associée (en rouge), sur 48 heures, pour différentes conditions d'expériences.**

Ces expériences montrent bien l'importance de l'activation des fils pour obtenir une cinétique d'hydruration rapide. En effet, sans activation, la stoechiométrie atteinte est inférieure à 0,1 au bout de 48 heures, alors qu'elle dépasse 0,4 sur un échantillon activé, pour une même pression d'hydrogène appliquée (550 mbar). En augmentant la pression (5 bars), l'échantillon s'hydrure nettement plus rapidement, si bien que l'équilibre est atteint seulement 3 heures après la mise en contact avec le gaz. Cela s'explique en partie par la probabilité plus importante de chocs des molécules d'hydrogène à la surface du fil de palladium, et donc une dissociation de ces molécules plus importante. Cette dernière condition expérimentale a été retenue pour hydrurer (et deutérer) les fils de palladium dans toute la suite.

Les fils hydrurés sont retirés du banc avant d'être positionnés sur la machine de traction. Une mise au vide de l'enceinte est faite très rapidement, et de l'hydrogène y est introduit, à la pression d'équilibre atteinte lors de l'hydruration sur le banc ( $\approx 4,6$  bars). Ces opérations s'effectuent le plus rapidement possible (10 min environ) afin de ne pas trop désorber l'hydrogène, et l'essai de traction a lieu au moins 12 heures après la mise en place sous hydrogène dans la machine, pour s'assurer que l'équilibre est revenu.

Remarque : Il a été contrôlé que le fil de palladium hydruré conserve sa stoechiométrie juste avant l'essai. Pour cela un échantillon hydruré a été placé dans un réservoir de faible volume et la montée de pression provenant du dégazage du fil a été mesurée. Plusieurs dizaines de minutes sont requises pour voir la stoechiométrie chuter de 10 %.

#### 4 Essais de traction sur les fils de palladium recuits.

Les essais de traction sur les fils de palladium recuits ont été réalisés sous vide, sur une gamme de vitesses de déformation des échantillons comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . En effet, compte tenu de la ductilité des échantillons (voir les courbes des essais plus bas), l'essai de traction à  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  n'a pas été réalisé, car celui-ci aurait nécessité un temps considérable.

Le graphe présenté ci-dessous (figure 2.11) montre les courbes de traction rationalisées (prise en compte de la section instantanée du fil) des échantillons recuits et les paramètres mécaniques déduits sont regroupés dans le tableau 2.2.

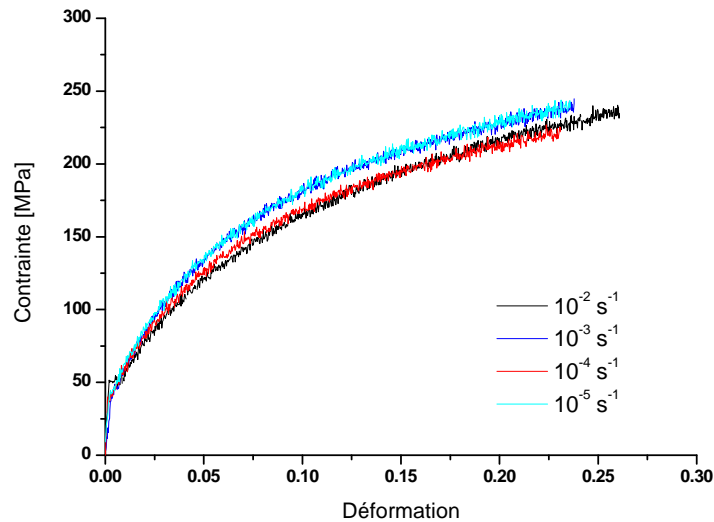


Figure 2.11 : Courbes de traction rationalisées des essais réalisés sous vide sur les fils de palladium recuits à  $700 \text{ °C}$ ,  $10^{-5} \text{ s}^{-1} \leq \dot{\epsilon} \leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Tableau 2.2 : Paramètres mécaniques extraits des essais de traction sur palladium recuit.

$\dot{\epsilon}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\sigma_0$ [MPa]	$\sigma_m$ [MPa]	Allongement à la striction
$10^{-5}$	43	238	0,24
$10^{-4}$	40	222	0,23
$10^{-3}$	43	239	0,24
$10^{-2}$	50	235	0,26

Compte tenu de la similarité des paramètres mécaniques obtenus aux différentes vitesses de déformation, le palladium ne semble pas être sensible à la vitesse de déformation dans la gamme étudiée. Soit la sensibilité n'existe pas à cette température, soit elle est masquée par la dispersion des résultats.

Dans un premier temps, pour mesurer cette sensibilité et s'affranchir de la dispersion entre les différents échantillons, une technique consiste, sur un même échantillon, à commencer l'essai de traction à une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_1$  et à le poursuivre à une vitesse plus élevée  $\dot{\epsilon}_2$ . Le décrochement de la courbe au changement de vitesse permet de remonter au coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation  $m$  (figure 2.12) :

$$m = \frac{\log(\sigma_2 / \sigma_1)}{\log(\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1)} \quad [2.9]$$

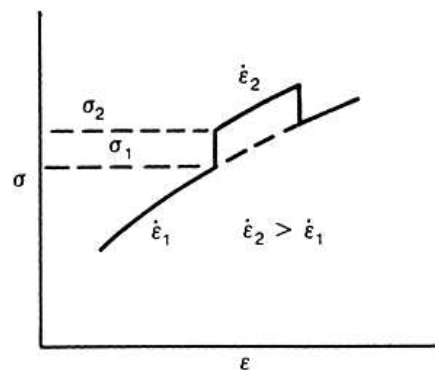


Figure 2.12 : Décrochement de la courbe de traction lors d'un saut de vitesse de déformation [ASM 00]

Cet essai a pu être réalisé sur le palladium recuit, en effectuant un saut de vitesse entre  $10^{-6}$  et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , et est présenté sur la figure 2.13. On observe un léger décrochement de la courbe vers les contraintes plus élevées lors du saut  $10^{-6} \text{ s}^{-1} \rightarrow 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , malheureusement non quantifiable compte tenu du bruit présent. Ce résultat montre que la sensibilité à la vitesse de déformation reste néanmoins minimale à la température de l'essai.

Remarque : la période d'acquisition des mesures lors de l'essai de traction demeure constante, et cela explique pourquoi il y a plus de points de mesures quand la vitesse de déformation est plus lente.

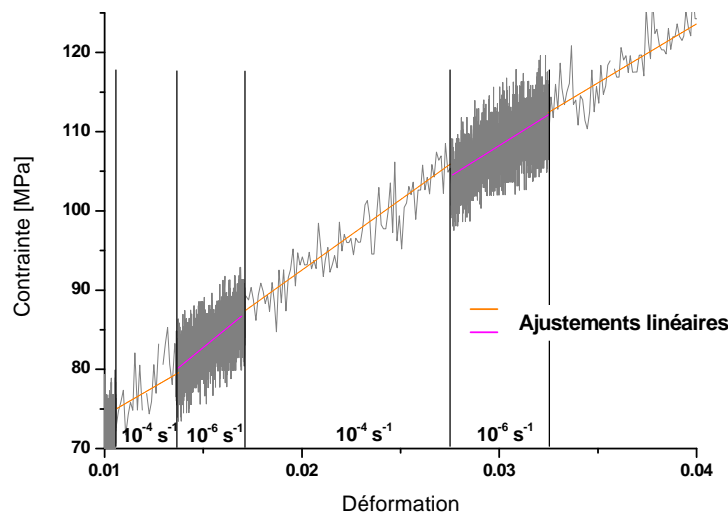


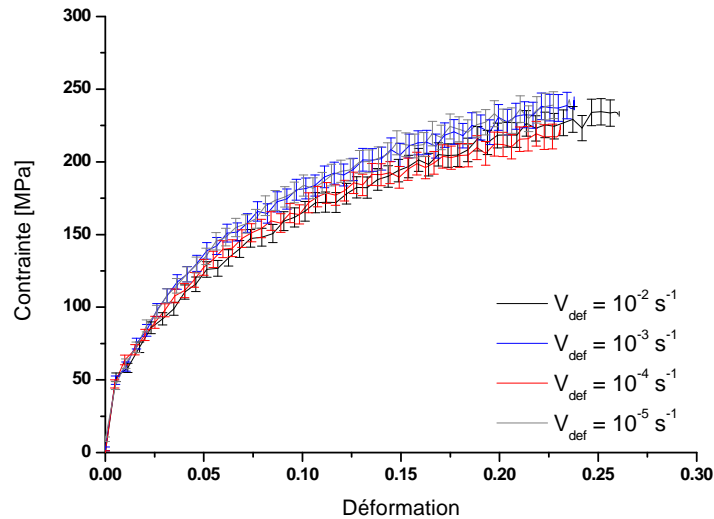
Figure 2.13 : Détermination de la sensibilité du palladium à la vitesse de déformation par réalisation de sauts de vitesse lors d'un essai de traction.

Dans un deuxième temps, pour évaluer les incertitudes de mesure lors d'un essai de traction, plusieurs paramètres ont été pris en compte. Tout d'abord, il existe une incertitude de mesure de l'allongement  $\delta L$ , liée à la précision du micromètre laser. Celle-ci est de l'ordre de  $\pm 2 \mu\text{m}$ . Ensuite, la valeur de  $L_0$  n'a pas pu être mesurée avec le micromètre laser, mais au pied à coulisse, et l'incertitude  $\delta L'$  sur la mesure s'élève cette fois-ci à  $\pm 10 \mu\text{m}$ . Enfin, l'incertitude sur la mesure du capteur de force  $\delta CF$  est de  $0,25 \text{ N}$  et l'incertitude sur le diamètre des fils  $\delta d$  est, quant à elle, estimée à  $\pm 5 \mu\text{m}$ .

L'erreur maximale sur la contrainte mesurée peut être évaluée en calculant la valeur maximale que pourrait avoir la contrainte, compte tenu de toutes les incertitudes détaillées plus haut, et en lui soustrayant celle réellement mesurée. Ainsi :

$$\delta\sigma = \frac{F_{\text{mesuré}} + \delta CF}{\pi(d/2 - \delta d/2)^2} \left( 1 + \frac{L + \delta L - (L_0 - \delta L')}{L_0 - \delta L'} \right) - \frac{F_{\text{mesuré}}}{\pi(d/2)^2} \left( 1 + \frac{L - L_0}{L_0} \right) \quad [2.10]$$

Les courbes de traction de la figure 2.11 sont reprises sur la figure 2.14 avec leurs barres d'incertitudes. On remarque qu'aux incertitudes près, celles-ci sont toutes superposées.



**Figure 2.14 : Courbes de traction rationalisées des essais réalisés sous vide sur les fils de palladium recuits à 700°C,  $10^{-5} \text{ s}^{-1} \leq \dot{\epsilon} \leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , et barres d'incertitudes associées.**

Ces différents éléments nous ont amené à conclure que le palladium ne présente pas de sensibilité à la vitesse de déformation dans la gamme étudiée.

Pour cette raison, nous avons choisi de tracer une courbe de traction « moyenne » du palladium recuit ; elle est présentée sur la figure 2.15. Il en ressort une limite d'élasticité moyenne  $\sigma_0 = 44 \text{ MPa}$  (écart-type = 4 MPa), une contrainte maximale moyenne  $\sigma_m = 233 \text{ MPa}$  (écart-type = 8 MPa) et un allongement à la striction moyen d'environ 23 %. Ces résultats sont conformes aux propriétés mécaniques pouvant être trouvées dans la littérature pour le palladium recuit.

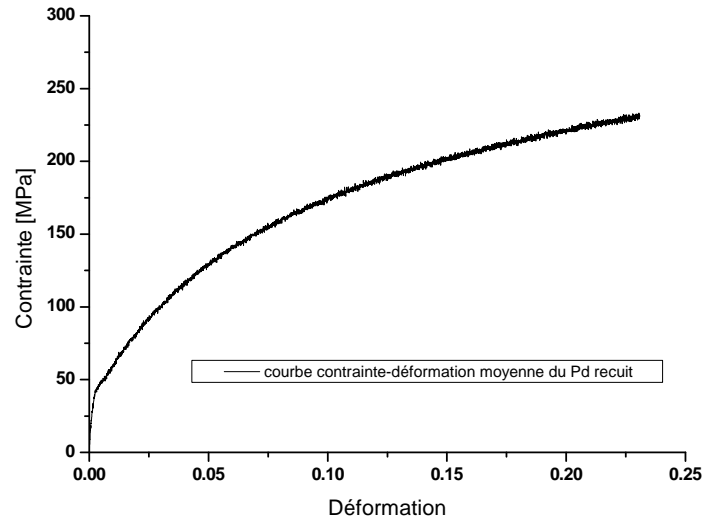


Figure 2.15 : Courbe de traction moyenne des essais réalisés sur les fils de palladium recuits.

Après avoir ôté les déformations élastiques de cette courbe moyenne, celle-ci a pu être ajustée à l'aide des 3 modèles mathématiques généralement employés. Cet ajustement est visible sur la figure 2.16, et les valeurs des différents paramètres de ces lois sont reprises dans le tableau 2.3.

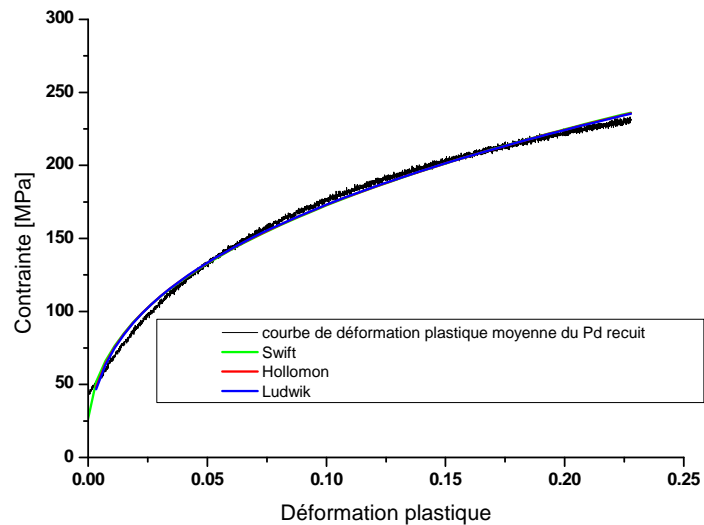


Figure 2.16 : Ajustement de la courbe moyenne de traction dans le domaine plastique du palladium recuit.

Tableau 2.3 : paramètres mécaniques déduits des ajustements mathématiques présentés sur la figure 2.16.

Hollomon $\sigma_0 = \sigma_1 (\epsilon_{pv})^n$	$\sigma_1 = 411 \text{ MPa}$	$n = 0,38$	
Ludwik $\sigma_0 = \sigma_2 + \sigma_3 (\epsilon_{pv})^{n'}$	$\sigma_2 = 42 \text{ MPa (fixé)}$	$\sigma_3 = 421 \text{ MPa}$	$n' = 0,52$
Swift $\sigma_0 = \sigma_4 (\epsilon_{pv} + \epsilon_0)^{n''}$	$\epsilon_0 = 0,001$	$\sigma_4 = 416 \text{ MPa}$	$n'' = 0,38$

Aucun de ces modèles n'ajuste correctement le comportement mécanique en traction du palladium recuit. Un ajustement de la courbe a cependant pu être fait par parties, en utilisant

la relation de Ludwik, comme le montre la figure 2.17. Cet ajustement est donné à titre indicatif puisque la modélisation de cette courbe n'est pas impérative. En effet, ce sont les lois de comportement de l'hydrure et du deutéride de palladium qui seront utilisées pour les travaux de modélisation du vieillissement du tritium de palladium.

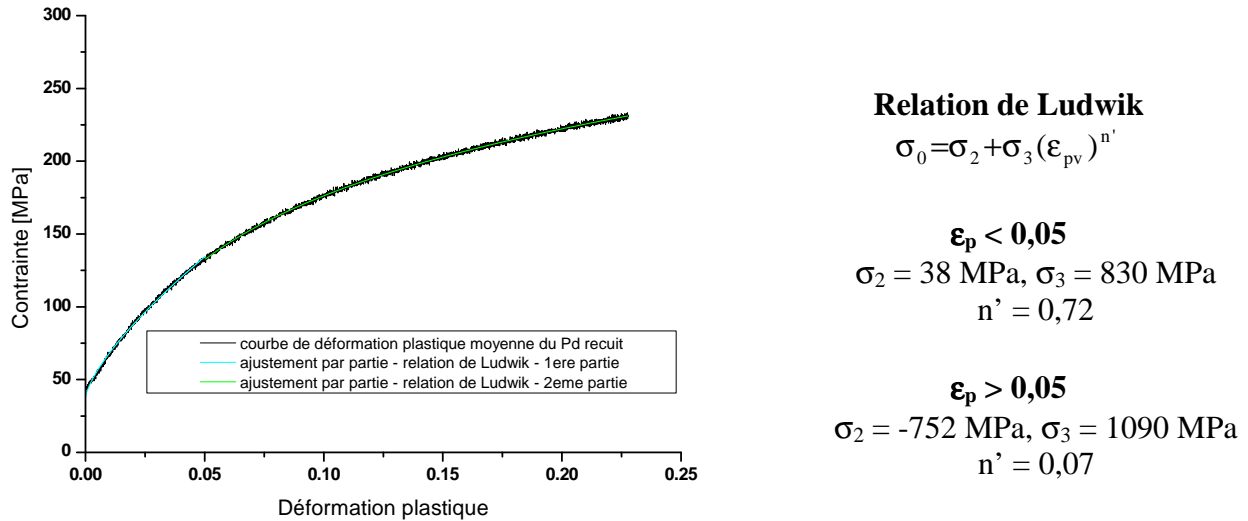


Figure 2.17 : Ajustement par parties de la courbe moyenne de traction du palladium recuit.

Après avoir pu mesurer les propriétés mécaniques du palladium recuit, celles de l'hydrure de palladium vont pouvoir être étudiées.

## 5 Essais de traction sur les fils de palladium hydrurés.

Les essais de traction sur les fils de palladium hydrurés (stœchiométrie mesurée comprise entre 0,67 et 0,73) ont été réalisés sous pression d'hydrogène ( $\approx 4,6$  bars), dans la gamme de vitesses de déformations accessibles sur la machine, de  $10^{-6}$  à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Le graphe présenté ci-dessous (figure 2.18) montre les courbes rationalisées de ces essais de traction.

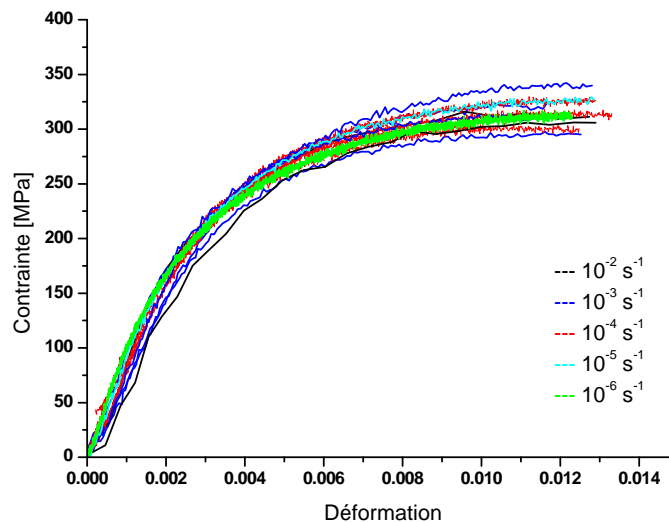


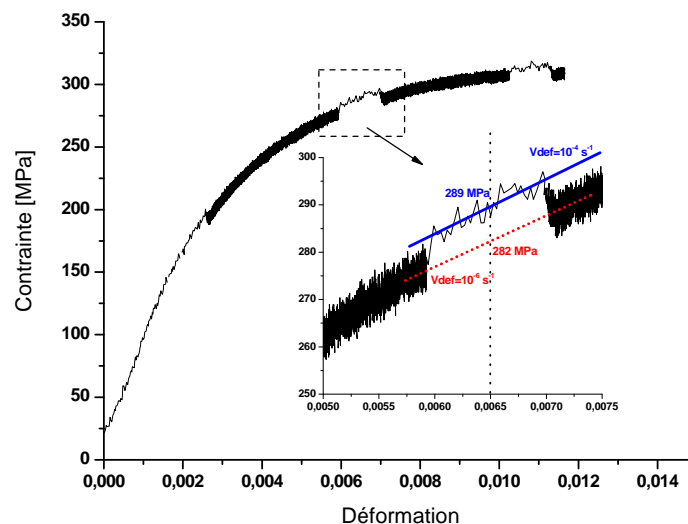
Figure 2.18 : Courbes de traction rationalisées des essais réalisés sur les fils de palladium hydrurés,  $10^{-6} \text{ s}^{-1} \leq \dot{\epsilon} \leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Une correction de la section du fil a été nécessaire dans le calcul de la contrainte appliquée, pour prendre en compte le gonflement du matériau suite à l'hydruration, d'environ 3,5 % (dilatation linéique), en supposant que le gonflement est isotrope. Cela apporte une erreur supplémentaire sur le calcul des contraintes.

Sur ces essais, il est impossible, comme sur le palladium recuit, de déterminer un éventuel coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation compte tenu de la dispersion des résultats. Cette dispersion, plus importante que sur le palladium recuit, peut s'expliquer par la cinétique d'hydruration différente d'un échantillon à un autre (plus ou moins rapide) qui pourrait déformer les fils de manière différente, ou encore par une stoechiométrie différente de l'hydrure avant l'essai ( $\Delta H / Pd \approx 8 \%$ ).

Comme pour le palladium recuit, pour déceler une éventuelle sensibilité à la vitesse de déformation, des sauts de vitesse ont été réalisés sur un même échantillon d'hydrure de palladium ( $10^{-6} \rightarrow 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) et sont visibles sur la figure 2.19. Le saut de vitesse met en évidence un décrochement de la courbe de traction, d'environ 3,5 MPa par décade, et il est possible d'en déduire d'après la relation [2.9] un coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation qui reste logiquement très faible :

$$m = \frac{\log(289/282)}{\log(10^{-4}/10^{-6})} = 0,005$$



**Figure 2.19 : Détermination de la sensibilité de l'hydrure de palladium à la vitesse de déformation par réalisation de sauts de vitesse lors d'un essai de traction.**

Cette valeur de  $m$  est toutefois à nuancer, puisque les incertitudes de mesures sont d'environ  $\pm 6$  MPa. Le décrochement de la courbe se trouve alors dans les barres d'erreur.

Par ailleurs, les courbes de traction de la figure 2.18 sont reprises sur la figure 2.20 avec leurs barres d'incertitudes. On remarque qu'aux incertitudes près, celles-ci sont toutes superposées.



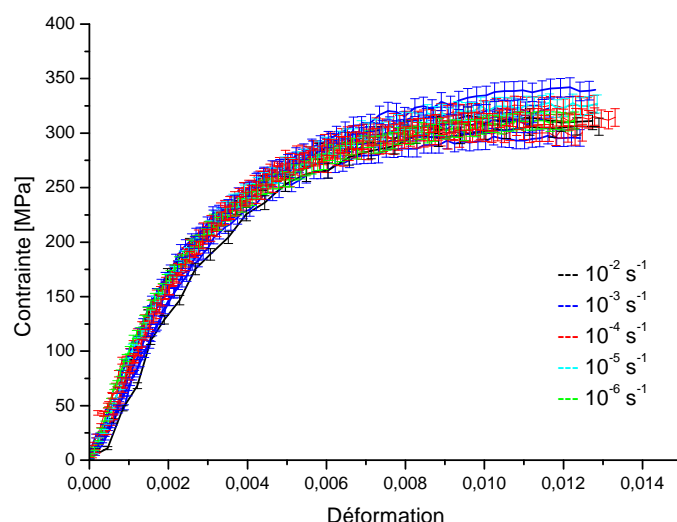


Figure 2.20 : Courbes de traction rationalisées des essais réalisés sur les fils de palladium hydrurés,  $10^{-6} \text{ s}^{-1} \leq \dot{\epsilon} \leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et barres d'incertitudes.

Par analogie avec le palladium recuit et compte tenu de la très faible sensibilité à la vitesse de déformation observée, la courbe moyenne de ces essais a pu être calculée, et est présentée sur la figure 2.21.

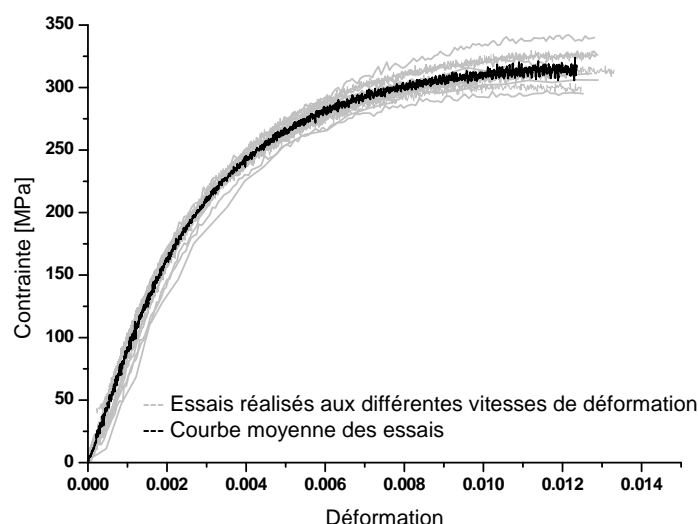


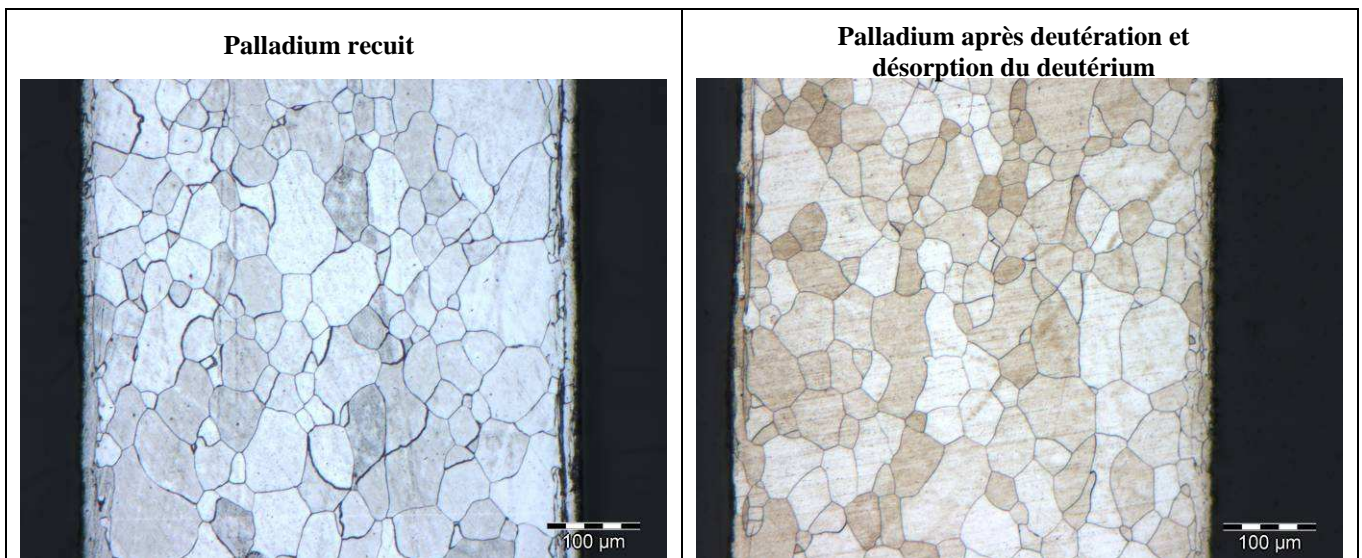
Figure 2.21 : Courbe de traction moyenne des essais réalisés sur les fils de palladium hydrurés.

Le comportement mécanique de l'hydrure de palladium est très différent de celui observé sur le palladium recuit. La limite d'élasticité  $\sigma_0$  moyenne vaut 170 MPa, ce qui représente un accroissement de plus de 300 % par rapport au palladium recuit. La contrainte maximale au moment de la striction  $\sigma_m$  est de l'ordre de 315 MPa, soit une hausse de 35 % par rapport au palladium recuit, pour un allongement à striction de 0,012, réduit de 95 %.

Comme déjà évoqué au premier chapitre, la formation de l'hydrure de palladium à température ambiante passe tout d'abord par la formation d'une solution solide d'hydrogène dans le palladium appelée phase  $\alpha$ , de stœchiométrie H / Pd allant jusqu'à 0,03 (stœchiométrie  $\alpha_{\text{max}}$ ) et caractérisée par un paramètre de maille  $a_{\alpha_{\text{max}}}$  (T = 298 K) = 3,895 Å [SAKAMOTO 88]. L'apport d'hydrogène supplémentaire conduit à la formation de la phase

hydrure  $\beta$ , de stoechiométrie  $\beta_{\min}$  qui n'évolue pas tant que la transformation n'est complète. Son paramètre de maille  $a_{\beta_{\min}}$  ( $H / Pd = 0,66$ ) vaut  $4,029 \text{ \AA}$  à température ambiante [HSU 79]. Cette différence de volume entre phases  $\alpha$  et  $\beta$  d'environ 10 % génère des contraintes, et des dislocations sont créées pour accommoder les déformations du réseau métallique. Ce phénomène explique en partie les paramètres mécaniques plus élevés de l'hydrure de palladium associés à la baisse de ductilité observée, même si à ce niveau il n'est évidemment pas possible d'exclure un effet de l'hydrogène.

Remarque : Les contraintes engendrées par le changement de phase n'ont provoqué ni déformation ni fragmentation des grains, comme on peut le voir sur les métallographies réalisées sur un échantillon de palladium ayant subi une absorption et une désorption de deutérium (figure 2.22). Si la microstructure de l'échantillon avait changé et que l'on avait vu des grains plus petits, alors ceux-ci auraient pu contribuer à l'augmentation de la limite d'élasticité après l'hydruration (cf. loi de Hall-Petch).



**Figure 2.22 : Métallographies optiques de deux échantillons de palladium recuit (gauche) et ayant absorbé puis désorbé du deutérium (droite).**

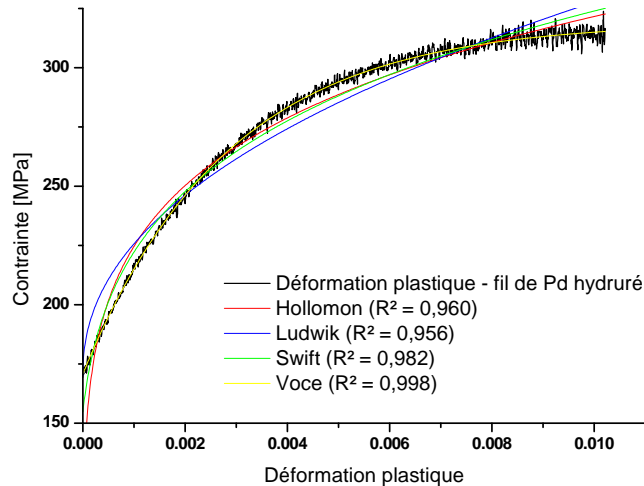
La figure 2.23 présente l'ajustement des lois de Hollomon, Ludwik et Swift sur la zone de déformation plastique moyenne de l'hydrure de palladium. Aucun de ces trois modèles ne se superpose correctement à la courbe moyenne, puisque celle-ci tend vers une valeur asymptotique (saturation de la contrainte) alors que mathématiquement les trois lois ne le peuvent pas. Cependant, il existe diverses lois de comportement modélisant la saturation en contrainte d'un matériau : par exemple la loi de Voce. Celle-ci est surtout utilisée pour traduire le phénomène de restauration dynamique du matériau (quand la création des dislocations au cours de la déformation est compensée par leur annihilation).

Le modèle de Voce repose sur une loi exponentielle pouvant s'écrire :

$$\sigma = \sigma_{\infty} - (\sigma_{\infty} - \sigma_0) \exp(-\xi \epsilon) \quad [2.11]$$

où  $\sigma_0$  désigne la limite d'élasticité du matériau,  $\sigma_{\infty}$  est la contrainte de saturation et  $\xi$  caractérise la courbure d'écoulement.

L'ajustement de la loi de Voce sur la courbe de traction est visible en jaune sur la figure 2.23, et l'on remarque une superposition parfaite. Les paramètres de la loi de Voce utilisés ici sont  $\sigma_0 = 171 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{\infty} = 319 \text{ MPa}$  et  $\xi = 354$  ( $R^2 = 0,998$ ).



**Figure 2.23 : Ajustement de la courbe moyenne de traction dans le domaine plastique de l'hydrure de palladium.**

Remarque : La loi de Voce a été testée également sur le palladium recuit, sans permettre un meilleur ajustement que les lois classiques.

En résumé, les essais de traction réalisés sur les fils de palladium hydrurés à température ambiante ont montré un changement significatif des propriétés mécaniques par rapport au palladium recuit. La loi de comportement en traction de l'hydrure semble suivre la loi de Voce, de type exponentiel asymptotique. Enfin, ces essais ont montré que l'hydrure de palladium est très peu sensible à la vitesse de déformation.

Pour pouvoir faire l'extrapolation de ces résultats au trituration de palladium, il est nécessaire de comprendre l'origine du changement de comportement entre le palladium recuit et l'hydrure. Cet écart peut s'expliquer entre autres par l'écrouissage engendré durant la transformation de phases  $\alpha \rightarrow \beta$ . Cependant, à ce stade, il est impossible de savoir si le changement de comportement entre ces deux matériaux provient seulement de l'effet mécanique de l'hydruration ou d'une combinaison de l'écrouissage et d'une contribution liée à la présence d'hydrogène dans le palladium.

Deux expériences complémentaires ont permis de vérifier ce point.

Tout d'abord, il a été procédé à un essai de traction sur du palladium ayant été hydruré à température ambiante et déshydruré au delà de la température critique du système Pd-H (300 °C). Le chemin parcouru sur le diagramme T,c apparaît en vert sur la figure 2.24. Cet échantillon possède donc le même écrouissage que l'échantillon hydruré, mais ne contient plus d'hydrogène (ce point a été vérifié expérimentalement *post mortem*). L'essai de traction correspondant est illustré en figure 2.25.

La deuxième expérience a consisté à former l'hydrure, sans passer par le domaine de coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , en passant au-delà du point critique. L'échantillon a tout d'abord été chauffé sous vide à 300 °C, puis de l'hydrogène a été introduit à vitesse constante jusqu'à 95 bars, à raison de 10 bars.h<sup>-1</sup>. L'hydrure a ensuite été ramené à la température ambiante, et la pression a été redescendue à 4,5 bars, à raison de 15 bars.h<sup>-1</sup>. L'essai de traction a été réalisé juste après. Le chemin parcouru sur le diagramme T, c apparaît en rouge sur la figure 2.24. Cet échantillon est donc sous forme hydruré, sans l'écrouissage engendré habituellement par la transformation de phases. L'essai de traction correspondant est illustré en figure 2.26.

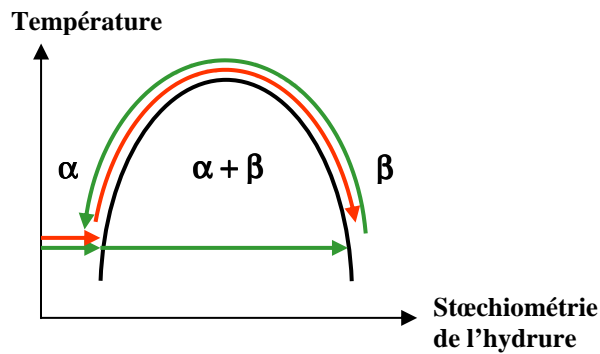


Figure 2.24 : Diagramme T,c simplifié du système Pd-H et chemin parcouru sur le diagramme pour la réalisation des deux essais visant à analyser l'effet de la présence d'hydrogène dans le matériau.

La courbe de traction de l'échantillon hydruré à température ambiante et déshydruré par la suite se superpose à celle des fils toujours hydrurés lors des essais. Sur la deuxième expérience, la courbe de traction de l'hydrure est semblable à celle du palladium recuit. Il apparaît donc que la présence d'hydrogène dans le matériau n'a pas d'effet sur ses propriétés mécaniques, mais que ce sont plutôt les effets du changement de phases que l'on mesure. Ces mesures sont en accord avec celles de Goods et Guthrie [GOODS 92] ou encore Smith et Otterson [SMITH 71].

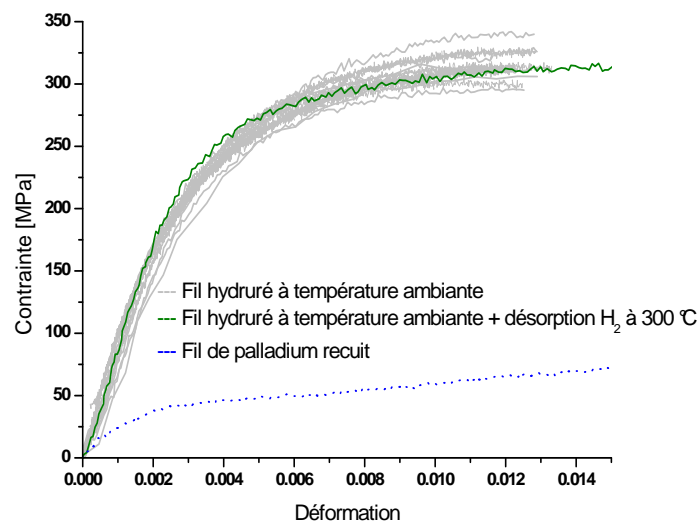
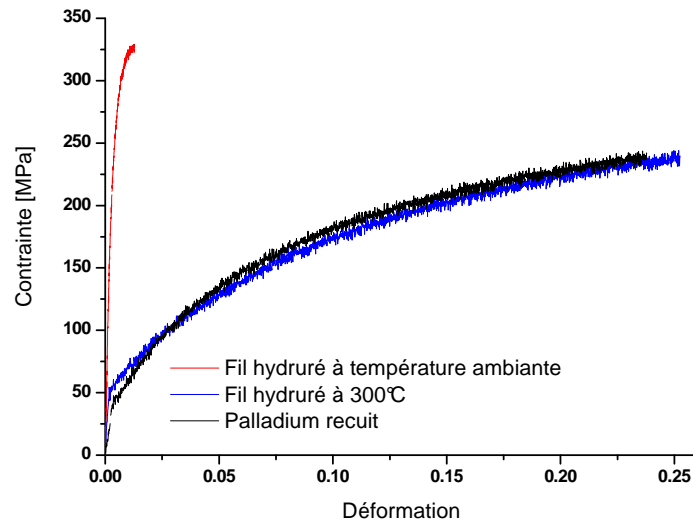


Figure 2.25 : Essai de traction sur un fil de palladium hydruré à température ambiante et déshydruré à 300 °C, et comparé aux essais sur fils hydrurés et sur palladium recuit.



**Figure 2.26 : Essai de traction sur un fil de palladium hydruré à 300 °C, et comparaison avec un fil hydruré à température ambiante et un fil de palladium recuit.**

Il est intéressant d’observer maintenant, si elle existe, la modification des propriétés mécaniques lorsque l’on change l’isotope de l’hydrogène dans le palladium. Cet aspect est abordé dans le paragraphe suivant, où l’on mesure les propriétés mécaniques du deutérum de palladium.

## 6 Essais de traction sur les fils de palladium deutérés.

Les essais sur le deutérum de palladium se sont déroulés selon le même protocole que pour ceux réalisés sur l’hydrure. Les fils de palladium recuits ont été deutérés hors de la machine de traction, et positionnés sur la machine, sous pression de deutérium, au moins 12 heures avant de faire l’essai. La stoechiométrie du deutérum de palladium mesurée varie entre 0,65 et 0,72.

Ces essais ont été réalisés sous pression de deutérium ( $\approx 4,6$  bars), dans la gamme de vitesses de déformations allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Compte tenu des résultats présentés sur la figure 2.27 et de ceux de l’hydrure de palladium, il n’a pas semblé nécessaire de réaliser ces essais à des vitesses plus lentes. De même, il n’a pas été jugé nécessaire d’effectuer un saut de vitesse de déformation sur un même échantillon.

Comme pour le traitement des résultats de l’hydrure, une correction de la section du fil a été nécessaire dans le calcul de la contrainte appliquée (gonflement du matériau au cours de la deutération similaire à celui durant l’hydruration). Le calcul des incertitudes s’effectue de la même manière que pour l’hydrure de palladium.

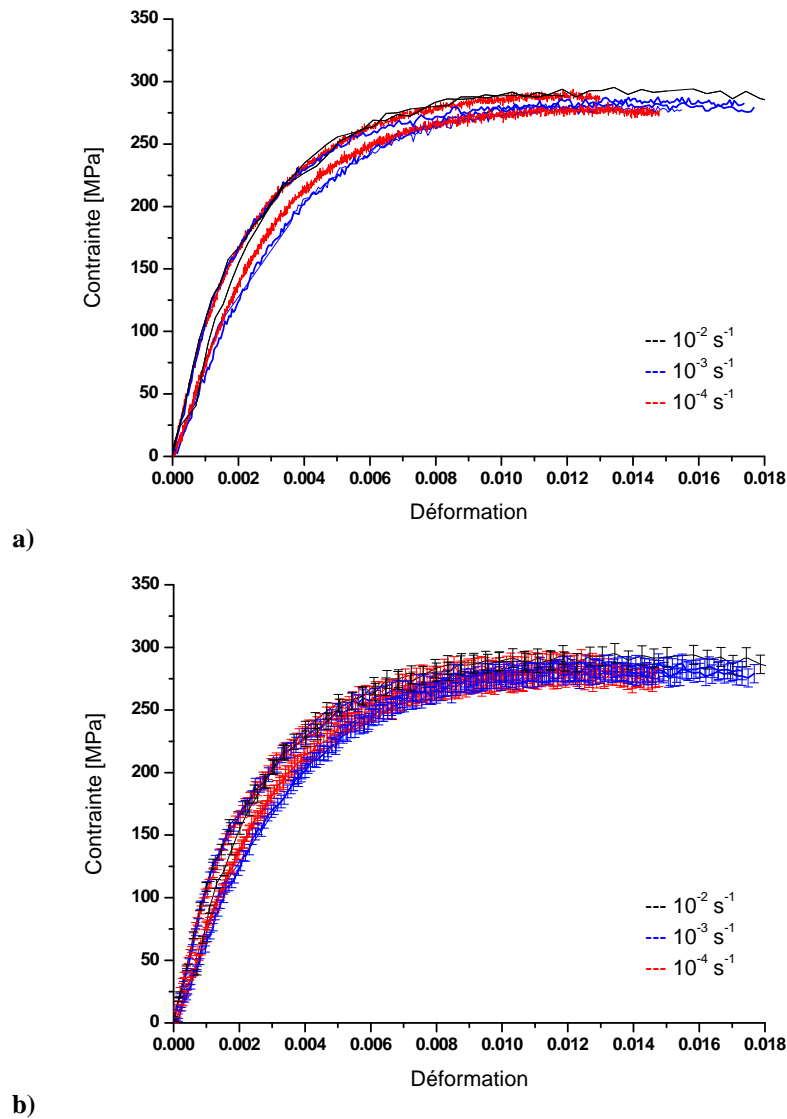


Figure 2.27 : a) Courbes de traction rationalisées des essais réalisés sur les fils de palladium deutérés,  $10^{-4} \text{ s}^{-1} \leq \dot{\epsilon} \leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , b) incertitudes associées.

Le deutérum de palladium se comporte globalement de la même façon que l'hydrure, et tend vers une contrainte de saturation. Quelle que soit la vitesse de déformation appliquée, les courbes des différents essais se superposent aux incertitudes près. La courbe moyenne de ces essais a pu être calculée et est tracée en noir sur la figure 2.28.

La limite d'élasticité  $\sigma_0$  du deutérum de palladium extraite de ces résultats vaut 140 MPa, et la contrainte maximale  $\sigma_m$  avant l'apparition de la striction vaut 284 MPa, pour un allongement à striction de 0,013 (proche de celui des échantillons d'hydrure de palladium).  $\sigma_0$  et  $\sigma_m$  sont plus faibles, respectivement de 18 % et de 9 %, pour le deutérum que pour l'hydrure de palladium formé dans les mêmes conditions. Il apparaît donc un effet isotopique sur les propriétés mécaniques.

La loi de Voce a pu être ajustée sur la courbe de traction moyenne avec comme paramètres  $\sigma_0 = 137 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_\infty = 288 \text{ MPa}$  et  $\xi = 367$  (figure 2.29). Le coefficient  $\xi$  ne diffère pas significativement (+ 3,5 %) de celui déduit de la courbe de l'hydrure de palladium ( $\xi = 354$  pour l'hydrure).

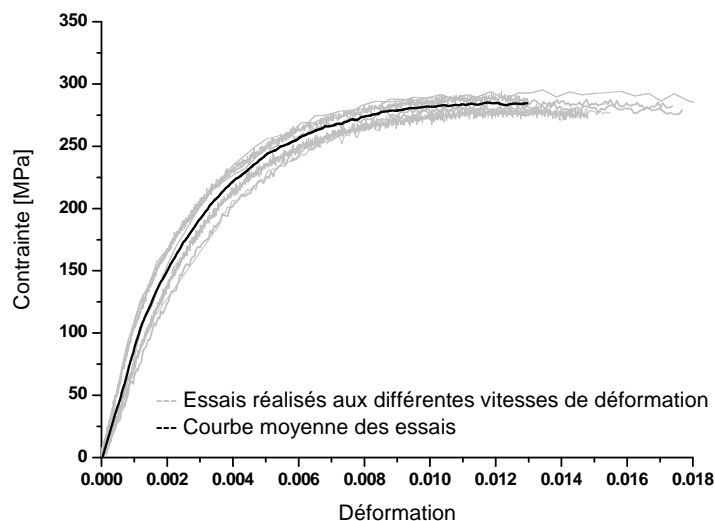


Figure 2.28 : Courbe de traction moyenne des essais réalisés sur des fils de palladium deutérés.

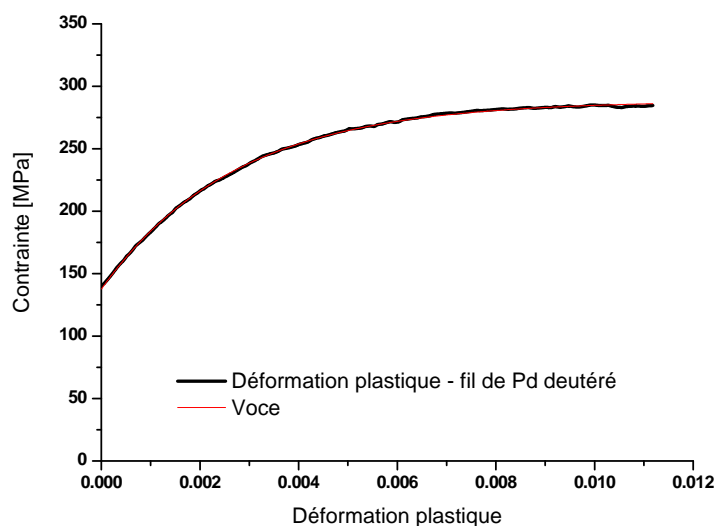
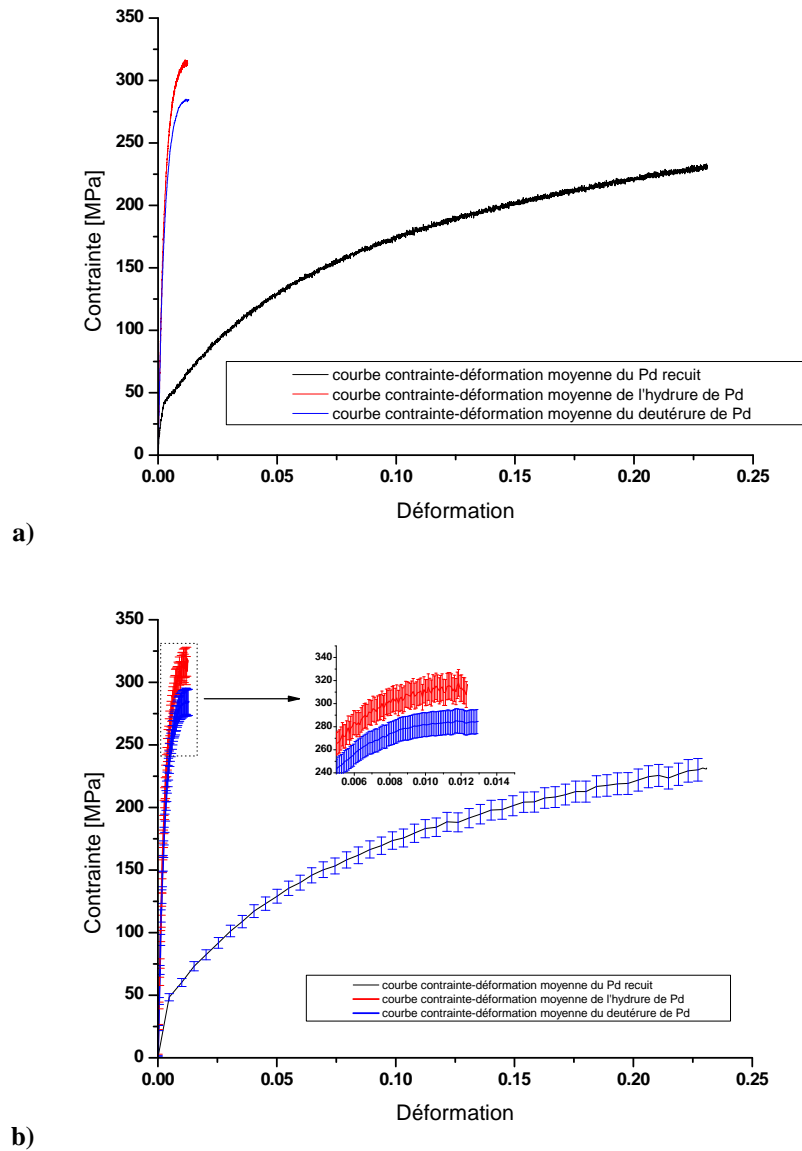


Figure 2.29 : Ajustement de la courbe moyenne de traction dans le domaine plastique du deutérum de palladium.

## 7 Origine de l'effet isotopique entre l'hydrure et le deutérum de palladium.

La figure 2.30a résume les essais de traction réalisés sur le palladium, l'hydrure et le deutérum de palladium. On se rend compte facilement des écarts de comportement entre le palladium et l'hydrure, mais aussi entre l'hydrure et le deutérum. Les incertitudes calculées sur les courbes moyennes de l'hydrure et du deutérum de palladium apparaissent sur la figure 2.30b. Les deux courbes moyennes de traction ne se chevauchent pas aux incertitudes près : l'effet isotopique annoncé plus tôt est donc vérifié.



**Figure 2.30 : a) Courbes de tractions moyennes obtenues lors des différents essais sur le palladium, l'hydruure et le deutériure de palladium et b) incertitudes associées**

Connaissant l'origine des modifications des propriétés mécaniques entre le palladium et l'hydruure de palladium, cet effet isotopique peut être expliqué par le diagramme PcT du système Pd-H(D, T).

Tout d'abord, signalons que l'ajout d'hydrogène ou d'un de ses isotopes dans un métal engendre une variation de volume qui s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\Delta V}{V} = c \frac{\Delta v}{\Omega} \quad [2.12]$$

où  $c$  est le rapport  $H(D, T) / M$ ,  $\Delta v$  est le changement de volume caractéristique par atome d'hydrogène (deutérium, tritium) et  $\Omega$  le volume atomique moyen d'un atome métallique.

Dans le cas du palladium, le rapport  $\frac{\Delta v}{\Omega}$  vaut 0,19 [PEISL 78].



La figure 2.31 montre la courbe  $\frac{\Delta V}{V}$  en fonction de H / Pd ayant amené à la détermination du rapport  $\frac{\Delta v}{\Omega}$ .

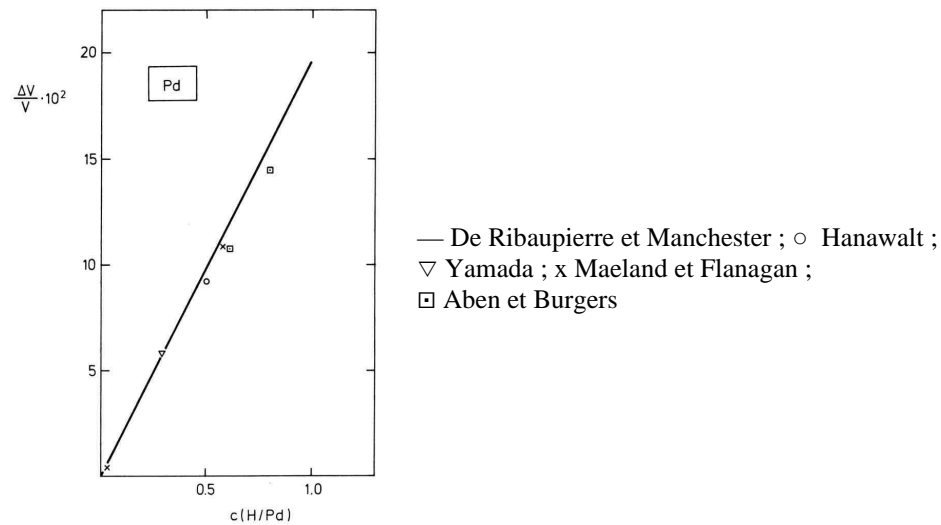
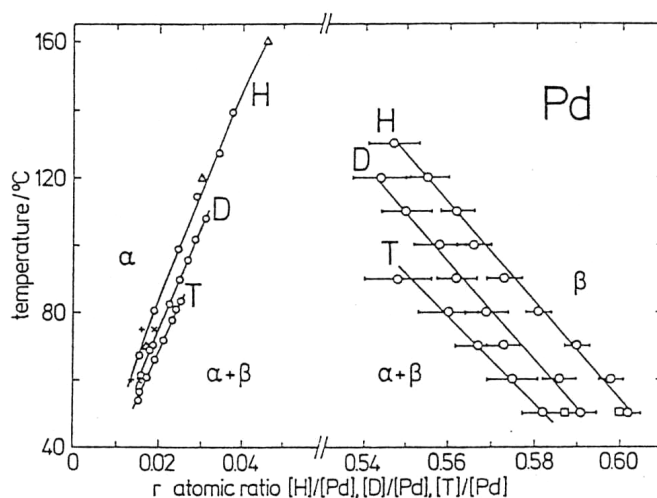


Figure 2.31 : Variation relative de volume du palladium en fonction de la concentration en hydrogène [PEISL 78].

Or, lorsque l'on passe de l'hydrogène au deutérium (à température et pression données), la branche  $\beta$  se déplace vers les plus faibles stoechiométries, tandis que la branche  $\alpha$  va vers les plus fortes stoechiométries, comme on peut le voir sur la figure 2.32 [LÄSSER 89]. Cet effet est néanmoins plus marqué pour la branche  $\beta$ .

En changeant d'isotope, on observe donc une diminution de la largeur du plateau ( $\alpha + \beta$ ), ce qui signifie que la variation de volume de maille entre l'hydrure et le deutéride est moins importante. Moins d'écroissage est donc engendré durant la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  pour le deutéride de palladium, d'où l'écart sur les propriétés mécaniques observé pour ce composé.



Isotope	Largeur du plateau ( $\alpha + \beta$ ) [H (D, T) / Pd] extrapolée à 25 °C
H	0,618
D	0,605
T	0,597

Figure 2.32 : Transitions entre  $\alpha$  et ( $\alpha + \beta$ ) et ( $\alpha + \beta$ ) et  $\beta$  en fonction de la température pour le système Pd-H(D, T) [LÄSSER 89], et largeurs du plateau ( $\alpha + \beta$ ) extrapolées à 25°C.

Remarque : l'extrapolation linéaire à 25 °C est justifiée compte tenu du caractère linéaire du déplacement des branches  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de la température sur la gamme 40 – 160 °C.

## 8 Extrapolation aux propriétés mécaniques du tritium de palladium.

Compte tenu des contraintes liées à la manipulation du tritium, il n'a pas été possible de réaliser des essais sur le tritium de palladium. Cependant, les différents essais mécaniques détaillés plus haut permettent de calculer par extrapolation les propriétés mécaniques du tritium de palladium, en émettant tout de même quelques hypothèses :

- Comme pour l'hydrure et le deutéride de palladium, le comportement mécanique du tritium suit la loi de Voce, avec un paramètre d'écrouissage  $\xi_{\text{moy}} = 360$ .
- Seul l'effet de la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  du système Pd-T explique la variation des propriétés mécaniques par rapport au palladium recuit.
- En première approximation, il existe une relation linéaire entre la largeur du plateau ( $\alpha + \beta$ ) et  $\sigma_0$  et  $\sigma_\infty$ . Cette hypothèse de linéarité est raisonnable dans le sens où seulement deux points sont disponibles.

Toutes ces hypothèses ont permis le calcul des paramètres de la loi de Voce pour le tritium de palladium, regroupés sur la figure 2.33 et dans le tableau 2.4. Enfin, la figure 2.34 expose les courbes de déformation plastique calculées pour l'hydrure, le deutéride et le tritium de palladium.

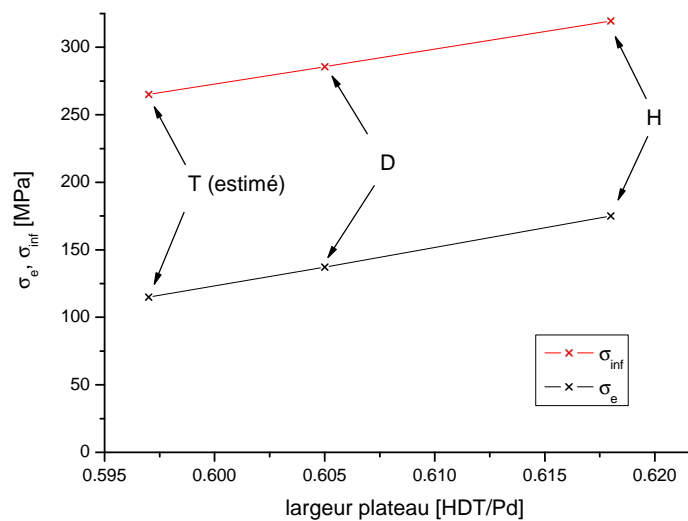


Figure 2.33 : Estimation de  $\sigma_0$  et  $\sigma_\infty$  pour le tritium de palladium, à partir de l'hydrure et du deutéride de palladium.

Tableau 2.4 : Synthèse des différents paramètres de la loi de Voce utilisés pour modéliser les courbes de déformation plastique de l'hydrure, du deutéride et du tritium de palladium.

Isotope	Largeur du plateau ( $\alpha + \beta$ ) [HDT / Pd]	Paramètres de la loi de Voce $\sigma = \sigma_\infty - (\sigma_\infty - \sigma_0)\exp(-\xi\varepsilon)$		
		$\sigma_0$ [MPa]	$\sigma_\infty$ [MPa]	$\xi$
H	0,618	171	319	360
D	0,605	137	288	360
T	0,597	115	265	360

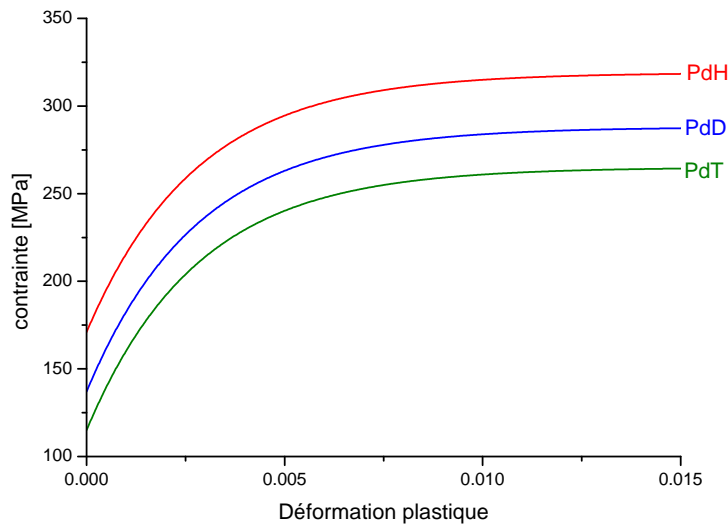


Figure 2.34 : Courbes de déformation plastique calculées pour l'hydrure, le deutéruure et le tritiure de palladium.

## 9 Conclusion – Perspectives

Cette campagne d'essais de traction a permis de mesurer les propriétés mécaniques du palladium, de l'hydrure et du deutéruure de palladium, et a mis en évidence un changement de comportement drastique entre ces deux derniers composés et le métal de référence. L'hydruration du palladium (à température ambiante) a provoqué un accroissement de la limite d'élasticité de plus de 300 % par rapport au palladium recuit. La contrainte maximale au moment de la striction s'élève de 35 %, quant à la ductilité elle chute de 95 %.

Il est apparu que ce sont les effets du changement de phases  $\alpha \rightarrow \beta$  qui induisent ce comportement (quand la réaction s'effectue à température ambiante). Des essais complémentaires ont indiqué que la présence de l'hydrogène dans le matériau n'a pas d'effet mesurable sur ces propriétés si son absorption se fait sans changement de phases, c'est-à-dire si le chargement s'effectue à une température supérieure à la température critique du système Pd-H.

Un effet isotopique a pu être mis en évidence quand les essais sur le deutéruure de palladium ont été effectués. La différence de comportement remarquée entre ces composés a été interprétée en termes de largeur de gap de miscibilité ( $\alpha + \beta$ ) différente. Le comportement en traction de l'hydrure et du deutéruure de palladium a pu être ajusté suivant une loi de Voce. Enfin, ces composés, comme le palladium pur, ne semblent que très peu sensibles à la vitesse de déformation à température ambiante.

L'extrapolation aux propriétés mécaniques du tritiure de palladium a été possible, en faisant l'hypothèse que ces propriétés étaient directement liées à la largeur de gap de miscibilité ( $\alpha + \beta$ ). Ainsi, la limite d'élasticité estimée du tritiure de palladium est de l'ordre de 115 MPa, et sa contrainte à saturation est voisine de 265 MPa. Ces paramètres seront repris dans la modélisation du vieillissement, ce qui était l'un des principaux objectifs de cette thèse.

En perspective, après avoir étudié le comportement d'échantillons en phase  $\beta$ , il pourrait être intéressant de mesurer les propriétés d'échantillons maintenus en phase  $\alpha$ , pour mieux comprendre le rôle de l'hydrogène dans cette phase. Les propriétés d'échantillons partiellement hydrurés (constitués d'un mélange des phases  $\alpha$  et  $\beta$ ) pourraient également être

très utiles si l'on voulait modéliser le vieillissement de certains cas d'échantillons biphasés (par exemple le tritium de palladium non réalimenté).

Ensuite, les propriétés du tritium de palladium déduites de l'hydrure et du deutérite correspondent à ses propriétés initiales avant vieillissement, et il est fort probable que l'apparition des bulles d'hélium soit à l'origine de la dégradation de ses propriétés mécaniques, à l'image de ce qui sera montré au chapitre 4 sur la modélisation des modules d'élasticité. Pour cette raison, la mesure des propriétés mécaniques d'échantillons de palladium vieillis indiquerait comment elles se dégradent dans le temps.

Réaliser ce type d'expériences ne serait pas très contraignant puisque l'on pourrait travailler sur des échantillons où le tritium aura été désorbé ou « échangé » contre de l'hydrogène ou du deutérium, et donc contaminés en tritium de manière résiduelle.

La mise en boîte à gants de la machine de traction serait toutefois nécessaire, mais aucune modification lourde de celle-ci ne serait requise.

En revanche, faire la mesure sur le tritium de palladium pour confirmer l'extrapolation faite sur ses propriétés mécaniques ne présenterait que peu d'intérêt (sans compter les contraintes liées à la manipulation du tritium), car on sait que l'écart entre le deutérite et le tritium de palladium est plus faible qu'entre l'hydrure et le deutérite. L'erreur due à l'extrapolation est donc de toute façon minime.

Enfin, une étude sur le mode de fracture des fils hydrurés et deutérés, et sur les fils vieillis pourrait être intéressante en vue de déterminer les effets de l'hélium et de l'hydrogène sur la rupture de ces échantillons.



### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DES BULLES D'HÉLIUM-3 FORMÉES ET MESURE DU GONFLEMENT MACROSCOPIQUE ASSOCIÉ.

Le vieillissement du tritium de palladium est caractérisé par l'apparition de bulles nanométriques d'hélium-3 provenant de la décroissance du tritium, engendrant ainsi des évolutions géométriques et mécaniques du matériau. Nous avons cherché ici à caractériser les bulles d'hélium-3 (taille, densité, pression) et le gonflement macroscopique du tritium de palladium au cours du vieillissement, et ainsi étoffer les données de la littérature. Ces différentes données seront utilisées pour recalibrer et valider les modèles présentés dans le chapitre 4.

La caractérisation du vieillissement passe donc tout d'abord par l'observation des bulles d'hélium formées dans le tritium de palladium, par Microscopie Électronique en Transmission (MET). Cette technique a permis, lors d'études précédentes, de mettre en évidence des bulles d'hélium-3, pour des temps de vieillissement allant de 1 à 8 mois [FABRE 05] avec des tailles de bulles mesurées comprises entre 0,8 et 1,0 nm à 1 mois de vieillissement et entre 1,2 et 1,5 nm à 8 mois, pour des densités de bulles comprises entre  $0,5 \cdot 10^{25}$  et  $2 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . La présente étude est focalisée sur les temps de vieillissement beaucoup plus longs, allant de 2,5 ans à 10 ans. À notre connaissance, aucune observation de bulles n'a encore été réalisée sur des échantillons de palladium ayant subi un vieillissement aussi prolongé sous tritium.

La pression à l'intérieur des bulles est une donnée importante pour comprendre les évolutions mécaniques et géométriques (gonflement, taille des bulles) du matériau au cours du vieillissement. La RMN nous donne la possibilité de réaliser cette mesure indirectement. Tout d'abord, la RMN de l'hélium-3 est possible puisque ce noyau possède un spin nucléaire non nul ( $I = 1/2$ ), contrairement à celui de l'hélium-4. Les premières mesures RMN de l'hélium-3 dans le palladium ont été réalisées aux Etats-Unis au cours des années 1980-1990 (par exemple [BOWMAN 88], [ABELL88], [ABELL91]), et à notre connaissance, aucune autre mesure n'a été effectuée depuis par d'autres équipes. Notre choix d'utiliser la RMN pour déterminer la pression d'hélium-3 à l'intérieur des bulles a donc été motivé par le fait qu'il n'y a pas eu de nouvelle étude depuis cette période (1991), mais aussi parce que les limites de détection et la sensibilité des spectromètres RMN ont très nettement évolué. De plus, les études menées auparavant indiquaient une pression à l'intérieur des bulles comprise entre 11 GPa à 6 mois de vieillissement et 3 GPa à 8 ans, mais de tels niveaux de pression, en particulier au début du vieillissement, doivent être confirmés.

Enfin, le dernier point abordé ici est le suivi du gonflement macroscopique du matériau au cours du vieillissement. L'apparition des bulles dans le matériau, mais aussi la formation des défauts associés à leur croissance sont à l'origine du gonflement du matériau. Des mesures de gonflement ont déjà été réalisées par dilatométrie et indirectement par RMN [DONNELLY 91] [ABELL 91], mais celles-ci demandent à être confirmées et étendues notamment au-delà de  $\text{He} / \text{Pd} = 0,1$ . La mesure du gonflement macroscopique sur des poudres vieilles s'est effectuée dans le présent travail par pycnométrie.

Bien que le MET et la RMN aient été choisis pour caractériser les bulles d'hélium-3, d'autres techniques étaient disponibles. En effet, la Spectroscopie de Perte d'Énergie d'Électron (EELS) en plus de la RMN peut être utilisée pour estimer la pression interne des bulles. Mais l'EELS permet de mesurer la densité de l'hélium-3 à l'intérieur des bulles à condition qu'elles soient suffisamment grosses (de taille supérieure à 5 nm de diamètre) [TAVERNA 08]. Compte tenu des tailles de bulles observées lors des études précédentes, cette technique

semble peu adaptée ici. La Spectroscopie d'Annihilation de Positons (SAP) permet d'avoir une idée des tailles et des densités de bulles. Si la mise en œuvre de cette technique – basée sur la mesure de temps de vie de positons dans le matériau – est relativement accessible, le traitement des informations reçues est très difficile, sans compter qu'il n'y a aucun recul sur cette technique au sein du laboratoire. Pour ces raisons, cette technique n'a pas été employée ici.

A l'échelle du matériau, le gonflement du tritium de palladium peut se mesurer par dilatométrie mais cette technique nécessite l'utilisation d'échantillons massifs ; elle est donc non représentative des échantillons utilisés au laboratoire, présentés sous forme de poudres.

## **1 Observation des bulles d'hélium-3 par Microscopie Electronique en Transmission (MET).**

Ces observations MET ont été réalisées sur un microscope électronique Tecnai  $G^2 F20$  (200 kV) en collaboration avec le Laboratoire de Chimie et de Métallurgie des Terres Rares de Thiais (LCMTR).

### **1.1 Conditions d'observation des bulles par MET.**

Des conditions particulières d'observation sont employées pour caractériser les bulles d'hélium-3. Du point de vue du MET, les bulles sont considérées comme des cavités dans le matériau, puisque l'hélium-3, de par son faible numéro atomique, interagit très faiblement avec le faisceau d'électrons du microscope. L'observation de ces cavités est possible en se positionnant loin des conditions de Bragg, les images sont alors obtenues en contraste d'absorption (l'intensité du faisceau transmis est plus importante quand l'épaisseur de matériau traversée diminue). Les cavités, si elles sont suffisamment grosses, peuvent être observées directement en focalisant la lentille objectif du microscope. Cependant, leur contraste peut être accentué en défocalisant cette lentille. Ainsi, une sur-focalisation (ou défocalisation positive) conduit à l'apparition des cavités sous forme de points noirs entourés d'un halo blanc, tandis qu'une sous-focalisation (défocalisation négative) les fait apparaître comme des points blancs entourés d'un halo noir [LORETO 75]. La figure 3.1 montre les images d'un échantillon de palladium contenant des bulles d'hélium ( $He / Pd = 0,104$ ), obtenues dans différentes conditions de focalisation.

La taille des bulles est estimée en mesurant le diamètre de Féret des cavités (voir figure 3.2), qui correspond à la plus grande distance entre deux droites parallèles et tangentes à la cavité étudiée. Quant à leur densité, elle est obtenue à l'aide d'un comptage des bulles sur une surface déterminée des clichés en conditions de sous-focalisation et de sur-focalisation, et ensuite rapporté au volume de l'échantillon.

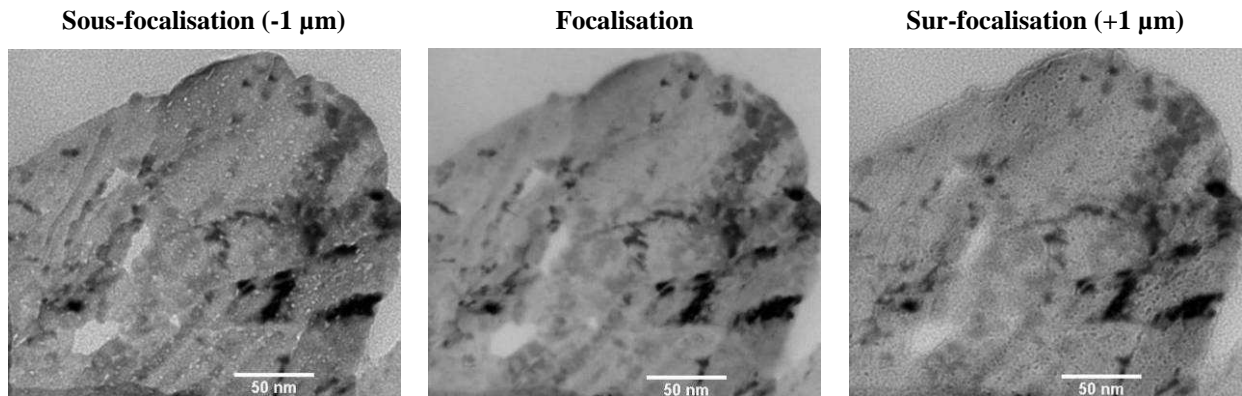


Figure 3.1 : Clichés MET d'un échantillon de palladium vieilli sous tritium ( $\text{He} / \text{Pd} = 0,104$ ), dans différentes conditions de focalisation.

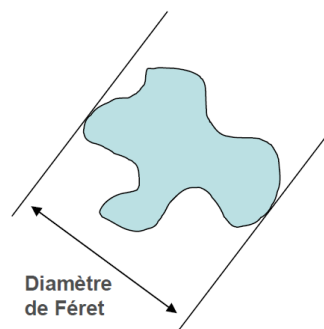


Figure 3.2 : Définition du diamètre de Féret d'une forme quelconque.

## 1.2 Choix et préparation des échantillons.

Quatre échantillons de poudre de palladium, ayant des rapports  $\text{He} / \text{Pd}$  échelonnés entre 0,1 et 0,3 ont été choisis (temps de vieillissement compris entre 2,5 ans et 10 ans). Ces échantillons ont déjà été utilisés par ailleurs pour d'autres études, telles des mesures des diagrammes PcT du système Pd-T au cours du vieillissement. Le tableau 3.1 détaille les conditions de vieillissement de chaque échantillon et leurs rapports  $\text{He} / \text{Pd}$  théorique et mesuré.

Tableau 3.1 : Caractéristiques des échantillons de poudre choisis pour les observations MET.

Référence de l'échantillon	1	2	3	4
Condition de vieillissement	Non réalimenté	Non réalimenté	Réalimenté	Réalimenté
<b>He / Pd théorique</b>	0,1	0,2	0,226	0,299
<b>He / Pd réel</b>	0,104	0,192	0,228	0,265

Les grains de poudre, de taille micronique, sont trop épais pour être observés directement en microscopie électronique en transmission. Afin d'obtenir des échantillons observables, les poudres (détritiées) ont tout d'abord été dispersées dans une résine époxy polymérisant à froid (Struers Epofix), puis des coupes ultrafines (environ 60 nm d'épaisseur) ont été réalisées à l'aide d'un ultramicrotome Leica *UltraCut UCT*. Cette préparation a eu lieu à température



ambiante et un couteau diamant de 30° a été utilisé (voir figure 3.3). Les coupes ainsi réalisées ont été déposées sur des grilles de cuivre de 400 mesh, et disposées dans le microscope.

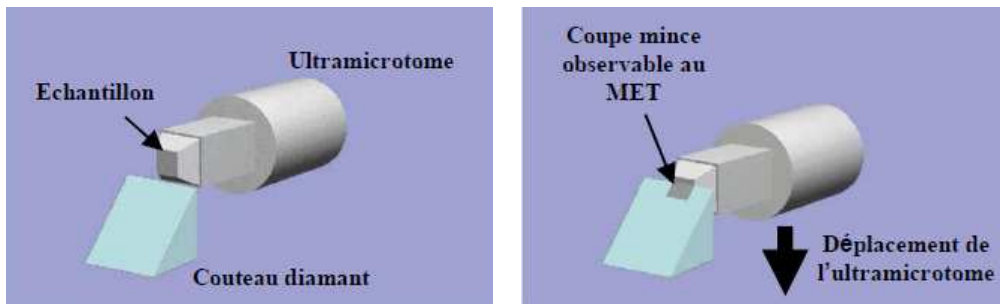


Figure 3.3 : Principe de la découpe d'échantillons fins par ultramicrotomie.

Remarque : les quantités de poudre prélevées pour cette étude sont très faibles, et la quantité de tritium résiduelle dans chaque échantillon est inférieure au seuil de quantification des appareils pouvant la mesurer. Cette quantité de tritium négligeable a donc rendu possible le transfert de ces échantillons vers un établissement non nucléaire.

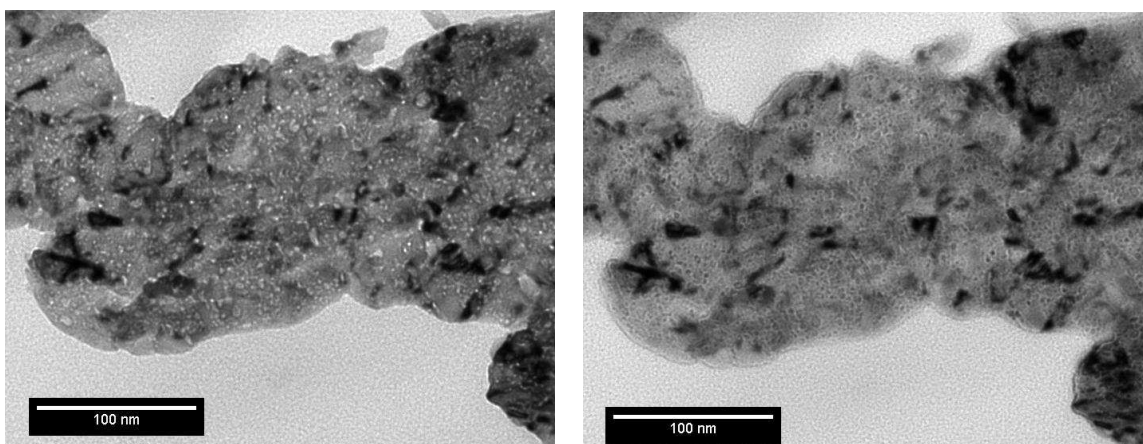
### 1.3 Résultats expérimentaux.

Pour mettre en évidence les bulles dans le matériau, plusieurs images successives de la même zone ont été prises dans des conditions de défocalisation très importantes : une sous-focalisée de 1 $\mu$ m et une sur-focalisée de 1  $\mu$ m. Pour chaque observation, l'histogramme de la distribution du diamètre des cavités des échantillons et les données statistiques relatives aux histogrammes ont été indiqués.

#### 1.3.1 Échantillon 1 – He / Pd = 0,104.

À partir des images MET de la figure 3.4, la distribution de la valeur du diamètre de Féret des cavités (figure 3.9) a pu être établie. Une population de diamètre moyen de 2,8 nm (écart-type = 2,1 nm) a été trouvée.

Si l'on considère la densité surfacique, on obtient selon les zones étudiées des valeurs comprises entre  $1,2 \cdot 10^{16}$  et  $3,0 \cdot 10^{16}$  bulles. $m^{-2}$ . Cela traduit en densité volumique des valeurs comprises entre  $2 \cdot 10^{23}$  et  $5 \cdot 10^{23}$  bulles. $m^{-3}$ , en faisant l'hypothèse d'une épaisseur d'échantillon de 60 nm, d'après les conditions de découpe par ultramicrotomie.



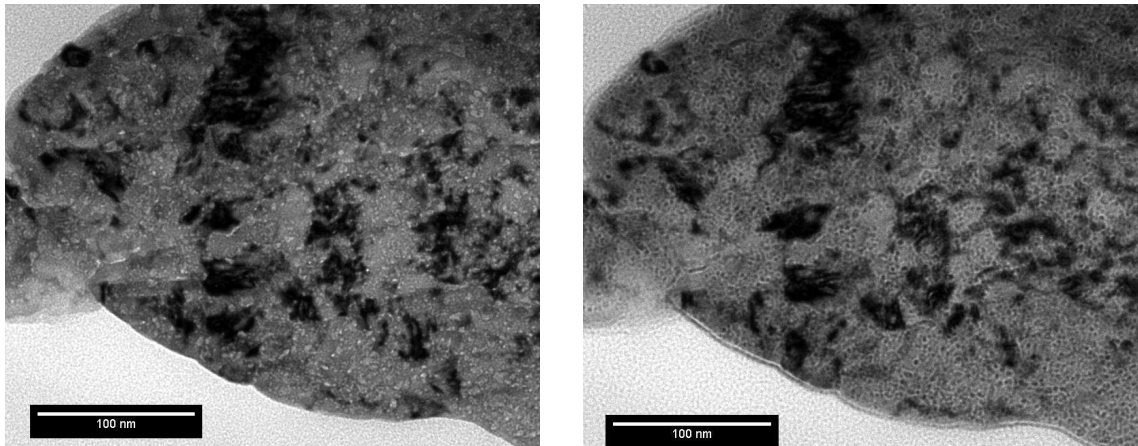


Figure 3.4 : Micrographies MET de l'échantillon 1 – He / Pd = 0,104 – non réalimenté – séries focales :  $\Delta f = -1 \mu\text{m}$  (gauche) et  $+1 \mu\text{m}$  (droite).

### 1.3.2 Échantillon 2 – He / Pd = 0,192.

Cet échantillon présente (clichés MET sur la figure 3.5), comme dans l'échantillon 1, des cavités de petite taille dont le diamètre moyen est de 2,3 nm (écart-type = 1,8 nm). Son histogramme qui apparaît sur la figure 3.9, montre une distribution semblable à l'échantillon 1 mais tout de même plus resserrée (voir écart-type). La variation du diamètre moyen et l'écart-type n'augmentent pas comme attendu, mais l'écart par rapport à l'échantillon 1 reste faible.

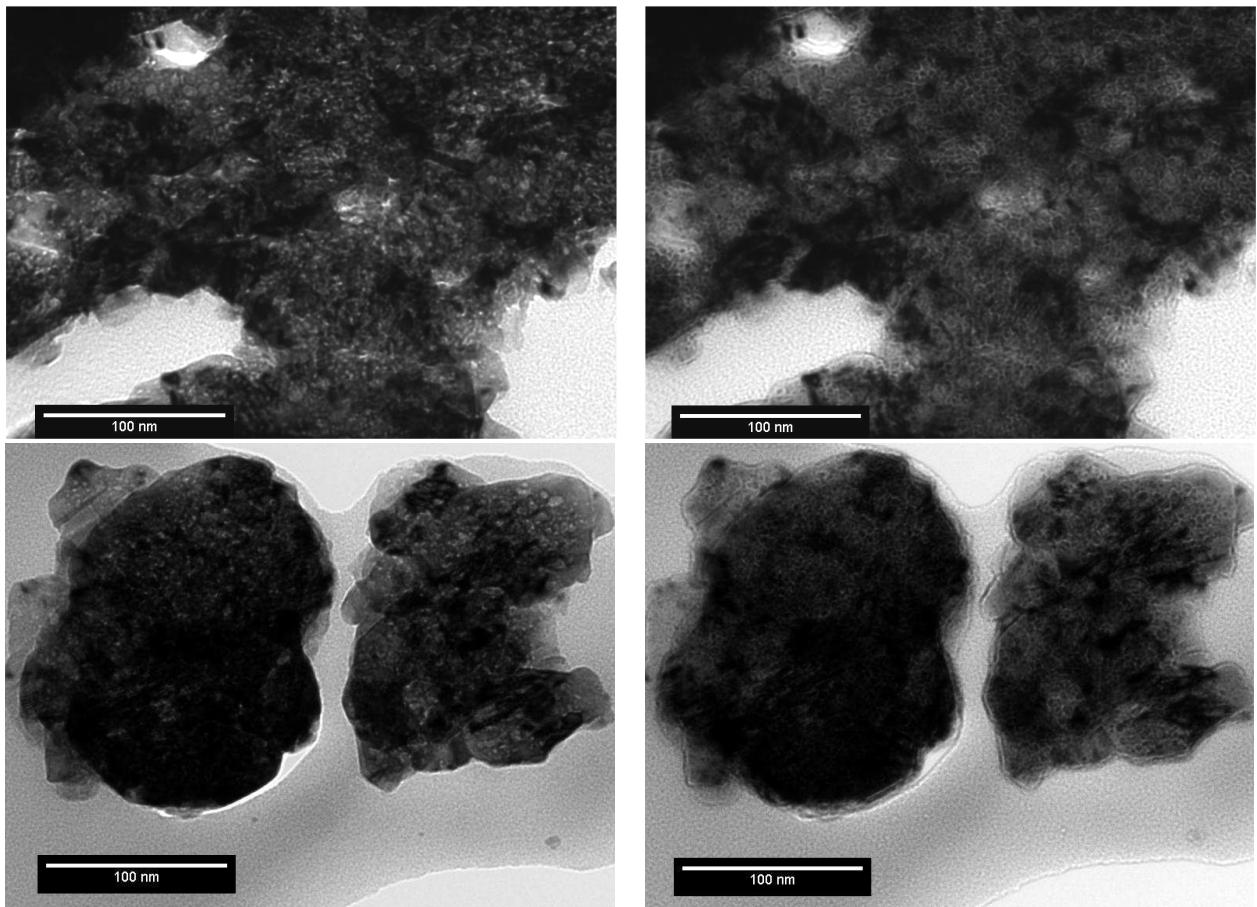


Figure 3.5 : Micrographies MET de l'échantillon 2 – He / Pd = 0,192 – non réalimenté – séries focales :  $\Delta f = -1 \mu\text{m}$  (gauche) et  $+1 \mu\text{m}$  (droite).

En termes de densité de bulles, les mesures varient entre  $0,9.10^{16}$  bulles.m<sup>-2</sup> à  $3,1.10^{16}$  bulles.m<sup>-2</sup> pour la densité surfacique, soit, pour une épaisseur de 60 nm, des densités volumiques variant entre  $2.10^{23}$  bulles.m<sup>-3</sup> et  $5.10^{23}$  bulles.m<sup>-3</sup>.

### 1.3.3 Échantillon 3 – He / Pd = 0,228.

Sur cet échantillon (figure 3.6), la taille des cavités est plus importante que sur les échantillons précédents. En effet, lorsque l'on observe la distribution du diamètre des cavités (figure 3.9), on voit que le diamètre moyen est de 5,9 nm (écart-type = 2,9 nm). Il existe toujours une population de plus petites cavités d'environ 1,5 nm mais le plus gros pic de population de bulles est centré sur 5,9 nm.

La densité surfacique de bulles varie de  $0,5.10^{16}$  à  $0,8.10^{16}$  bulles.m<sup>-2</sup>, ce qui correspond à une densité volumique de  $0,8.10^{23}$  à  $1,3.10^{23}$  bulles.m<sup>-3</sup>.

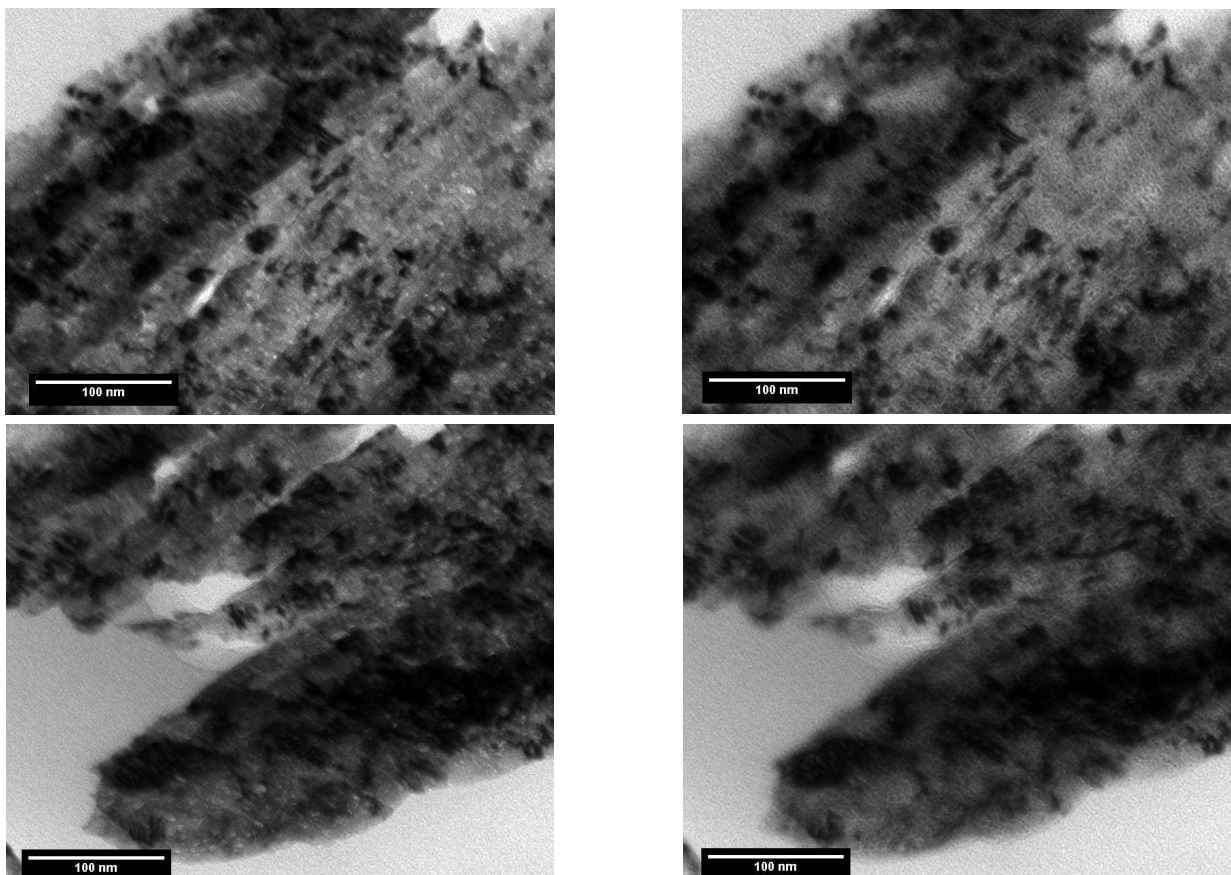


Figure 3.6: Micrographies MET de l'échantillon 3 – He / Pd = 0,228 – réalimenté – séries focales :  $\Delta f = -1 \mu\text{m}$  (gauche) et  $+1 \mu\text{m}$  (droite).

### 1.3.4 Échantillon 4 – He / Pd = 0,265.

Sur ce dernier échantillon, dont quelques clichés MET apparaissent sur la figure 3.7, la distribution des cavités montre que l'on a plusieurs tailles de cavités dans l'échantillon. On peut identifier sur l'histogramme de la figure 3.9 trois tailles différentes : 2,6 ; 6 et 8 nm, mais le diamètre moyen est de 5,9 nm (écart-type = 4,2 nm), comme pour l'échantillon 3.

La densité surfacique de cavités est comprise entre  $0,9.10^{16}$  et  $2,3.10^{16}$  bulles.m<sup>-2</sup>, soit une densité volumique de  $2.10^{23}$  à  $4.10^{23}$  bulles.m<sup>-3</sup>.



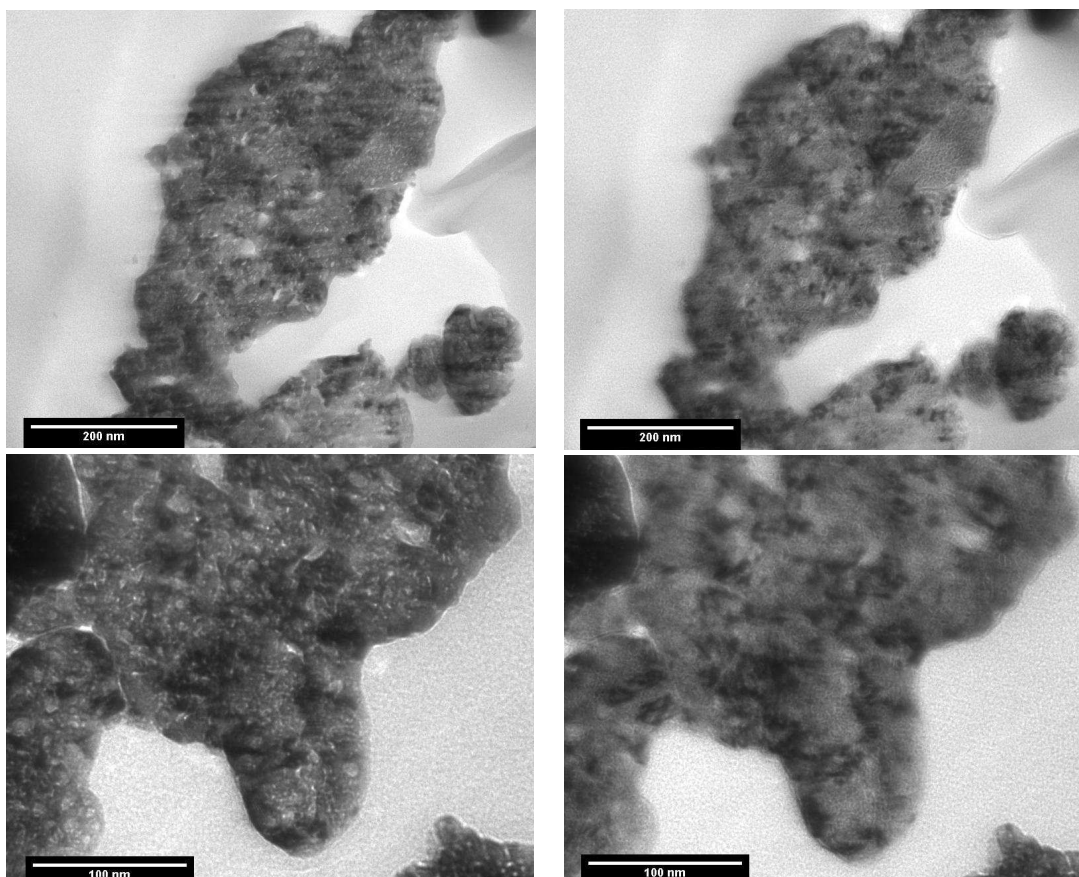


Figure 3.7: Micrographies MET de l'échantillon 4 – He / Pd = 0,265 – réalimenté – séries focales :  $\Delta f = -1 \mu\text{m}$  (gauche) et  $+1 \mu\text{m}$  (droite).

Remarque : Sur cet échantillon, le plus vieux de tous ceux étudiés lors de ce travail, il a pu être observé des fractures sur certains grains de poudre, comme visibles sur la figure 3.8. L'origine de ces fractures reste inconnue ; elles peuvent provenir des cycles d'absorption et de désorption du tritium dans le matériau, mais ce phénomène est rare dans le cas du palladium et non observé sur les autres échantillons de cette étude. Elles peuvent être aussi l'un des effets du vieillissement, et peuvent donc donner des indices sur le mode de relargage massif de l'hélium-3 par rupture du matériau, comme envisagé au chapitre 1. Ces suppositions restent néanmoins à vérifier.

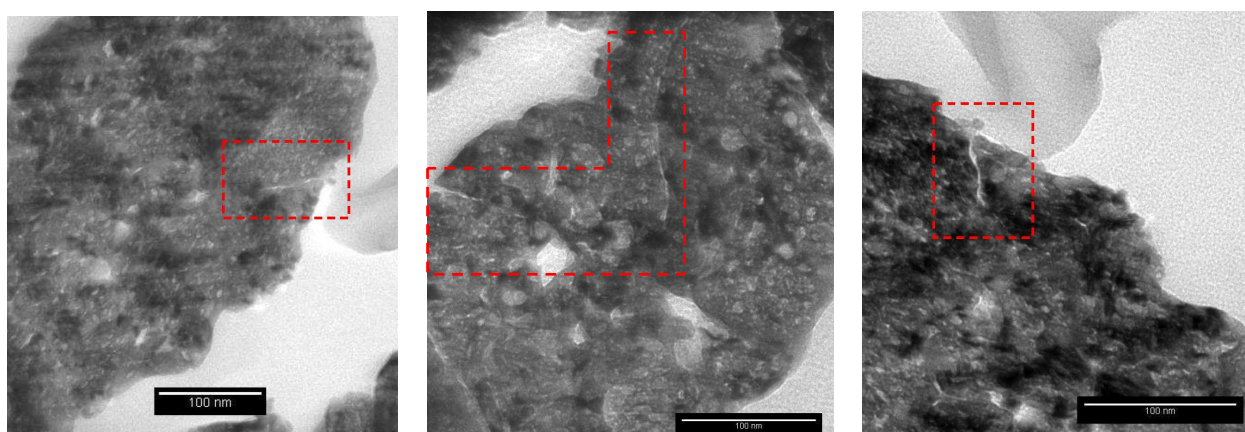


Figure 3.8 : Observations de fractures sur l'échantillon 4 – He / Pd = 0,265 – réalimenté.

## 1.4 Comparaison des tailles et densités des cavités – discussion.

Les valeurs caractéristiques des échantillons étudiés sont rassemblées dans le tableau 3.2. On peut globalement remarquer qu'au niveau du diamètre des cavités, on se trouve en présence de deux familles d'échantillons : d'une part les échantillons ayant un rapport He / Pd inférieur à 0,2 dont le diamètre moyen se situe entre 2 et 3 nm, et d'autre part les échantillons ayant un rapport He / Pd supérieur à 0,2 pour lesquels le diamètre moyen des cavités est d'environ 6 nm.

Tableau 3.2 : Comparatif des tailles et densités de cavités dans les différents échantillons.

Échantillon	He / Pd réel	Condition de vieillissement	Diamètre des cavités		Densité des cavités [m <sup>-3</sup> ]
			Moyenne [nm]	Ecart-type [nm]	
1	0,104	non réalimenté	2,8	2,1	[2.10 <sup>23</sup> – 5.10 <sup>23</sup> ]
2	0,192	non réalimenté	2,3	1,8	[1.10 <sup>23</sup> – 5.10 <sup>23</sup> ]
3	0,222	réalimenté	5,9	2,9	[1.10 <sup>23</sup> ]
4	0,265	réalimenté	5,9	4,2	[1.10 <sup>23</sup> – 4 .10 <sup>23</sup> ]

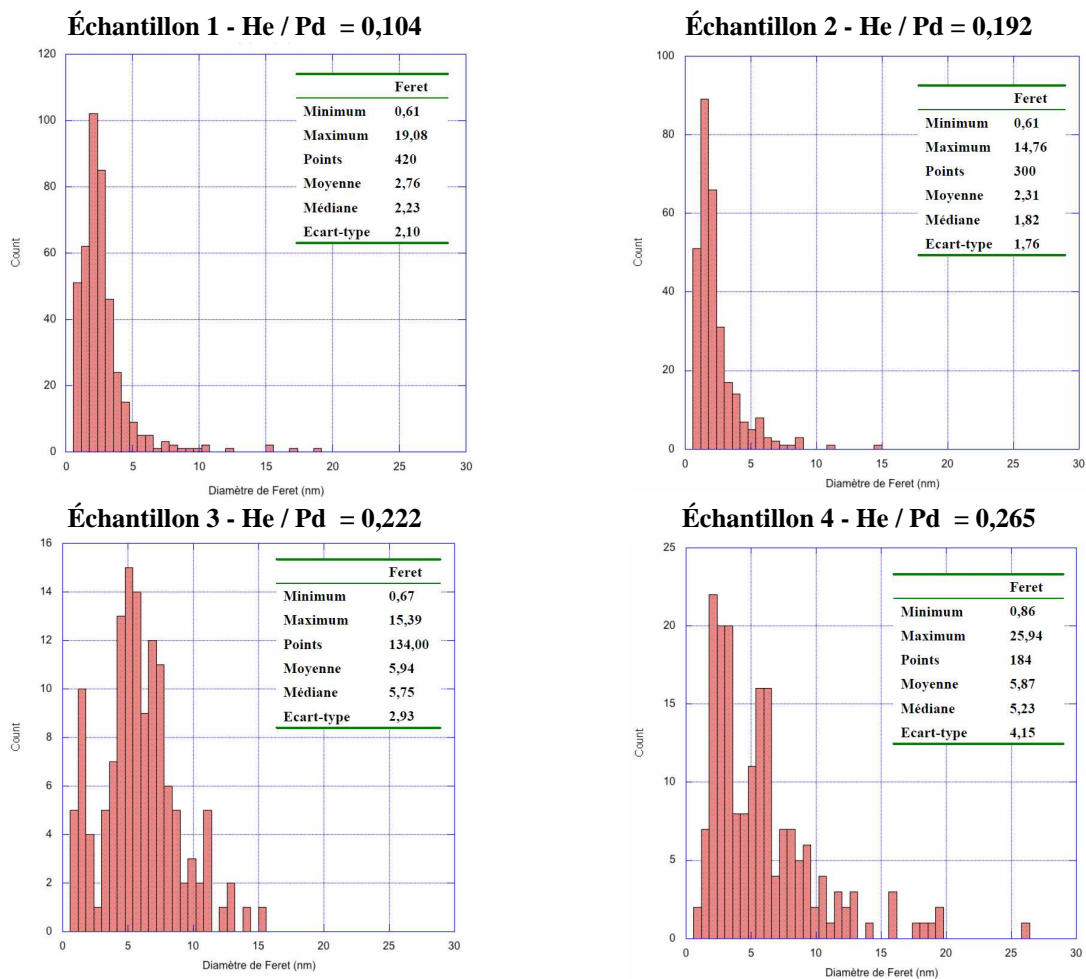


Figure 3.9 : Comparaison des histogrammes de distribution de diamètre des cavités dans les différents échantillons étudiés.

Ces observations donnent donc un ordre de grandeur de la taille des bulles au cours du vieillissement, qui augmente dans le même sens que le rapport He / Pd des échantillons. On remarque également que la dispersion des tailles des cavités augmente avec le temps de vieillissement, avec l'apparition de deux populations : l'écart-type (voir figure 3.9) passe ainsi de 2 nm (He / Pd = 0,104) à 4 nm (He / Pd = 0,265). Il peut être également remarqué que les échantillons les plus vieux sont aussi ceux qui ont été réalimentés (c'est-à-dire que leur stoechiométrie a été maintenue constante au cours du vieillissement), ce qui pose problème pour déterminer l'origine de la dispersion des tailles de cavités : soit elle est inhérente au vieillissement, soit elle est liée aux conditions de vieillissement. Il est plutôt suggéré ici qu'elle est inhérente au vieillissement car les échantillons réalimentés doivent en principe être plus homogènes que les non-réalimentés.

Le choix initial des échantillons avait été fait en supposant qu'il n'y avait pas de différence entre les deux modes de stockage sur les propriétés du matériau vieilli (c'est ce qui est observé au niveau des propriétés thermodynamiques d'absorption et de désorption du tritium au cours du vieillissement par exemple) et le critère de choix avait été le rapport He / Pd croissant. Il faudra dorénavant utiliser des échantillons uniquement réalimentés, tout du moins dans un premier temps, pour comprendre les évolutions de la taille des bulles dans le cas le plus simple.

Par rapport aux données bibliographiques, les bulles observées ici sont plus grosses que celles provenant d'échantillons plus jeunes (entre 1,2 et 1,5 nm pour des échantillons présentés sous la forme de disques ayant vieilli 8 mois [FABRE 05]) puisque le diamètre moyen le plus faible observé ici vaut 2,3 nm. La croissance des bulles au cours du vieillissement ne fait donc pas de doute, même s'il faut nuancer par rapport au type d'échantillon (disque et poudre) et par rapport à la densité de bulles.

En effet, les densités de bulles mesurées sur ces échantillons sont principalement comprises entre 2 et  $5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , excepté pour un échantillon où elle vaut au maximum  $1 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , mais cette différence ne semble pas significative. La densité semble donc être relativement stable au cours du temps, et non influencée par le mode de vieillissement.

Ces densités sont cependant très différentes de celles mesurées précédemment sur des échantillons plus jeunes. En effet, Thomas et Mintz avaient mesuré des densités de bulles proches de  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  sur des échantillons ayant vieilli 66 jours [THOMAS 83], Thiébaud avait fait une estimation entre 0,3 et  $1,0 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  pour des échantillons vieillis 1 et 3 mois [THIEBAUT 00] et Fabre avait pu mesurer une densité comprise entre 0,5 et  $2,0 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  pour des échantillons vieillis 3, 5 et 8 mois [FABRE 05], soit des valeurs entre un et deux ordres de grandeurs plus importantes que celles provenant de la présente étude.

Pour comprendre cet écart, la forme des échantillons mis en vieillissement peut être évoquée. Les observations précédentes avaient été réalisées sur des disques de palladium. Par rapport aux poudres, les disques présentent un rapport surface / volume plus faible, qui limite la désorption d'hélium et pourrait donc expliquer les différences de densités. Cette hypothèse est tout de même à nuancer puisque les teneurs en hélium mesurées dans ces poudres sont peu différentes des teneurs théoriques (cf. tableau 3.1). La quantité de défauts dans les matériaux de départ pourrait également expliquer cet écart de densité (la présence de défauts initiaux favorisant la formation de davantage de bulles), mais cette hypothèse semble peu probable puisque les disques de palladium se rapprochent a priori plus du cristal « parfait » (recuit de 24h à 1000 °C sous vide secondaire préalable au chargement), que les poudres, élaborées par précipitation de  $\text{PdCl}_2$  et utilisées telles quelles (la Diffraction de Rayons X sur ces poudres indique la présence de défauts). On peut donc se demander également si le recuit des échantillons massifs (disques) n'a pas introduit d'impuretés favorisant la germination des bulles d'hélium-3.

Enfin, avant d'être utilisés en microscopie, il faut souligner que les échantillons ont servi à déterminer des isothermes d'absorption et de désorption du tritium en fonction du vieillissement à 25 °C, 40 °C et parfois 100 °C (échantillon 2). Les contraintes engendrées par ces cycles, ont pu provoquer une réorganisation de l'hélium dans le matériau (coalescence des bulles par exemple). Cela est à nuancer également compte tenu des écarts importants de densité de bulles entre nos observations et les précédentes. Ces cyclages ont pu également engendrer une désorption de l'hélium. Néanmoins, cette désorption post-vieillessement ne doit pas avoir d'impact significatif sur la quantité de bulles, puisque les cavités formées par celles-ci sont des défauts « irréversibles » à température ambiante.

Pour mieux comprendre ces différences, des observations plus approfondies doivent être envisagées, avec des échantillons réalimentés, et idéalement dédiés à ce type d'études où l'hélium ne pourrait que faiblement désorber ou encore subir de réorganisation, en évitant au maximum les transformations de phase  $\alpha \leftrightarrow \beta$ .

Il faudrait également procéder à des observations d'échantillons réalimentés et non réalimentés et ayant les mêmes rapports He / Pd. Cette comparaison permettrait de statuer sur l'influence du mode de stockage sur la croissance des bulles.

De même, des observations sur des poudres peu vieilles possédant la même quantité d'hélium que les échantillons massifs utilisés lors des études précédentes sont nécessaires en vue d'identifier l'origine de l'écart entre les différentes mesures de densité de bulles obtenues.

Enfin, il faudrait parvenir à travailler avec des échantillons maintenus en phase  $\beta$ . Cela paraît délicat avec un MET conventionnel puisqu'il nécessite de travailler sous vide secondaire. L'utilisation d'un MET conventionnel équipé d'un porte-échantillon refroidissant les échantillons à des températures cryogéniques (pour les stabiliser) serait une alternative, tout comme l'utilisation d'un MET « environnemental » dans lequel il est possible d'appliquer une faible pression d'hydrogène autour de l'échantillon.

## 2 Mesure de la pression interne des bulles d'hélium-3 par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

Une collaboration avec le Laboratoire de Structure et de Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM) du CEA de Saclay a été entreprise pour réaliser ces mesures. Celui-ci dispose de plusieurs spectromètres RMN, dont un spectromètre Bruker *Avance DSX*, ayant un champ magnétique de 7,05 T pouvant accueillir des échantillons légèrement contaminés par le tritium (maximum 10 mCi).

Quelques rappels théoriques sur le principe de la RMN vont tout d'abord être évoqués, avant de présenter les premiers essais et résultats.

### 2.1 Principe de la RMN.

#### 2.1.1 Généralités.

Pour établir les lois physiques de la RMN, on considère un échantillon de spins nucléaires placés dans un champ magnétique  $\vec{B}_0$  créant ainsi une aimantation (ou polarisation) macroscopique  $\vec{M}$  alignée avec ce champ magnétique (figure 3.10a) :

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad [3.1]$$

avec  $\vec{\mu}$  le moment magnétique d'un spin.

Le phénomène de résonance magnétique consiste à superposer pendant un court instant au champ statique  $\vec{B}_0$  un champ radiofréquence d'amplitude  $B_1$  perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  et oscillant à la fréquence de Larmor  $\omega_0$  définie par :

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0 \quad [3.2]$$

avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique de l'espèce considérée. Pour l'hélium-3,  $\gamma = 20,378 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$  ou  $32,433 \text{ MHz.T}^{-1}$ , soit une impulsion radiofréquence (RF)  $\omega_0 = 228,6 \text{ MHz}$  pour nos expériences (pour un champ  $B_0$  de 7,05 T).

Ces ondes électromagnétiques de fréquence bien précise peuvent interagir avec les spins et leur fournir une énergie suffisante pour écarter le moment magnétique de sa position d'équilibre. L'effet produit est un basculement du vecteur  $\vec{M}$  dans le plan perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  (figure 3.10b) dont l'angle  $\theta$  est proportionnel à  $B_1$  et à la durée de l'impulsion  $\tau_w$  :

$$\theta = \gamma \cdot B_1 \cdot \tau_w \quad [3.3]$$

Ainsi une impulsion RF est caractérisée par l'angle de basculement par rapport à l'axe longitudinal. Dans la pratique l'onde électromagnétique est appliquée sur un temps  $\tau_w$  très court, de l'ordre de quelques microsecondes (par exemple pour nos expériences la durée typique est de 8  $\mu\text{s}$  par impulsion).

Déplacée de sa position d'équilibre  $M_0$  par l'application du champ excitateur  $\vec{B}_1$ , l'aimantation résultante y retourne selon un mouvement de rotation complexe (précession), et conduit à un signal dit de précession libre (figure 3.10c). La mesure de ce signal, suivie d'un traitement adapté (transformée de Fourier), donne le spectre RMN.

La figure 3.10 résume les différentes étapes de l'expérience de RMN dite par impulsion et transformée de Fourier.

Le mouvement de l'aimantation se décompose en deux composantes indépendantes : un mouvement de précession dans le plan transverse à  $\vec{B}_0$  donnant le signal, et un retour progressif de la composante longitudinale le long de  $\vec{B}_0$ . La composante transverse s'atténue (vers zéro) avec un temps caractéristique dit de relaxation transverse et noté  $T_2$ . La composante longitudinale revient à sa valeur d'équilibre  $M_0$  avec une constante de temps dite de relaxation longitudinale et notée  $T_1$ .

Ces constantes de temps sont caractérisées par de nombreux paramètres qui seront détaillés plus loin. Bloch (1946) a été le premier à montrer que la somme de tous les effets précédemment décrits induit un retour exponentiel à l'équilibre, caractérisé par les deux constantes de temps  $T_1$  et  $T_2$ . Ceci permet d'écrire les équations de Bloch :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B} - \frac{\vec{M}_{xy}}{T_2} - \frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1} \quad [3.4]$$



où les composants  $\vec{M}_{xy}$  et  $\vec{M}_z$  notent respectivement la projection sur le plan transversal et sur l'axe longitudinal de l'aimantation  $\vec{M}$ .

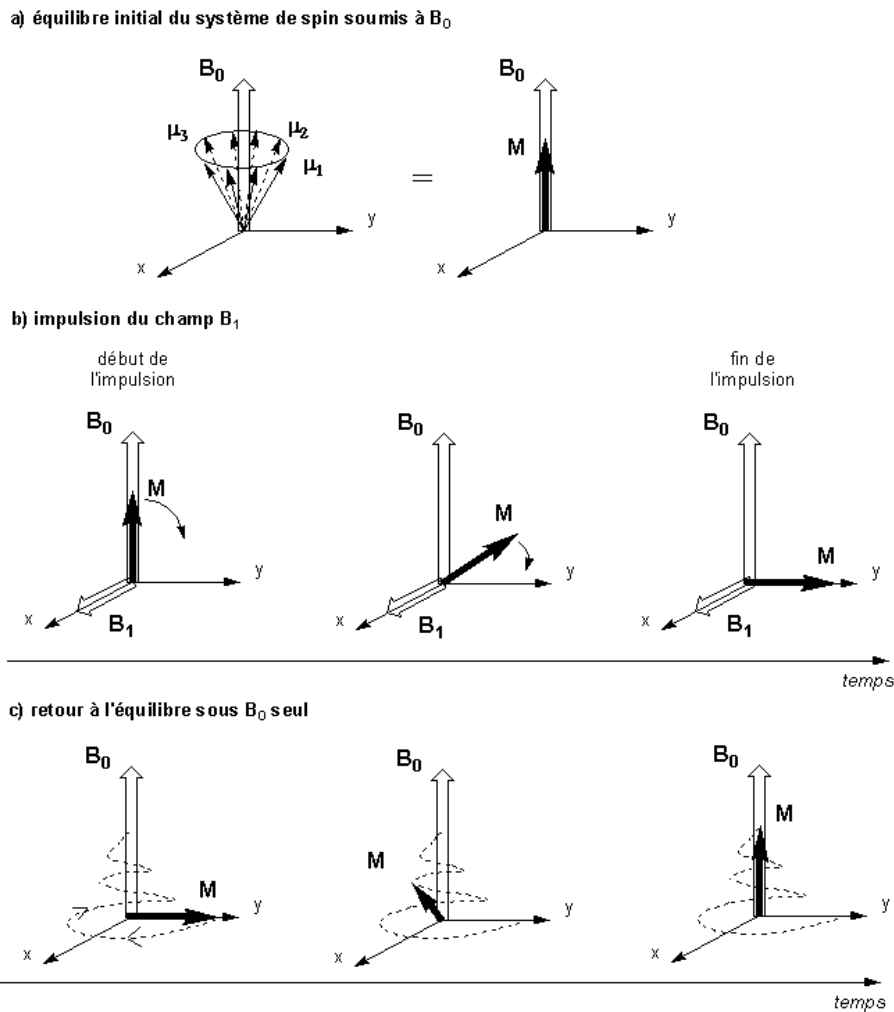


Figure 3.10 : Évolution de l'aimantation induite  $\vec{M}$  au cours d'un essai de RMN.

### 2.1.2 Relaxation longitudinale $T_1$ .

La relaxation longitudinale, appelée encore relaxation « spin-réseau » correspond au retour à l'équilibre énergétique du système après l'excitation. Le temps de relaxation  $T_1$  caractérise le transfert d'énergie du spin à son environnement local, le réseau, et renseigne sur la mobilité du noyau étudié puisqu'une valeur de  $T_1$  importante caractérise une grande mobilité du noyau étudié, tandis qu'une valeur faible est synonyme de mobilité réduite.

### 2.1.3 Relaxation transversale $T_2$ .

La relaxation transversale s'explique simplement par les variations locales du champ magnétique. En présence d'inhomogénéités locales du champ, les spins d'un petit élément de volume tournent chacun à une fréquence différente et donc se déphasent. Ainsi, leur somme vectorielle (c'est-à-dire l'aimantation transversale) décroît en fonction de ce déphasage. Les phénomènes induisant des inhomogénéités du champ sont multiples : la non-uniformité du

champ extérieur  $B_0$ , l'environnement physico-chimique de l'échantillon (interaction spin-spin) et les différences de susceptibilité au sein de l'échantillon.

Nous verrons par la suite qu'il est possible grâce à un écho de spin d'éliminer les inhomogénéités statiques (non-uniformité de  $B_0$  et différences de susceptibilité au sein de l'échantillon). On distingue ainsi le  $T_2$  du  $T_2^*$ . Le  $T_2$  appelé aussi « temps de relaxation spin-spin » représente le temps de relaxation sans les inhomogénéités statiques, alors que le temps de relaxation  $T_2^*$  les prend en compte.  $T_2$  sera toujours supérieur à  $T_2^*$ .

## 2.2 Principe des mesures.

La mesure du signal RMN est étroitement liée au dispositif d'émission de l'impulsion. Le champ  $B_1$  est induit par la circulation d'un courant dans une bobine solénoïde (figure 3.11a). Lorsque l'on coupe l'impulsion  $B_1$ , le système de spin retourne à l'équilibre en produisant un champ électromagnétique qui induit un courant dans cette même bobine (figure 3.11b). Elle sert donc à la fois de système d'émission et de réception. Ce courant induit est le signal effectivement mesuré.

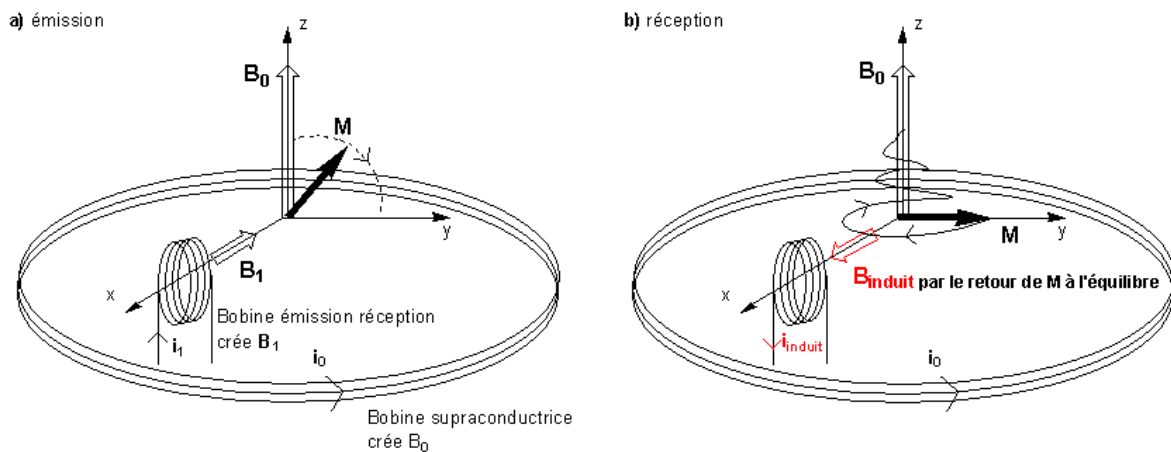


Figure 3.11 : Emission – réception du signal RMN.

### 2.2.1 Signal de précession libre.

En fonction du paramètre à mesurer, plusieurs expériences peuvent être réalisées. La plus simple et la plus rapide des mesures est celle du temps de relaxation  $T_2^*$  réalisée par l'expérience dite FID (*Free Induction Decay* ou signal de précession libre) illustrée sur la figure 3.12. Une impulsion est émise pendant un temps tel que le moment magnétique du noyau étudié tourne de  $90^\circ$ . Ainsi à l'équilibre  $M_{xy}$  est égal à 0, et après le basculement de  $90^\circ$ ,  $M_{xy}$  égale  $M_0$ . Le temps de décroissance de l'enveloppe du signal en réponse est le temps de relaxation  $T_2^*$ , déterminé à l'aide d'une fonction exponentielle :

$$M_{xy}(t) = M_0 \cdot e^{-t/T_2^*} \quad [3.5]$$

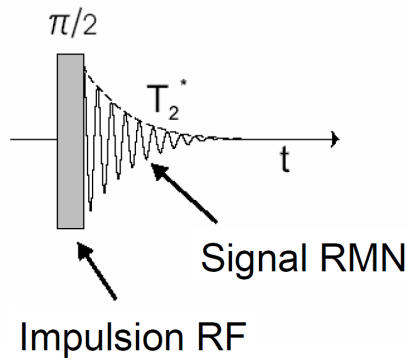


Figure 3.12 : Séquence FID visant à mesurer  $T_2^*$ .

Le temps de relaxation  $T_1$  est également extrait de ce signal. En effet, l'amplitude du courant, juste après l'impulsion, est proportionnelle à l'aimantation longitudinale et donc à  $M_0 = \chi B_0$  ( $\chi$  est la constante de susceptibilité magnétique nucléaire). Si maintenant l'on répète l'impulsion de  $90^\circ$ , après un temps de repos  $T_R$ , cette fois-ci l'aimantation longitudinale a une valeur de :

$$M_z = M_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right) \right) \quad [3.6]$$

Ainsi, plusieurs mesures à différents  $T_R$  permettent de déterminer  $T_1$ .

La courbe représentant l'évolution de l'aimantation mesurée en fonction du temps de répétition (figure 3.13) représente la courbe de relaxation longitudinale. La mesure de  $T_1$  par cette technique s'appelle « saturation – récupération ».

L'autre méthode visant à mesurer  $T_1$ , appelée « inversion – récupération », consiste à appliquer une première impulsion à  $180^\circ$  puis des impulsions à  $90^\circ$  pour différents temps de repos. Cette fois-ci  $T_1$  se déduit à l'aide de la relation  $M_z = M_0 \left( 1 - 2 \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right) \right)$ .

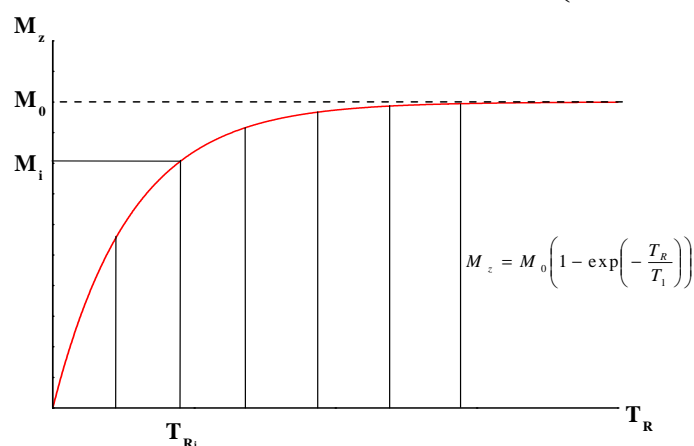


Figure 3.13 : Évolution de l'aimantation mesurée en fonction du temps de répétition de la technique de « saturation – récupération ».

### 2.2.2 Echo de spin.

Le phénomène d'écho de spin a été décrit pour la première fois par Hahn (1950), et il est essentiel pour l'étude de la relaxation transversale et même de façon plus générale pour la mesure RMN. La séquence de Hahn est composée de deux impulsions, une impulsion à  $90^\circ$  suivie, à un temps  $\tau_e$ , d'une impulsion à  $180^\circ$ .

Pour comprendre ce phénomène on peut associer à chaque point de l'espace une aimantation élémentaire (l'aimantation mesurée étant la somme de chaque contribution spatiale). Suite à l'impulsion à  $90^\circ$ , chaque aimantation élémentaire tourne dans le plan transversal à une fréquence légèrement différente en raison des inhomogénéités de champ. Au bout d'un temps  $\tau_e$ , certaines aimantations sont en avance de phase. L'effet de l'impulsion à  $180^\circ$  est d'inverser les phases, l'aimantation élémentaire qui tourne le plus rapidement devient donc en retard de phase. Si chaque aimantation continue à tourner exactement à la même vitesse, elles se retrouvent en phase au bout d'un temps  $\tau_e$  après l'impulsion à  $180^\circ$ . Au temps  $2\tau_e$ , appelé le temps d'écho, l'amplitude de l'aimantation transversale résultante passe par un maximum. La valeur de ce maximum est pondérée par la décroissance transversale en  $T_2$  au temps  $2\tau_e$  mais sans l'effet des inhomogénéités statiques. Ainsi, en effectuant plusieurs mesures de l'amplitude à différents temps d'écho, on peut estimer le temps de relaxation  $T_2$ .

### 2.2.3 Séquence CPMG.

La séquence *CPMG*, dont le nom vient de l'acronyme de ses auteurs (Carr, Purcell, Meiboom, Gill) est à rapprocher de l'écho de spin. Elle consiste à appliquer une impulsion à  $90^\circ$ , suivie d'un train d'impulsions à  $180^\circ$ , séparées d'un intervalle constant  $\tau_{180}$  (la première impulsion est appliquée au temps  $\tau_{180} / 2$ ). On observe ainsi une succession d'échos, séparés par le temps  $\tau_{180}$  (figure 3.14). Ainsi on peut directement mesurer la relaxation transversale, notée cette fois-ci  $T_{2m}$  puisque l'amplitude du  $n^{\text{ième}}$  écho, est :

$$M_{xy} = M_0 \exp\left(-\frac{n \times \tau_{180}}{T_{2m}}\right) \quad [3.7]$$

En théorie  $T_{2m}$  est égal à  $T_2$ . Cependant il peut arriver que  $T_{2m}$  soit différent de  $T_2$  (comme c'est le cas dans nos expériences détaillées plus loin) et cela explique pourquoi il y a deux notations ( $T_{2m}$  est le plus largement employé dans la littérature).

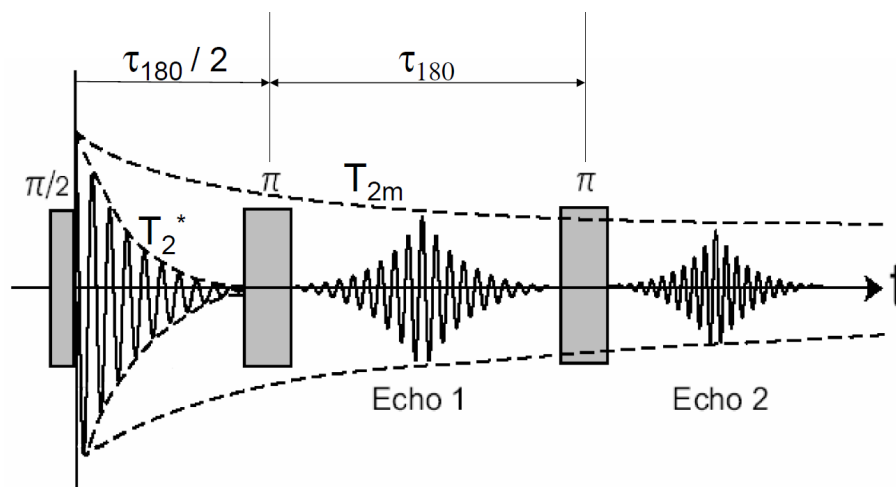


Figure 3.14 : Evolution de l'amplitude de l'aimantation lors d'une séquence CPMG.

### 2.3 Apport de la RMN sur le comportement de l'hélium-3.

Les nombreuses études de RMN faites par Abell, Atalla et Bowman sur l'hélium-3 dans divers tritieux métalliques ([BOWMAN 77] [ABELL 88] par exemple) ont montré que les mesures de  $T_1$ ,  $T_{2m}$  et  $T_2^*$ , suivant leurs valeurs, permettent de déterminer dans quel état se trouve l'hélium-3 dans le matériau et d'accéder à des informations sur l'évolution de la taille des bulles.

Les temps de relaxation RMN sont directement liés à l'état physique des spins résonants. Quand les noyaux sont immobiles dans les sites interstitiels du réseau d'un matériau, les temps de relaxation obéissent à la relation :

$$T_2^* \approx T_{2m} \ll T_1 \quad [3.8]$$

Des valeurs de  $T_{2m}$  inférieures à 50  $\mu$ s sont typiquement observées pour des atomes « fixes » dans un solide.

Le mouvement des atomes dans un gaz « libre » conduit à :

$$T_2^* < T_{2m} \approx T_1 \quad [3.9]$$

Enfin, si l'hélium-3 est localisé en amas ou en bulles de petites tailles (< 100 nm) dans le matériau, les temps de relaxation obéissent à la relation :

$$T_2^* < T_{2m} < T_1 \quad [3.10]$$

plutôt qu'aux relations [3.8] et [3.9]. L'interprétation de la relation [3.10] est détaillée dans [BOWMAN 78]. Au cours du vieillissement, le ratio  $T_{2m} / T_1$  augmente (lié à la croissance des bulles), sans toutefois atteindre 1.

Il est également possible par RMN de mesurer indirectement la densité de l'hélium-3 dans les bulles. En effectuant un balayage vers les basses températures, les mesures de  $T_1$  montrent alors une discontinuité (figure 3.15), indiquant que l'hélium-3 dans les bulles passe d'un état où il était très mobile ( $T_1$  long) à un état où la mobilité est plus difficile ( $T_1$  plus court) [ABELL 87]. Cette variation est associée à une transition fluide-solide de l'hélium-3 dans les bulles.

En connaissant la température à laquelle ce phénomène se produit, et en la reportant sur une courbe de fusion de l'hélium-4 (seule la courbe de fusion de l'hélium-4 est connue et l'effet isotopique entre l'hélium-3 et l'hélium-4 est supposé ici négligeable), la densité de l'hélium dans la bulle peut être déduite. Enfin, l'équation d'état de l'hélium-4 aux hautes pressions donne, selon la densité calculée, la pression moyenne des bulles.

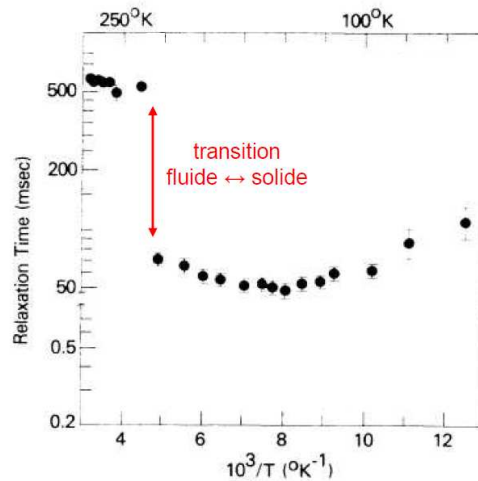


Figure 3.15 : Évolution du temps de relaxation  $T_1$  de l'hélium-3 en fonction de la température pour un échantillon de tritium de palladium  $\text{PdT}_{0,62}$  ayant vieilli un an. La discontinuité de  $T_1$  indique un changement de phase de l'hélium-3 [ABELL 87].

## 2.4 Préparation des échantillons.

Dans un premier temps, deux échantillons de palladium ayant vieilli sous tritium, notés sur les figures suivantes PdT #1 et PdT #2, et ayant respectivement un rapport He / Pd = 0,210 et 0,104 ont été choisis pour effectuer des essais préliminaires. Ces échantillons ont également servi à d'autres études.

Un prélèvement de poudre vieillie (environ 50 mg) est mélangé, en boîte à gants, avec environ le même volume de poudre de  $\text{TiO}_2$  (inerte). Cette « dissolution » est nécessaire pour réduire les effets de la susceptibilité magnétique du palladium sur les mesures. Le mélange est ensuite placé dans un tube en  $\text{ZrO}_2$  et fermé par un bouchon en KeLF (polymère fluoré). Ce tube est ensuite disposé dans un autre tube en verre adapté à la sonde du spectromètre. L'activité en tritium des échantillons préparés a été contrôlée à un taux très inférieur à 10 mCi, ce qui autorise leur manipulation dans le spectromètre de Saclay.

## 2.5 Premiers essais.

Comme ces mesures n'ont jamais été réalisées au sein du laboratoire, les premiers essais visaient essentiellement à montrer la faisabilité de cette technique.

L'hélium-3 est un noyau peu étudié en RMN car il présente une gamme de déplacement chimique faible et est un isotope peu accessible (abondance naturelle =  $1,37 \cdot 10^{-6}$  %) et très coûteux. En outre, sa fréquence de résonance (228 MHz dans un champ magnétique de 7,05 T) le place dans une gamme de fréquences nucléaires « déserte ». En effet, le matériel standard des équipements commerciaux permet d'irradier deux gammes de fréquences (ici exprimées dans un champ magnétique de 7,05 T) : une gamme haute ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^3\text{H}$ ) de 270 MHz à 320 MHz, et une gamme basse, incluant pratiquement tous les autres noyaux de  $^{15}\text{N}$  à  $^{31}\text{P}$  de 30 MHz à 120 MHz. Donc la réalisation d'expériences de RMN de l'hélium-3 nécessite l'acquisition ou la fabrication d'une sonde spécifique.

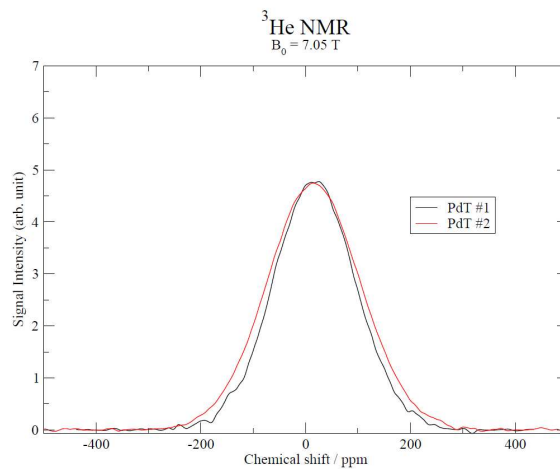
Ces premières expériences ont été réalisées sur un spectromètre dédié à la RMN du liquide avec une sonde modifiée pour l'occasion. Toutefois, ce matériel ne permet pas de mettre en œuvre des séquences d'impulsions à haute puissance, d'explorer une gamme de température suffisante, et l'électronique de détection n'est pas optimisée pour la détection des signaux de

l'hélium-3 dans ce type d'échantillon. Dans ces conditions expérimentales, s'il est possible de détecter la présence d'hélium-3 et de mesurer les temps de relaxation transversaux et longitudinaux, alors il sera possible ultérieurement de mesurer de manière plus précise ces signaux avec du matériel mieux adapté à cet élément et d'explorer une gamme de température plus importante pour ainsi remonter aux données sur l'hélium-3.

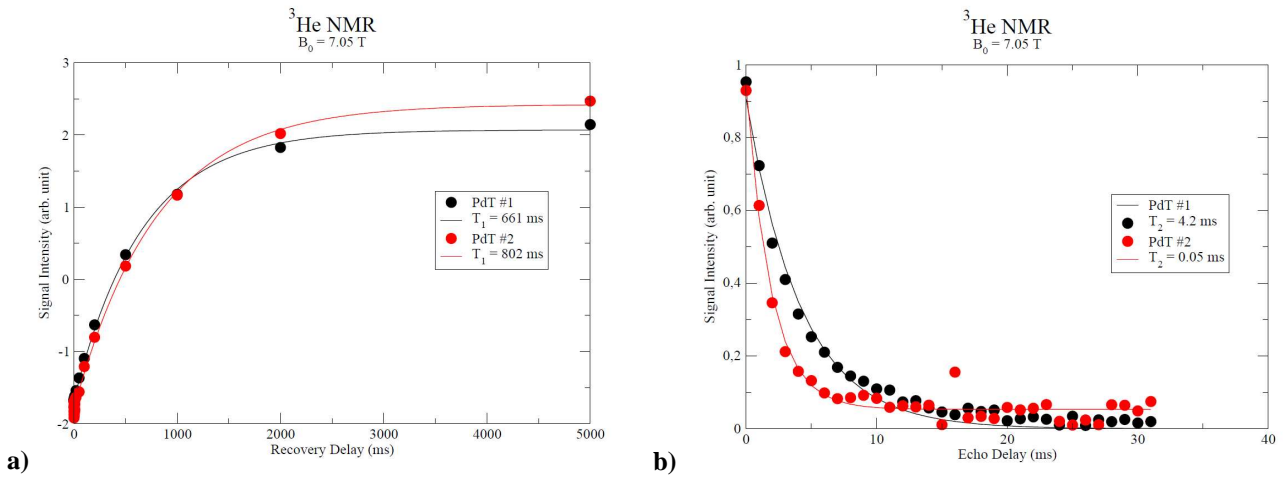
La figure 3.16 montre le spectre RMN obtenu sur les deux échantillons. La quantification du déplacement chimique sur ces échantillons s'est faite en utilisant une ampoule d'hélium-3 gazeux (pression ~ 1 - 2 bar) comme référence. PdT #1 et PdT #2 présentent un signal très large indiquant une très forte inhomogénéité du champ magnétique, sans doute à cause de forts effets de susceptibilité magnétique du palladium. Ils présentent un déplacement chimique très proche de l'hélium-3 sous forme gazeuse. Il a pu être mesuré les temps de relaxation longitudinale  $T_1$  (figure 3.17a), transversale  $T_2$  mesurée par échos de Hahn (figure 3.17b) et  $T_{2m}$  mesurée à l'aide de séquences CPMG (figure 3.18). De ces mesures, on constate que  $T_{2m} < T_1$ , sous-entendant que l'hélium-3 se retrouve principalement dans des bulles (et confirmé par des observations au MET). Les valeurs de  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_{2m}$  ne sont cependant pas comparables à celles de la littérature puisqu'elles dépendent de nombreux facteurs tels le champ  $B_0$ , les temps d'échos  $\tau_e$  et  $\tau_{180}$  ou encore la quantité de tritium résiduelle des échantillons. Il faudra donc faire des études relatives dans nos conditions expérimentales.

Remarques :

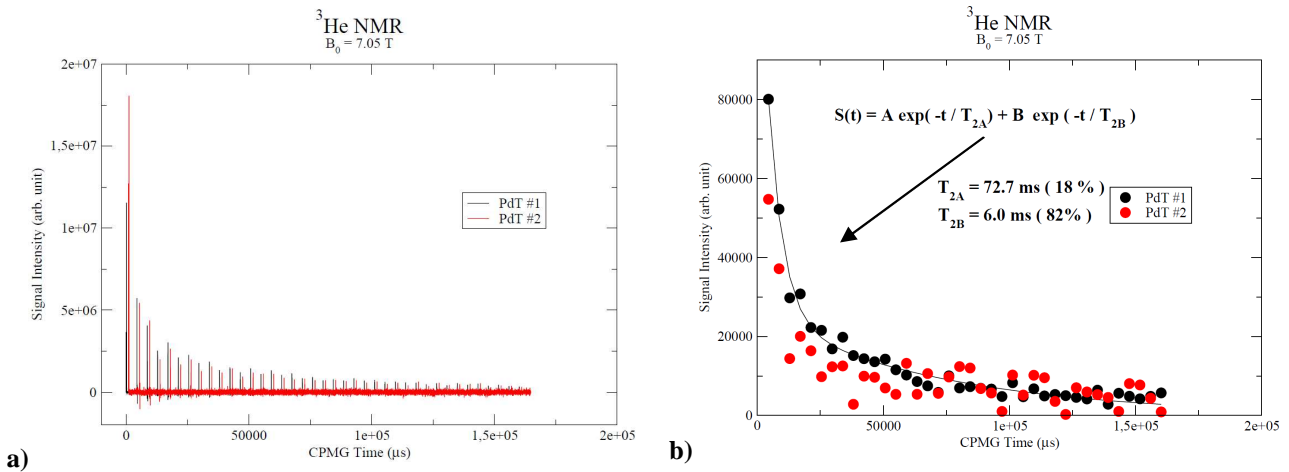
- le  $T_{2m}$  de l'échantillon PdT #2 n'a pas été calculé en raison d'un mauvais rapport signal / bruit.
- Pour l'échantillon PdT #1, une simple fonction exponentielle n'a pas permis de déterminer franchement  $T_{2m}$ . Il a dû être obtenu à l'aide d'une double exponentielle donnant une valeur  $T_{2A}$  et  $T_{2B}$ . Cette décroissance en double exponentielle est sans doute la signature des effets de couplage entre les gradients de champ magnétique interne (la largeur de spectre à mi-hauteur de l'ordre de 100 ppm, ou 50 kHz, de la figure 3.16 est la signature de la distribution du champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon) et des effets de diffusion plus ou moins restreinte [GREBENKOV 06]. Bowman, lui, attribue cette décroissance non exponentielle aux différences d'environnement de l'hélium (distribution de tailles de bulles, pressions différentes...) [BOWMAN 78]. Des analyses plus fines de ces phénomènes pourront être faites en mesurant leurs variations avec la température.



**Figure 3.16 : Spectre RMN de l'hélium-3 des échantillons PdT #1 (He / Pd = 0,210) et PdT #2 (He / Pd = 0,104).**



**Figure 3.17 :** a) Mesures des temps de relaxation longitudinaux ( $T_1$ ) et b) transversaux ( $T_2$ ) des échantillons PdT #1 (He / Pd = 0,210) et PdT #2 (He / Pd = 0,104).



**Figure 3.18 :** Mesures de  $T_{2m}$  à l'aide de séquences CPMG : a) vue globale et b) calcul de  $T_{2m}$  à partir des données issues de a) des échantillons PdT #1 (He / Pd = 0,210) et PdT #2 (He / Pd = 0,104).

Ces essais de mesures sur des échantillons de palladium vieillis se sont révélés très encourageants pour mener des études plus poussées. Ces tests ont permis de valider la sensibilité de la détection de l'hélium-3, le choix d'un champ magnétique de 7,05 T (spectromètres disponibles au laboratoire de Saclay) et le conditionnement de l'échantillon (poudre de Pd diluée à 50% avec une poudre inerte  $TiO_2$  pour diminuer les effets de susceptibilité magnétique).

L'acquisition d'un matériel optimisé (sonde dédiée à l'hélium-3), prévu courant 2010, permettra de réaliser ces expériences sur un spectromètre dédié à la RMN d'échantillons en phase solide (champ magnétique de 7,05 T) avec une électronique de détection plus récente. En outre, il sera possible d'explorer des gammes de température allant de 120 K à 400 K (refroidissement à l'azote), ce qui est indispensable pour déterminer la transition de phase fluide – solide de l'hélium-3 à l'intérieur des bulles et ainsi pouvoir remonter à leur pression interne. Compte tenu de la pression des bulles qui est censée diminuer au cours du vieillissement et de la plage de température accessible avec la sonde, cette technique se destine aux mesures sur de jeunes échantillons, puisque la température de transition fluide – solide va dans le même sens que la pression des bulles. Cette technique était auparavant destinée à des échantillons contenant au moins  $10^{20}$  atomes d'hélium-3, soit ayant vieilli



environ 6 mois. L'amélioration de la sensibilité des appareils de mesures permettra d'étudier à présent des échantillons moins âgés.

### 3 Mesure du gonflement macroscopique de poudres vieilles par pycnométrie.

La mesure du gonflement macroscopique sur des poudres vieilles s'est effectuée ici par pycnométrie. En effet, en mesurant la densité d'une poudre de référence n'ayant pas vieilli, et en la comparant à celle d'une poudre vieillie, il est possible de remonter au gonflement du matériau.

Le gonflement  $G$  (en %) du matériau s'exprime de la manière suivante :

$$G_{\%} = \frac{d_{ini} - d_{agé}}{d_{ini}} \times 100 \quad [3.11]$$

où  $d_{ini}$  est la densité de la poudre de base non vieillie et  $d_{agé}$  celle de la poudre vieillie.

#### 3.1 Principe de la mesure.

Il s'agit de calculer la densité d'un échantillon en mesurant le volume  $V_{ech}$  d'un échantillon de masse connue  $m_{ech}$ . Le pycnomètre utilisé est un modèle automatique de la marque Quantachrome (*Micro-UltraPyc 1200e*), installé en boîte à gants. Le schéma du principe de fonctionnement de l'appareil est présenté sur la figure 3.19. L'appareil dispose d'une cellule porte-échantillon de volume connu ( $V_c$ ) et d'un volume additionnel calibré ( $V_a$ ). La mesure du volume  $V_{ech}$  se réalise en deux étapes :

- L'arrivée de gaz sur l'échantillon se fait par l'ouverture de la vanne  $V_0$  ( $V_1$ ,  $V_2$  fermées), jusqu'à ce que la pression dans le volume  $V_c - V_{ech}$ , mesurée par le capteur  $C_p$ , ait atteint une valeur seuil.
- Une fois la pression stabilisée ( $P_1$ ), la vanne  $V_1$  s'ouvre, laissant le gaz se détendre dans le volume additionnel  $V_a$ . La nouvelle pression, dans le volume  $V_a + V_c - V_{ech}$ , est notée  $P_2$ .

En supposant le gaz parfait (la pression gazeuse appliquée sur l'échantillon n'excède pas 2 bar), le volume de l'échantillon s'exprime de la façon suivante :

$$V_{ech} = V_c + \frac{V_a}{1 - (P_1 / P_2)} \quad [3.12]$$

La masse volumique  $\rho_{ech}$  de l'échantillon se calcule par le rapport  $\frac{m_{ech}}{V_{ech}}$  et sa densité par le rapport de  $\rho_{ech}$  sur la masse volumique d'un corps de référence, l'eau dans la majorité des cas ( $\rho_{eau}$  pris à  $1 \text{ g/cm}^3$ ).

Une fois la mesure réalisée, la vanne  $V_2$  s'ouvre et laisse le gaz s'échapper vers le milieu extérieur.

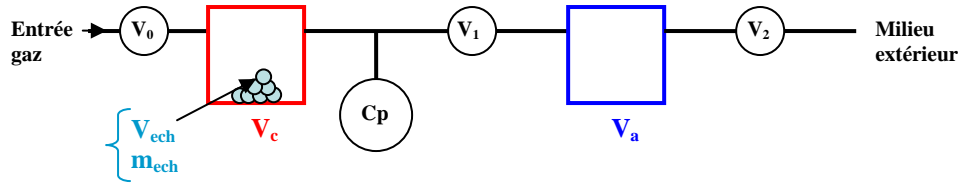


Figure 3.19 : Principe de fonctionnement du pycnomètre à gaz.

Remarque : Le dispositif fonctionne à l'aide d'une surpression de gaz par rapport à l'extérieur, et les pressions mesurées sont donc relatives aux conditions ambiantes, mais il est également possible de relier  $V_2$  vers une pompe à vide. Le premier mode de fonctionnement a été retenu, car plus simple à mettre en œuvre.

### 3.2 Choix des échantillons.

Les échantillons, choisis avec un rapport He / Pd croissant, se présentent sous forme de poudres. Comme les échantillons utilisés au MET et en RMN, ceux-ci ont déjà été utilisés pour d'autres études. Le tableau 3.3 donne une description des échantillons et la valeur des rapports He / Pd théorique et mesuré pour chaque poudre.

Deux échantillons de référence ont dû être utilisés. Le premier correspond à la poudre brute, qui n'a subi aucun traitement, tandis que le second a été légèrement compacté. En effet, avant la mise en vieillissement, la poudre initiale de certains échantillons a été compactée (minimisation du volume mort dans l'éprouvette de vieillissement). La quantité de « vide » dans un volume connu de poudre de base est ainsi passée d'environ 90 % à 70 % après compactage. Compte tenu du taux de compactage relativement faible, l'effet attendu sur la densité doit être minime, mais nous avons tout de même tenu à le vérifier.

Tableau 3.3 : Caractéristiques des échantillons de poudre choisis pour les mesures de densité par pycnométrie. Les échantillons marqués en bleu proviennent des mêmes lots que ceux observés au MET.

Référence de l'échantillon	Pd poudre	Pd compacté	Échantillon 6	Échantillon 7	Échantillon 8
Description de l'échantillon	poudre brute	poudre compactée	non réalimenté	réalimenté	non réalimenté
He / Pd théorique	---	---	0,2	0,299	0,350
He / Pd mesuré	---	---	0,192	0,265	non mesuré

### 3.3 Conditions de mesures optimales.

Le type de gaz utilisé (hélium, azote), la pression appliquée sur l'échantillon, ou encore la quantité d'échantillon à prélever, ont été déterminés lors d'essais préliminaires avec de la poudre de palladium non vieillie. Les conditions expérimentales optimales retenues sont détaillées ci-dessous.

Tout d'abord, de l'hélium-4 de très haute pureté (> 99,999 %) a été choisi pour mesurer les densités des échantillons. En effet, la reproductibilité des résultats n'a pas été parfaite avec de l'azote, et les mesures de densités étaient sous-estimées, contrairement à l'hélium. Ceci s'explique parfaitement car l'hélium-4 est monoatomique et son faible rayon atomique

(environ 0,1 nm) lui permet d'entrer dans les plus petites cavités, sans interagir avec le matériau.

Le choix de la pression gazeuse appliquée n'est pas significatif, si ce n'est l'obtention de résultats stables plus rapidement quand la pression est plus importante. Il faut effectivement plusieurs cycles de mesures pour que le gaz pénètre dans tout le matériau et que l'on ait des valeurs de densités stabilisées, comme on pourra le voir sur les résultats expérimentaux (au moins une quinzaine de cycles de mesures).

Enfin, la précision sur la mesure est maximale quand le volume de l'échantillon se rapproche du volume étalon qui a servi à calibrer l'appareil. Cela implique dans le cas présent des pesées de poudre de l'ordre du gramme. La précision des mesures dépend également de la température. Il faut en effet veiller à ce que la température au cours des essais soit identique à celle de la phase d'étalonnage de l'appareil, car la dilatation thermique des différents éléments du pycnomètre entraîne un biais sur la mesure du volume de l'échantillon.

### 3.4 Résultats expérimentaux.

#### 3.4.1 Mesures de densité des échantillons non vieillis.

La figure 3.20 montre les mesures de densité (moyennes de trois essais) du palladium sous forme pulvérulente (bleu) et sous forme compactée (vert). Aucune différence significative n'est remarquée entre les deux formes de l'échantillon.

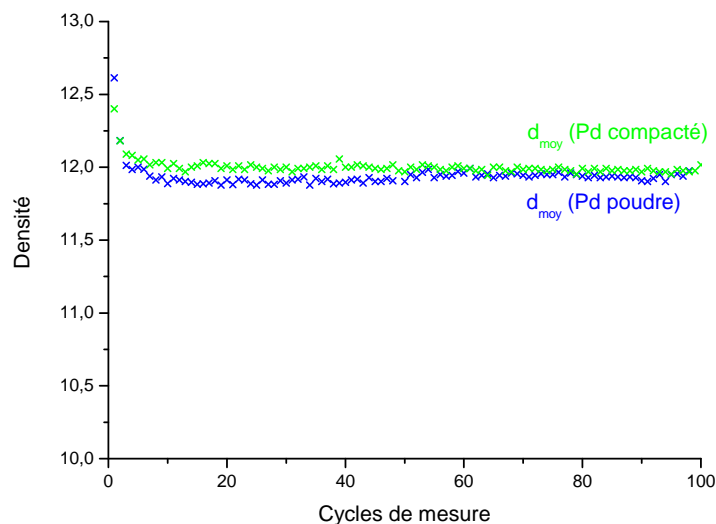


Figure 3.20 : Courbes moyennes de l'évolution de la densité au cours des cycles de mesures sur du Pd non vieilli.

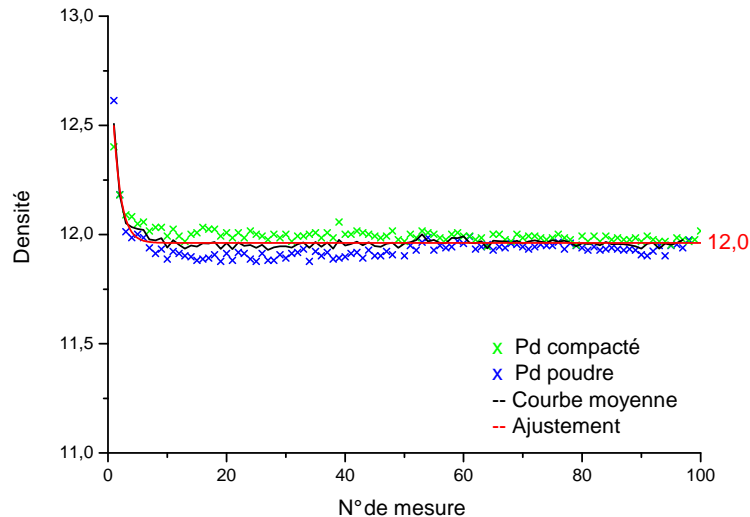
L'incertitude sur la mesure de la densité a été évaluée à l'aide d'une sphère métallique (acier inox) calibrée et certifiée NIST (*National Institute of Standards and Technology*) d'un volume comparable à la quantité de poudre introduite dans le pycnomètre.

L'écart entre le volume mesuré de la sphère et son volume certifié ne dépasse jamais 3 %. Cet écart peut s'expliquer par les différences de températures qui existent au cours des mesures, puisque celle-ci n'est pas rigoureusement contrôlée ( $\pm 1$  °C). De plus, des « courants d'air » peuvent être provoqués par le balayage constant d'azote dans la boîte à gant où est installé l'appareil.

Comme l'incertitude sur la masse de l'échantillon est négligeable ( $\Delta m / m \approx 0,02$  %) devant celle de la mesure du volume, l'incertitude sur les mesures de densités a donc été prise à 3 %

(cas le plus pénalisant). Les barres d'incertitudes sur la densité du palladium non vieilli sont visibles sur la figure 3.26.

Dans tous les cas présentés plus bas (échantillons vieillis ou non), la courbe moyenne de la densité en fonction du nombre de mesures a été ajustée à l'aide d'une fonction exponentielle décroissante tendant vers une valeur asymptotique, retenue comme densité finale du matériau.



**Figure 3.21 : courbe moyenne des essais sur Pd non vieilli (noir) et ajustement mathématique (rouge).**

Ainsi pour le palladium non vieilli servant de référence, la densité retenue est (figure 3.21) :

$$d_{\text{Pd-référence}} = 12,0 \pm 0,4$$

Cette densité correspond à la densité théorique du palladium.

### 3.4.2 Mesures de densité des échantillons vieillis.

Les séries de mesures de densité des trois échantillons ayant vieilli sous tritium sont exposées sur les figures 3.22 à 3.24. Sur ces figures, les courbes moyennes apparaissent en noir, et les ajustements mathématiques apparaissent en rouge.

- **Échantillon 6 – He / Pd = 0,192.**

D'après les essais réalisés sur cet échantillon (figure 3.22), la densité mesurée vaut :

$$d_{\text{échantillon 6}} = 9,8 \pm 0,3$$

En comparant cette valeur à celle du palladium de référence, le gonflement macroscopique de cet échantillon vaut 18,3 %.

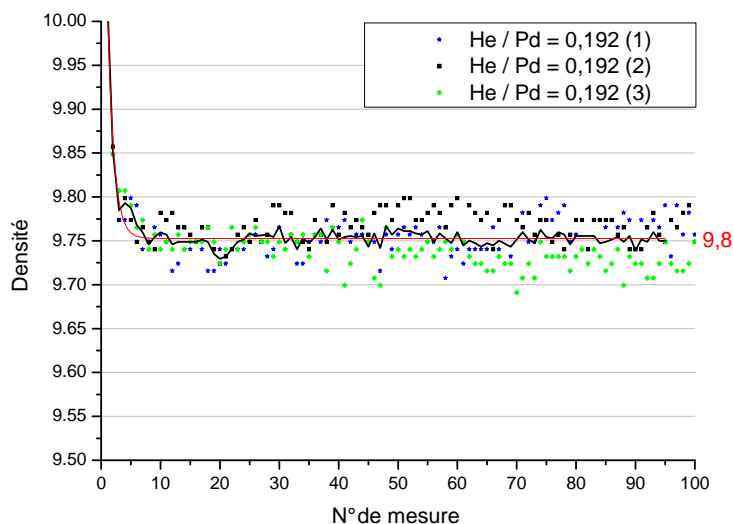


Figure 3.22 : Mesures de densité de l'échantillon 6 (points bleus, noirs et verts), courbe moyenne (noir) et ajustement mathématique (rouge).

▪ **Échantillon 7 – He / Pd = 0,265.**

La figure 3.23 indique une densité moyenne de l'échantillon 7 de :

$$d_{\text{échantillon 7}} = 9,3 \pm 0,3$$

Le gonflement associé à cette valeur de densité est de 22,5%.

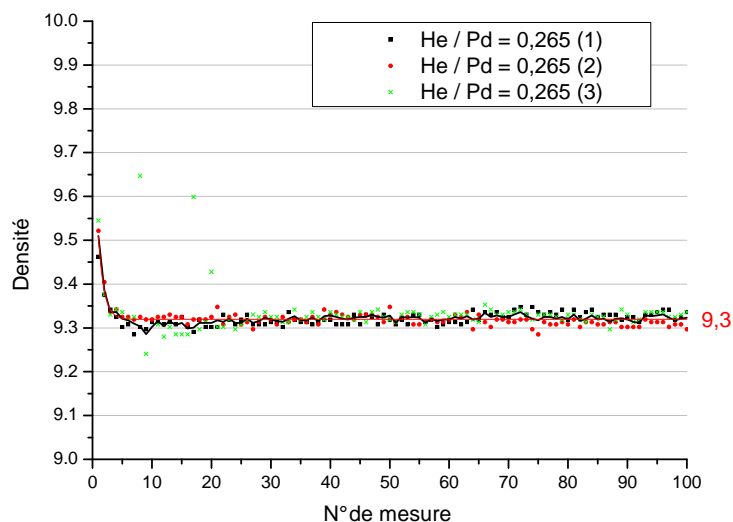


Figure 3.23 : Mesures de densité de l'échantillon 7 (points noirs, rouges et verts), courbe moyenne (noir) et ajustement mathématique (rouge).

▪ **Échantillon 8 – He / Pd = 0,350 (théorique).**

Cet échantillon, le plus vieux de tous ceux étudiés, présente une densité moyenne (figure 3.24) de :

$$d_{\text{échantillon 8}} = 11,0 \pm 0,3$$

Le gonflement macroscopique vaut dans ce cas 8,3 %. Cette valeur surprenante, compte tenu du rapport He / Pd<sub>théorique</sub> de 0,350, va être discutée dans la section suivante.

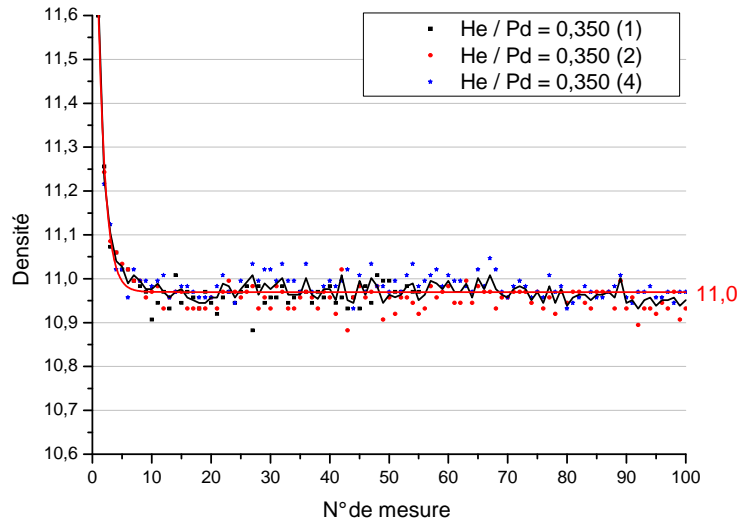


Figure 3.24 : Mesures de densité de l'échantillon 8 (points noirs, rouges et bleus), courbe moyenne (noir) et ajustement mathématique (rouge).

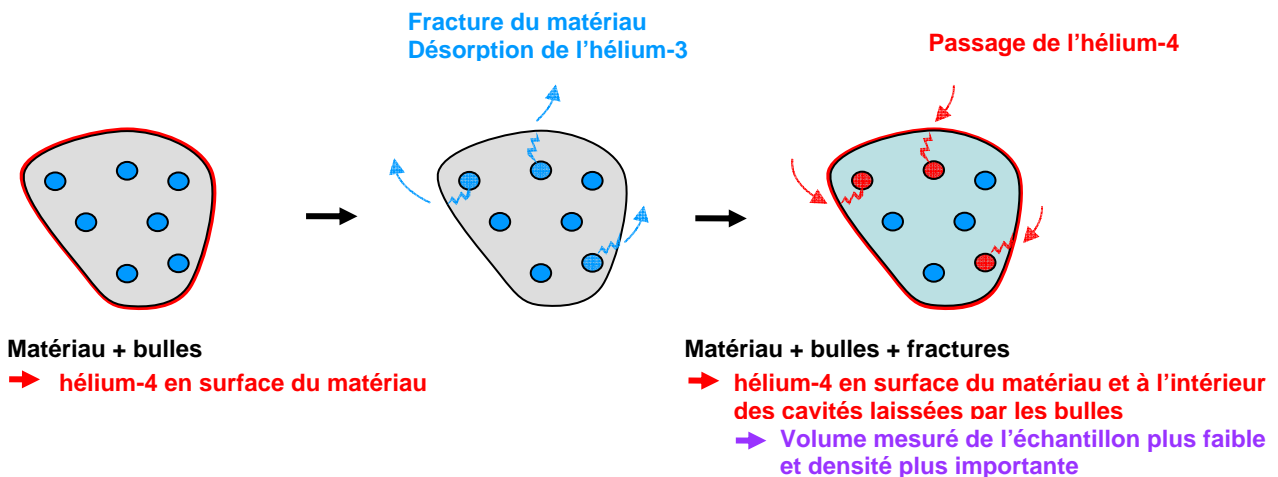
### 3.5 Synthèse des résultats – discussion.

Ces mesures de densité par pycnométrie ont mis en évidence le gonflement du matériau au cours de son vieillissement sous tritium. Ainsi, le palladium ayant une densité de référence de 12,0 voit sa densité chuter à une valeur proche de 9 suite à l'apparition de l'hélium.

Cette baisse est croissante pour les deux premiers échantillons (n° 6 et 7), en revanche le plus vieil échantillon est plus dense, et le gonflement en résultant est moins important. Ce résultat surprenant peut s'expliquer par la ruine du matériau à un stade très avancé du vieillissement qui aurait laissé s'échapper une quantité d'hélium-3 importante hors de celui-ci.

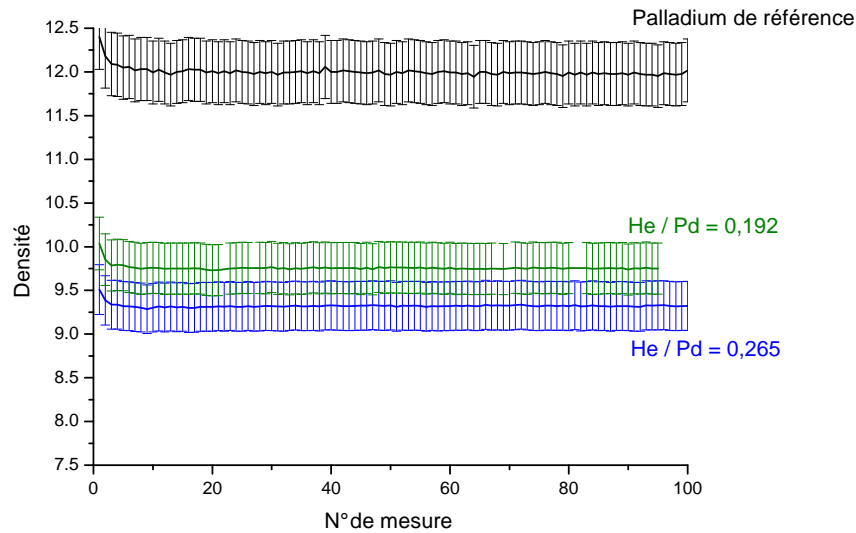
En effet, si l'on suppose que ce relargage se fait par l'apparition de fractures dans le matériau, alors l'hélium-4 introduit lors d'une mesure par pycnométrie peut pénétrer jusqu'aux cavités. On tend donc à retrouver la densité du palladium sans cavités, comme le montre la figure 3.25. Pour en avoir la certitude, il faudrait connaître le rapport He / Pd réel de cet échantillon (malheureusement non mesuré à cet instant). Un taux très inférieur à la valeur théorique consoliderait cette interprétation et confirmerait le mécanisme de désorption de l'hélium-3 par fracture du matériau.

Sans certitude sur le rapport He / Pd réel, le gonflement de l'échantillon 8 ne sera pas pris en compte dans ce qui suit.



**Figure 3.25 : Interprétation de la mesure de densité plus importante d'un échantillon ayant relargué de l'hélium-3 par fracture du réseau métallique, par rapport à un échantillon non fracturé.**

La figure 3.26 reprend toutes les valeurs de densités calculées ainsi que leurs incertitudes et le tableau 3.4 fait la synthèse des taux de gonflement calculés.



**Figure 3.26 : Superposition des mesures de densités moyennes entachées de leurs incertitudes.**

**Tableau 3.4 : Synthèse des mesures de densités et des gonflements associés.**

Échantillon	Pd référence	Échantillon 6	Échantillon 7
<b>He / Pd théorique</b>	---	0,2	0,299
<b>He / Pd mesuré</b>	---	0,192	0,265
<b>Densité moyenne</b>	12,0	9,8	9,3
<b>Gonflement macroscopique</b>	---	18,3	22,5

Les mesures de gonflement que nous avons obtenues ont été confrontées à celles disponibles dans la littérature (cf. chapitre I, section 5.5). Les mesures issues de cette étude (étoiles bleues) sont superposées à celles provenant de dilatométrie et de RMN [FOILES 01] (figure 3.27). Sur cette figure, les incertitudes sur le gonflement calculé ont été prises à 6 % (soit  $2 \frac{\Delta d}{d}$ ).

Nos résultats sont globalement cohérents avec la littérature : ils sont du même ordre de grandeur, mais la variation du gonflement en fonction de He / Pd ne semble pas linéaire. Cette tendance sera à confirmer par d'autres mesures, notamment à He / Pd faible (He / Pd < 0,2). Il faudra par ailleurs mesurer le rapport He / Pd réel de ces échantillons.

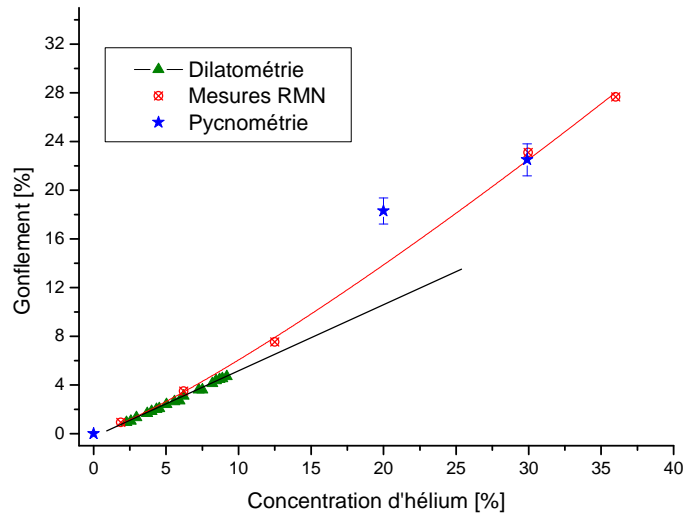


Figure 3.27 : Evolution du gonflement en fonction du rapport He / Pd théorique (★) et comparaison aux valeurs de gonflement issues de la littérature [FOILES 01].

#### 4 Conclusion – perspectives.

Cette étude avait pour but de caractériser le vieillissement du triturié de palladium à deux échelles différentes, de la caractérisation des bulles nanométriques par MET (taille, densité) et par RMN (pression interne) à la caractérisation du gonflement macroscopique qu'elles engendrent, par pycnométrie.

Les observations MET ont mis en évidence une croissance des bulles significative par rapport aux observations antérieures (entre 1,2 et 1,5 nm à 8 mois de vieillissement), puisque le diamètre moyen le plus faible observé ici vaut 2,3 nm. Quand He / Pd augmente, il a pu être constaté la formation de deux populations de cavités : une première de diamètre centré sur 2,5 nm et une seconde de diamètre centré sur 6 nm. Quant à la densité de bulles dans le matériau, celle-ci est de l'ordre de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  dans tous les échantillons, soit une valeur bien plus faible que celles mesurées lors d'autres études. Ces observations sont tout de même perfectibles puisque ces échantillons étaient destinés initialement à d'autres études et l'hélium a pu subir une réorganisation. De plus, certains étaient maintenus à stoechiométrie constante, d'autres l'ont vu diminuer selon la décroissance du tritium. La perspective la plus immédiate à cette caractérisation des bulles est l'utilisation d'échantillons dédiés spécifiquement à ces observations et si possible ayant tous vieillis dans les mêmes conditions de stockage, réalimentés dans un premier temps, car il s'agit du cas le plus « simple ».

Les essais préliminaires de RMN sur palladium vieilli se sont révélés très encourageants pour mener des études plus poussées. La faisabilité de la technique sur ce type d'échantillon a pu être vérifiée, et ces premiers essais ont permis d'affirmer que l'hélium-3 se trouve majoritairement dans des bulles. L'acquisition d'un matériel optimisé (sonde dédiée à l'hélium-3 pouvant descendre aux basses températures), prévue courant 2010, devrait permettre de mesurer la pression interne des bulles.

La pycnométrie a permis de mettre en évidence le gonflement du matériau, qui s'élève à plus de 20 % à un stade avancé du vieillissement (He / Pd (réel) = 0,265). Les valeurs que nous avons obtenues ici sont comparables à celles obtenues par RMN au cours d'autres études. Ces



mesures doivent se poursuivre pour avoir la tendance complète du gonflement au cours du vieillissement, si possible avec des échantillons aux faibles He / Pd.

Enfin, même si l'on peut discuter certains résultats, les grandes tendances observées sont justes. Ces résultats sont très importants puisque c'est la première fois que des échantillons ayant subi des temps de vieillissement aussi importants sont étudiés (MET), et c'est également la première fois que des mesures de RMN et de pycnométrie sont réalisées par le laboratoire (et la RMN est même utilisée pour la première fois en France pour mesurer la pression interne des bulles). Quant à la pycnométrie, elle n'a jamais été utilisée, à notre connaissance, pour mesurer le gonflement du tritium de palladium vieilli. L'ensemble de ces nouvelles données expérimentales sera utilisé pour la modélisation du vieillissement, notamment pour le recalage.

## CHAPITRE 4 – MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT DU TRITIURE DE PALLADIUM.

Plusieurs approches ont été proposées pour modéliser le processus de vieillissement des trititures métalliques et ont été abordées dans le chapitre 1. Quelques rappels vont être faits ici. Tout d'abord, la genèse des bulles d'hélium dans les métaux a été approchée par Wilson [WILSON 76] [WILSON 81]. Le modèle qu'il a développé permet d'expliquer la formation des bulles d'hélium-3 dans le nickel, par rencontre des atomes d'hélium-3 et auto-piégeage, en calculant les énergies de liaison de ces atomes dans les amas. Les résultats issus de ce modèle ont été repris par Cowgill [COWGILL 04] pour calculer de façon analytique les évolutions moyennes de l'hélium sous forme isolée, en paire ou piégé dans des bulles au cours des premiers jours du vieillissement.

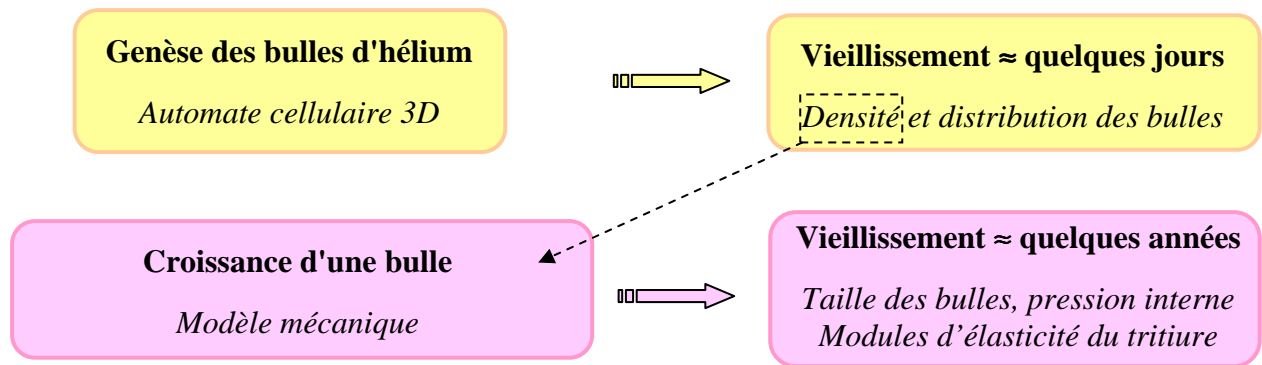
Par ailleurs, plusieurs travaux ont été entrepris autour de la croissance des bulles. On peut citer l'approche de Wölfer [WÖLFER 88], qui fait intervenir la création et l'éjection de boucles de dislocation comme mécanisme de croissance des bulles, avec des pressions requises qui se situent bien au delà du GPa. Plus récemment, Foiles et Hoyt [FOILES 01] ont prédit, par une approche de simulation atomistique, l'évolution de la pression dans les bulles ainsi que le gonflement macroscopique du matériau au cours du vieillissement.

Dans le cadre de cette étude, deux nouvelles approches sont utilisées pour simuler le vieillissement du trititure de palladium, où la germination des bulles a été dissociée de leur croissance (voir figure 4.1). La séparation des deux phénomènes est justifiée par les travaux présentés dans la littérature indiquant que les deux phénomènes sont toujours dissociés, mais aussi par nos résultats tant expérimentaux que théoriques. Ils montrent en effet que la germination a lieu sur une période de quelques jours durant lesquels la croissance des bulles est très limitée, alors qu'au-delà de la phase de germination, le phénomène de croissance des bulles est prépondérant (la formation des bulles est toujours possible mais très faible).

Le mécanisme de formation des bulles par auto-piégeage de Wilson a été repris pour être modélisé dans un automate cellulaire. Il permet d'accéder à la densité et à la distribution des bulles dans le matériau pour des temps de vieillissement de quelques jours, et donne les conditions initiales du modèle de croissance, comme montré plus loin. L'automate cellulaire présente l'avantage d'être flexible, simple à programmer et est peu coûteux en puissance de calcul. Par ailleurs, il a déjà prouvé son efficacité plusieurs fois pour modéliser des aspects diffusionnels [HUALONG 99] ; il est donc adapté à ce stade du vieillissement qui est régi par la diffusion de l'hélium-3. Enfin, contrairement à un modèle analytique ne donnant que des valeurs moyennes, l'automate cellulaire permet de prédire les fluctuations temporelles et spatiales du système.

Le second modèle, basé sur la Mécanique des Milieux Continus, simule la croissance des bulles. Il permet d'accéder à la pression, à la taille des bulles et aux caractéristiques mécaniques (modules d'élasticité) et géométriques (gonflement) du matériau pour des temps de vieillissement beaucoup plus longs. L'intérêt principal de cette approche par la mécanique des milieux continus, contrairement aux simulations atomistiques, est la faible puissance de calcul requise. Ainsi, elle permet d'étudier assez rapidement l'influence de divers paramètres sur la croissance des bulles.

Remarque : L'utilisation de la mécanique des milieux continus à l'échelle nanométrique peut être discutable, mais il sera montré plus loin que les résultats issus de ce modèle sont cohérents avec les observations expérimentales.



**Figure 4.1 : Schéma des modèles développés pour le vieillissement des triturations métalliques.**

Le modèle rendant compte de la formation des bulles va être détaillé dans un premier temps, et il sera illustré avec des résultats généraux. Ensuite l'impact de la mobilité de l'hélium sur la formation des bulles, mais aussi celui de la présence de sites de piégeage seront montrés. Ces résultats seront confrontés au modèle analytique de la formation des bulles développé par Cowgill [COWGILL 04].

Dans un second temps, le modèle mécanique de croissance des bulles sera décrit, et les évolutions mécaniques et géométriques du matériau au cours du vieillissement seront présentées. Ensuite, le modèle sera recalé sur les divers résultats expérimentaux acquis lors de cette étude. Enfin, dans une dernière partie, une variante du modèle mécanique sera présentée. La conclusion mettra en avant des pistes d'amélioration, que ce soit pour les modèles eux-mêmes ou au niveau des paramètres d'entrée et de recalage utilisés.

## 1 Genèse des bulles d'hélium.

### 1.1 Description de l'automate cellulaire.

La genèse des bulles d'hélium a été modélisée grâce à un automate cellulaire. Un tel modèle peut être résumé, dans le cas 2D, à une grille régulière de « cellules » ayant chacune un « état » qui peut évoluer au cours du temps. L'état d'une cellule au temps  $t + 1$  est fonction de l'état au temps  $t$  des cellules au voisinage. À chaque nouveau pas de calcul, les mêmes règles sont appliquées simultanément à toutes les cellules de la grille, produisant une nouvelle « génération » de cellules dépendant entièrement de la génération précédente. Ce sont en général des règles simples qui gouvernent le changement d'état des cellules, mais elles peuvent rendre compte de phénomènes très complexes.

L'automate développé ici considère un bloc de trituration de palladium « modèle », constitué par un assemblage de cellules cubiques, où est modélisé le réseau cubique à faces centrées du palladium, et l'on dispose de manière aléatoire des atomes de tritium dans les sites octaédriques, en respectant la stoechiométrie du trituration de palladium  $T / Pd = 0,63$  (voir figure 4.2). La présence de sites de piégeage est possible (optionnelle).

Pour obtenir des résultats statistiquement représentatifs, il est nécessaire de considérer un volume de matière susceptible de donner naissance à un nombre de bulles suffisamment grand (typiquement plusieurs dizaines).

La distance moyenne entre les bulles  $d$  est reliée au nombre de bulles  $n_B$  contenues dans un volume  $V$  par :

$$d = \left( \frac{V}{n_B} \right)^{1/3} \quad [4.1]$$

ce qui donne pour une densité de bulles de  $1,25 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  [FABRE 05],  $d \approx 4,3 \text{ nm}$  (résultat basé sur des observations après plusieurs mois de vieillissement : la phase de germination des bulles peut être considérée comme terminée).

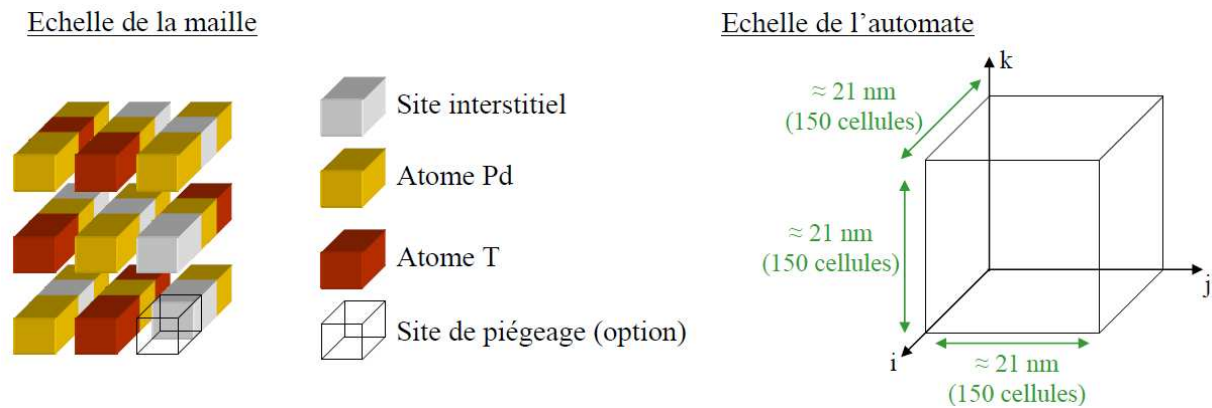
Par ailleurs, la distance  $\delta$  entre deux sites interstitiels octaédriques du tritium vaut :

$$\delta = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad [4.2]$$

Avec  $a_{\text{PdT}} = 0,4029 \text{ nm}$  [HSU 79], on obtient  $\delta \approx 0,28 \text{ nm}$ .

En prenant  $\delta$  comme largeur de cellule, le nombre de cellules susceptibles de donner naissance à une bulle est  $(d / \delta)^3 \approx 5.000$ . Ainsi, il faut environ 500.000 cellules pour permettre la nucléation d'une centaine de bulles.

L'automate, dans sa configuration actuelle, contient  $150 \times 150 \times 150$  cellules, soit 3.375.000. Il y a donc 1.687.500 atomes de palladium (une cellule sur deux) et 1.063.125 atomes de tritium pour respecter la stoechiométrie  $\text{PdT}_{0,63}$ . À l'échelle de l'automate, l'équivalent d'un bloc de matière d'environ 21 nm de côté est considéré, comme on peut le voir sur la figure 4.2 ci-dessous.



**Figure 4.2 : Représentation des échelles micro et macroscopique de l'automate cellulaire.**

Chaque cellule est localisée dans l'espace grâce à un jeu de coordonnées  $(i, j, k)$ . Par ailleurs, le réseau de cellules est supposé périodique, autrement dit, le voisin de gauche de la cellule  $(i, 1, k)$  est la cellule  $(i, j_{\text{max}}, k)$  et le voisin de droite de la cellule  $(i, j_{\text{max}}, k)$  est la cellule  $(i, 1, k)$ . Il en est de même selon les directions  $i$  et  $k$ .

À chaque instant, une cellule  $(i, j, k)$  est caractérisée par son état  $E(i, j, k)$ . Dans le cas présent, 6 états sont possibles, à savoir :

- $E(i, j, k) = 0$  cellule non occupée (site interstitiel vide),
- $E(i, j, k) = 1$  cellule occupée par un atome d'hélium,
- $E(i, j, k) = 2$  cellule occupée par un atome de tritium,
- $E(i, j, k) = 3$  cellule appartenant à une bulle,
- $E(i, j, k) = 4$  cellule occupée par un atome de palladium,
- $E(i, j, k) = 5$  cellule occupée par un site de piégeage (lacune dans le réseau du Pd par exemple).

Le modèle traduit les phénomènes physiques suivants :

- la diffusion des atomes de tritium,
- la génération des atomes d'hélium-3 par décroissance du tritium,
- la diffusion et l'auto-piégeage des atomes d'hélium,
- la formation des bulles,
- la croissance des bulles (à court terme seulement),
- la présence de sites de piégeage.

Remarque : il faut noter que les atomes de palladium demeurent fixes tout au long des calculs, et que le système ne contient initialement aucune bulle.

Comme annoncé dans la partie bibliographique (chapitre 1), le coefficient de diffusion de l'hélium dans le palladium n'a jamais été mesuré expérimentalement à notre connaissance. Certains auteurs l'évaluent à l'aide de calculs, comme Cowgill [COWGILL 04] qui l'estime, d'après les observations de densité de bulles de Thomas et Mintz [THOMAS 83], à  $3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à température ambiante, ou encore Xia [XIA 06], par dynamique moléculaire, qui extrapole une valeur de  $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 300 K.

Le pas de temps du calcul  $\Delta t$  a été fixé à 1 seconde. Cela permet d'obtenir un coefficient de diffusion pour l'hélium  $D_{\text{He}}$  au maximum égal à  $5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (détaillé plus bas), donc dans l'ordre de grandeur des valeurs disponibles dans la littérature. Un pas de temps plus faible aurait permis d'avoir un coefficient de diffusion plus élevé mais aurait entraîné des temps de calculs très importants.

À chaque pas de temps, l'état de chacune des cellules de l'automate est remis à jour en fonction des règles décrites dans les sections suivantes.

## 1.2 Génération des atomes d'hélium.

Lors du balayage des cellules de l'automate, la probabilité de génération  $p_G$  d'un atome d'hélium, par unité de temps, dans une cellule contenant un atome de tritium, a pour expression  $p_G = \lambda_T \times \Delta t = 1,779 \cdot 10^{-9}$ , déduite de la constante de décroissance radioactive du tritium  $\lambda_T = 1,779 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  et du pas de Monte Carlo  $\Delta t = 1 \text{ s}$ . Dans le cas où la décroissance a lieu, l'état de la cellule contenant l'atome de tritium passe de  $E(i, j, k) = 2$  à  $E(i, j, k) = 1$ . L'atome de tritium disparu est remplacé instantanément par un nouvel atome de tritium introduit dans une cellule non occupée et choisie aléatoirement. On suppose ainsi que le système est maintenu à stoechiométrie constante (figure 4.3).

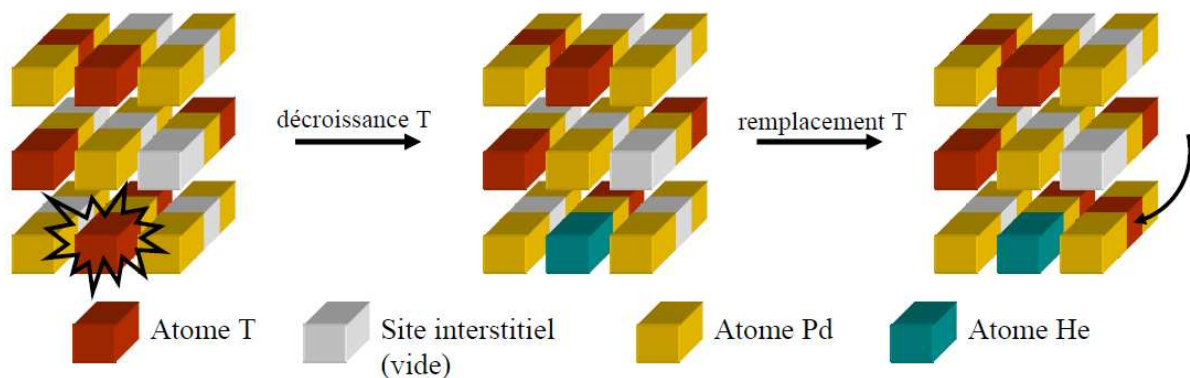


Figure 4.3 : Représentation schématique de la génération d'hélium et du maintien du tritium à stoechiométrie constante.

### 1.3 Diffusion des atomes de tritium et d'hélium-3.

Des essais préliminaires ont montré que la technique classique consistant à effectuer un balayage suivant l'ordre naturel (c'est-à-dire  $k$  fixé de 1 à  $k_{\max}$ ,  $i$  et  $j$  variant respectivement de 1 à  $i_{\max}$  et de 1 à  $j_{\max}$ ) conduisait à un mouvement d'ensemble des atomes de tritium et d'hélium, aboutissant à une distribution hétérogène de ceux-ci après un grand nombre de pas. Un balayage aléatoire des cellules a donc été introduit.

#### 1.3.1 Diffusion des atomes de tritium.

La prise en compte de la diffusion du tritium dans le modèle a été nécessaire. En effet, comme les atomes de tritium et d'hélium-3 occupent les mêmes sites interstitiels, l'absence de diffusion des atomes de tritium, très majoritaires dans ces sites, bloquait la diffusion de l'hélium-3.

Les règles de diffusion sont assez simples pour le tritium. Lorsque la cellule ( $i, j, k$ ) est occupée par un atome de tritium, la diffusion est possible a priori. Parmi les cellules les plus proches voisines de l'atome de tritium considéré, celles non occupées, si elles existent, sont répertoriées. L'atome de tritium migre alors vers l'une d'elles, de manière aléatoire, avec une probabilité  $P_T$  égale à 1. Cela permet de modéliser la diffusion rapide du tritium dans le palladium ( $D_T \approx 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), comparée à celle de l'hélium ( $D_{He} \approx 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cela impose pour l'hélium une probabilité de saut vers une cellule voisine libre très inférieure à l'unité.

#### 1.3.2 Diffusion des atomes d'hélium.

Les règles de diffusion pour l'hélium sont différentes, le calcul prenant en compte l'état des cellules au voisinage « étendu » de l'atome d'hélium considéré (les premiers et seconds voisins de type « interstitiels »). Plusieurs cas sont distingués, selon que les cellules voisines d'un atome d'hélium sont libres ou non, occupées par des atomes d'hélium ou non, situées au voisinage d'une bulle d'hélium ou non (la formation des bulles est expliquée dans ce qui suit). Le tableau 4.1 ci-dessous résume tous les cas possibles et les actions résultantes dans chaque cas.

**Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des conditions de diffusion d'un atome d'hélium dans l'automate.**

Condition 1	Condition 2	Action
Une ou plusieurs cellule(s) voisine(s) libre(s)	Pas de bulle à proximité, pas d'atome d'hélium au voisinage (plus proches voisins)	Diffusion aléatoire vers une cellule voisine libre (probabilité $P_1$ )
	Bulle à proximité, pas d'atome d'hélium au voisinage (plus proches voisins)	Diffusion « forcée » vers la bulle ( $P_2 \approx 1$ ): affinité d'un atome d'hélium-3 pour une bulle
	Un des plus proches voisins est un atome d'hélium (proximité d'une bulle ou non) ⇒ paire d'atomes d'hélium	Auto-piégeage des atomes d'hélium-3 : Migration possible uniquement si la paire se dissocie (Probabilité de dissociation $q$ très faible)
Pas de cellule voisine libre		Pas de migration possible
Site de piégeage au voisinage		Diffusion instantanée dans le site ( $P_3 = 1$ )

## 1.4 Formation des bulles d'hélium.

Parmi toutes les hypothèses envisageables, deux modes de formation d'une bulle ont été considérés :

- La rencontre d'un atome d'hélium libre et d'une paire d'atomes d'hélium. Dans ce cas, seules quelques configurations spatiales sont rendues possibles, de manière à ne former que des bulles de faible « rayon de giration », revenant à minimiser leur énergie de surface, et les rendant donc « équiaxes » (le calcul du rayon de giration est apparu plus discriminant que le calcul de la surface de la bulle pour déterminer les configurations minimisant l'énergie de surface).




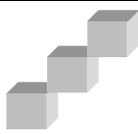
Le calcul du rayon de giration est donné par la relation suivante :

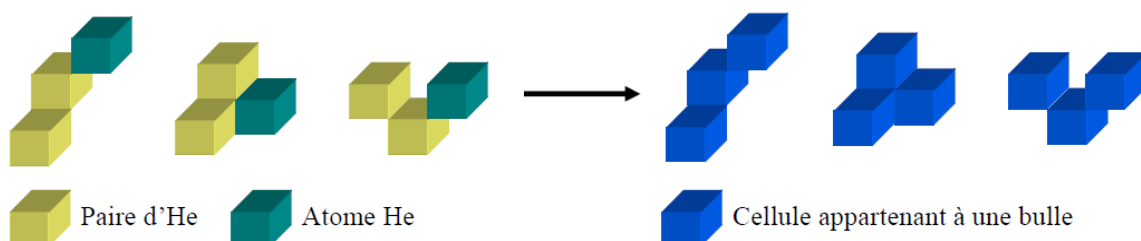
$$r_{\text{gir}} = \left[ \frac{1}{N_c} \sum_{k=1}^{N_c} \Omega B_k^2 \right]^{1/2} \quad [4.3]$$

où  $\Omega$  est le centre de gravité de la bulle,  $N_c$  est le nombre de cellules constituant la bulle, et  $B$  est le centre de gravité de chaque cellule.

La configuration spatiale des bulles ne se limite pas au rayon de giration minimum, mais un degré de liberté est autorisé, sans lequel la formation des bulles serait trop limitée. Le tableau 4.2 donne les rayons de giration pour les différentes combinaisons possibles à 3 cellules. Les trois premières configurations sont acceptées, comme indiqué sur la figure 4.4. Si la rencontre d'un atome d'hélium isolé et d'une paire ne se fait pas selon l'une des trois configurations spatiales de la figure 4.4 alors l'atome d'hélium isolé poursuit sa migration sans interaction (i.e. sans formation de bulle).

**Tableau 4.2 : Calcul des rayons de giration correspondant aux différentes configurations spatiales de trois cellules de type « bulle ».**

Configuration spatiale				
Rayon de giration [unité arbitraire]	0,77	0,94	1,05	1,15



**Figure 4.4 : Configurations retenues pour la formation des bulles par rencontre d'un atome d'hélium isolé et d'une paire.**

- La rencontre d'un atome d'hélium libre et d'un site de piégeage. Lorsqu'un site de piégeage se trouve parmi les voisins d'un atome d'hélium, ce dernier migre dans le

site de piégeage ( $P_3 = 1$ ) pour former une bulle (figure 4.5). L'hélium est alors en solution solide de substitution.

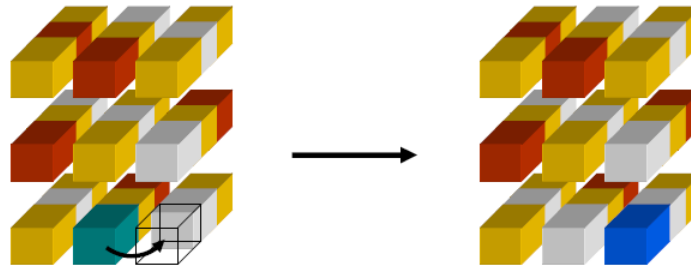


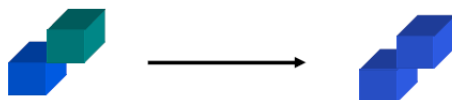
Figure 4.5 : Formation d'une bulle par migration d'un atome d'hélium sur un site de piégeage.

### 1.5 Croissance des bulles.

La croissance des bulles est très limitée dans le modèle puisqu'elle est assez difficile à traiter avec un automate cellulaire. Il faut en effet calculer les configurations géométriques des bulles ayant un rayon de giration minimal, et elles deviennent de plus en plus nombreuses au cours de la croissance de la bulle. Ce nombre devient considérable quand un degré de liberté est accordé sur la configuration possédant le rayon de giration minimal.

Dans le modèle, seule la croissance des bulles formées par la rencontre d'un atome d'hélium et d'une lacune est autorisée, jusqu'à une configuration à 3 cellules, selon le principe expliqué sur la figure 4.6. Cela permet d'avoir des géométries de bulles similaires dans tout le matériau. Quand la bulle a atteint sa taille maximale, tout atome d'hélium isolé se trouvant à proximité de l'une d'elles sera systématiquement « absorbé », c'est-à-dire que le nombre d'atomes d'hélium dans la bulle augmente, sans changement de géométrie.

Passage de 1 à 2 cellules (toutes les configurations spatiales équivalentes)



Passage de 2 à 3 cellules (3 configurations retenues)

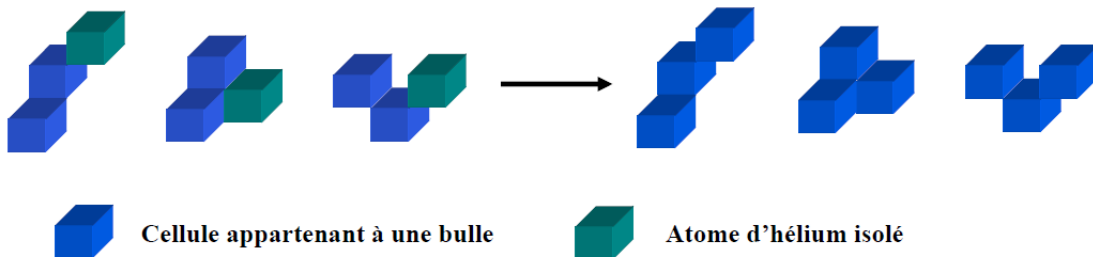


Figure 4.6 : Croissance des bulles formées à partir d'un site de piégeage: configurations spatiales pour les passages de 1 à 2 cellules et de 2 à 3 cellules.

Remarque : Dans la configuration actuelle de l'automate, les bulles ne possèdent que trois cellules au maximum. Faire grossir les bulles davantage ferait augmenter leur attractivité. Mais la configuration appliquée dans l'automate, par rapport à une « vraie » croissance, ne doit pas influencer de manière significative les résultats, compte tenu du temps de vieillissement modélisé de l'ordre de quelques jours seulement qui ne doit pas permettre une croissance significative des bulles de toute façon.



## 1.6 Estimation du coefficient de diffusion de l'hélium-3 dans le modèle.

Le coefficient de diffusion  $D_{\text{He}}$  est lié à la probabilité de saut  $P_1$  dans l'automate et au pas de temps appliqué. Pour le calcul de  $D_{\text{He}}$ , un automate cellulaire analogue à celui détaillé précédemment est utilisé, à la différence près que les atomes d'hélium ne peuvent ni s'auto-piéger, ni se fixer sur des sites de piégeage. Deux surfaces libres ont également été imposées en  $i = 0$  et en  $i = L$ , c'est-à-dire que tout atome d'hélium se trouvant à proximité d'une telle surface sera retiré de l'automate, sans possibilité de pouvoir le réintégrer par la suite. La figure 4.7 ci-dessous illustre de manière schématique le modèle.

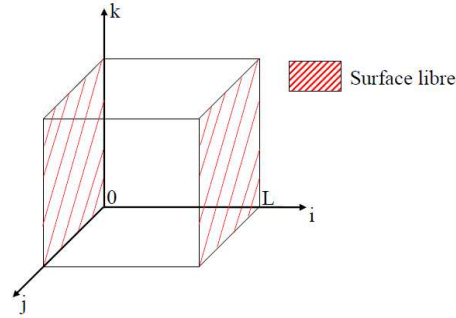


Figure 4.7 : Représentation schématique de l'automate cellulaire utilisé pour calculer le coefficient de diffusion de l'hélium.

Dans cette configuration, la concentration en hélium  $C_{\text{He}}$  ne dépend que de l'abscisse  $i$  et du temps, et son évolution est régie par la loi de Fick :

$$\frac{\partial C_{\text{He}}}{\partial t} = D_{\text{He}} \frac{\partial^2 C_{\text{He}}}{\partial i^2} + \dot{n}_{\text{He}} \quad [4.4]$$

où  $C_{\text{He}}$  est exprimée en nombre d'atomes d'hélium par atome de palladium ;  $D_{\text{He}}$  désigne le coefficient de diffusion macroscopique et  $\dot{n}_{\text{He}}$  le nombre d'atomes d'hélium générés par site interstitiel et par unité de temps. Ce paramètre a pour expression  $\dot{n}_{\text{He}} = 0,63 \times \lambda_T$  pour le tritium  $\text{PdT}_{0,63}$  car la probabilité pour qu'un site contienne un atome de T est de 0,63.

En régime stationnaire,  $\frac{\partial C_{\text{He}}}{\partial t} = 0$ , et avec les conditions aux limites  $C_{\text{He}}(0) = 0$  et  $C_{\text{He}}(L) = 0$ , l'équation [4.4] s'intègre analytiquement pour donner un profil de concentration parabolique :

$$C_{\text{He}}(i) = \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{2D_{\text{He}}} i(L-i) \quad [4.5]$$

La concentration maximale, atteinte en  $i = L/2$ , a pour expression :

$$C_{\text{He max}} = \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{8D_{\text{He}}} L^2 \quad [4.6]$$

L'identification de  $C_{\text{He max}}$  [ppm] à partir des résultats fournis par l'automate cellulaire permet donc d'estimer  $D_{\text{He}}$  au moyen de la relation :

$$D_{\text{He}} = \frac{\dot{n}_{\text{He}} L^2}{8C_{\text{He max}}} \quad [4.7]$$

Afin de s'assurer que le régime stationnaire était atteint, les calculs ont été effectués jusqu'à un temps de vieillissement minimum de 15 jours, pour  $P_1$  compris entre 0,005 et 1. La figure 4.8 montre l'évolution temporelle du nombre total d'atomes d'hélium contenus dans le

système. Pour  $P_1$  variant de 1 à 0,02, le régime quasi-stationnaire est atteint dès 8 jours, tandis que pour  $P_1 = 0,01$  il est atteint au bout de 15 jours. Enfin pour  $P_1 = 0,005$ , le calcul a du être poursuivi jusqu'à 23 jours pour atteindre le régime quasi-stationnaire.

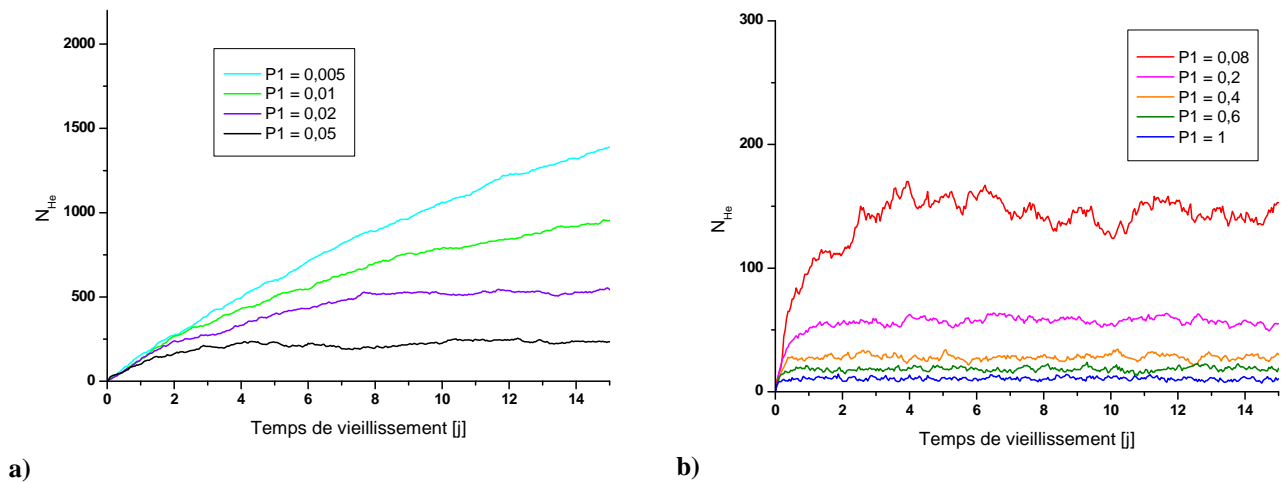


Figure 4.8 : Évolution temporelle du nombre d'atomes d'hélium contenus dans l'automate cellulaire de diffusion libre : a) probabilité de saut faible et b) probabilité élevée.

Remarque : Les courbes correspondant aux jeux de paramètres  $0,2 \leq P_1 \leq 1$  sont des courbes moyennes de 6 réalisations, puisque les quantités d'hélium dans le système sont très faibles, et donc très fluctuantes. Les coefficients de diffusion calculés par la suite pour ces probabilités sont également moyennés sur 6 réalisations.

La figure 4.9 illustre la détermination de  $D_{He}$  dans le cas où  $P_1 = 0,05$ . Le profil de concentration est obtenu en regroupant les cellules de l'automate dix par dix de manière à limiter la dispersion, puis il est ajusté à l'aide d'une fonction parabolique. On vérifie dans ce cas que le maximum est atteint pour  $i = 77$  (numéro de cellule de l'automate), valeur très proche de la valeur théorique  $L / 2 = 75$ .

Dans cet exemple, de la mesure de  $C_{He \max} = 206,9$  appm (ppm par atome de palladium) on déduit suivant la relation [4.7]  $D_{He} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  soit  $2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , en prenant  $L = 21 \text{ nm}$  comme largeur de l'automate cellulaire. Cette valeur est bien de l'ordre de grandeur attendu.

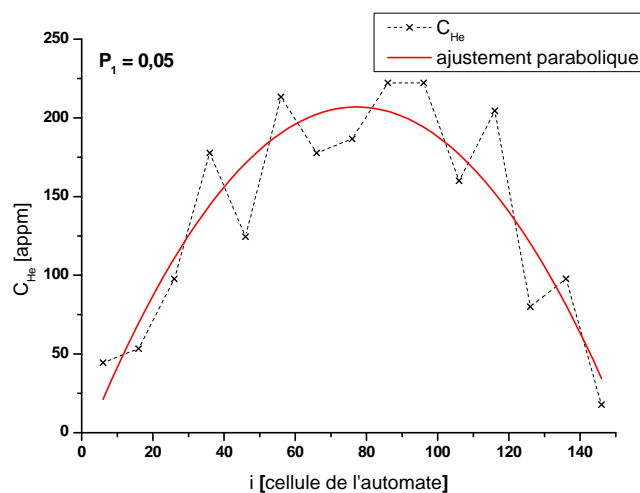


Figure 4.9 : Profil de concentration en hélium (régime stationnaire) dans le cas  $P_1 = 0,05$  et ajustement à l'aide d'une fonction parabolique.

La figure 4.10 ci-dessous donne l'évolution du coefficient de diffusion de l'hélium en fonction de  $P_1$ , compris entre 0,005 et 1. Dans cette gamme,  $D_{\text{He}}$  varie de manière linéaire de  $3.10^{-19}$  à  $5.10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ , pour un pas de temps de l'automate  $\Delta t$  fixé à 1 s. Cela va permettre d'étudier l'influence de  $D_{\text{He}}$  sur la germination.

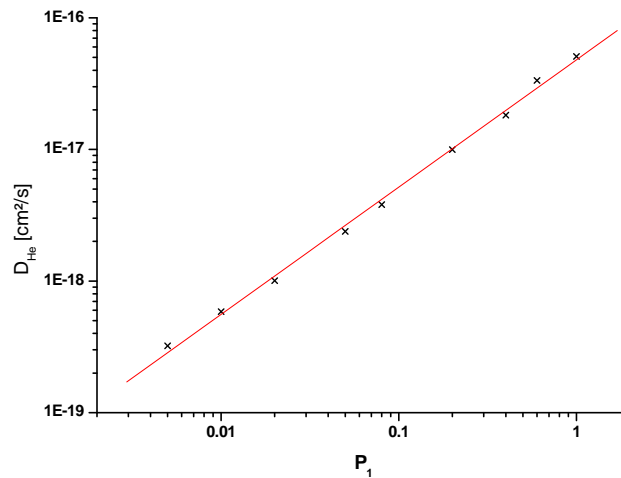


Figure 4.10 : Évolution du coefficient de diffusion de l'hélium en fonction de la probabilité de saut  $P_1$  affectée aux atomes d'hélium dans l'automate (échelles logarithmiques).

## 1.7 Prévisions du modèle.

Les prévisions du modèle données plus bas sont, sauf mention contraire, calculées avec une probabilité de saut  $P_1$  prise dans un premier temps égale à 0,05 ( $\Delta t$  toujours égal à 1 s), soit  $D_{\text{He}} = 2.10^{-18} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . La probabilité  $P_T$  de saut d'un atome de tritium vers une cellule voisine libre est prise égale à 1, comme la probabilité  $P_2$  de saut d'un atome d'hélium isolé vers une bulle. Enfin, la probabilité  $q$  de dissociation des paires d'hélium est prise à 0,003. Différents résultats vont être présentés, selon qu'il y a des sites de piégeage (lacunes...) ou non, et l'influence du coefficient de diffusion de l'hélium sera également abordée. Les différentes configurations étudiées sont résumées ici :

- $P_1 = 0,05$ ,  $P_2 = 1$ ,  $P_T = 1$ ,  $q = 0,003$ , pas de site de piégeage
- $P_1 = 0,005$ ,  $P_2 = 1$ ,  $P_T = 1$ ,  $q = 0,003$ , pas de site de piégeage
- $P_1 = 0,15$ ,  $P_2 = 1$ ,  $P_T = 1$ ,  $q = 0,003$ , pas de site de piégeage
- $P_1 = 0,05$ ,  $P_2 = 1$ ,  $P_T = 1$ ,  $q = 0,003$ , [site de piégeage] = 25 ppm

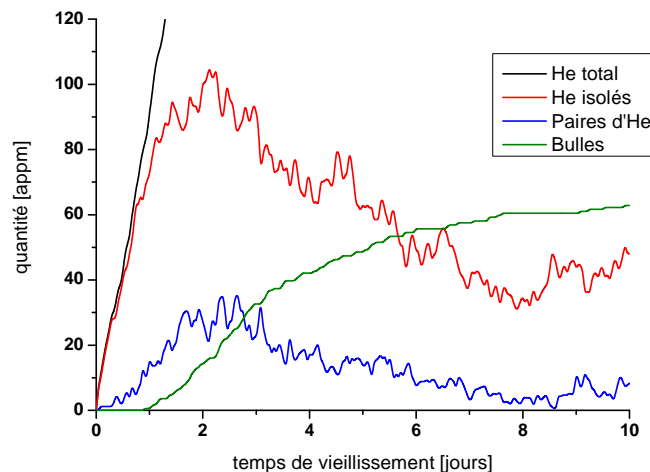
L'influence de la probabilité  $q$  de dissociation des paires d'atomes d'hélium n'est pas traitée ici, mais un travail sur une version antérieure de l'automate a indiqué qu'un taux de dissociation de paires faible entraîne logiquement une quantité de bulles finale dans le matériau plus importante qu'avec un taux de dissociation élevé.

### 1.7.1 Résultats de l'automate cellulaire en l'absence de sites de piégeage.

La figure 4.11 montre l'évolution du nombre d'atomes d'hélium-3 total dans le système, du nombre d'atomes d'hélium-3 isolés, du nombre de paires d'atomes d'hélium et du nombre de bulles, exprimés en appm (ppm par atomes de palladium), pour la première configuration de l'automate étudiée.

Au tout début du vieillissement, les atomes d'hélium-3 isolés sont majoritaires, jusqu'à ce qu'ils se rencontrent pour former des paires, qui, compte tenu de la très faible probabilité de

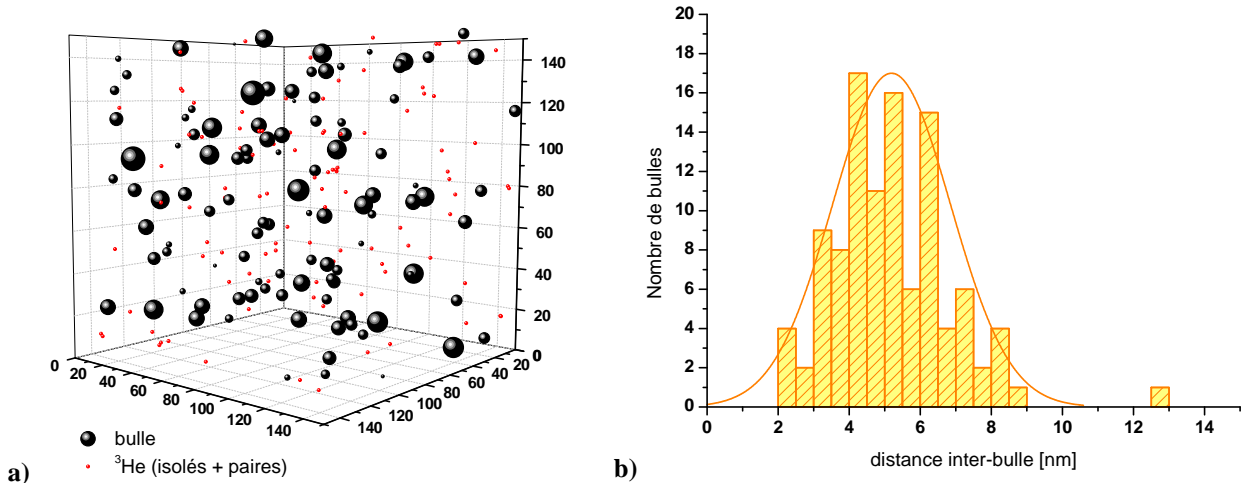
dissociation des paires introduite dans le modèle, donneront des bulles dans la plupart des cas. C'est ce qui explique les hausses respectives de la quantité d'atomes isolés tout d'abord, puis des paires et des bulles jusqu'à trois jours de vieillissement environ. La quantité d'atomes isolés se met ensuite à diminuer car la probabilité de rencontrer une paire d'hélium-3 ou une bulle augmente considérablement (quantité de bulles et de paires supérieure ou égale à celle des atomes isolés). Les paires se mettent à diminuer ensuite puisque la probabilité pour qu'un atome isolé rencontre une bulle s'accroît par rapport à celle de la rencontre de deux atomes isolés. Le nombre de bulles continue encore de s'accroître car le nombre de paires est encore important. Enfin, quand la quantité de bulles devient suffisamment grande, il y a une plus grande probabilité qu'un atome d'hélium-3 trouve sur son parcours une bulle plutôt qu'un atome isolé ou une paire : on atteint alors un régime quasi-stationnaire dans lequel les taux d'atomes isolés, des paires et des bulles n'évoluent plus de manière significative. Comme on peut le voir sur la figure 4.11, la formation de paires est toujours possible, mais celles-ci se dissocieront à terme, faute de pouvoir générer une bulle. Enfin, dans cette configuration de l'automate, la quantité de bulles ramenée au volume modélisé donne une densité de bulles de  $2.10^{25} \text{ m}^{-3}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que les observations expérimentales de Fabre [FABRE 05].



**Figure 4.11 :** Évolution du nombre d'atomes d'hélium-3 total dans le système, du nombre d'atomes d'hélium-3 isolés, du nombre de paires d'atomes d'hélium et du nombre de bulles, avec  $P_1 = 0,05$ ,  $P_2 = 1$ ,  $P_T = 1$ ,  $q = 0,003$  et en l'absence de sites de piégeage.

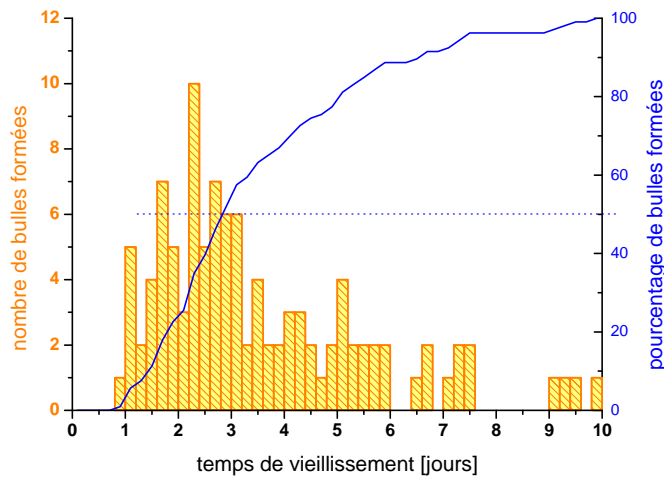
Avec ce modèle, il est possible de représenter la répartition des bulles dans l'espace. La figure 4.12a montre une vue 3D de l'état de l'automate à 10 jours de vieillissement, et la figure 4.12b la répartition des distances entre bulles premières voisines.

En dépit du caractère aléatoire des phénomènes introduits dans l'automate, la distribution spatiale des bulles est assez uniforme. Les distances entre bulles premières voisines sont comprises entre 2 et 9 nm (avec une exception à 13 nm), avec une moyenne centrée sur 5,2 nm et un écart-type de 1,7 nm, estimés sur la base de la loi normale modélisant l'histogramme des distances inter-bulles.



**Figure 4.12 : a) représentation 3D de l'état de l'automate au bout de 10 jours de vieillissement, et b) distribution des distances entre bulles premières voisines. La taille des bulles représentées en a) est proportionnelle au nombre d'atomes d'hélium qu'elles contiennent.**

La figure 4.13 montre la quantité de bulles formées en fonction du temps. Les premières bulles apparaissent entre 0,5 et 1 jour de vieillissement. L'évolution du nombre de bulles se caractérise par une forte croissance jusqu'à 3 jours de vieillissement environ (l'histogramme montre un pic vers 2,2 jours), avant que cette allure ne se mette à s'infléchir pour devenir quasi-nulle au delà de 8 jours : le régime quasi-stationnaire est atteint. Comme déjà dit plus haut, la probabilité de former de nouvelles bulles n'est jamais nulle (voir par exemple entre 9 et 10 jours sur la figure), mais elle devient très faible. Il est remarquable de voir que plus de la moitié des bulles formées en 10 jours de vieillissement le sont dès les trois premiers jours.



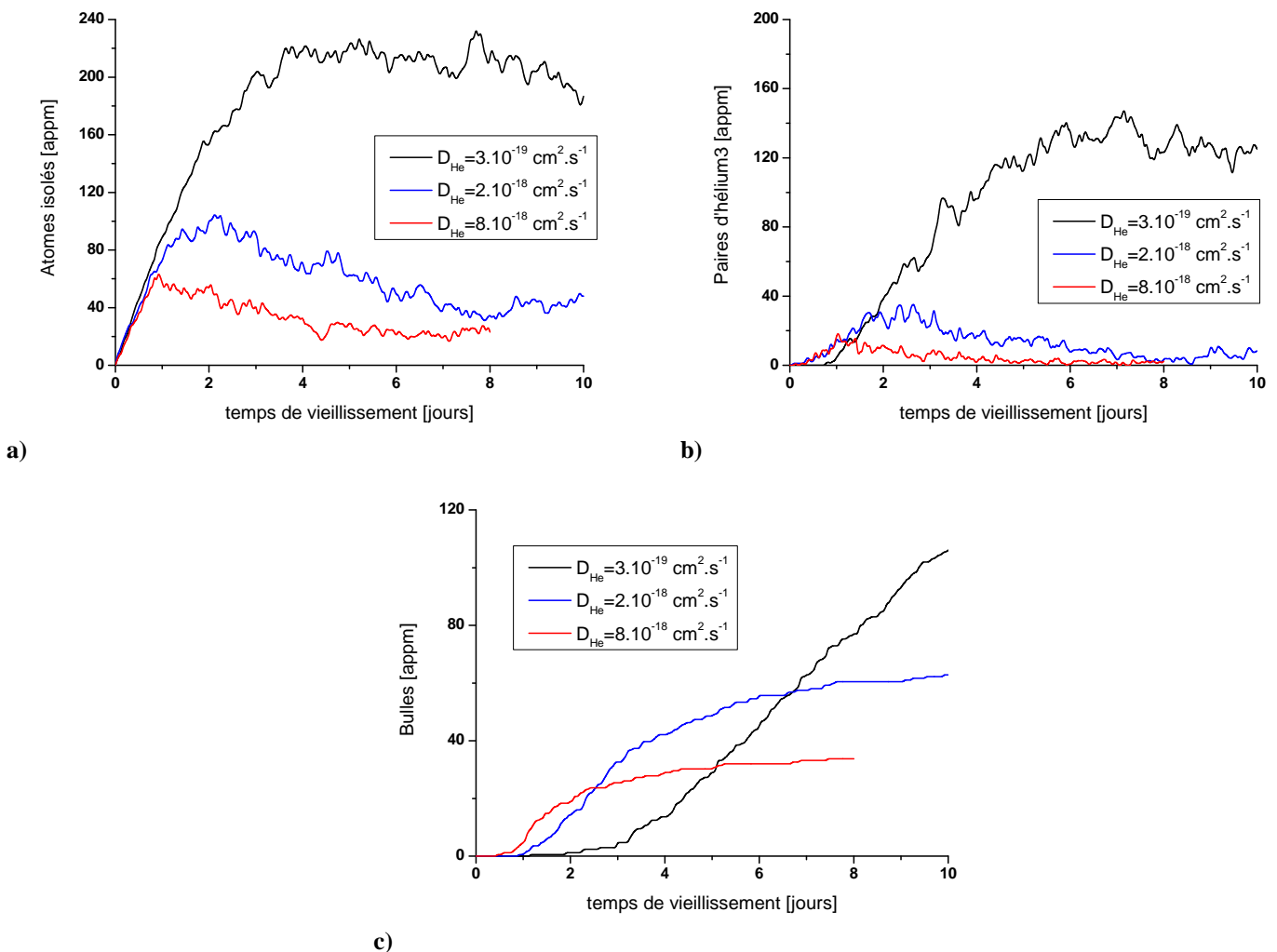
**Figure 4.13 : Histogramme du nombre de bulles formées (orange) et représentation en pourcentage de cette quantité (bleu) au cours des dix premiers jours du vieillissement.**

### 1.7.2 Influence du coefficient de diffusion $D_{\text{He}}$ .

Le coefficient de diffusion de l'hélium dans le triturié de palladium étant mal connu, son influence sur les résultats du modèle a été étudiée. Dans cette section, l'effet de  $D_{\text{He}}$  est montré, en utilisant un coefficient élevé ( $P_1 = 0,15$ , soit  $D_{\text{He}} = 8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et un faible ( $P_1$

= 0,005, soit  $D_{\text{He}} = 3.10^{-19} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) et en comparant à l'intermédiaire ( $P_1 = 0,05$ , soit  $D_{\text{He}} = 2.10^{-18} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) utilisé dans les calculs précédents.

**Remarque :** Cette gamme de coefficients de diffusion n'est pas complètement représentative de la gamme trouvée dans la littérature (jusque  $10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  dans le palladium et plus largement jusque  $10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  dans le nickel) mais elle est justifiée par les temps requis pour la réalisation de ces calculs. En effet, quand  $D_{\text{He}}$  devient plus faible, les temps de calculs deviennent très longs avant l'obtention du régime stationnaire. A l'inverse, si  $D_{\text{He}}$  est plus élevé, d'une part le pas de calcul doit être pris plus faible, et d'autre part les quantités d'atomes isolés, de paires et de bulles deviennent trop faibles et il est alors nécessaire d'effectuer plusieurs calculs et de moyenner ensuite. Les figures présentées ci-dessous indiquent que les effets sur les diverses quantités du système sont plus marqués quand  $D_{\text{He}}$  est plus faible, et la plage de  $D_{\text{He}}$  utilisée ici suffit à montrer son influence.



**Figure 4.14 :** Évolution du nombre d'atomes d'hélium-3 isolés (a), du nombre de paires d'hélium-3 (b) et du nombre de bulles (c), sur 8 à 10 jours de vieillissement selon  $D_{\text{He}}$ .

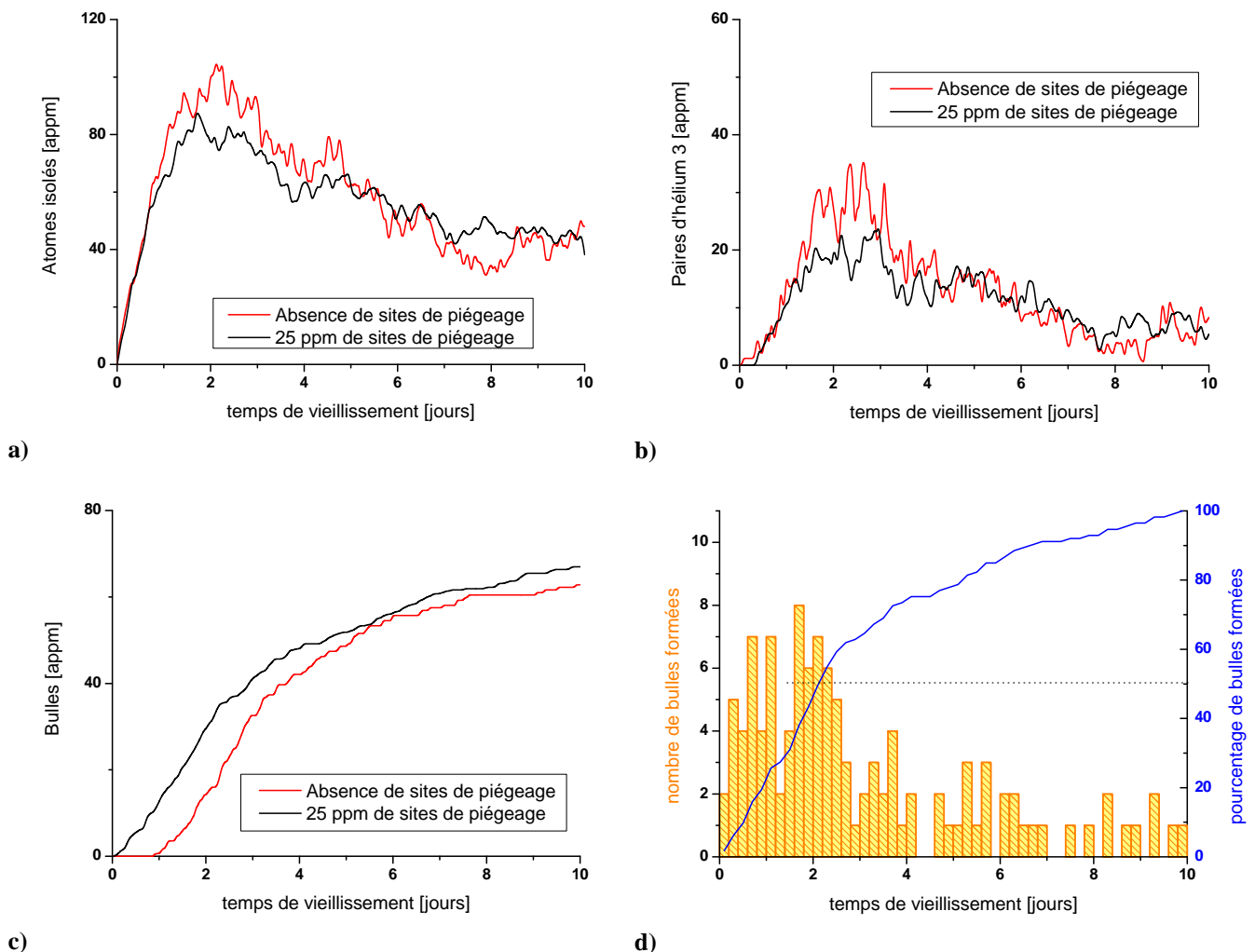
Sur la figure 4.14, il apparaît une différence de comportement selon la valeur du coefficient de diffusion de l'hélium introduit dans l'automate. Quand la mobilité des atomes d'hélium diminue, on remarque une nette augmentation de la quantité d'atomes isolés, et par conséquent du nombre de paires. Cela impacte fortement la quantité de bulles formées : quand  $D_{\text{He}}$  baisse d'un facteur 25, la densité de bulles passe de  $6.10^{24} \text{ m}^{-3}$  ( $D_{\text{He}} = 8.10^{-18}$

$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) à  $2.10^{25} \text{ m}^{-3}$  ( $D_{\text{He}} = 3.10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), soit une augmentation d'un facteur supérieur à 4 (à 10 jours de vieillissement, le régime quasi-stationnaire n'est toujours pas atteint pour le coefficient  $D_{\text{He}}$  le plus faible). On constate également que l'apparition des premières bulles est retardée, de même que le régime quasi-stationnaire.

L'impact est également visible sur la distribution spatiale des bulles. Quand celles-ci sont plus nombreuses, elles sont plus rapprochées les unes des autres : pour  $D_{\text{He}} = 3.10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , la distance moyenne inter-bulles vaut 4,6 nm, alors qu'elle vaut 5,2 nm quand  $D_{\text{He}} = 2.10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et 6,3 nm dans le cas où  $D_{\text{He}} = 8.10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 1.7.3 Influence des sites de piégeage.

L'influence de la présence de sites de piégeage a également été testée. Les résultats présentés plus bas ont été obtenus en ajoutant un taux de sites de piégeage de 25 appm (même ordre de grandeur que la quantité de bulles formées sans défauts initiaux), et en utilisant le même coefficient  $D_{\text{He}}$  que dans les premiers résultats présentés ( $D_{\text{He}} \approx 2.10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).



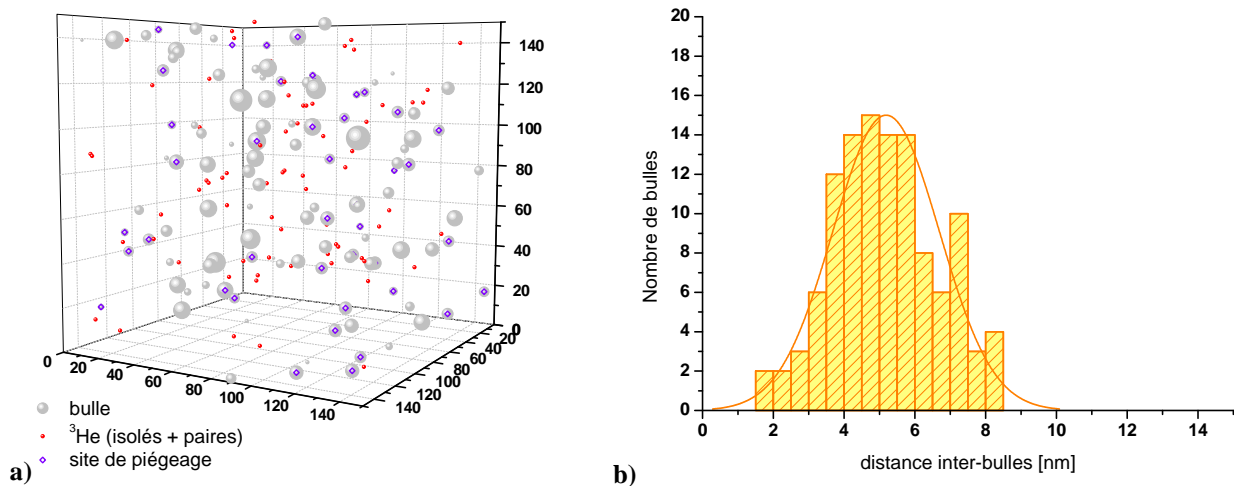
**Figure 4.15 :** Évolution du nombre d'atomes d'hélium 3 isolés (a), du nombre de paires d'hélium 3 (b) et du nombre de bulles (c), et histogramme du nombre de bulles formées sur dix jours de vieillissement (d) après introduction de 25 ppm de sites de piégeage.

La figure 4.15 présentée ci-dessus montre les évolutions du nombre d'atomes d'hélium-3 isolés, du nombre de paires d'atomes d'hélium et du nombre de bulles dans le système avec ou sans sites de piégeage. Elle permet de voir que ces sites ont une influence sur la vitesse de



formation des bulles (figure 4.15c et d, à comparer avec les figures 4.11 et 4.13), puisque des bulles apparaissent plus tôt, dès les tous premiers instants du vieillissement (avant 0,5 jour). À ce stade, tant que la concentration en hélium-3 isolé est inférieure à la concentration en sites de piégeage, les atomes d'hélium générés dans l'automate ont une plus grande probabilité de rencontrer un site de piégeage plutôt qu'un autre atome isolé. Les premières bulles formées sont donc attribuées à la rencontre des atomes d'hélium-3 et des pièges. Ceci permet d'expliquer la diminution du maximum de la quantité d'atomes isolés et des paires par rapport au matériau sans défauts.

La figure 4.16 montre une vision 3D de l'état de l'automate à 10 jours de vieillissement et l'évolution de la distribution spatiale des bulles. Cette figure est à comparer avec la figure 4.12. On peut observer que tous les sites de piégeage (losanges violets) ont laissé place à des bulles. On remarque également que 25 ppm de pièges font augmenter le nombre de bulles, mais de seulement 5 ppm. Cela signifie donc qu'il faut beaucoup de sites de piégeage pour augmenter significativement la densité de bulles.



**Figure 4.16 : Représentation 3D de l'état de l'automate au bout de 10 jours de vieillissement pour 25 ppm de sites de piégeage introduits (a) et distribution spatiale des bulles dans ce cas (b).**

Le taux de sites de piégeage n'est ainsi pas assez significatif pour que l'on puisse observer une évolution de la distribution spatiale des bulles (en formant plus de bulles, la distance inter-bulles est censée diminuer, ce qui n'est pas visible sur la distribution des distances inter-bulles de la figure 4.16 comparée à celle de la figure 4.12). Cependant la distribution reste homogène, car la distribution des pièges l'est au départ (tirage aléatoire).

## 1.8 Comparaison des résultats avec les travaux de Cowgill.

Une approche analytique a été développée par Cowgill [COWGILL 04] pour modéliser la genèse des bulles d'hélium dans le triturié de palladium. Comme pour l'automate cellulaire, la nucléation des bulles, en l'absence de sites de piégeage, est déterminée par la probabilité de rencontre des atomes d'hélium par diffusion interstitielle dans le réseau du triturié. Pour reprendre le modèle de l'auto-piégeage de Wilson et al. [WILSON 81], les amas d'atomes d'hélium formés peuvent se dissocier, et ce jusqu'à ce que l'amas atteigne une taille critique (5 à 6 atomes). Chaque équation gouvernant l'évolution des amas contenant  $N$  atomes d'hélium possède un terme de génération et un terme de perte : chaque amas contenant  $N$  atomes est généré soit par l'ajout d'un hélium-3 à un amas contenant  $(N-1)$  atomes, soit par la



perte d'un hélium-3 d'un amas en contenant (N+1). Les équations différentielles modélisant l'évolution d'un amas contenant N atomes, et de concentration  $c_N$  par atome métallique sont :

$$\frac{dc_N}{dt} = p_A s_{N-1} c_1 c_{N-1} + q_{N+1} c_{N+1} - p_A s_N c_1 c_N - q_N c_N \quad [4.8]$$

pour  $N > 1$ . Ici,  $p_A$  est la fréquence de saut d'un atome d'hélium entre deux sites interstitiels,  $s_N$  est le nombre de sites interstitiels entourant un amas de N atomes, et  $q_N$  est la fréquence de dissociation de cet amas. Chacun des N atomes d'un amas peut causer sa dissociation, et donc  $q_N$  est proportionnel à  $[N \cdot \exp(-E_N/kT)]$ . Les calculs d'auto-piégeage réalisés pour plusieurs métaux CFC ont montré que l'énergie de liaison d'un triplet d'hélium-3 est environ trois fois plus grande que pour les paires, et s'accroît davantage quand la taille de l'amas augmente. Mais dans son modèle, Cowgill considère les amas de  $N \geq 3$  atomes comme stables.

Les équations différentielles couplées gérant les cinétiques de formation des atomes d'hélium-3 isolés  $c_1$  (concentration d'hélium-3 / atome métallique), des paires d'hélium-3  $c_2$  (concentration de paires / atome métallique) et des bulles stables  $c_B$  (concentration de bulles / atome métallique) sont :

$$\begin{cases} \frac{dc_1}{dt} = g - 2p_A s_1 c_1^2 - p_A s_2 c_1 c_2 + 2q_2 c_2 - p_A s_B(r) c_1 c_B \\ \frac{dc_2}{dt} = p_A s_1 c_1^2 - p_A s_2 c_1 c_2 - q_2 c_2 \\ \frac{dc_B}{dt} = p_A s_2 c_1 c_2 \end{cases} \quad [4.9]$$

où  $g = \lambda_T \times (T / Pd)$  est la production d'atomes d'hélium-3 (la constante de décroissance du tritium  $\lambda_T$  vaut  $1,779 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ ),  $q_2$  est le taux de dissociation des paires,  $s_1$ ,  $s_2$  et  $s_B(r)$  sont respectivement le nombre de sites interstitiels entourant un atome d'hélium ( $s_1 = 12$ ), une paire ( $s_2 = 19$ ) et une bulle de rayon  $r$ . Le nombre de sites voisins d'une bulle de rayon  $r$   $s_B(r)$  est pris comme le nombre de sites à sa surface :

$$s_B(r) = 4\pi(r+a')^2 n_{mh}^{2/3} \quad [4.10]$$

où  $n_{mh}$  est la densité d'atomes métalliques dans la phase tritiure ( $n_{mh} = 0,06098 \text{ \AA}^{-3}$ ), et  $a'$  est la distance moyenne entre la surface de la bulle et le site octaédrique le plus proche  $a' = (a_0/8)(2 + \sqrt{2})$ . Enfin le rayon de la bulle est déterminé par  $Nv_a = (4/3)\pi r^3$  où  $v_a$  est le volume de l'atome d'hélium dans la bulle. Pour des très petites bulles,  $v_a$  est considéré comme constant ( $v_a = 8,8 \text{ \AA}^3$  pour une pression dans la bulle de 10 GPa).

Les atomes d'hélium générés dans le tritium diffusent parmi les douze sites octaédriques adjacents de la structure CFC. La fréquence de saut  $p_A$  vaut :

$$p_A = 12D_{He}/b^2 \quad [4.11]$$

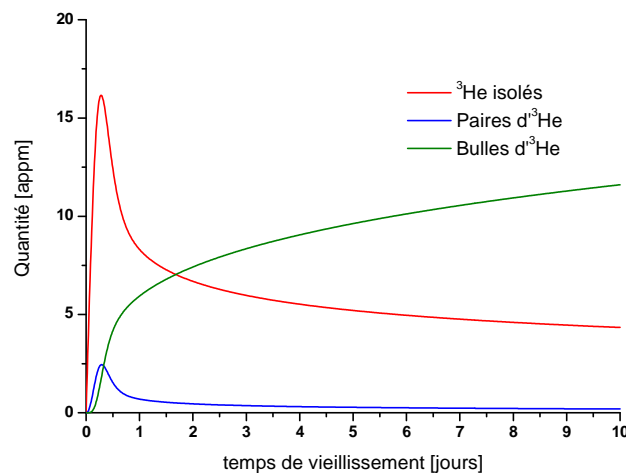
avec  $b = a_0/\sqrt{2}$ , la distance de saut dans un réseau cubique de paramètre de maille  $a_0$ . L'appariement des atomes d'hélium réduit cette mobilité d'un facteur  $\exp(-E_2/kT)$ , conduisant à un taux de dissociation de paires  $q_2$  :

$$q_2 = 2p_A \times (7/12) \times \exp(-E_2/kT) \quad [4.12]$$

Ici le facteur  $7/12$  représente la fraction de sites interstitiels où peut se diriger un hélium-3 d'une paire dissociée. Dans l'expression de  $q_2$ , l'énergie de formation d'une paire  $E_2$  est prise égale à  $0,13$  eV (à  $T = 300$  K) [BASKES 83].

Dans [4.9], les termes en  $c_1^2$  correspondent à la formation des paires He-He, les termes en  $c_1c_2$  à la formation des bulles par la rencontre d'un atome d'hélium isolé et d'une paire, les termes en  $q_2c_2$  rendent compte de la dissociation des paires, et le terme en  $c_1c_B$  rend compte de l'absorption d'un atome d'hélium par une bulle.

Le système d'équations [4.9] a été intégré numériquement à l'aide de la méthode de Runge-Kutta d'ordre 2, pour donner les évolutions de  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_B$  présentées sur la figure 4.17. Les paramètres d'entrée utilisés pour obtenir ces résultats sont  $p_A = 0,445$ , soit  $D_{He} = 3.10^{-17}$   $cm^2.s^{-1}$ ,  $E_2 = 0,13$  eV (soit  $q_2 = 3,4.10^{-3}$   $s^{-1}$ ) et  $g = 1,121.10^{-9}$   $s^{-1}$  ( $g = \lambda_T \times [T / Pd]$ ), c'est-à-dire ceux utilisés dans les travaux de Cowgill.  $p_A$  a été ajusté de manière à ce que la quantité de bulle calculée corresponde à celle observée par Thomas et Mintz [THOMAS 83] voisine de  $10^{24}$   $m^{-3}$ .



**Figure 4.17 :** Évolution du nombre d'atomes d'hélium-3 isolés, du nombre de paires d'atomes d'hélium-3 et du nombre de bulles en fonction du temps, obtenue par la résolution du système d'équations différentielles couplées [4.9].

D'un point de vue qualitatif, les évolutions du nombre d'atomes d'hélium-3 isolés, du nombre de paires d'atomes d'hélium-3 et du nombre de bulles sont similaires à celles de l'automate cellulaire sur 10 jours de vieillissement, avec les fluctuations en moins.

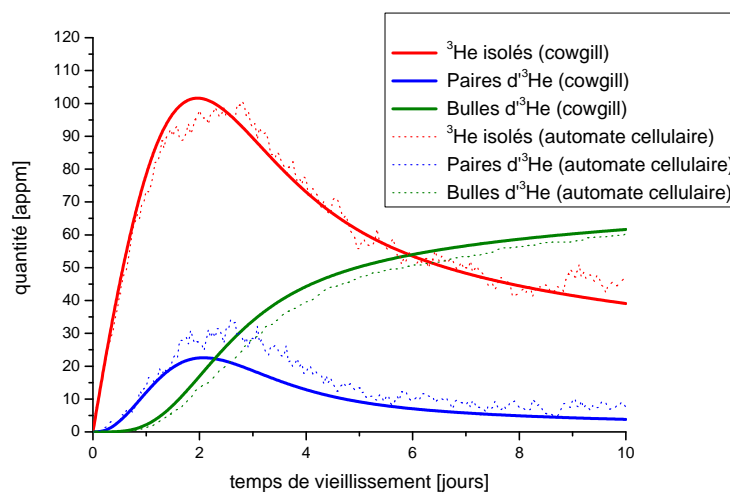
Pour faire une comparaison quantitative, le modèle analytique a été ajusté sur les résultats issus de l'automate présentés au paragraphe 1.7.1. L'ajustement est visible sur la figure 4.18. Les paramètres d'entrée utilisés dans ces deux modèles pour obtenir des évolutions similaires d'un point de vue quantitatif sont regroupés dans le tableau 4.3.

Cette superposition indique que les deux modèles sont très proches et permettent de donner des résultats identiques selon les paramètres d'entrée introduits. Ici (cf. tableau 4.3), un écart d'un ordre de grandeur est observé entre les paramètres des deux modèles. Il peut peut-être s'expliquer par l'influence de la taille des bulles et notamment par le paramètre  $s_B(r)$  (relation [4.10]). Cowgill prévoit une surface de bulle de plus en plus importante au fur et à mesure que celle-ci croît, ce qui conduit à ce que les atomes d'hélium libres soient plus rapidement absorbés par les bulles. Dans l'automate, la taille des bulles est maintenue constante et leur influence vis-à-vis des atomes d'hélium en solution solide l'est donc également. Il en résulte donc une quantité d'hélium-3 libre plus élevée qui favorise la formation de paires et de bulles.

Ainsi, les deux modèles sont superposables en abaissant la mobilité des atomes d'hélium-3 et le taux de dissociation de paires dans le modèle analytique.

**Tableau 4.3 : Comparaison des paramètres d'entrée de l'automate cellulaire et du modèle analytique pour l'obtention de résultats superposables.**

Paramètre d'entrée	Automate cellulaire	Modèle analytique
Fréquence de saut	$5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$D_{\text{He}}$ équivalent à la fréquence de saut	$3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (d'après figure 4.10)	$2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (d'après [4.11])
Taux de dissociation de paires	$3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$



**Figure 4.18 : Ajustement du modèle de Cowgill sur les résultats issus de l'automate cellulaire.**

## 1.9 Conclusion sur le modèle de germination des bulles.

L'automate cellulaire développé pour modéliser la germination des bulles d'hélium-3 a permis de reproduire les observations expérimentales. Il a également permis de mettre en évidence les paramètres influençant la formation des bulles, que ce soit leur nombre ou la chronologie de leur formation.

Cette étude a tout d'abord pu montrer que la densité de bulles dans le matériau est fixée très rapidement au cours du vieillissement (quelques jours), et ce quels que soient les paramètres d'entrée appliqués. Cette densité de bulles est très affectée par la vitesse de diffusion de l'hélium, et il a pu être mis en évidence que la baisse de la mobilité de l'hélium entraîne une hausse de la quantité de bulles dans le système.

Elle est également influencée par la présence de sites de piégeage. Il a été constaté que la formation des bulles par piégeage d'atomes d'hélium sur des défauts prédomine sur la formation de bulles par auto-piégeage au début du vieillissement (tant qu'il y a des sites de piégeage « libres »). En effet, les atomes d'hélium interstitiels sont trop peu nombreux au début du vieillissement et leur probabilité de rencontrer un site de piégeage reste toujours plus importante que celle de rencontrer un autre atome d'hélium isolé. Enfin, les bulles apparaissent plus tôt mais leur nombre et leur répartition évoluent très peu.

L'approche de la germination des bulles par Cowgill à l'aide d'un modèle analytique donne des résultats similaires à ceux de l'automate pour les évolutions du nombre d'atomes d'hélium-3 isolés, du nombre de paires d'atomes d'hélium-3 et du nombre de bulles. Le fait d'obtenir des résultats similaires par les deux approches différentes valide l'automate. Cependant, le modèle analytique ne donne que des valeurs moyennées et il est impossible de faire apparaître des singularités. C'est en partie pour ces raisons que l'automate cellulaire a été développé.

## 2 Croissance des bulles d'hélium.

Une approche par la mécanique des milieux continus est utilisée dans cette section pour modéliser la croissance des bulles d'hélium, en prenant en compte le fait que la matrice métallique ne reste pas élastique lors de la croissance des bulles, mais plutôt qu'une couche de matière se plastifie autour de la bulle. C'est en effet ce qu'ont montré les travaux de Chalon [CHALON 01] concernant la modélisation du comportement mécanique d'un matériau contenant des cavités sous pression. En considérant une matrice élastique isotrope, il est apparu que les champs de contraintes au voisinage des bulles dépassent largement la limite d'élasticité du matériau, ce qui nécessite donc de prendre en compte la plastification d'une couche de matériau autour de la bulle. Un modèle considérant le matériau élastique-viscoplastique a été développé dans un premier temps.

Il peut paraître curieux d'utiliser une loi de comportement viscoplastique pour le tritium de palladium, alors que les essais présentés dans le chapitre 2 ont indiqué une très faible viscosité du matériau à température ambiante. Cela s'explique car ce modèle a été développé bien avant les essais de traction, et l'hypothèse faite alors était que le tritium de palladium présente une sensibilité à la vitesse de déformation. Ce modèle viscoplastique va tout de même être présenté (§ 2.1) puis l'utilisation qui en a été faite au cours de ce travail sera montrée (§ 2.2). En effet, bien que l'hypothèse de viscoplasticité semble aujourd'hui peu adaptée, le modèle est supposé tout de même valable pour tester l'influence de différents paramètres, le modèle ayant toujours été considéré comme plutôt qualitatif. Enfin, nous aborderons les modifications réalisées sur le modèle pour prendre en compte non plus la viscosité mais l'écrouissage du matériau (§ 2.3).

### 2.1 Description du modèle « initial » élastique-viscoplastique.

Le modèle, par ailleurs déjà publié [MONTHEILLET 08], considère le matériau comme une matrice homogène et isotrope contenant une dispersion uniforme de cavités sphériques toutes identiques. Les évolutions géométriques et mécaniques du matériau sont calculées dans un volume élémentaire représentatif (VER), constitué d'une bulle de rayon  $a$ , entourée d'une enveloppe de tritium de palladium, supposée viscoplastique, de rayon  $R$ .

Le rayon initial  $R_0$  [nm] du VER est déterminé à partir de la densité de bulles  $n$  [nm<sup>-3</sup>] supposée constante et homogène dans le matériau, observée expérimentalement ou alors calculée à partir de l'automate cellulaire à l'aide de la relation :

$$\frac{4}{3}\pi R_0^3 n = 1 \Leftrightarrow R_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} \quad [4.13]$$

Trois phases d'évolutions mécaniques du VER au cours du vieillissement sont prises en compte (figure 4.19) :

- Pour des temps courts ( $t < t_1$ ), la matrice tritiure demeure entièrement élastique, car la contrainte équivalente de von Mises est en tout point inférieure à la limite d'élasticité  $\sigma_0$  du matériau. Le comportement mécanique est régi par la loi de Hooke, écrite sous la forme :

$$\sigma = (\kappa - 2\mu/3)\text{tr}(\epsilon)\delta + 2\mu\epsilon \quad [4.14]$$

où  $\kappa$  et  $\mu$  désignent respectivement les modules de compressibilité et de cisaillement du tritiure. Au cours de cette étape, le VER ne subit donc que des déformations élastiques.

- À partir de  $t_1$ , la contrainte équivalente de von Mises dépasse la valeur critique  $\sigma_0$  tout d'abord à la surface de la bulle. Une zone plastique de rayon  $b$  apparaît donc et s'étend progressivement jusqu'à atteindre le rayon  $R$  ( $= R_0 + \Delta R_{\text{élastique}}$ ) du VER. Dans cette zone, la partie plastique du comportement est régie par le critère de von Mises et la loi d'écoulement associée. La contrainte d'écoulement  $\bar{\sigma}$  est supposée dans un premier temps viscoplastique avec seuil :

$$\bar{\sigma} = \sigma_0 + k\dot{\epsilon}^m \quad [4.15]$$

avec  $\sigma_0$  la limite d'élasticité du matériau,  $k$  sa consistance et  $m$  sa sensibilité à la vitesse de déformation.

- À partir d'un instant  $t_2$ , la zone plastique atteint le rayon externe  $R$  du VER. La phase III commence alors, dans laquelle le matériau est entièrement viscoplastique. À ce stade, les rayons  $a$  et  $R$  peuvent varier de manière importante.

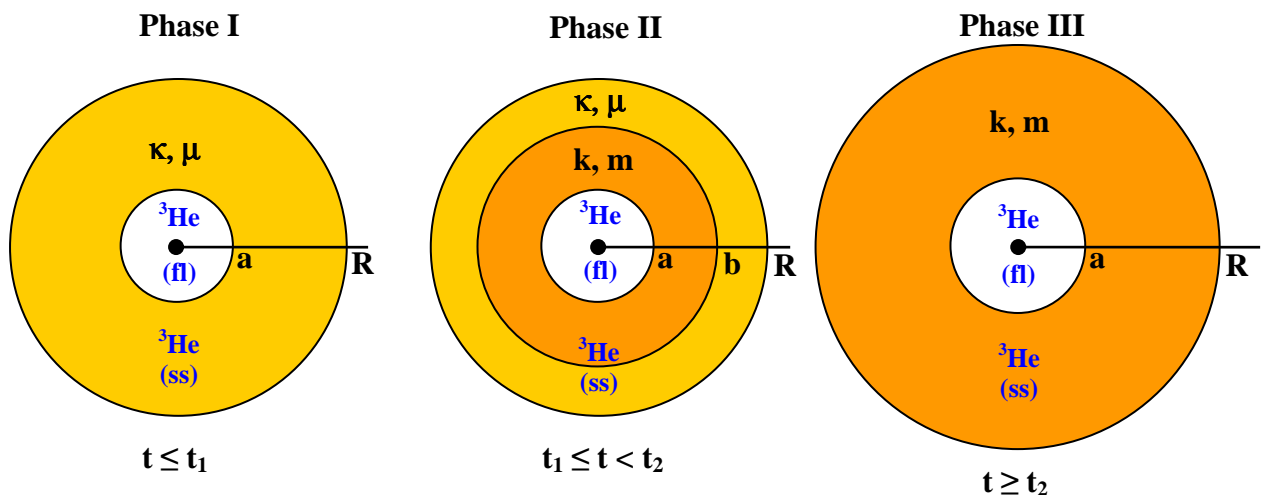


Figure 4.19 : Modèle élastique-viscoplastique – Phase I : matrice élastique ; Phase II : zone interne élastique-viscoplastique ( $a \leq r \leq b$ ) et zone externe élastique ( $b \leq r \leq R$ ) ; Phase III : matrice viscoplastique.  $^3\text{He}$  (ss) signifie « hélium en solution solide » tandis que  $^3\text{He}$  (fl) signifie « hélium sous forme fluide ».

Dans ce modèle, la diffusion de l'hélium-3 doit être prise en compte puisque celle-ci est le moteur de la croissance de la bulle (et plus largement du VER). En effet, la bulle croît par l'apport d'atomes d'hélium. Cependant, la vitesse de diffusion de l'hélium n'étant pas infinie, tout l'hélium généré dans la matrice ne se retrouve pas instantanément dans la bulle : une fraction reste en solution solide. Les aspects diffusionnels, détaillés au paragraphe suivant (§ 2.1.1), seront donc couplés aux évolutions géométriques et mécaniques du VER.

### 2.1.1 Diffusion de l'hélium dans le VER.

Pour connaître l'évolution de la quantité d'hélium-3 en solution solide et dans la bulle, il est nécessaire de modéliser la diffusion de cet élément dans le VER. Dans un système à symétrie sphérique, l'équation de la diffusion (seconde équation de Fick) s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{He}} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} D_{\text{He}} \frac{\partial C}{\partial r} + \dot{n}_{\text{He}} \quad [4.16]$$

où  $C$  est la concentration d'hélium,  $D_{\text{He}}$  désigne le coefficient de diffusion de l'hélium dans le tritium et  $\dot{n}_{\text{He}}$  le nombre d'atomes d'hélium créés par unité de volume et de temps. Au régime stationnaire ( $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ ), cette équation se réduit à :

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = - \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{D_{\text{He}}} \quad [4.17]$$

Cette équation différentielle peut être intégrée analytiquement, en considérant les conditions aux limites suivantes :

- le flux d'hélium à travers la surface externe est nulle, soit  $dC/dr = 0$  pour  $r = R$  (les atomes d'hélium sortant du VER sont compensés par ceux arrivant du VER voisin)
- à la surface de la bulle,  $C = 0$ , ce qui revient à considérer que tout hélium-3 se trouvant à proximité de la bulle est absorbé par celle-ci, sans possibilité d'en sortir (affinité d'un atome d'hélium-3 pour d'autres hélium-3).

On obtient ainsi le profil de concentration en hélium en fonction de  $r$  :

$$C(r) = \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{3D_{\text{He}}} \left[ R^3 \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{r} \right) - \frac{r^2 - a^2}{2} \right] \quad [4.18]$$

La concentration d'hélium-3 moyenne dans l'ensemble du VER  $C_{\text{He-moy}}$  au régime stationnaire s'obtient par l'intégration de la fonction  $C(r)$  :

$$C_{\text{He-moy}} = \int_a^R C(r) 4\pi r^2 dr = \left[ \frac{a^3 + 2R^3}{6a} + \frac{a^5 + 5a^2 R^3 - 6R^5}{10(R^3 - a^3)} \right] \frac{\dot{n}_{\text{He}}}{D_{\text{He}}} \quad [4.19]$$

Remarque : pour simplifier les calculs, les rayons  $a$  et  $R$  ont été considérés comme constant compte tenu du faible temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire (voir par exemple la figure 4.21).

En couplant les aspects diffusionnels au modèle mécanique, il est alors possible de prévoir les évolutions géométriques et mécaniques du VER au cours du vieillissement.

### 2.1.2 Analyse mécanique du modèle.

Dans le cas d'un problème à symétrie sphérique, la seule composante non nulle du champ de déplacement est  $u_r = u$  et elle ne dépend que de la variable radiale  $r$ . Le tenseur gradient du champ de déplacement, en coordonnées sphériques, a pour expression :

$$\text{grad } u = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_r}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta}{r} & \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_r}{\partial \varphi} - \frac{u_\varphi}{r} \\ \frac{\partial u_\theta}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} - \frac{u_r}{r} & \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_\theta}{\partial \varphi} - \frac{\tan \theta}{r} \frac{u_\varphi}{r} \\ \frac{\partial u_\varphi}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial u_\varphi}{\partial \theta} & \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{u_\theta}{r} + \frac{u_r}{r} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{du}{dr} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{u}{r} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{u}{r} \end{bmatrix} \quad [4.20]$$

De même, les seules composantes non nulles du tenseur des contraintes sont  $\sigma_{rr}$  et  $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi}$ , et elles ne dépendent que de  $r$ . L'équation d'équilibre  $\text{div } \sigma = 0$  a pour expression générale en coordonnées sphériques :

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \sigma_{r\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{1}{r} \left( 2\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\varphi\varphi} + \frac{\sigma_{r\theta}}{\tan \theta} \right) = 0 \\ \frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \sigma_{\theta\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{1}{r} \left( \frac{\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\varphi\varphi}}{\tan \theta} + 3\sigma_{r\theta} \right) = 0 \\ \frac{\partial \sigma_{r\varphi}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta\varphi}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \sigma_{\varphi\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{1}{r} \left( 3\sigma_{r\varphi} + \frac{2\sigma_{\theta\varphi}}{\tan \theta} \right) = 0 \end{cases} \quad [4.21]$$

Dans notre cas, l'équation d'équilibre du système se réduit à :

$$\frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{2}{r} (\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) = 0 \quad [4.22]$$

### 2.1.3 Etape (I) – Matrice entièrement élastique.

La phase élastique (I) correspond à un problème classique d'élasticité. La loi de Hooke s'écrit :

$$\sigma = (\kappa - 2\mu/3) \text{tr}(\varepsilon) \delta + 2\mu \varepsilon \quad [4.23]$$

ou encore

$$\sigma_{ij} = (\kappa - 2\mu/3) \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} \quad [4.24]$$

D'où l'on déduit :

$$\begin{cases} \sigma_{rr} = (\kappa - 2\mu/3) (\varepsilon_{rr} + 2\varepsilon_{\theta\theta}) + 2\mu \varepsilon_{rr} \\ \sigma_{\theta\theta} = (\kappa - 2\mu/3) (\varepsilon_{rr} + 2\varepsilon_{\theta\theta}) + 2\mu \varepsilon_{\theta\theta} \end{cases} \quad [4.25]$$

En reportant dans [4.22], on obtient :

$$(\kappa - 2\mu/3) \left( \frac{d\varepsilon_{rr}}{dr} + 2 \frac{d\varepsilon_{\theta\theta}}{dr} \right) + 2\mu \left( \frac{d\varepsilon_{rr}}{dr} \right) + \left( \frac{2}{r} \right) 2\mu (\varepsilon_{rr} - \varepsilon_{\theta\theta}) = 0 \quad [4.26]$$

ou encore en utilisant [4.20] :

$$(\kappa + \mu/3) \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{2}{r} (\kappa - 2\mu/3) \left( \frac{du}{dr} - \frac{u}{r} \right) + \frac{4\mu}{r} \left( \frac{du}{dr} - \frac{u}{r} \right) = 0 \quad [4.27]$$

La solution de cette équation s'écrit :

$$u = Ar + \frac{B}{r^2} \quad [4.28]$$

Les constantes A et B seront déterminées à l'aide des conditions aux limites du problème. Le tenseur des déformations a donc pour expression :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} A - 2B/r^3 & 0 & 0 \\ 0 & A + B/r^3 & 0 \\ 0 & 0 & A + B/r^3 \end{bmatrix} \quad [4.29]$$

et le tenseur des contraintes s'écrit en utilisant la loi de comportement [4.23] :

$$\sigma = \begin{bmatrix} 3\kappa A - 4\mu B/r^3 & 0 & 0 \\ 0 & 3\kappa A + 2\mu B/r^3 & 0 \\ 0 & 0 & 3\kappa A + 2\mu B/r^3 \end{bmatrix} \quad [4.30]$$

Les conditions aux limites sont, à la surface de la bulle,  $\sigma_{rr}(a) = -p$ , p étant la pression dans la bulle et, à la surface du VER,  $\sigma_{rr}(R) = 0$  car il n'y a pas de contraintes externes appliquées au matériau (pas d'influence des bulles entre elles). Elles permettent de déterminer les paramètres A et B et le champ de déplacement radial a pour expression :

$$u_r = \frac{a^3 p}{R^3 - a^3} \left( \frac{r}{3\kappa} + \frac{R^3}{4\mu r^2} \right) \quad [4.31]$$

Les tenseurs des déformations et des contraintes ont pour expression (en coordonnées sphériques) :

$$\varepsilon_{rr} = \frac{du_r}{dr} = \frac{a^3 p}{R^3 - a^3} \left( \frac{1}{3\kappa} - \frac{R^3}{2\mu r^3} \right), \quad \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\varphi\varphi} = \frac{u_r}{r} = \frac{a^3 p}{R^3 - a^3} \left( \frac{1}{3\kappa} + \frac{R^3}{4\mu r^3} \right) \quad [4.32]$$

$$\sigma_{rr} = \frac{a^3 p}{R^3 - a^3} \left( 1 - \frac{R^3}{r^3} \right), \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = \frac{a^3 p}{R^3 - a^3} \left( 1 + \frac{R^3}{2r^3} \right) \quad [4.33]$$

La contrainte équivalente se déduit de [4.33] :

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{3}{2} \text{tr}(S^2)} = \frac{3}{2} \frac{a^3 p}{R^3 - a^3} \frac{R^3}{r^3} \quad [4.34]$$

avec S le tenseur déviateur des contraintes.

L'augmentation  $\Delta a$  du rayon de la bulle associée à la pression p s'écrit :

$$u(a_0) = \Delta a = \left( \frac{a_0^2}{3\kappa} + \frac{R_0^3}{4\mu} \right) \frac{a_0 p}{R_0^3 - a_0^3} \approx \xi a_0 p \quad [4.35]$$



avec  $\xi = \left[ \frac{1}{4\mu} + \left( \frac{1}{3\kappa} + \frac{1}{4\mu} \right) f_0 \right]$ , où  $f_0$  est la fraction volumique de cavités à  $t_0$ .

La fraction volumique de cavités s'écrit :

$$f_0 = \frac{a_0^3}{R_0^3 - a_0^3} \quad [4.36]$$

L'augmentation du rayon du VER a pour expression :

$$u(R_0) = \Delta R = \left( \frac{1}{3\kappa} + \frac{1}{4\mu} \right) \frac{a_0^3 R_0 p}{R_0^3 - a_0^3} \approx \left( \frac{1}{3\kappa} + \frac{1}{4\mu} \right) f_0 R_0 p \quad [4.37]$$

On en déduit le gonflement du matériau dû à la pression  $p$  :

$$G \approx 3 \frac{\Delta R}{R_0} \approx 3 \left( \frac{1}{3\kappa} + \frac{1}{4\mu} \right) f_0 p \quad [4.38]$$

Les évolutions de  $a$  et  $R$  sont fonction de la pression  $p$  qui est une inconnue à ce stade. Elle va maintenant être calculée. La pression à l'intérieur de la bulle est fonction de sa taille et du nombre d'atomes d'hélium qu'elle contient. Une équation d'état de l'hélium-4 (valable à 298 K), proposée par Le Toulec [LeTOULLEC 89], est utilisée, en admettant qu'elle reste valable pour l'hélium-3 :

$$V_a = N_{\text{He}} \left( \frac{A}{p^{1/3}} + \frac{B}{p^{2/3}} + \frac{C}{p} \right) \quad [4.39]$$

où  $N_{\text{He}}$  désigne le nombre d'atomes d'hélium dans la bulle, le volume  $V_a$  de la bulle est exprimé en  $\text{nm}^3$  et  $p$  en MPa, avec  $A = 0,184$ ,  $B = -0,638$  et  $C = 4,944$ .

Afin d'accéder analytiquement à l'expression de  $p$  en fonction de  $V_a$ , la relation [4.39] a été simplifiée sous la forme :

$$V_a = N_{\text{He}} \frac{C_1}{p^\alpha} \quad [4.40]$$

avec  $C_1 \approx 0,49 \text{ nm}^3 \cdot \text{MPa}^\alpha$  et  $\alpha \approx 0,49$ .

Si  $V_a$  désigne le volume de la bulle de rayon  $a$ , on peut écrire  $\frac{\Delta V_a}{V_{a_0}} \approx 3 \frac{\Delta a}{a_0}$ , d'où

$$V_a = V_{a_0} + \Delta V_a \approx \frac{4}{3} \pi a_0^3 \left( 1 + 3 \frac{\Delta a}{a_0} \right) = \frac{4}{3} \pi a_0^3 (1 + 3\xi p) \quad [4.41]$$

Par ailleurs, en inversant [4.40], on obtient :

$$p = \left( \frac{C_1 N_{\text{He}}}{V_a} \right)^{1/\alpha} \quad [4.42]$$

d'où en éliminant le volume de la bulle  $V_a$  entre les deux équations précédentes, et en résolvant  $p$  :

$$p \approx \frac{(3C_1 N_{\text{He}})^{1/\alpha}}{(4\pi a_0^3)^{1/\alpha} + \frac{3}{\alpha}(3C_1 N_{\text{He}})^{1/\alpha} \xi} \quad [4.43]$$

Cette dernière relation donne la pression dans la bulle en fonction du nombre d'atomes d'hélium qu'elle contient. Avec la modélisation la diffusion de l'hélium dans le VER (§ 2.1.1), il est possible de connaître  $N_{\text{He}}$  en fonction du temps, et donc  $p(t)$ . En reportant  $p(t)$  dans les relations [4.35], [4.37] et [4.38] on déduit l'évolution temporelle des paramètres géométriques du système  $a$ ,  $R$  et  $G$ .

#### 2.1.4 Etape (III) – Matrice entièrement viscoplastique

La phase III (élastique - viscoplastique) n'admet pas de solution analytique. Seule la forme du champ de déplacement total est connue (élastique + viscoplastique) mais pas les composantes élastiques  $u_e$  et viscoplastiques  $u_v$  :

$$u = Ar + B/r^2 \quad [4.44]$$

Il faut donc supposer que l'évolution du système n'est que faiblement perturbée par l'élasticité et qu'elle peut être déterminée en supposant la matrice purement viscoplastique et incompressible. Dans ce cas, le champ de vitesse et le tenseur des vitesses de déformation ont pour expression :

$$\dot{u}_r = \frac{B_v}{r^2}, \quad \dot{u}_\theta = \dot{u}_\phi = 0 \quad [4.45]$$

$$\dot{\epsilon} = \begin{bmatrix} -2B_v/r^3 & 0 & 0 \\ 0 & B_v/r^3 & 0 \\ 0 & 0 & B_v/r^3 \end{bmatrix} \quad [4.46]$$

où  $B_v$  est une constante positive. On en déduit la vitesse de déformation équivalente :

$$\dot{\bar{\epsilon}} = 2 \frac{B_v}{r^3} \quad [4.47]$$

La loi d'écoulement associée au critère de von Mises permet alors de calculer les composantes du tenseur déviateur des contraintes :

$$S_{ij} = \frac{2}{3} \frac{\bar{\sigma}}{\bar{\epsilon}} \dot{\epsilon}_{ij} \quad [4.48]$$

Les contraintes radiales  $\sigma_{rr}$  et circonférentielles  $\sigma_{\theta\theta}$  et  $\sigma_{\phi\phi}$  sont alors obtenues par les relations :

$$\begin{cases} \sigma_{rr} = S_{rr} + \sigma_m \\ \sigma_{\theta\theta} = S_{\theta\theta} + \sigma_m \end{cases} \quad [4.49]$$

où  $\sigma_m$  désigne la contrainte moyenne (opposée de la pression hydrostatique).

Enfin, l'équation d'équilibre s'écrit :

$$\frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{2}{r}(\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) = 0 \quad [4.50]$$

L'intégration de cette équation fait intervenir une constante  $c$ . Pour déterminer les deux constantes  $B_v$  et  $c$ , on fait appel aux conditions aux limites du problème. En  $r = a$ ,  $\sigma_{rr} = -p$  et, en  $r = R$ ,  $\sigma_{rr} = 0$  (pas de contrainte externe appliquée au matériau). Des relations qui précèdent on déduit la constante  $B_v$  :

$$B_v = \left[ \frac{3m p - 2\sigma_0 \ln(R/a)}{2k \frac{R^{3m} - a^{3m}}{R^3 - a^3}} \right]^{1/m} \frac{a^3 R^3}{2} \quad [4.51]$$

D'où l'expression de la vitesse de croissance de la bulle  $\dot{a}$  en  $r = a$  :

$$\dot{a} = \dot{u}_r(a) = \frac{B_v}{a^2} = \left[ \frac{3m p - 2\sigma_0 \ln(R/a)}{2k \frac{R^{3m} - a^{3m}}{R^3 - a^3}} \right]^{1/m} \frac{a R^3}{2} \quad [4.52]$$

De la même manière, en  $r = R$ , la vitesse de croissance du VER correspondant au « gonflement » du matériau est donnée par la relation :

$$\dot{R} = \dot{u}_r(R) = \frac{B_v}{R^2} = \left[ \frac{3m p - 2\sigma_0 \ln(R/a)}{2k \frac{R^{3m} - a^{3m}}{R^3 - a^3}} \right]^{1/m} \frac{a^3 R}{2} \quad [4.53]$$

On peut vérifier que  $\dot{R}R^2 = \dot{a}a^2 = B_v$ , soit  $R^3 - a^3 = R_0^3 - a_0^3$ , ce qui traduit l'incompressibilité du matériau.

La relation qui existe entre le volume de la bulle et sa pression donnée par [4.43] reste évidemment valable. En reportant cette expression dans [4.52], on obtient une équation différentielle de fonction inconnue  $a(t)$ . Celle-ci n'étant pas intégrable analytiquement, elle a été traitée numériquement à l'aide de la méthode de Runge-Kutta d'ordre 2.  $R$  se déduit à tout instant de  $a$  à partir de la relation d'incompressibilité.

La distribution des contraintes s'exprime alors en fonction de  $a$ ,  $R$  et  $p$  :

$$\sigma_{rr} = 2\sigma_0 \ln\left(\frac{r}{R}\right) + \left[ 2\sigma_0 \ln\left(\frac{R}{a}\right) - p \right] \frac{(R^{3m} - r^{3m})a^{3m}}{(R^{3m} - a^{3m})r^{3m}} \quad [4.54]$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = 2\sigma_0 \ln\left(\frac{r}{R}\right) + \sigma_0 + \left[ 2\sigma_0 \ln\left(\frac{R}{a}\right) - p \right] \frac{[(1 - 3m/2)R^{3m} - r^{3m}]a^{3m}}{(R^{3m} - a^{3m})r^{3m}} \quad [4.55]$$

et la contrainte moyenne  $\sigma_m = (\sigma_{rr} + 2\sigma_{\theta\theta})/3$  s'écrit :

$$\sigma_m = 2\sigma_0 \ln\left(\frac{r}{R}\right) + \frac{2\sigma_0}{3} + \left[ 2\sigma_0 \ln\left(\frac{R}{a}\right) - p \right] \frac{[(1 - m)R^{3m} - r^{3m}]a^{3m}}{(R^{3m} - a^{3m})r^{3m}} \quad [4.56]$$

Au cours de cette phase, les déformations élastiques sont évaluées à l'aide de la loi de Hooke. L'expression de la déformation élastique circonférentielle  $\epsilon_{\theta\theta}^e$  a pour expression :

$$\varepsilon_{\theta\theta}^e = \frac{\sigma_{\theta\theta}}{2\mu} - \left( \frac{1}{3\kappa} - \frac{1}{2\mu} \right) \sigma_m \quad [4.57]$$

Or  $\varepsilon_{\theta\theta}^e$  peut être assimilée au rapport  $u_r^e/r$ , où  $u_r^e$  désigne la composante radiale du déplacement élastique. À l'aide des trois dernières relations, on obtient les déformations élastiques radiales pour  $r = a$  et  $r = R$  :

$$\frac{\Delta a}{a} \approx \left( \frac{1}{6\mu} + \frac{2}{9\kappa} \right) \sigma_0 - \frac{p}{3\kappa} - \left( \frac{1}{4\mu} + \frac{1}{3\kappa} \right) \left[ 2\sigma_0 \ln\left(\frac{R}{a}\right) - p \right] \frac{mR^{3m}}{R^{3m} - a^{3m}} \quad [4.58]$$

$$\frac{\Delta R}{R} \approx \left( \frac{1}{6\mu} + \frac{2}{9\kappa} \right) \sigma_0 - \left( \frac{1}{4\mu} + \frac{1}{3\kappa} \right) \left[ 2\sigma_0 \ln\left(\frac{R}{a}\right) - p \right] \frac{ma^{3m}}{R^{3m} - a^{3m}} \quad [4.59]$$

### 2.1.5 Etape (II) – Problème du raccordement en $r = b$ .

Dans la phase de transition, la partie externe du VER demeure élastique. Dans cette zone, les contraintes ont pour forme générale (relation [4.30]):

$$\sigma_{rr} = 3\kappa A_e - 4\mu \frac{B_e}{r^3}, \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = 3\kappa A_e + 2\mu \frac{B_e}{r^3} \quad [4.60]$$

où  $A_e$  et  $B_e$  sont deux constantes.

Dans la zone élastique, les contraintes sont calculées comme précédemment, avec les conditions aux limites  $\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{rr} = \sigma_0$  pour  $r = b$  (le critère de plasticité est atteint à l'interface) et  $\sigma_{rr} = 0$  pour  $r = R$ .

Les constantes  $A_e$  et  $B_e$  ont alors pour expression :

$$A_e = \frac{2}{9\kappa} \frac{b^3 \sigma_0}{R^3} \quad \text{et} \quad B_e = \frac{b^3 \sigma_0}{6\mu} \quad [4.61]$$

D'où les expressions des contraintes :

$$\sigma_{rr} = -\frac{2}{3} \sigma_0 b^3 \left( \frac{1}{r^3} - \frac{1}{R^3} \right), \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = \frac{1}{3} \sigma_0 b^3 \left( \frac{1}{r^3} + \frac{2}{R^3} \right) \quad [4.62]$$

Le rayon  $b$  demeure à ce stade une inconnue du problème.

Pour la zone viscoplastique, on impose la continuité de la contrainte normale à l'interface  $\sigma_{rr}$  en  $r = b$  ( $\sigma_{rr}(b^-) = \sigma_{rr}(b^+)$ ) et  $\sigma_{rr}(a) = -p$ . On obtient alors l'expression du paramètre  $B_v$  du champ viscoplastique :

$$B_v = \left[ \frac{3m}{2k} \frac{p - 2\sigma_0 \ln\left(\frac{b}{a}\right) - \frac{2}{3} \sigma_0 \left(1 - \frac{b^3}{R^3}\right)}{b^{3m} - a^{3m}} \right]^{1/m} \frac{a^3 b^3}{2} \quad [4.63]$$

Pour déterminer le rayon critique  $b$ , les travaux de Hill [HILL 50] se sont montrés très utiles. En effet, Hill a traité un problème analogue à celui-ci, pour un matériau élastique parfaitement

plastique. Dans ce cas, l'équilibre de la contrainte normale au rayon  $b$  permet d'obtenir une relation entre  $b$  et la pression  $p$  à l'intérieur de la bulle :

$$p = 2\sigma_0 \ln\left(\frac{b}{a}\right) + \frac{2}{3}\sigma_0\left(1 - \frac{b^3}{R^3}\right) \quad [4.64]$$

ce qui entraîne  $B_v = 0$  d'après la relation [4.63]. Cette approximation, acceptée faute de pouvoir résoudre le problème élastique – viscoplastique de manière exacte, signifie qu'au cours de la phase (II), la partie interne du VER se trouve à la limite de la plastification, mais ne subit aucune vitesse de déformation plastique. Cette constatation paraît raisonnable du fait que cette zone interne est confinée géométriquement par la zone externe qui demeure quant à elle élastique, et ne subit donc que des déformations très faibles. Il en résulte également que les rayons  $a$  de la bulle et  $R$  du VER n'augmentent que très faiblement au cours de la phase (II).

D'un point de vue pratique, on voit que la relation [4.64] ne permet pas d'exprimer analytiquement  $b$  en fonction de  $p$ . Bien que son inversion numérique ne présente pas de difficulté, on a préféré la remplacer dans les calculs par la relation approchée :

$$b \approx R_0 - (R_0 - a_0) \sqrt{\frac{p_2 - p}{p_2 - p_1}} \quad [4.65]$$

où  $p_1$  et  $p_2$  désignent les pressions atteintes aux instants  $t_1$  (début de plastification,  $b = a$ ) et  $t_2$  (fin de plastification,  $b = R$ ). En prenant  $a = a_0$  et  $R = R_0$ , la relation [4.64] permet d'exprimer les pressions critiques  $p_1$  et  $p_2$  :

$$p_1 = \frac{2}{3} \frac{R_0^3 - a_0^3}{R_0^3} \sigma_0 \quad \text{et} \quad p_2 = 2\sigma_0 \ln\left(\frac{R_0}{a_0}\right) \quad [4.66]$$

Dans la zone externe élastique, les contraintes sont alors obtenues à l'aide des relations [4.62] et [4.65]. Dans la zone interne plastique, on les calcule simplement en utilisant le critère de plasticité et l'équation d'équilibre de la contrainte radiale  $\sigma_{rr}$  :

$$\sigma_{rr} = 2\sigma_0 \ln\left(\frac{r}{a_0}\right) - p, \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = \sigma_0 + 2\sigma_0 \ln\left(\frac{r}{a_0}\right) - p \quad [4.67]$$

Comme dans la phase (III), la variation élastique du rayon  $a$  peut être évaluée à l'aide de la loi de Hooke :

$$\frac{\Delta a}{a_0} \approx \left(\frac{1}{6\mu} + \frac{2}{9\kappa}\right) \sigma_0 - \frac{p}{3\kappa} \quad [4.68]$$

Quant à la variation élastique du rayon  $R$ , elle est donnée directement par  $u_r(R_0)$  que l'on déduit de la forme générale du champ de déplacement élastique  $u_r = A_e r + B_e/r^2$  et des relations [4.61] :

$$\frac{\Delta R}{R_0} \approx \left(\frac{1}{6\mu} + \frac{2}{9\kappa}\right) \frac{b^3}{R_0^3} \sigma_0 \quad [4.69]$$

Enfin, la pression d'hélium est calculée, comme dans les phases (I) et (II), à partir du volume de la bulle, du nombre d'atome d'hélium-3 qu'elle contient, et de l'équation d'état de l'hélium-4 aux hautes pressions [4.40].

## 2.1.6 Évolution des caractéristiques élastiques du matériau.

Avec l'apparition des atomes d'hélium, les modules d'élasticité de la matrice englobant la bulle et ceux du matériau homogénéisé (matrice + bulle) doivent varier au cours du vieillissement. Comme déjà annoncé précédemment, les atomes d'hélium générés dans la matrice ne se retrouvent pas tous instantanément dans la bulle, et une partie reste donc en solution solide. Dans cette section, les impacts des bulles et de l'hélium en solution solide sur les propriétés mécaniques du système vont être déterminés.

### 2.1.6.1 Évolution des modules d'élasticité de la matrice.

En considérant les atomes d'hélium en solution solide comme des inclusions sphériques indéformables de rayon  $r_{\text{He}}$  incluses dans la matrice tritiure, et en utilisant un modèle dilué comme méthode d'homogénéisation, l'expression du module de compressibilité peut se mettre sous la forme [GILORMINI 92] :

$$\kappa = \kappa_0 + C_{\text{He}} \frac{\kappa_{\text{He}} - \kappa_0}{1 + \frac{\kappa_{\text{He}} - \kappa_0}{\kappa_0 + \frac{4}{3}\mu_0}} \quad [4.70]$$

où  $C_{\text{He}}$  désigne la concentration volumique des atomes d'hélium en solution solide,  $\kappa_0$  et  $\mu_0$  les modules d'élasticité de la matrice tritiure sans hélium ( $\kappa_0 = 174,7$  GPa et  $\mu_0 = 45,2$  GPa [HSU 79] [COWGILL 04]),  $\kappa$  le module de compressibilité de la solution solide tritiure + hélium-3 et  $\kappa_{\text{He}}$  le module de compressibilité de l'atome d'hélium. Quand  $\kappa_{\text{He}} \rightarrow \infty$  (les atomes d'hélium sont considérés comme des inclusions sphériques indéformables), cette relation devient :

$$\kappa = \kappa_0 + \left[ \kappa_0 + \frac{4}{3}\mu_0 \right] C_{\text{He}} \quad [4.71]$$

d'où  $\kappa \approx 174,7 + 235 C_{\text{He}}$  (GPa)

De même,

$$\mu = \mu_0 + C_{\text{He}} \frac{\mu_{\text{He}} - \mu_0}{1 + \frac{\mu_{\text{He}} - \mu_0}{\mu_0 + \frac{3/2}{\frac{1}{\mu_0} + \frac{10}{9\kappa_0 + 8\mu_0}}}} \quad [4.72]$$

avec des notations analogues à celles de la relation précédente. Lorsque  $\mu_{\text{He}} \rightarrow \infty$ ,

$$\mu = \mu_0 + \left[ \frac{5}{6}\mu_0 \frac{3\kappa_0 + 4\mu_0}{\kappa_0 + 2\mu_0} \right] C_{\text{He}} \quad [4.73]$$

d'où  $\mu \approx 45,2 + 100,2 C_{\text{He}}$  (GPa)

Le module d'Young de la matrice avec l'hélium-3 se déduit de  $\kappa$  et de  $\mu$  par la relation :

$$E = \frac{9\kappa}{1 + 3(\kappa/\mu)} \quad [4.74]$$

La concentration volumique  $C_{\text{He}}$  a pour expression :

$$C_{\text{He}} = (1 - \lambda) N_{\text{He}} \frac{r_{\text{He}}^3}{R^3 - a^3} \quad [4.75]$$

où  $\lambda$  représente la fraction d'hélium se trouvant dans la bulle (par conséquent  $(1-\lambda)$  représente la fraction d'hélium en solution solide),  $N_{\text{He}}$  est le nombre d'atome d'hélium total dans le système et  $r_{\text{He}}$  est le rayon atomique de l'hélium en solution solide. Pour estimer  $r_{\text{He}}$ , on peut utiliser le fait qu'un atome d'hélium inséré dans un site octaédrique de rayon  $r_{\text{octa}}$  a pour énergie selon Lucas [LUCAS 84]  $e_{\text{ss}} = 2,7 \text{ eV}$ . Si l'on admet que  $e_{\text{ss}}$  représente l'énergie élastique dans la matrice, celle-ci a pour expression théorique  $e_{\text{ss}} = 8\pi\mu(r_{\text{He}} - r_{\text{octa}})^2 r_{\text{octa}}$ , d'où l'on déduit  $r_{\text{He}} \approx 0,142 \text{ nm}$ , en utilisant la valeur  $r_{\text{octa}} = a_{\text{PdT}}(2 - \sqrt{2})/4$  ( $a_{\text{PdT}} = 0,403 \text{ nm}$  désigne le paramètre de maille du tritium de palladium).

### 2.1.6.2 Évolution des modules d'élasticités homogénéisés.

Dans sa thèse, Chalon [CHALON 01] a comparé différents modèles classiques d'homogénéisation applicables à un milieu élastique contenant des cavités sphériques.

La figure 4.20 montre que dans le cas présent, où les fractions volumiques de cavités sont toujours très faibles (jusqu'à  $f = 10 \%$ ), tous les modèles testés donnent la même dépendance de  $\bar{\kappa}$  (mais aussi de  $\bar{\mu}$ ) du matériau homogénéisé vis-à-vis de la fraction volumique de cavités  $f$ . Pour les faibles valeurs de  $f$ , celle-ci peut être approchée par un développement limité au premier ordre en  $f$  au voisinage de  $f = 0$ .

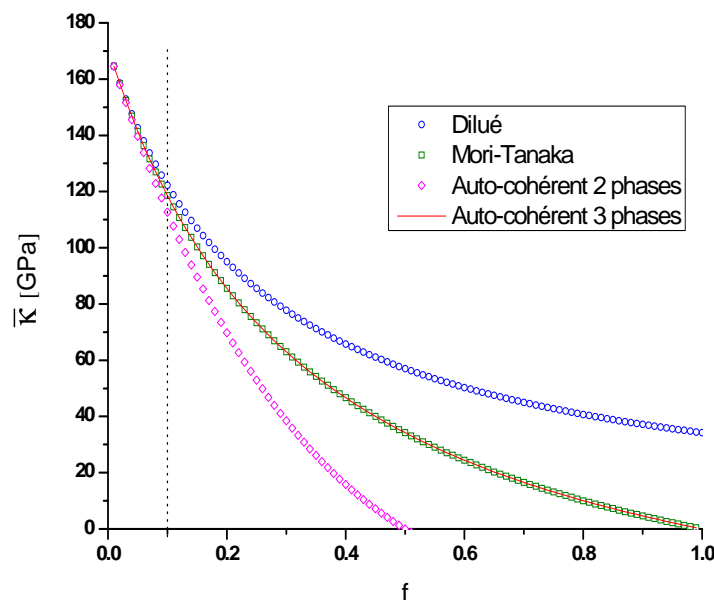


Figure 4.20 : Dépendance de  $\bar{\kappa}$  vis-à-vis de la fraction volumique  $f$  de cavités sphériques. Comparaison de divers modèles d'homogénéisation classiques [CHALON 01].

Ce développement limité est le même pour tous les modèles. On peut donc le calculer à partir des résultats du modèle dilué qui s'écrivent :

$$\frac{1}{3\bar{\kappa}} = \frac{1}{3\kappa} + \left( \frac{1}{3\kappa} + \frac{1}{4\mu} \right) f \quad [4.76]$$

$$\frac{1}{\bar{\mu}} = \frac{1}{\mu} + \frac{5}{\mu} \left( \frac{3\kappa + 4\mu}{9\kappa + 8\mu} \right) f \quad [4.77]$$

On obtient ainsi :

$$\bar{\kappa} \approx \kappa \left[ 1 - \left( 1 + \frac{3\tau}{4} \right) f \right] \quad [4.78]$$

$$\bar{\mu} \approx \mu \left[ 1 - 5 \frac{3\tau + 4}{9\tau + 8} f \right] \quad [4.79]$$

Dans ces deux expressions, les coefficients des termes correctifs dus aux cavités ne dépendent que du rapport  $\tau = \kappa / \mu$ . Dans le cas présent,  $\tau \approx 3,865$  ( $\kappa = 174,7$  GPa [HSU 79],  $\mu = 45,2$  GPa [COWGILL 04] pour l'hydrure de palladium), d'où  $\bar{\kappa} \approx \kappa(1 - 3,899f)$  et  $\bar{\mu} \approx \mu(1 - 1,822f)$ . On peut constater que l'effet des cavités est deux fois plus grand sur le module de compressibilité que sur le module de cisaillement.

Enfin, comme le module d'Young de la matrice, celui du milieu homogénéisé se déduit de  $\bar{\kappa}$  et  $\bar{\mu}$  par la relation :

$$\bar{E} = \frac{9\bar{\kappa}}{1 + 3(\bar{\kappa}/\bar{\mu})} \quad [4.80]$$

Remarque : Chalon a également souligné le fait que la pression interne des bulles doit être considérée comme un paramètre de chargement du système, et n'a aucun effet sur les constantes élastiques de celui-ci dans le cadre du comportement élastique linéaire.

## 2.2 Résultats obtenus avec le modèle viscoplastique.

### 2.2.1 Paramètres d'entrée du modèle.

D'après la description du modèle faite précédemment, il est nécessaire de connaître divers paramètres d'entrée fixant l'état géométrique initial du modèle ( $a_0$ ,  $R_0$ ), les propriétés mécaniques initiales du tritium de palladium ( $\sigma_0$ ,  $k$ ,  $m$ ,  $\kappa$ ,  $\mu$ ) et les propriétés de l'hélium-3 ( $D_{He}$ , équation d'état).

#### 2.2.1.1 Paramètres géométriques initiaux.

En considérant que la densité de bulles est constante au cours du temps (après la phase de germination), et en supposant que la distribution des bulles dans le matériau est homogène, le rayon initial du VER  $R_0$  est déduit de la densité de bulles  $d_{bulles}$  grâce à la relation :

$$\frac{4}{3} \pi R_0^3 d_{bulles} = 1 \quad [4.81]$$

Pour la présentation générale des résultats (cf. § 2.2.2),  $d_{bulles}$  a été prise égale à la valeur moyenne de  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ , donnant le rayon initial du VER à 6,2 nm. Comme  $d_{bulles}$  varie de  $10^{23}$  à  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  selon les auteurs (équivalent à  $R_0$  compris entre 13,4 et 2,9 nm), son influence sera testée (cf. § 2.2.3).



Le calcul des évolutions du VER nécessite de partir d'une bulle existante, ou d'une cavité « vide » (pas d'atome d'hélium, la pression initiale est nulle).

La solution considérant initialement une cavité a été retenue ici. En effet, initier le calcul à partir d'une bulle existante ne fait que déplacer temporairement les évolutions du VER. Il sera vu plus loin que le « remplissage » de la cavité se fait très rapidement (temps très inférieur à 0,5 mois) et compte tenu du temps de vieillissement modélisé (plusieurs années), les différences sur les évolutions temporelles du VER sont négligeables.

En considérant que le volume atomique de l'hélium-3 vaut  $8,8 \text{ \AA}^3$  dans les très petites bulles [COWGILL 04], et en considérant que l'on parle de bulle quand celle-ci contient au moins 5 atomes d'hélium, le rayon initial  $a_0$  de la cavité a été pris égal à 0,25 nm.

### 2.2.1.2 Propriétés mécaniques initiales du tritium de palladium.

Le comportement mécanique supposé initialement dans le modèle considère le matériau viscoplastique à seuil (relation [4.15]). Pour se rapprocher du comportement réel du matériau, le seuil  $\sigma_0$  a été remplacé par la loi de comportement mécanique déduite des essais de traction sur l'hydrure et le deutéride de palladium (chapitre 2), permettant ainsi de prendre en compte l'érouissage du matériau :

$$\sigma = \sigma_{\infty(\text{PdT}_{0,6})} - (\sigma_{\infty(\text{PdT}_{0,6})} - \sigma_{0(\text{PdT}_{0,6})}) \exp(-\xi_{(\text{PdT}_{0,6})} \epsilon_{\text{moy}}) \quad [4.82]$$

avec  $\sigma_0$  la limite d'élasticité initiale,  $\sigma_{\infty}$  la contrainte maximale avant l'apparition de la striction,  $\xi$  le paramètre d'érouissage et  $\epsilon_{\text{moy}}$  la déformation moyenne.

En couplant la relation [4.82] à la [4.15], on obtient la loi de comportement viscoplastique et érouissable :

$$\bar{\sigma} = \sigma_{\infty(\text{PdT}_{0,6})} - (\sigma_{\infty(\text{PdT}_{0,6})} - \sigma_{0(\text{PdT}_{0,6})}) \exp(-\xi_{(\text{PdT}_{0,6})} \epsilon_{\text{moy}}) + k \dot{\epsilon}^m \quad [4.83]$$

Pour représenter le caractère viscoplastique de la matrice, le paramètre de sensibilité à la vitesse de déformation  $m = 0,005$  a été retenu, conformément aux résultats expérimentaux.

L'évaluation de  $k$ , pour lequel aucune donnée bibliographique n'est actuellement disponible, peut théoriquement être faite de la manière suivante : puisque le rayon moyen des bulles a été estimé à 0,67 nm pour  $t = 8$  mois de vieillissement [FABRE 05], la vitesse de croissance moyenne du rayon de la bulle  $\dot{a}$  est de l'ordre de  $0,08 \text{ nm.mois}^{-1}$ . À l'aide de la relation [4.52], il est alors possible d'associer une valeur de  $k$  à celle de  $m$ , telle que  $\dot{a}$  ait la valeur estimée ci-dessus. Malheureusement, la faible valeur de  $m$  rend le calcul de  $k$  impossible. Pour les calculs donnés plus bas, une valeur de  $k = 0,5 \text{ GPa.mois}^m$  a été retenue. Par la suite,  $k$  pourra être ajusté avec les données expérimentales de recalage.

Les modules de compressibilité  $\kappa$  et de cisaillement  $\mu$  ont été pris respectivement à 172 GPa et à 45,2 GPa.

Tous les paramètres mécaniques sont repris dans le tableau 4.4.

**Tableau 4.4 : Liste des différents paramètres mécaniques utilisés en entrée dans le modèle mécanique viscoplastique.**

Paramètres mécaniques	Valeurs	Sources
Module de compressibilité $\kappa$	172 GPa	[SCHWARTZ 05]
Module de cisaillement $\mu$	45,2 GPa	[COWGILL 04]

Paramètres mécaniques	Valeurs	Sources
Limite d'élasticité $\sigma_0$	0,115 GPa	[Chapitre 2]
Contrainte maximale avant striction $\sigma_{\infty}$	0,265 GPa	[Chapitre 2]
Paramètre d'écroutissage $\xi$	360	[Chapitre 2]
Consistance k	0,5 GPa.mois <sup>m</sup>	arbitraire
Sensibilité à la vitesse m	0,005	[Chapitre 2]

### 2.2.1.3 Caractéristiques de l'hélium-3.

La description du modèle indique que les paramètres de l'équation d'état de l'hélium-3 aux hautes pressions ( $C_1$  et  $\alpha$  dans la relation [4.40]) doivent également être connus, de même que sa cinétique de diffusion représentée par  $D_{He}$ . Tous ces paramètres sont indiqués dans le tableau 4.5. Comme  $D_{He}$  reste une inconnue qui varie sur plusieurs ordres de grandeur, son influence sera également testée (cf. § 2.2.1.4), et la valeur inscrite dans le tableau correspond à celle retenue pour donner la présentation générale des résultats. Ce coefficient de diffusion correspond à celui calculé dans les travaux de Cowgill [COWGILL 04] et à la valeur haute accessible avec l'automate cellulaire.

**Tableau 4.5 : Liste des différents paramètres liés à l'hélium-3 utilisés en entrée dans le modèle mécanique viscoplastique.**

Propriétés de l'hélium-3		Valeurs	Sources
Equation d'état	Constante $C_1$	0,49 nm <sup>3</sup> .MPa <sup><math>\alpha</math></sup>	[LeTOULLEC 89]
	Constante $\alpha$	0,49	[LeTOULLEC 89]
Coefficient de diffusion $D_{He}$		10 <sup>-17</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	[COWGILL 04]

### 2.2.1.4 Paramètres influençant les évolutions du VER.

Après avoir décrit les résultats pouvant être extrait du modèle viscoplastique dans le cas général, une étude paramétrique partielle sera réalisée, basée sur les paramètres jugés les plus pertinents a priori, pour montrer les possibilités du modèle mais sans chercher à être exhaustif.

En théorie, on devrait regarder les effets de k,  $a_0$ ,  $p_0$ ,  $R_0$  et  $D_{He}$ . L'effet de k n'a pas été vérifié car il n'est pas du tout connu : il sert ici de paramètre de recalage. Les influences de  $a_0$  et  $p_0$  ont été étudiées, mais elles ne sont pas décrites en détail ici car elles présentent peu d'intérêt : ce sont paramètres artificiels qui ne produisent qu'un décalage dans le temps des phénomènes. Enfin, les effets de  $R_0$  et  $D_{He}$  ont, quant à eux, été étudiés, et la description des résultats est indiquée ci dessous.

Selon le coefficient de diffusion attribué à l'hélium-3, les résultats attendus seront très différents. Comme on a pu le constater avec le modèle de germination des bulles, leur densité est étroitement liée à la mobilité de l'hélium et le dimensionnement du volume élémentaire représentatif (donc  $R_0$ ) en est affecté. Mais la diffusion de l'hélium doit aussi impacter la croissance des bulles.

Après avoir présenté les résultats du modèle dans le cas général ( $a_0 = 0,25$  nm,  $R_0 = 6,2$  nm et  $D_{He} = 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), les évolutions géométriques et mécaniques du VER sur une durée de 60 mois vont être données pour trois densités de bulles différentes, correspondant à nos observations par MET ( $\approx 10^{23}$  m<sup>-3</sup>) et à celle mesurée par Fabre [FABRE 05] ( $\approx 10^{25}$  m<sup>-3</sup>) et

comparées à celle mesurée par Thomas et Mintz [THOMAS 83] ( $\approx 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ), tout en gardant dans un premier temps  $D_{\text{He}}$  constant (le coefficient de diffusion de l'hélium et la densité de bulles ont été ici décorrélés pour voir chaque effet). Une étude de l'influence de  $D_{\text{He}}$  sur ces évolutions sera ensuite décrite. Le tableau 4.6 reprend les différents paramètres testés.

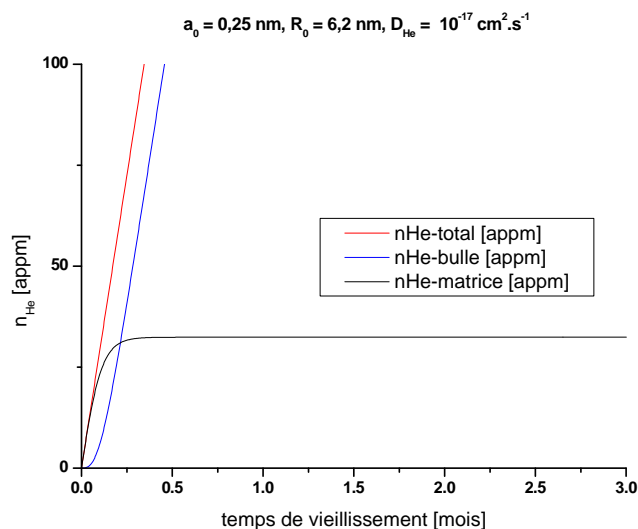
**Tableau 4.6 : Synthèse des différents paramètres testés pour la modélisation de la croissance du VER.**

	$R_0$ [nm]	$D_{\text{He}}$ [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
<b>Présentation générale</b>	6,2 ( $d_{\text{bulles}} = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ )	$10^{-17}$
<b>Effet de la taille du VER (<math>R_0</math>)</b>	13,4 ( $d_{\text{bulles}} = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) 6,2 ( $d_{\text{bulles}} = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ) 2,9 ( $d_{\text{bulles}} = 10^{25} \text{ m}^{-3}$ )	$10^{-17}$
<b>Effet de la diffusion de l'hélium-3 (<math>D_{\text{He}}</math>)</b>	6,2 ( $d_{\text{bulles}} = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ )	$10^{-16}$ $10^{-17}$ $10^{-18}$

## 2.2.2 Évolutions mécaniques et géométriques prévues par le modèle (cas général).

### ▪ Aspect diffusionnel au voisinage de la bulle.

La figure 4.21 montre l'évolution de la concentration en hélium dans la bulle et en solution solide en fonction du temps dans le VER. Avec les paramètres introduits, le régime stationnaire est atteint dans le VER en moins de 0,5 mois.



**Figure 4.21 : Évolution de la concentration d'hélium-3 dans la bulle et en solution solide dans le VER en fonction du temps.**

Ces aspects diffusionnels, couplés au modèle mécanique, permettent d'obtenir les évolutions mécaniques et géométriques du VER représentées sur les figures 4.22 à 4.25.

### ▪ Évolution de la pression interne de la bulle.

La pression à l'intérieur des bulles croît d'abord rapidement et passe par un maximum avant de diminuer progressivement (figure 4.22). Les pressions critiques correspondant aux transitions entre les étapes (I), (II) et (III) sont indiquées dans le tableau 4.7. Les valeurs de  $p_1$

et  $p_2$  sont très inférieures au maximum de pression  $p_{\max}$ , qui se situe dans le domaine où le matériau est entièrement viscoplastique. Cela s'interprète par une déformation de la bulle trop faible par rapport à la quantité d'hélium pénétrant à l'intérieur de celle-ci. À 60 mois, la pression dans la bulle  $p_{60\text{mois}}$  atteint 0,9 GPa.

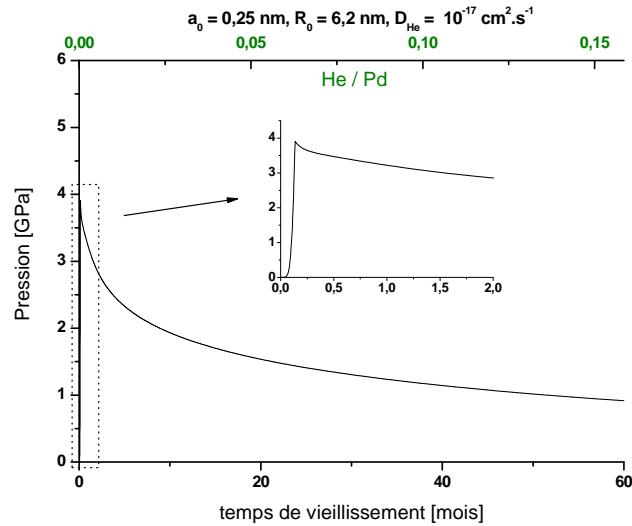


Figure 4.22 : Évolution de la pression à l'intérieur de la bulle sur 60 mois de vieillissement.

Tableau 4.7 : Regroupement des valeurs de  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_{\max}$  et  $p_{60\text{mois}}$ .

$p_1$ [GPa] (I) → (II)	$p_2$ [GPa] (II) → (III)	$p_{\max}$ [GPa]	$p_{60\text{mois}}$ [GPa]
0,077	0,738	3,90	0,92

Cette évolution de la pression peut être comparée à celle qu'ont obtenue Foiles et Hoyt [FOILES 01] en modélisant la croissance d'une bulle d'hélium dans le tritium de palladium, par dynamique moléculaire (figure 4.23). Ils montrent eux aussi que la pression croît très fortement au tout début du vieillissement, avant de décroître lentement. Mais la comparaison s'arrête ici, puisqu'ils trouvent un pic de pression à 20 GPa (200 kbar), très supérieur au pic calculé avec le modèle mécanique. De même, à 60 mois, la pression dans la bulle est encore voisine de 5 GPa.

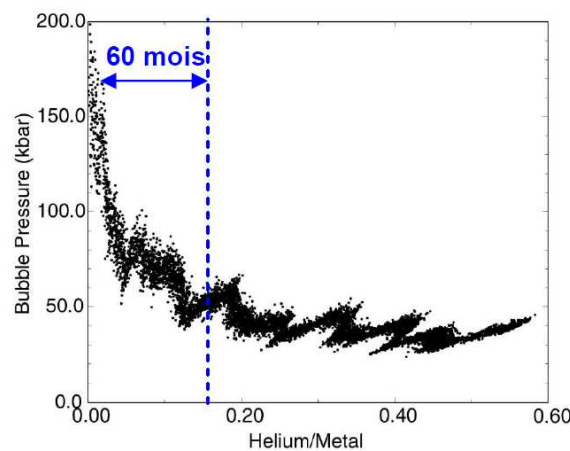


Figure 4.23 : Évolution de la pression à l'intérieur des bulles d'hélium dans le tritium de palladium, calculée par dynamique moléculaire [FOILES 01].

- Évolution géométrique (bulle, VER et gonflement macroscopique).

Les évolutions géométriques, prédites par le modèle, du rayon de la bulle, du rayon du VER et du gonflement du matériau, défini comme l'accroissement relatif de volume du VER au cours du vieillissement, sont présentés sur la figure 4.24.

On n'observe pratiquement aucune augmentation du rayon de la bulle tant que la pression n'a pas atteint sa valeur maximale (comparer les figures 4.22 et 4.24). Ce résultat peut s'expliquer par le comportement viscoplastique de la matrice, voisin du comportement parfaitement plastique pour la faible valeur de  $m$  considérée : le maximum de pression correspond alors au « seuil d'écoulement » du matériau. Ce maximum coïncide également avec une rapide décélération du gonflement (cf. encadré sur la figure 4.24).

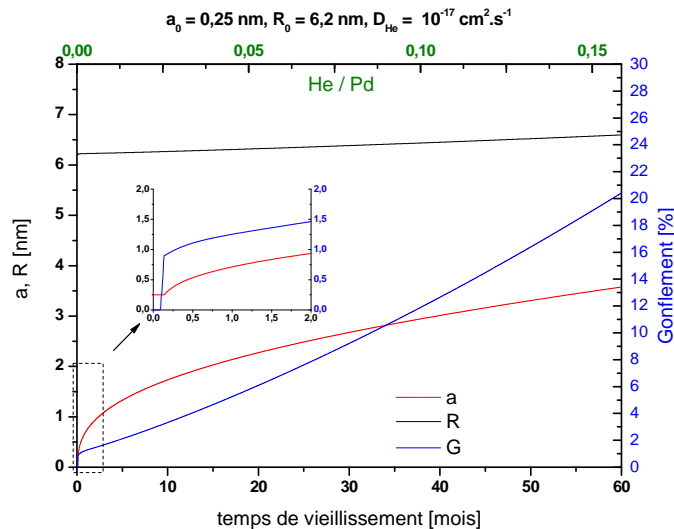


Figure 4.24 : Évolutions géométriques du VER (a, R, G) en fonction du temps de vieillissement.

Les valeurs caractéristiques à 60 mois de vieillissement  $a_{60\text{mois}}$  (rayon de la bulle),  $R_{60\text{mois}}$  (rayon du VER) et  $G_{60\text{mois}}$  (gonflement) apparaissent dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Principales données extraites de la figure 4.24.

$a_{60\text{mois}}$ [nm]	$R_{60\text{mois}}$ [nm]	$G_{60\text{mois}}$ [%]
3,6	6,6	20,4

- **Évolution des caractéristiques élastiques ( $\kappa$ ,  $\mu$ , E).**

La figure 4.25 montre les évolutions des modules d'élasticité  $\kappa$ ,  $\mu$  et E de la matrice et  $\bar{\kappa}$ ,  $\bar{\mu}$  et  $\bar{E}$  du matériau global, prenant en compte la présence des cavités.

Les aspects diffusionnels présentés sur la figure 4.21 indiquent que les atomes d'hélium se partagent entre la matrice et la bulle.

La fraction d'hélium en solution solide dans la matrice qui augmente en début de vieillissement entraîne un durcissement du matériau, et donc une hausse des modules d'élasticité  $\kappa$ ,  $\mu$  et E. Ces modules se stabilisent quand le régime stationnaire de diffusion est atteint dans le VER.

Pour les faibles durées de vieillissement, l'augmentation des modules du matériau homogénéisé  $\bar{\kappa}$ ,  $\bar{\mu}$  et  $\bar{E}$  est causée par l'accumulation d'hélium en solution solide qui l'emporte sur l'effet de croissance des bulles. L'inverse se produit à plus long terme puisque ces modules sont fonction de la fraction volumique des bulles qui augmente.

Il est intéressant de noter que la décroissance de  $\bar{\kappa}$  se produit plus tôt que celle de  $\bar{\mu}$ , ce qui illustre le fait que le module de compressibilité est plus sensible à la croissance des bulles que le module de cisaillement. De même, à 60 mois de vieillissement,  $\bar{\kappa}$  a diminué de 62 % tandis que  $\bar{\mu}$  a chuté de seulement 29 %.

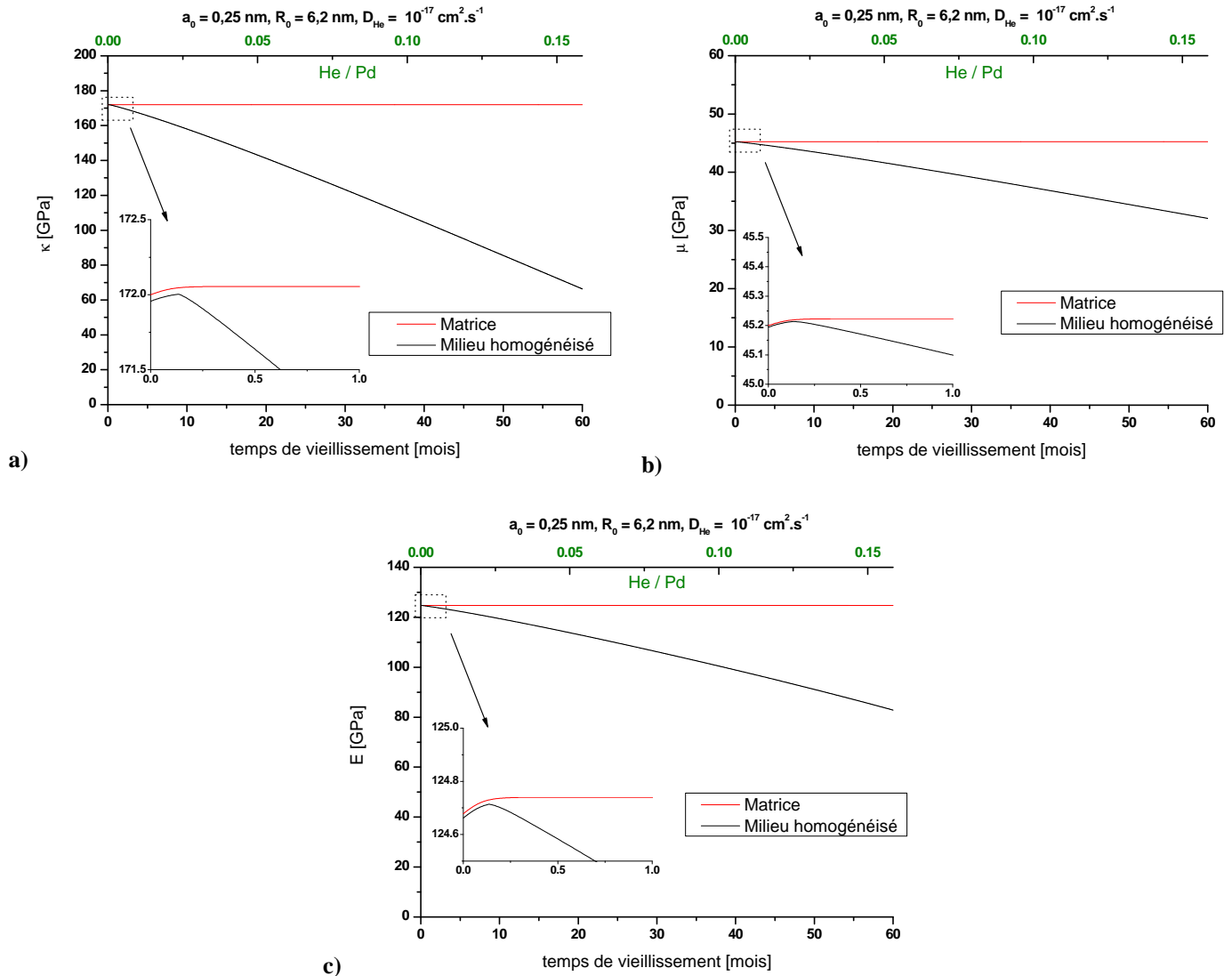
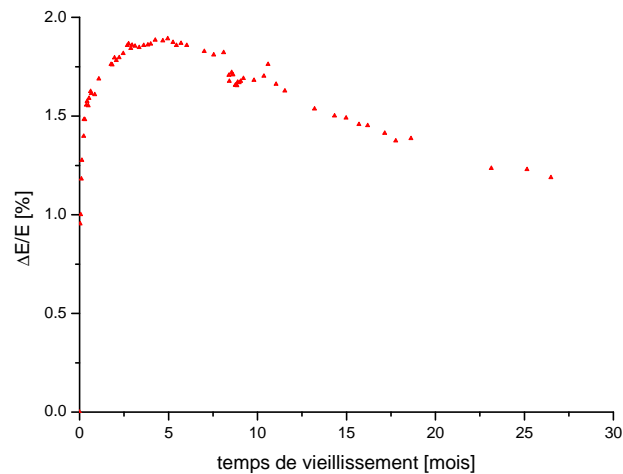


Figure 4.25 : Évolution des modules de compressibilité (a), des modules de cisaillement (b) et des modules d'Young (c) de la matrice et du matériau homogénéisé au cours du vieillissement.

L'évolution du module d'Young  $E$  au cours du vieillissement peut être comparée qualitativement aux mesures de module d'Young réalisées par Fabre [FABRE 05], basées sur les fréquences de résonance de micro-levers de trituration de palladium (figure 4.26). Le calcul de  $E$  à partir de la fréquence de résonance des levers fait intervenir la densité du matériau et les dimensions du levier, et il a été fait l'hypothèse que le trituration est maintenu à stoechiométrie constante et que le vieillissement provoque un gonflement de 1 % par an (au moment de la publication de ces travaux, le gonflement macroscopique du trituration de palladium au cours du vieillissement était inconnu).

Une élévation du module d'Young est observée au début du vieillissement (environ 1,9 % d'augmentation à 5 mois de vieillissement) puis il se met à décroître par la suite. Cette évolution conforte donc celle calculée par le modèle viscoplastique, même si la comparaison

quantitative n'est pas possible ici puisque les évolutions présentées sur la figure 4.25 sont données à titre indicatif.



**Figure 4.26 : Evolution au cours du vieillissement du module d'Young d'un micro-levier de trituration de palladium [FABRE 05].**

Cette partie a permis de voir les évolutions mécaniques et géométriques du VER dans le cas général. L'influence de la taille du VER ainsi que celle du coefficient de diffusion de l'hélium sur les évolutions mécaniques et géométriques vont être étudiées dans la section suivante.

### 2.2.3 Influence de la taille initiale du VER.

Les évolutions géométriques et mécaniques du VER ont également été calculées sur une durée de 60 mois pour deux densités de bulles différentes correspondant à nos observations par MET ( $\approx 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ), et à celle mesurée par Fabre [FABRE 05] ( $\approx 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ). Les évolutions sont comparées avec les résultats précédemment calculés pour une densité de  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  [THOMAS 83].

- **Aspect diffusionnel au voisinage de la bulle.**

La figure 4.27 montre l'évolution de la concentration en hélium dans la bulle et en solution solide en fonction du temps dans le VER. Les évolutions sont similaires dans les trois cas considérés, cependant quand  $R_0$  augmente, la « distance » moyenne que doit parcourir un atome d'hélium augmente et son temps passé en solution solide est plus important. Les conséquences sont une teneur en hélium en solution solide plus élevée et un temps d'atteinte du régime stationnaire plus long. Le tableau 4.9 résume ces faits. On se rend compte que la quantité d'hélium en solution solide est multipliée par 10 quand le rayon du VER passe de 2,9 nm à 6,2 nm et elle est de nouveau multipliée par 10 quand le rayon du VER passe de 6,2 nm à 13,4 nm.

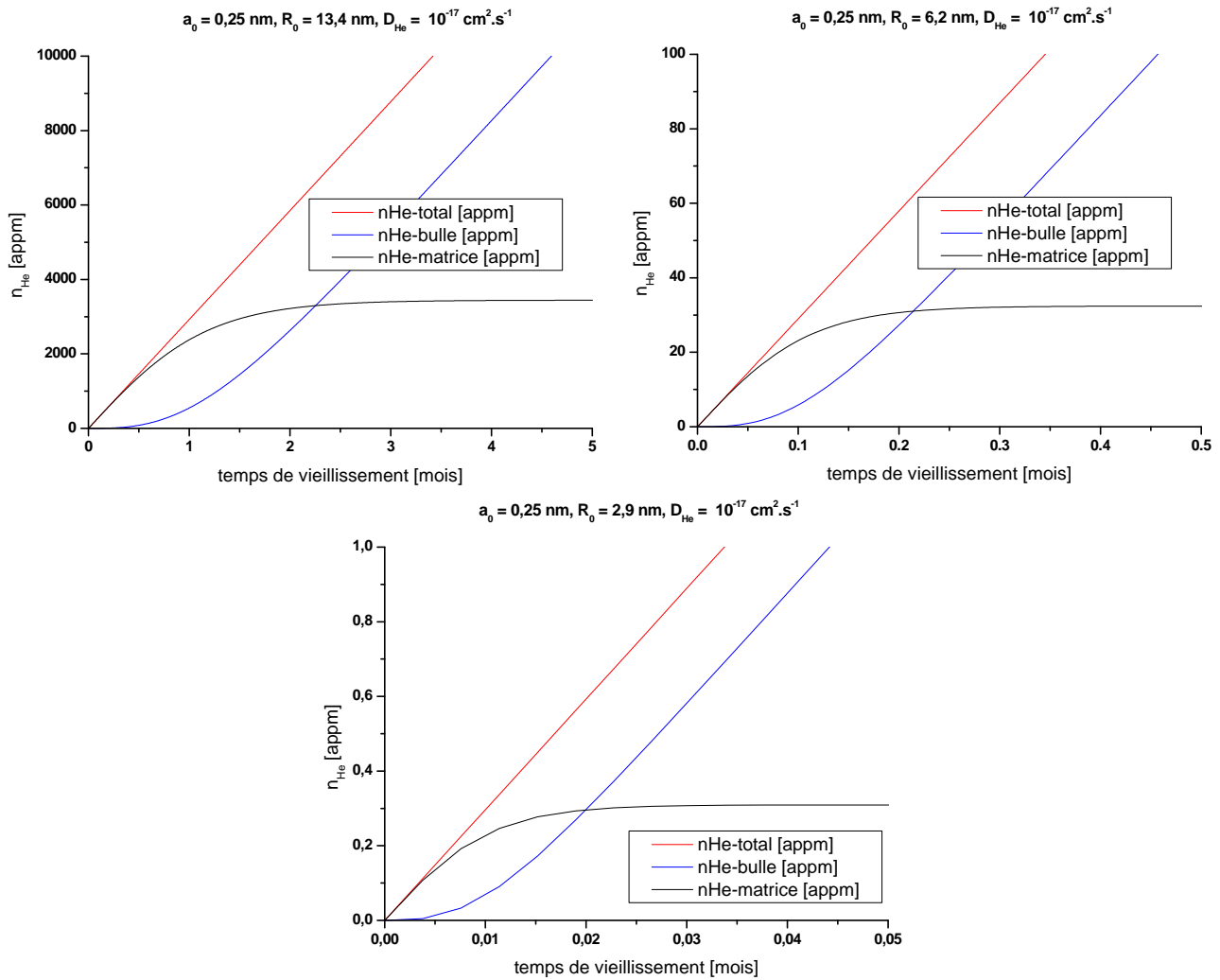


Figure 4.27 : Évolution de la concentration d'hélium-3 en bulle et en solution solide dans le VER en fonction du temps.

Tableau 4.9 : Temps d'atteinte du régime stationnaire et quantité d'hélium en solution solide correspondante pour les trois tailles de VER différentes.

$R_0$ [nm]	$t_{\text{régime stationnaire}}$ [mois]	$n_{\text{He-matrice}}$ [appm]
13,4	4,5	3440
6,2	0,35	32
2,9	0,03	0,3

#### ▪ Évolution de la pression interne de la bulle.

Dans les trois cas, l'allure de l'évolution de la pression (figure 4.28) ne varie pas : la pression à l'intérieur des bulles croît d'abord rapidement, passe par un maximum et diminue progressivement. Une différence peut être notée entre les trois tailles de VER sur le maximum du pic de pression  $p_{\text{max}}$  mais à 60 mois  $p_{60\text{mois}}$  est similaire dans les trois cas et voisine de 1 GPa. Un effet à court terme est donc observé ici. Le tableau présenté ci-dessous (tableau 4.10) donne pour les 3 tailles de VER différentes, les pressions critiques correspondant aux transitions entre les étapes (I), (II) et (III),  $p_{\text{max}}$  et  $p_{60\text{mois}}$ . Dans les trois cas, les valeurs de  $p_1$  et  $p_2$  sont très inférieures au maximum de pression  $p_{\text{max}}$ , qui se situe dans le domaine où le matériau est entièrement viscoplastique.



Les différences de pression dans les trois cas peuvent s'expliquer de la manière suivante : quand  $R_0$  augmente, le volume de matière alimentant la bulle en hélium-3 est plus important, et comme la croissance de la bulle est négligeable à ce stade (voir les évolutions géométriques de la bulle dans le paragraphe suivant),  $p_{\max}$  augmente. A plus long terme, il n'est plus observé d'effet sur  $p_{60\text{mois}}$  puisque la vitesse de croissance de la bulle, plus élevée quand  $R_0$  augmente (voir paragraphe suivant), compense le flux d'hélium vers la bulle plus important dans ce cas.

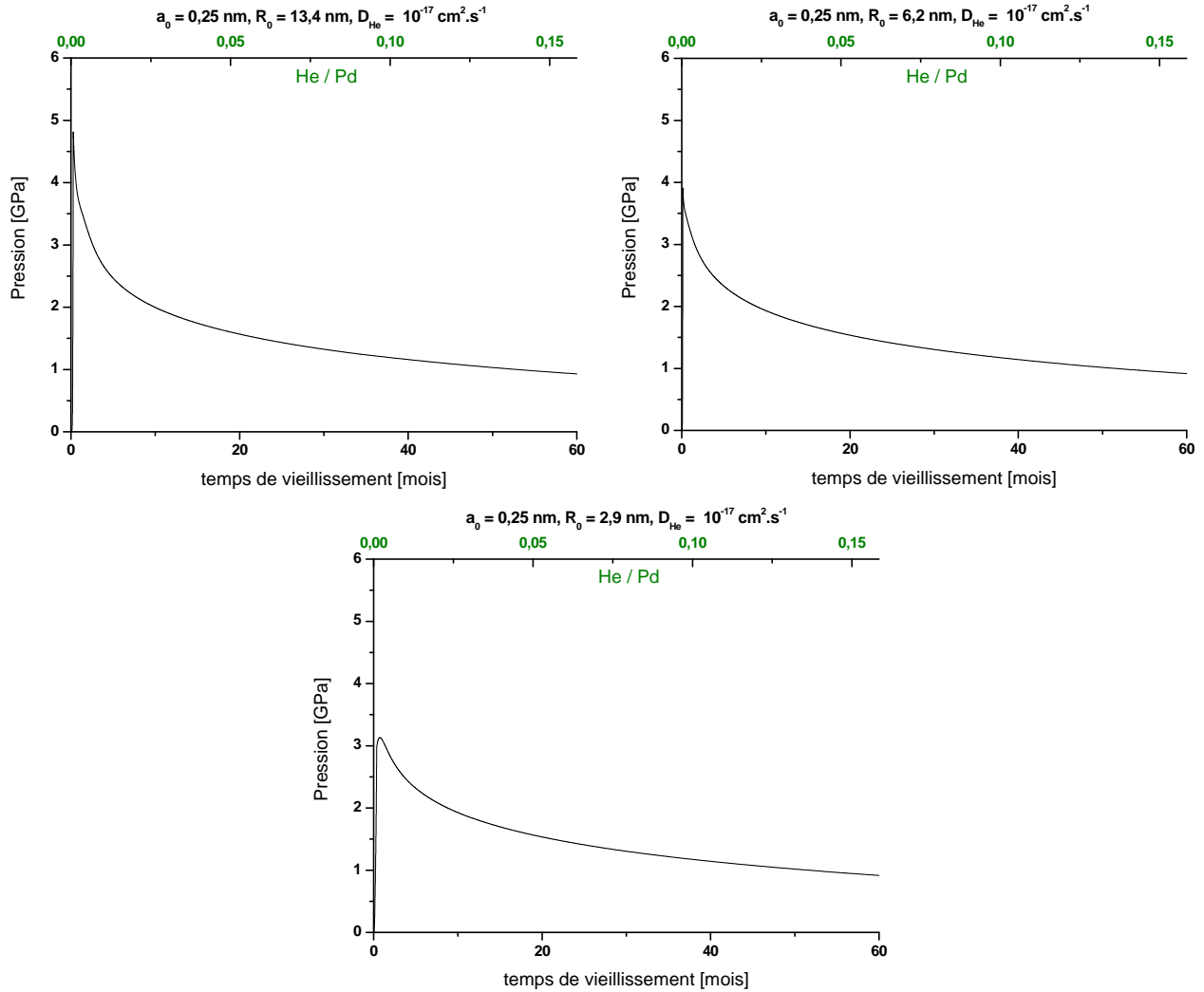


Figure 4.28 : Évolution de la pression à l'intérieur de la bulle pour les trois configurations géométriques initiales du VER.

Tableau 4.10 : Pressions critiques  $p_1$  et  $p_2$  et comparaison avec  $p_{\max}$  et  $p_{60\text{mois}}$  présentés sur la figure 4.28.

$a_0$ [nm]	$R_0$ [nm]	$p_1$ [GPa] (I) $\rightarrow$ (II)	$p_2$ [GPa] (II) $\rightarrow$ (III)	$p_{\max}$ [GPa]	$p_{60\text{mois}}$ [GPa]
0,25	13,4	0,077	0,92	4,82	0,93
0,25	6,2	0,077	0,74	3,91	0,92
0,25	2,9	0,077	0,56	3,13	0,92

▪ **Évolution géométrique (bulle, VER et gonflement macroscopique).**

Les évolutions géométriques du rayon de la bulle, du VER et du gonflement du matériau, pour les trois tailles de VER sont présentées sur la figure 4.29.

Malgré les trois tailles différentes du VER, on remarque qu'au bout de 5 ans de vieillissement le gonflement est similaire ( $\approx 20\%$ ). En revanche, le rayon de la bulle est multiplié par 2 quand  $R_0$  passe de 2,9 à 6,2 nm et de 6,2 à 13,4 nm (cf. tableau 4.11), probablement lié au fait qu'il y a plus de matière pour alimenter la bulle en hélium.

En résumé,  $R_0$  (et donc la densité de bulles) a beaucoup d'effet sur le rayon de la bulle et très peu sur le gonflement.

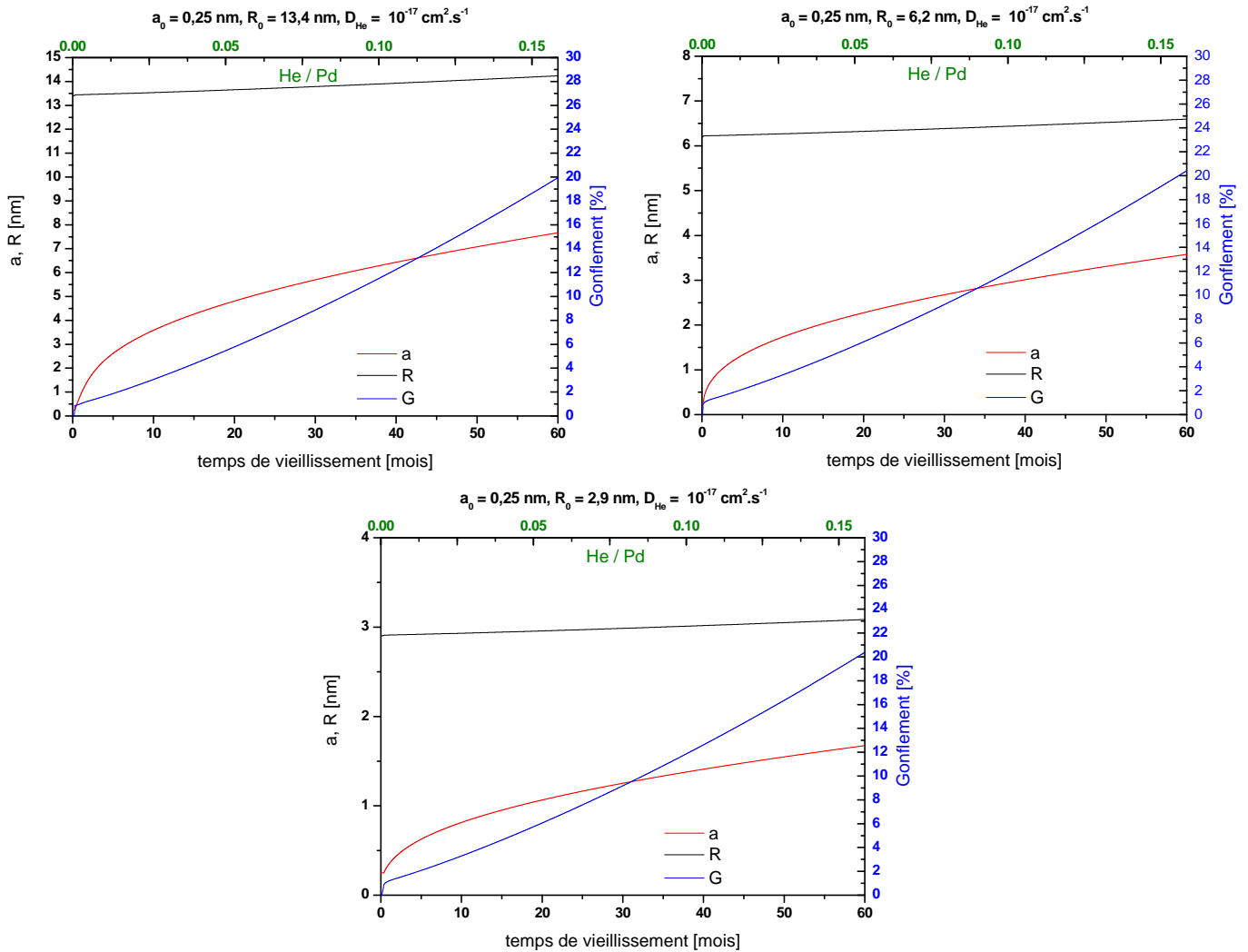


Figure 4.29 : Évolutions géométriques du VER (a, R, G) en fonction du temps de vieillissement, dans les trois configurations géométriques du VER.

Tableau 4.11 : Principales données extraites de la figure 4.29.

$R_0$ [nm]	$a_{60\text{mois}}$ [nm]	$R_{60\text{mois}}$ [nm]	$G_{60\text{mois}}$ [%]
13,4	7,4	14,2	19,9
6,2	3,6	6,6	20,4
2,9	1,7	3,1	20,4

▪ **Évolution des caractéristiques élastiques ( $\kappa$ ,  $\mu$ ,  $E$ ).**

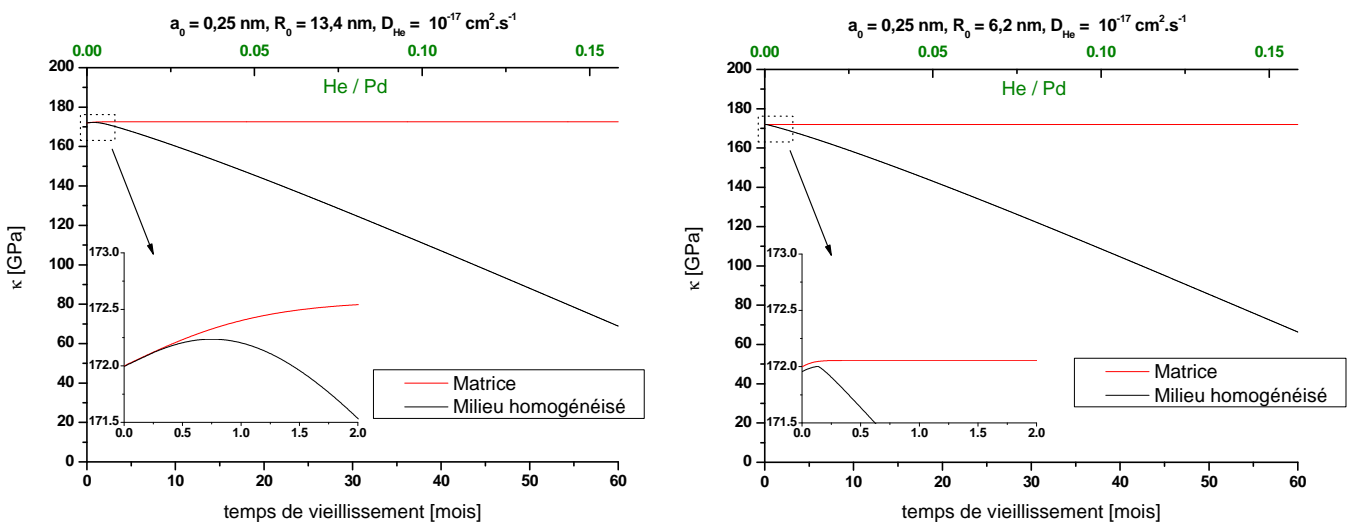
Les figures 4.30 à 4.32 montrent les évolutions des modules d'élasticité  $\kappa$ ,  $\mu$  et  $E$  de la matrice et  $\bar{\kappa}$ ,  $\bar{\mu}$  et  $\bar{E}$  du milieu homogénéisé pour les trois valeurs de  $R_0$  considérées. Les allures sont similaires dans les trois cas, mais les valeurs des différents modules de la matrice à 60 mois de vieillissement sont légèrement différentes (cf. tableau 4.12). Cela est à relier au tableau 4.9 qui montre des quantités d'hélium en solution solide très différentes selon le cas considéré (mais l'effet sur les modules de la matrice reste minime).

Malgré un grand écart de taille de bulle dans les trois cas, la fraction volumique de bulle reste pratiquement constante, et pour cette raison peu de différences sont observées sur les modules du milieu homogénéisé. L'effet de la taille initiale du VER sur ces modules reste donc négligeable.

**Tableau 4.12 : Valeurs de modules d'élasticité de la matrice et du milieu homogénéisé à 60 mois de vieillissement pour les 3 tailles de VER.**

$R_0$ [nm]	$\kappa$ [GPa]	$\mu$ [GPa]	$E$ [GPa]	$\bar{\kappa}$ [GPa]	$\bar{\mu}$ [GPa]	$\bar{E}$ [GPa]
13,4	172,6	45,4	125,3	69	32,5	84,2
6,2	172	45,2	124,7	66,9	32,1	82,9
2,9	172	45,2	124,7	66,7	32	82,7

Remarque : Sur les figures 4.30 à 4.32, quand  $R_0 = 2,9$  nm, un écart entre les modules d'élasticité de la matrice et du milieu homogénéisé est visible dès le début du vieillissement. Il est dû à la fraction volumique de bulle déjà très importante (l'écart entre  $a_0$  et  $R_0$  est faible) à ce stade.



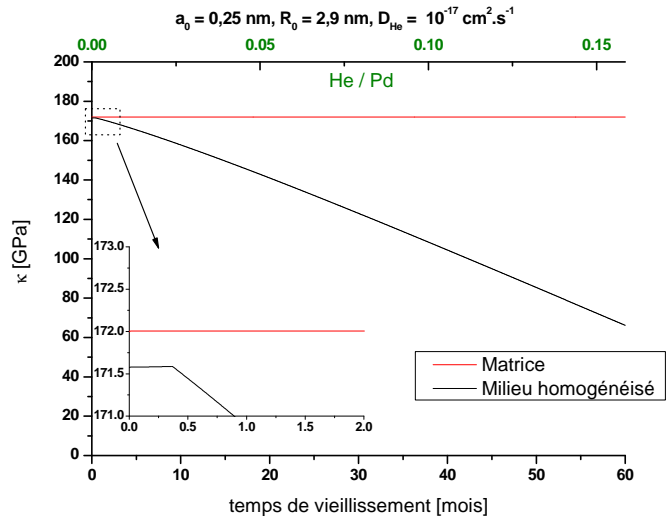


Figure 4.30 : Évolution des modules de compressibilité de la matrice et du matériau homogénéisé au cours du vieillissement dans les trois configurations géométriques du VER.

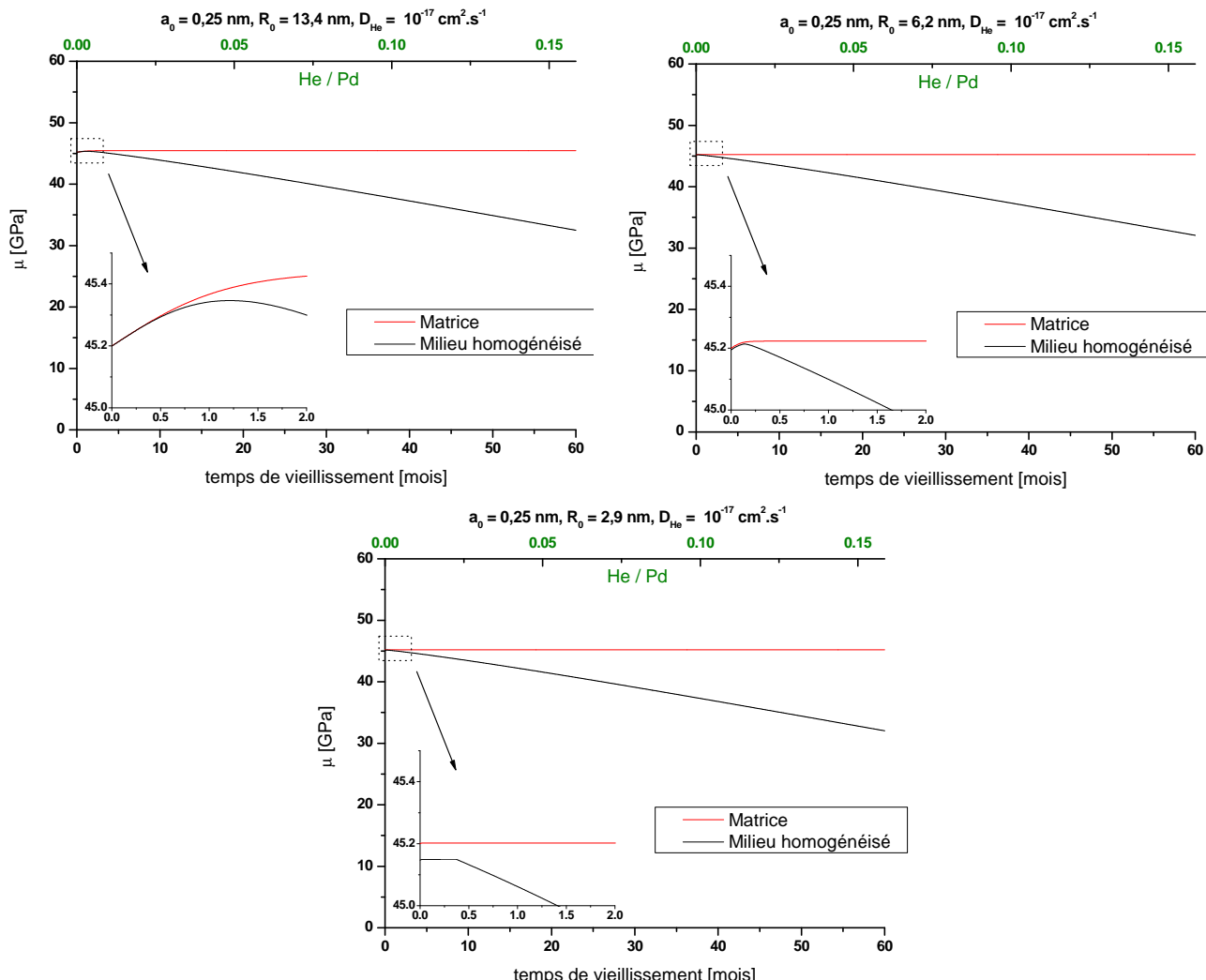
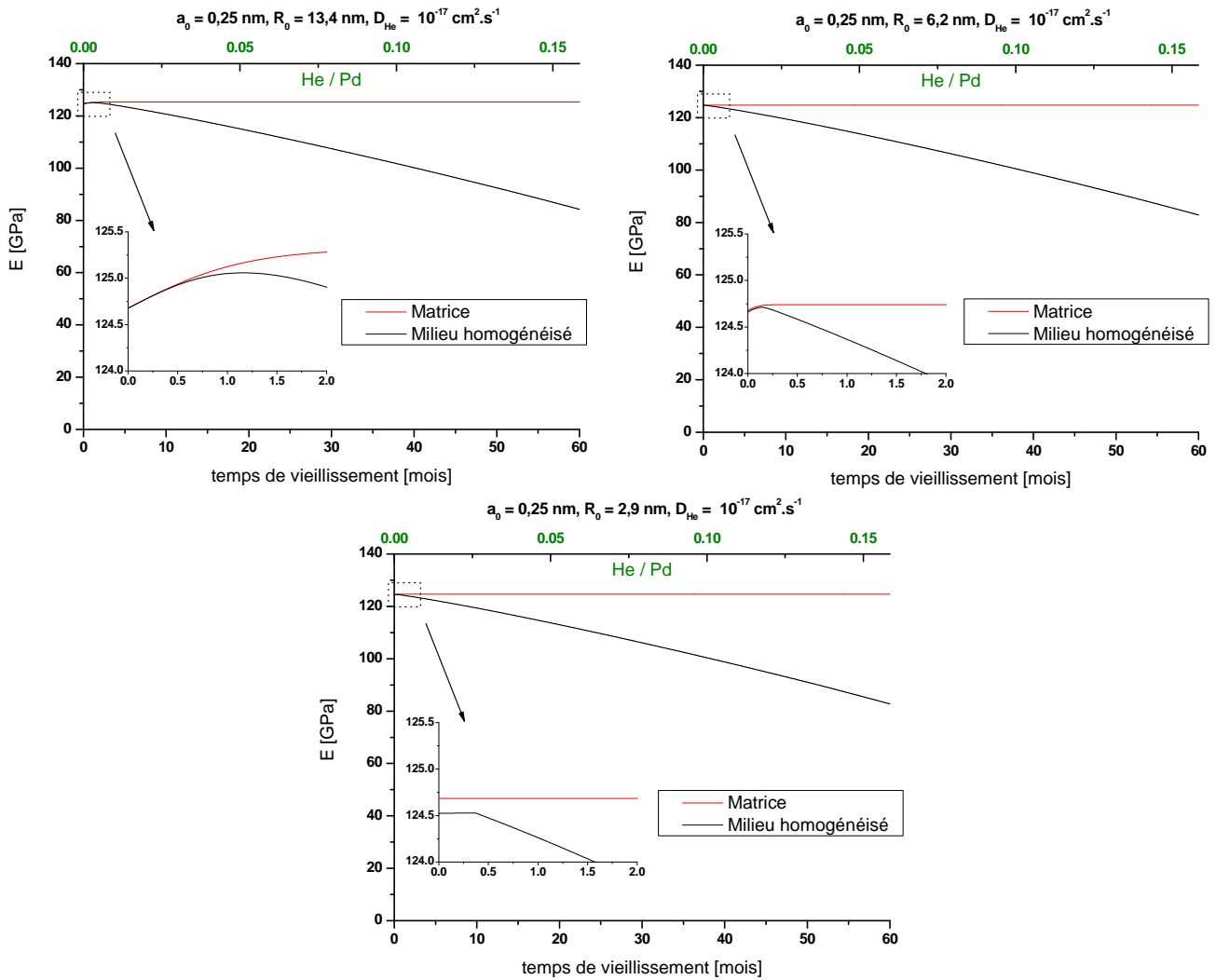


Figure 4.31 : Évolution des modules de cisaillement de la matrice et du matériau homogénéisé au cours du vieillissement dans les trois configurations géométriques du VER.



**Figure 4.32 : Évolution des modules d'Young de la matrice et du matériau homogénéisé au cours du vieillissement dans les trois configurations géométriques du VER.**

Cette partie a permis d'examiner les évolutions mécaniques et géométriques du système pour trois tailles initiales du VER différentes. L'influence de la diffusion de l'hélium va maintenant être analysée.

#### 2.2.4 Effet de $D_{\text{He}}$ .

Pour évaluer les effets de la vitesse de diffusion de l'hélium sur les évolutions du VER, celui-ci a été dimensionné en prenant une densité moyenne de bulle égale à  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  équivalente à  $R_0 = 6,2 \text{ nm}$ , et  $D_{\text{He}}$  a varié d'un ordre de grandeur de part et d'autre de la valeur donnée dans le cas général, soit  $D_{\text{He}}$  compris entre  $10^{-16}$  et  $10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

- **Aspect diffusif au voisinage de la bulle.**

À taille de VER constante, on remarque que la vitesse de diffusion de l'hélium impacte la quantité d'hélium en solution solide (figure 4.33). En effet, quand la mobilité de l'hélium diminue, le temps que les atomes passent en solution solide avant d'être absorbés par la bulle augmente. Par conséquent, la concentration d'atomes en solution solide est plus élevée (elle est multipliée par 10 quand  $D_{\text{He}}$  baisse d'un ordre de grandeur) et le temps d'atteinte du régime stationnaire est retardé d'autant (cf. tableau 4.13).

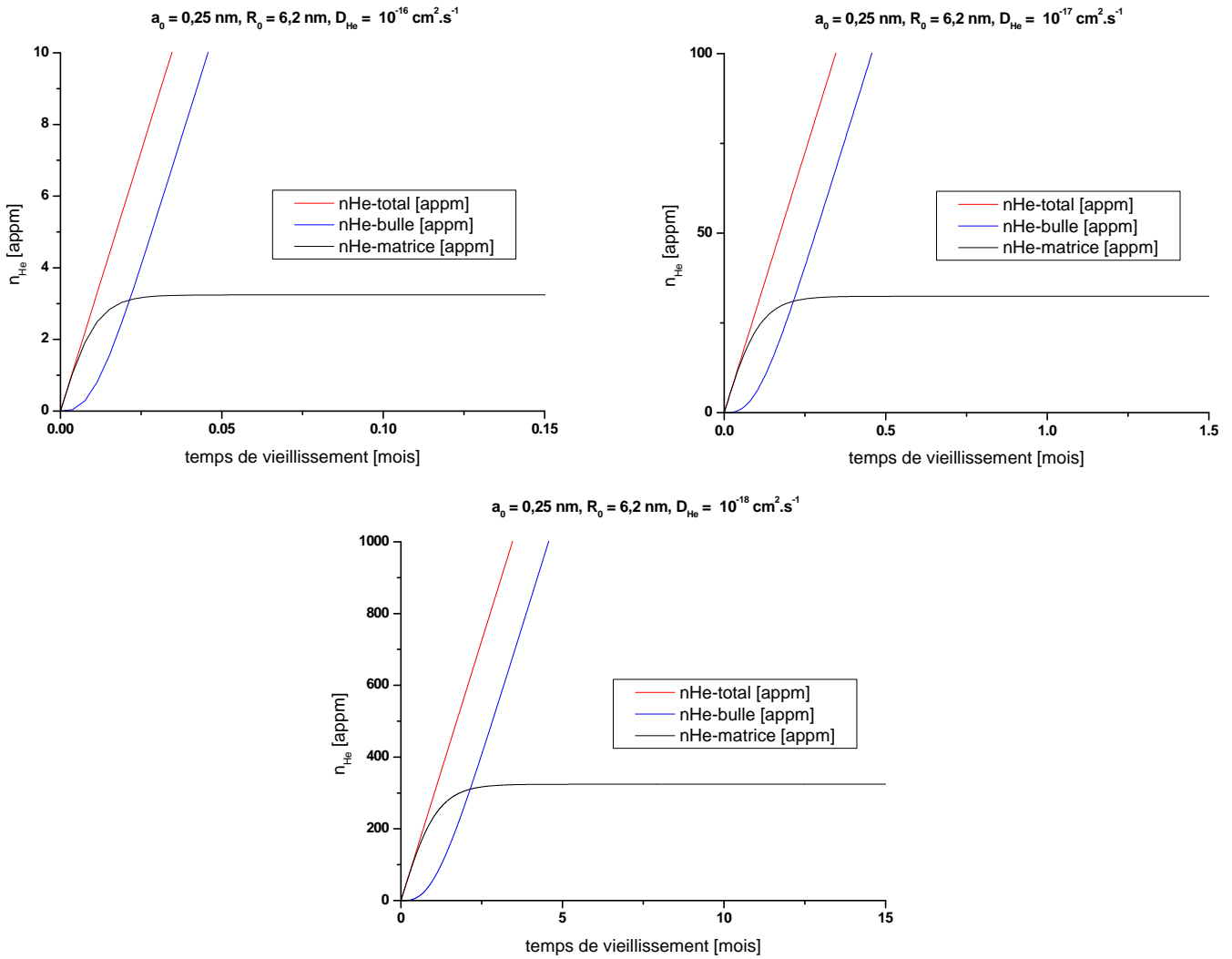


Figure 4.33 : Évolution de la concentration d'hélium-3 en bulle et en solution solide dans le VER pour les trois coefficients de diffusion de l'hélium considérés.

Tableau 4.13 : Temps d'atteinte du régime stationnaire et quantité d'hélium en solution solide correspondante pour les trois coefficients de diffusion de l'hélium-3 considérés.

$D_{He} [cm^2.s^{-1}]$	$t_{régime\ stationnaire} [mois]$	$n_{He-matrice} [appm]$
$10^{-16}$	0,05	3
$10^{-17}$	0,5	32
$10^{-18}$	5	324

▪ **Évolution de la pression interne de la bulle.**

Les évolutions de la pression interne de la bulle sont présentées sur la figure 4.34, et le tableau 4.14 reprend les divers paramètres pouvant en être extraits. La vitesse de diffusion de l'hélium n'a que peu d'effet sur le plus haut niveau de pression  $p_{max}$  atteint, et sur la pression dans la bulle au bout de 60 mois (cf. tableau 4.14). En revanche la diffusion influe évidemment sur le temps d'atteinte de  $p_{max}$ , qui est ici multiplié par 10 quand  $D_{He}$  baisse de deux ordres de grandeur.

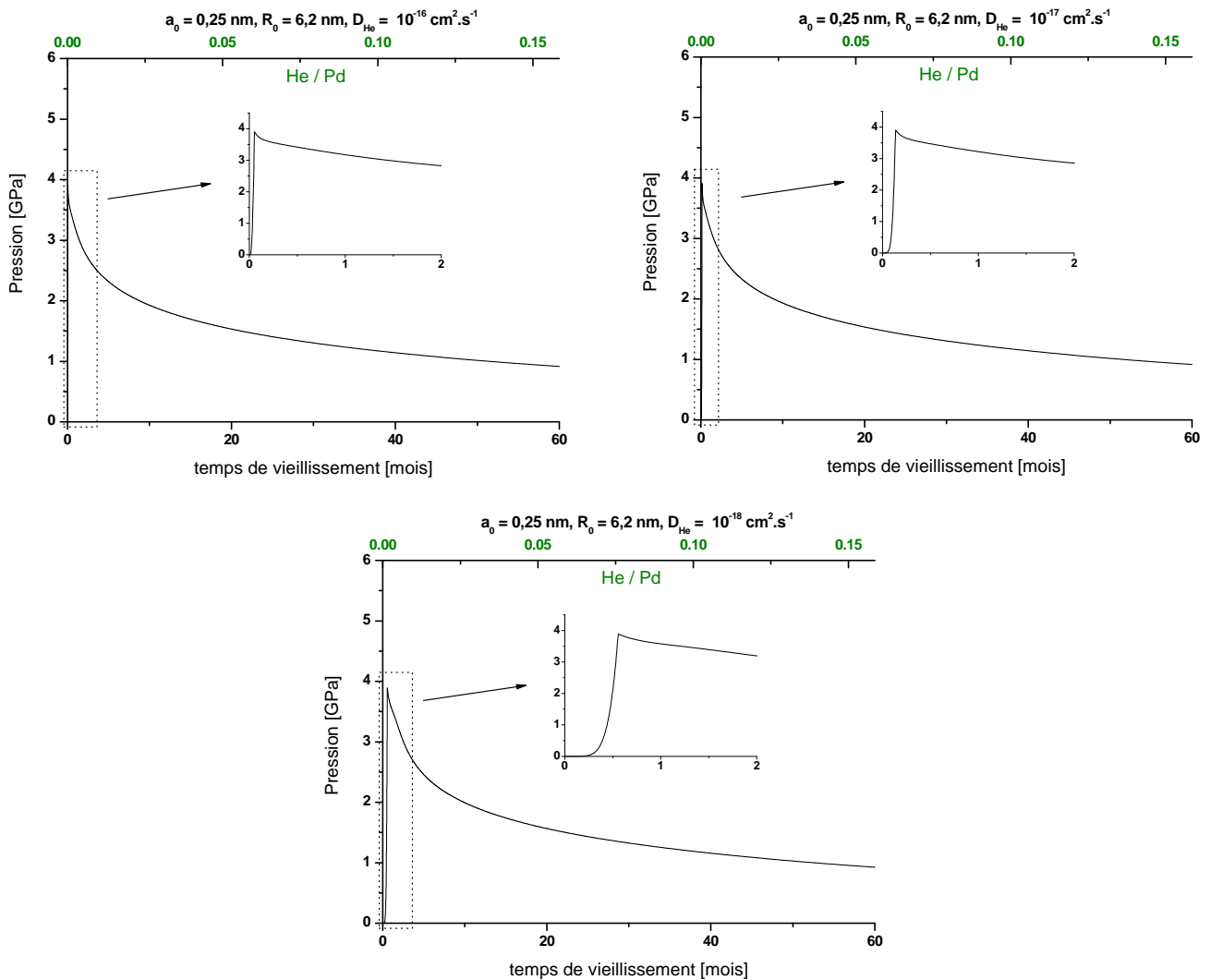


Figure 4.34 : Évolution de la pression à l'intérieur de la bulle pour les trois coefficients de diffusion de l'hélium considérés.

Tableau 4.14 : Pressions critiques  $p_1$  et  $p_2$  et comparaison avec  $p_{\text{max}}$  et  $p_{60\text{mois}}$  présentés sur la figure 4.34.

$D_{\text{He}} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$p_1$ [GPa] (I) → (II)	$p_2$ [GPa] (II) → (III)	$p_{\text{max}}$ [GPa]	$p_{60\text{mois}}$ [GPa]
$10^{-16}$	0,077	0,74	3,91	0,92
$10^{-17}$			3,91	0,92
$10^{-18}$			3,89	0,93

Remarque : Les pressions  $p_1$  et  $p_2$  ne varient pas avec  $D_{\text{He}}$  puisqu'elles ne dépendent que de facteurs géométriques et mécaniques (cf. relation (4.66)).

▪ **Évolution géométrique (bulle, VER et gonflement macroscopique).**

Comme pour l'évolution de la pression, la diffusion de l'hélium influence logiquement de manière temporelle sur les évolutions géométriques du VER (figure 4.35) à court terme. Quand  $D_{\text{He}}$  baisse, la matrice devient entièrement viscoplastique plus tardivement (cf. zooms sur la figure 4.35). Cela se répercute sur le long terme puisqu'à 60 mois les rayons de la bulle

$a_{60\text{mois}}$  et le gonflement  $G_{60\text{mois}}$  sont un peu plus faibles quand  $D_{\text{He}}$  diminue (cf. tableau 4.15). Les évolutions géométriques restent néanmoins très proches.

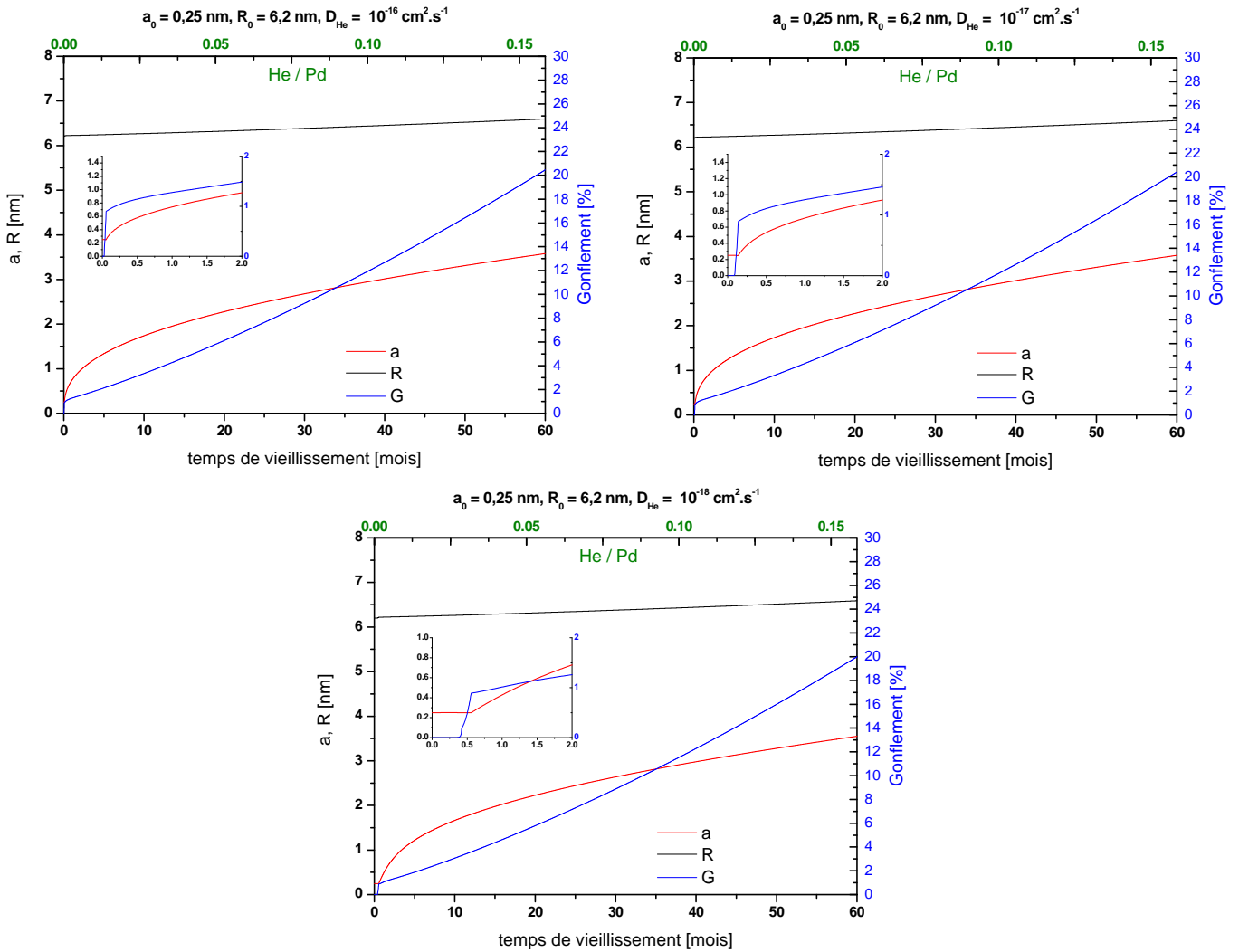


Figure 4.35 : Évolutions géométriques du VER (a, R, G) en fonction du temps de vieillissement, pour les trois coefficients de diffusion de l'hélium considérés.

Tableau 4.15 : Principales données extraites de la figure 4.35.

	$D_{\text{He}}$ [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$a_{60\text{mois}}$ [nm]	$R_{60\text{mois}}$ [nm]	$G_{60\text{mois}}$ [%]
Cas 1	$10^{-16}$	3,58	6,60	20,5
Cas 2	$10^{-17}$	3,58	6,60	20,4
Cas 3	$10^{-18}$	3,55	6,59	20,0

▪ **Évolution des caractéristiques élastiques ( $\kappa$ ,  $\mu$ , E).**

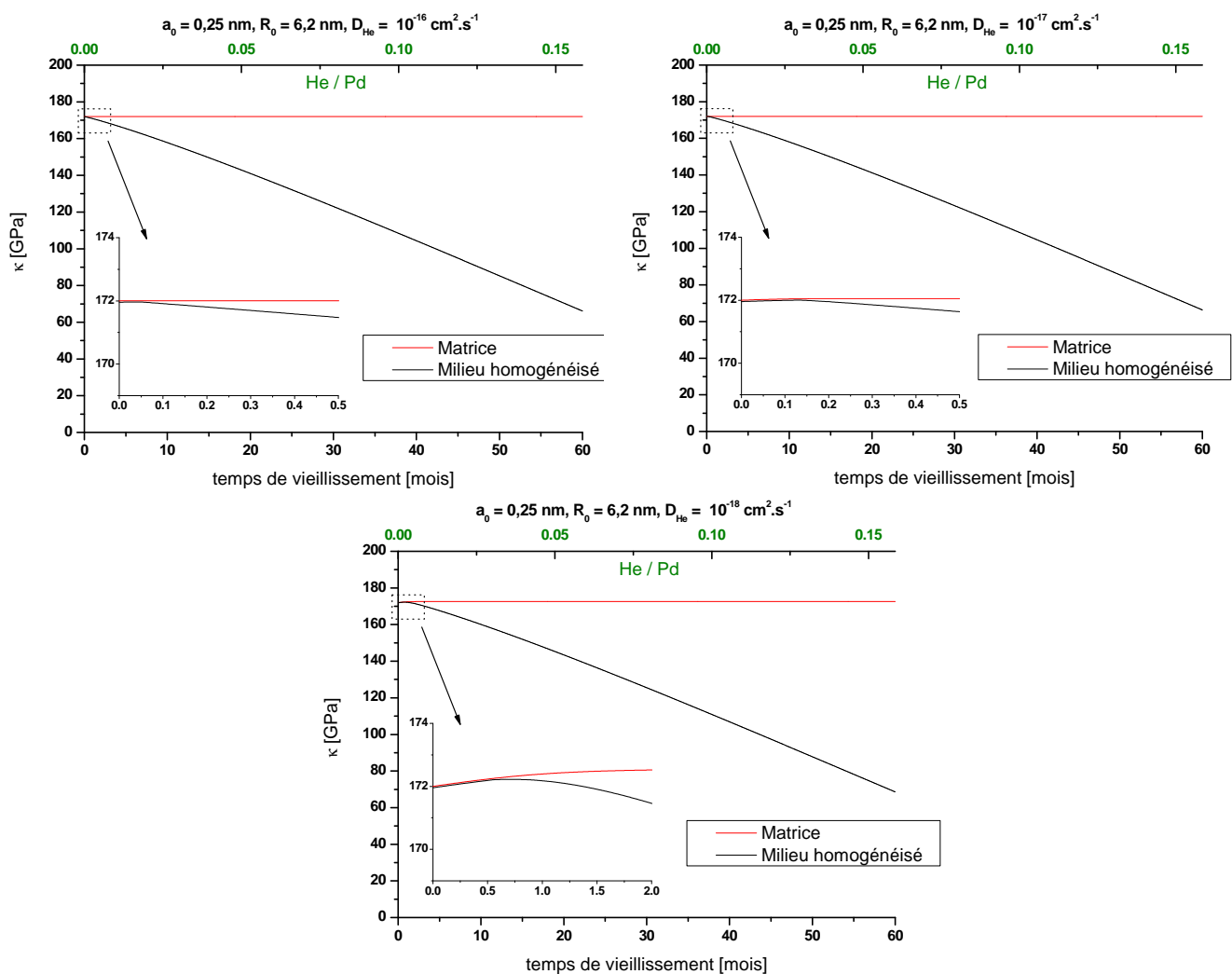
Le constat sur l'évolution des modules d'élasticité (figures 4.36 à 4.38) s'apparente à celui fait lors de l'étude de l'influence de  $R_0$ , dans le sens où la hausse des modules (matrice et milieu homogénéisé) aux temps de vieillissement courts est causée par l'accumulation d'hélium en solution solide, qui est plus importante quand  $D_{\text{He}}$  diminue (voir figure 4.33).



Ensuite, la chute des modules du milieu homogénéisé, intervenant à des temps différents, provient de la croissance des bulles plus ou moins retardée selon  $D_{\text{He}}$ . Au long terme, des effets sont visibles mais ils sont très limités. Le tableau 4.16 donne les valeurs des différents modules à 60 mois de vieillissement.

**Tableau 4.16 : Valeurs de modules d'élasticité de la matrice et du milieu homogénéisé à 60 mois de vieillissement pour les trois coefficients de diffusion de l'hélium-3 considérés.**

$D_{\text{He}}$ [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	$\kappa$ [GPa]	$\mu$ [GPa]	E [GPa]	$\bar{\kappa}$ [GPa]	$\bar{\mu}$ [GPa]	$\bar{E}$ [GPa]
$10^{-16}$	172	45,2	124,7	66,1	32	82,7
$10^{-17}$	172	45,2	124,7	66,9	32,1	82,9
$10^{-18}$	172,6	45,4	125,3	68,6	32,5	84,1



**Figure 4.36 : Évolution des modules de compressibilité de la matrice et du matériau homogénéisé au cours du vieillissement pour les trois coefficients de diffusion de l'hélium considérés.**

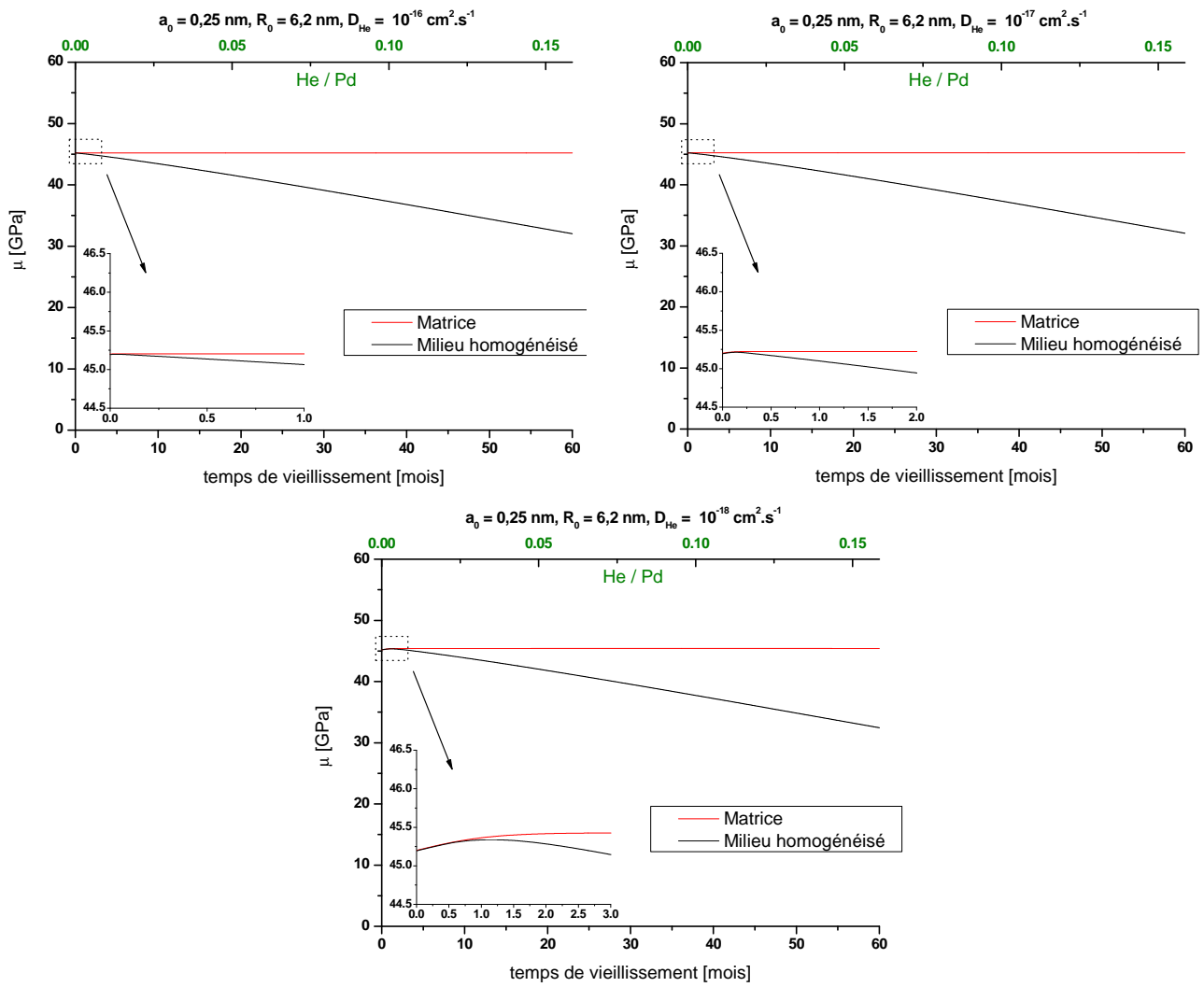
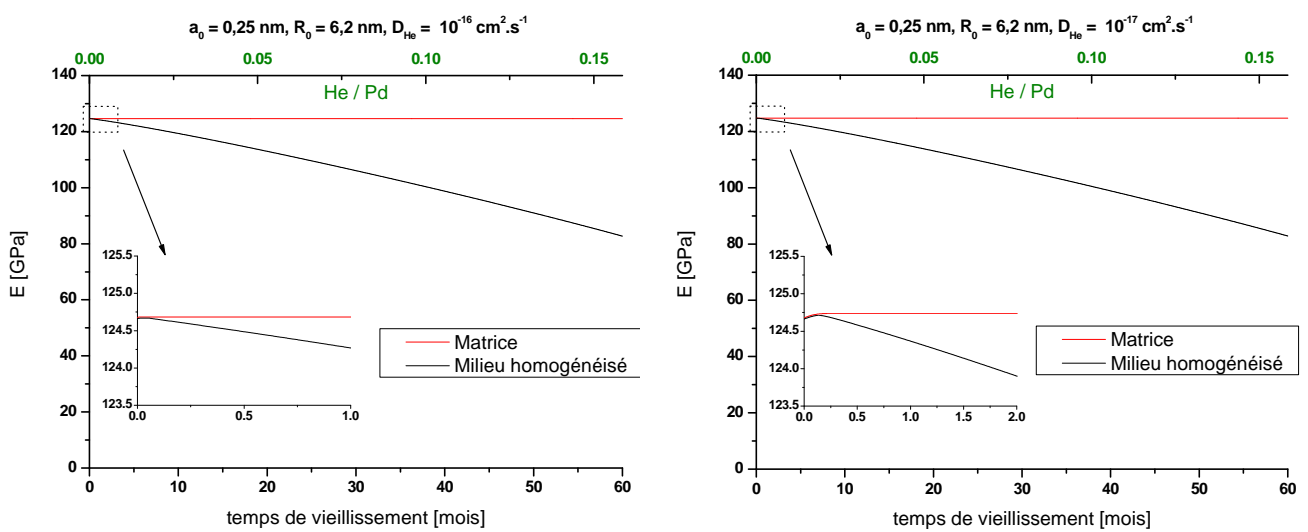
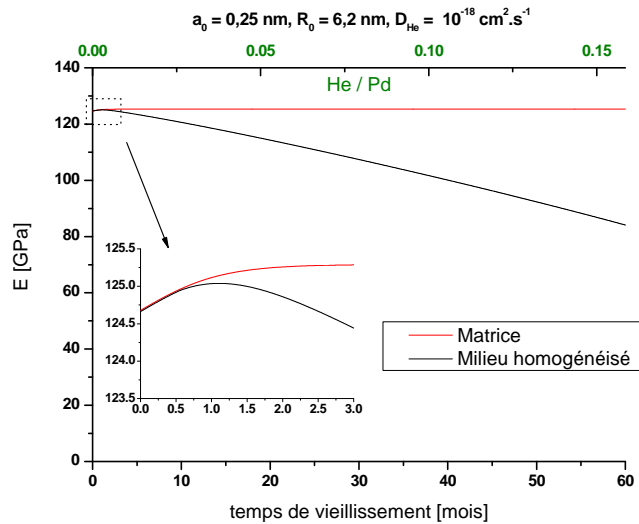


Figure 4.37 : Évolution des modules de cisailment de la matrice et du matériau homogénéisé au cours du vieillissement pour les trois coefficients de diffusion de l'hélium considérés.





**Figure 4.38 : Évolution des modules d'Young de la matrice et du matériau homogénéisé au cours du vieillissement pour les trois coefficients de diffusion de l'hélium considérés.**

### 2.2.5 Synthèse des résultats.

Le modèle de vieillissement des tritieux métalliques par croissance des bulles d'hélium est fondé sur une application de la mécanique des milieux continus à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif de taille nanométrique, dans lequel diffuse de l'hélium. Les principaux résultats qui ont pu en être extraits sont les suivants :

- La modélisation de la diffusion de l'hélium dans le VER prédit une saturation progressive de la solution solide par les atomes d'hélium avant qu'ils n'intègrent la bulle.
- Le modèle prévoit une évolution de la pression à l'intérieur des bulles caractérisée par une rapide croissance où la pression atteint quelques GPa, suivie d'une diminution lente.
- Les évolutions du rayon de la bulle et du gonflement du matériau montrent une croissance rapide quand le comportement mécanique du matériau est élastique. Les amplitudes sont cependant faibles (le temps durant lequel le matériau est élastique est court) et l'effet n'est pas prépondérant à long terme. La croissance ralentit ensuite quand le comportement du matériau devient viscoplastique mais les amplitudes sur le long terme sont importantes.
- L'évolution des modules d'élasticité du matériau homogénéisé comporte d'abord une phase de croissance suivie d'un plateau et d'une phase de décroissance.

Enfin, ces différents résultats sont globalement en accord avec les autres calculs et expériences disponibles dans la littérature.

Les influences de  $R_0$  et  $D_{\text{He}}$  sur les évolutions géométriques et mécaniques du VER ont pu être testées. Le tableau 4.17 retranscrit de manière qualitative les différents effets sur le long terme qui ont été observés.

**Tableau 4.17 : Tableau récapitulatif des effets de  $R_0$  et  $D_{He}$  observés sur les évolutions géométriques et mécaniques du VER à long terme (qualitatif).**

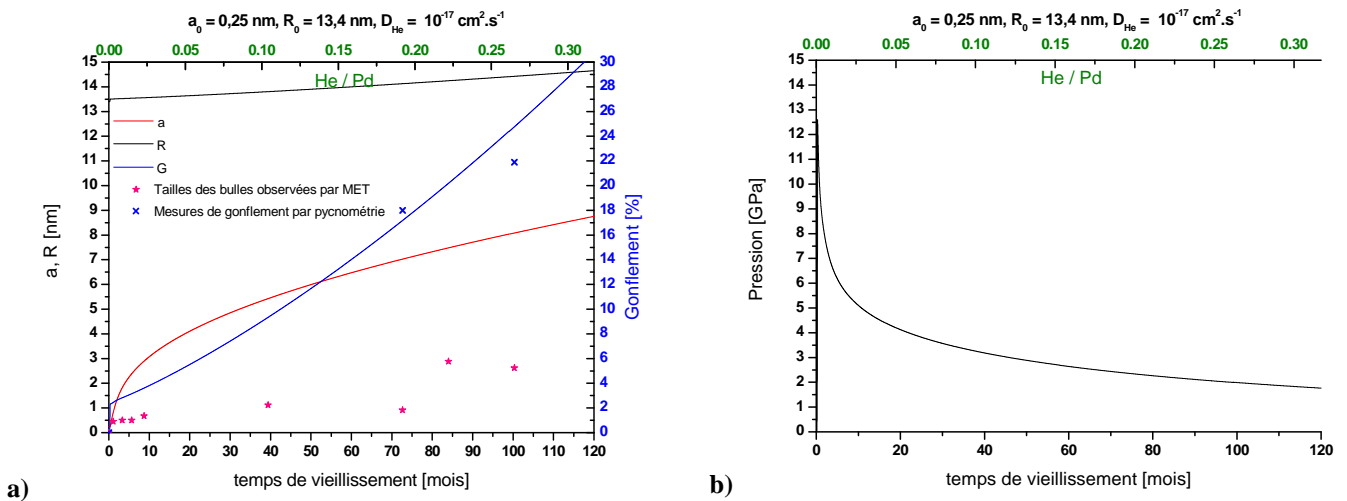
Effet de :	$C_{He}$	$P_{60\text{mois}}$ [GPa]	$a_{60\text{mois}}$ [nm]	$G_{60\text{mois}}$ [%]	Modules d'élasticité
$R_0$	++	0 ou -	+	0	0 ou -
$D_{He}$	++	0 ou -	0 ou -	0 ou -	0 ou -
légende	<b>0</b> : influence nulle    - : influence faible    + : paramètre multiplié par $\approx 2$ <b>++</b> : paramètre multiplié par $\approx 10$				

Il est apparaît donc, sur le long terme, que la taille initiale du VER influence grandement la croissance de la bulle et la concentration d'hélium en solution solide. L'impact du coefficient de diffusion est différent : hormis une élévation de la concentration d'hélium en solution solide, il est globalement observé un décalage temporel faible des évolutions. L'ajustement du modèle sur les caractéristiques du vieillissement (tailles de bulles et gonflement macroscopique du matériau) acquises lors de cette étude (cf. chapitre 3) pourra donc se faire principalement en jouant sur  $R_0$ , en plus du paramètre mécanique  $k$  (cf. § 2.2.1.2).

### 2.2.6 Recalage du modèle sur les résultats expérimentaux.

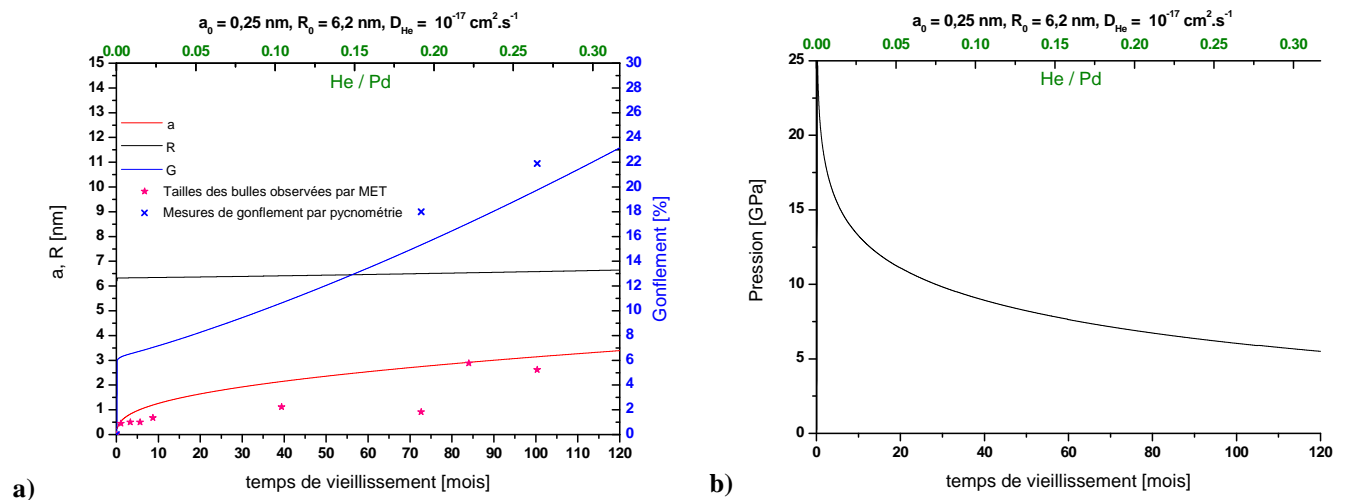
Le modèle de la croissance des bulles a été recalé sur les données expérimentales acquises au cours de cette étude, plus particulièrement sur l'évolution des tailles de bulles par MET et les mesures de gonflement macroscopique déterminé par pycnométrie. Ce recalage s'est effectué en faisant varier le paramètre mécanique  $k$  (consistance du matériau) et  $R_0$ . La densité de bulles des échantillons étudiés étant comprise entre  $10^{23}$  et  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ , le recalage s'est donc fait sur ces deux densités.  $D_{He}$  est resté égal à  $10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  puisque ce paramètre est peu influent à long terme. Compte tenu du rapport He / Pd des échantillons caractérisés, les calculs des évolutions du matériau ont été poussés ici jusqu'à 10 ans de vieillissement.

En utilisant une densité de bulles de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ , le rayon  $R_0$  du VER vaut 13,4 nm. L'ajustement présenté ci-dessous sur la figure 4.39a s'est fait sur les mesures du gonflement macroscopique et  $k$  vaut ici  $1,5 \text{ GPa} \cdot \text{mois}^m$ . Une valeur de  $k$  plus élevée provoque une croissance de la bulle et du VER plus faible, mais il n'est jamais possible de s'ajuster sur les mesures de taille de bulles. Par ailleurs, la pression interne aux bulles calculée présente dans ce cas un pic où la pression dépasse les 10 GPa (figure 4.39b). Ce pic de pression s'élève encore davantage quand  $k$  augmente, rendant cette solution encore moins réaliste.



**Figure 4.39 : a) ajustement du modèle de croissance des bulles sur les données expérimentales de tailles de bulles et de gonflement du matériau et b) pression dans la bulle correspondante, pour  $R_0 = 13,4 \text{ nm}$ .**

En prenant le rayon du VER égal à  $6,2 \text{ nm}$  (densité de bulles égale à  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ ), la valeur de  $k$  qui reproduit au mieux les résultats expérimentaux de tailles de bulles et de gonflement est de  $4 \text{ GPa} \cdot \text{mois}^m$ . L'accord entre le modèle et les expériences est satisfaisant mais l'évolution de la pression correspondant à ce paramètre montre un maximum  $p_{\text{max}}$  qui dépasse largement  $20 \text{ GPa}$  (figure 4.40a et b), et  $p_{120\text{mois}}$  dépasse  $5 \text{ GPa}$ . Ces niveaux de pression paraissent peu réalistes. Il faudra attendre les mesures de pression par RMN prévues prochainement ; elles seront importantes pour trancher sur les niveaux de pression atteints dans les bulles et donc sur les paramètres ad hoc à utiliser dans le modèle.



**Figure 4.40 : a) ajustement du modèle de croissance des bulles sur les données expérimentales de tailles de bulles et de gonflement du matériau et b) pression dans la bulle correspondante, pour  $R_0 = 6,2 \text{ nm}$ .**

Il est très difficile d'ajuster le modèle sur les données expérimentales, en particulier sur les observations de tailles de bulles et cela peut s'expliquer par deux raisons. D'une part, le modèle viscoplastique semble peu adapté au comportement mécanique du matériau, et d'autre part, comme déjà dit dans le chapitre 3, les observations de tailles de bulles par MET demandent à être confirmées.

Enfin, comme les niveaux de pression atteints dans la bulle paraissent trop élevés, une approche considérant le matériau plastique et écrouissable a été développée et elle va être présentée dans la section suivante.

## 2.3 Modèle plastique écrouissable.

### 2.3.1 Présentation du modèle.

Dans cette section, une approche mécanique du même type que celle détaillée précédemment est utilisée, considérant le matériau plastique écrouissable. La définition du VER ne change pas, ni même son dimensionnement.

Dans une première approche « simplifiée », deux phases d'évolution du matériau sont considérées (figure 4.41) :

- Phase I : pour des temps courts, la matrice tritium de palladium demeure entièrement élastique tant que la pression à l'intérieur de la bulle ne dépasse pas une valeur critique notée  $p_3$ . Les déformations élastiques apparaissant au cours de cette étape sont négligées dans un premier temps (les calculs précédents ont montré qu'elles avaient peu d'importance).
- Phase II : Quand la pression dépasse la valeur critique  $p_3$ , la matrice devient plastique écrouissable. La loi d'écrouissage est celle déterminée précédemment pour le tritium de palladium :  $\sigma = \sigma_{\infty(\text{PdT}_{0,6})} - (\sigma_{\infty(\text{PdT}_{0,6})} - \sigma_{0(\text{PdT}_{0,6})}) \exp(-\xi_{(\text{PdT}_{0,6})} \varepsilon_{\text{moy}})$ . À ce moment, les rayons de la bulle et du VER peuvent croître.

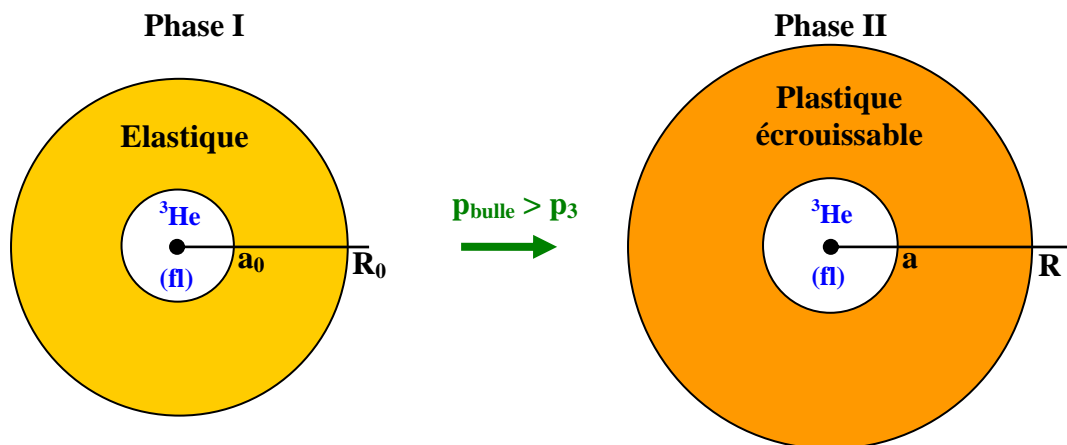


Figure 4.41 : Modèle élastique-plastique écrouissable.

La pression critique  $p_3$  correspondant à la matrice entièrement plastique écrouissable se calcule par la relation de Hill :

$$p_3 = 2\sigma_0 \ln \frac{R_0}{a_0} \quad [4.84]$$

Comme dans le modèle viscoplastique, la diffusion de l'hélium-3 dans le VER du modèle plastique écrouissable est le moteur de la croissance de la bulle. Dans cette première approche, tout l'hélium généré dans la matrice migre instantanément dans la bulle. La quantité d'hélium se trouvant dans la bulle en fonction du temps a donc pour expression :

$$N_{\text{He-Bulle}} = \dot{N}_{\text{He}} \times t \quad [4.85]$$

où  $\dot{N}_{\text{He}}$  est la vitesse d'apparition de l'hélium dans le VER.

Les évolutions de  $a$ ,  $R$  et  $p$  ont été calculées en considérant que le matériau se trouve toujours en limite de plastification, c'est-à-dire que la pression dans la bulle respecte le critère de Hill :

$$p = 2\sigma \ln \frac{R}{a} \quad [4.86]$$

où  $a$  et  $R$  sont les rayons instantanés de la bulle et du VER et  $\sigma$  s'obtient avec la loi d'érouissage, après avoir calculé la déformation moyenne du VER. Cette déformation moyenne se calcule de la manière détaillée ci-dessous.

La forme du champ de déplacement total est connue (élastique + plastique) et a la même expression que dans le cas viscoplastique :

$$u = Ar + B/r^2 \quad [4.87]$$

En supposant la matrice purement plastique et incompressible, et en admettant que le système est peu perturbé par l'élasticité, le champ de vitesse et le tenseur des vitesses de déformation ont pour expression :

$$\dot{u}_r = \frac{B}{r^2}, \quad \dot{u}_\theta = \dot{u}_\phi = 0 \quad [4.88]$$

$$\dot{\epsilon} = \begin{bmatrix} -2B/r^3 & 0 & 0 \\ 0 & B/r^3 & 0 \\ 0 & 0 & B/r^3 \end{bmatrix} \quad [4.89]$$

En  $r = a$ ,  $\dot{u}_r = \dot{a} = \frac{B}{a^2}$ , d'où  $B = a^2 \dot{a}$ . On en déduit la vitesse de déformation équivalente :

$$\dot{\bar{\epsilon}} = \frac{2B}{r^3} = \frac{2a^2 \dot{a}}{r^3} \quad [4.90]$$

La vitesse de déformation moyenne dans le VER vaut :

$$\dot{\bar{\epsilon}} = \frac{1}{V} \int_a^R \frac{2a^2 \dot{a}}{r^3} 4\pi r^2 dr = \frac{8\pi a^2 \dot{a}}{V} \int_a^R \frac{dr}{r} \quad [4.91]$$

avec  $V = 4/3\pi(R^3 - a^3)$ . La vitesse de déformation moyenne peut donc s'écrire :

$$\dot{\bar{\epsilon}} = \frac{6a^2 \dot{a}}{R^3 - a^3} \ln \frac{R}{a} \quad [4.92]$$

avec  $R^3 - a^3 = R_0^3 - a_0^3 = \frac{3V}{4\pi} = K$ ,  $\dot{\bar{\epsilon}} = \frac{2a^2 \dot{a}}{K} \ln \left( 1 + \frac{K}{a^3} \right)$  et la déformation moyenne vaut :

$$\bar{\epsilon}_m = \frac{2}{K} \int_{a_0}^a x^2 \ln \left( 1 + \frac{K}{x^3} \right) dx \quad [4.93]$$

Le calcul de cette intégrale donne :

$$\bar{\epsilon}_m = \frac{2}{K} \left\{ \frac{a^3}{3} \ln \left( 1 + \frac{K}{a^3} \right) - \frac{a_0^3}{3} \ln \left( 1 + \frac{K}{a_0^3} \right) + \frac{K}{3} [\ln(a^3 + K) - \ln(a_0^3 + K)] \right\} \quad [4.94]$$

Soit en remplaçant K :

$$\bar{\epsilon}_m = \frac{2 \left[ \frac{R_0^3 + a^3 - a_0^3}{3} \ln(R_0^3 + a^3 - a_0^3) + a_0^3 \ln a_0 - a^3 \ln a - R_0^3 \ln R_0 \right]}{R_0^3 - a_0^3} \quad [4.95]$$

ou encore :

$$\bar{\epsilon}_m = \frac{2 [R^3 \ln R + a_0^3 \ln a_0 - a^3 \ln a - R_0^3 \ln R_0]}{R_0^3 - a_0^3} \quad [4.96]$$

La résolution du problème plastique écouissable s'est faite de manière indirecte, contrairement au problème viscoplastique. En effet, tant que le comportement mécanique du matériau est élastique, la pression dans la bulle est calculée à l'aide de l'équation d'état de l'hélium aux hautes pressions, connaissant la taille de la bulle et la quantité d'atomes qu'elle contient, et ce jusqu'à l'atteinte du seuil critique  $p_3$ .

Quand le comportement mécanique du tritium devient plastique écouissable, le calcul consiste à faire croître le rayon de la bulle  $a$  d'une quantité  $da$ , et de calculer ensuite le rayon  $R$  à l'aide de la relation  $R^3 - a^3 = R_0^3 - a_0^3$ . Sont calculées ensuite la déformation moyenne du VER et la pression dans la bulle, puisque l'on suppose que la contrainte moyenne à la surface de la bulle respecte le critère de Hill [4.86]. Enfin, en connaissant la pression, on accède au nombre d'atomes d'hélium que la bulle contient, ce qui permet d'associer un temps de vieillissement puisqu'il est supposé que tout l'hélium formé se retrouve dans la bulle (sa vitesse de formation est connue).

Cette méthode de résolution présente l'avantage d'être très simple à programmer.

### 2.3.2 Prévisions du modèle.

Les évolutions de  $a$ ,  $R$ ,  $G$  et  $p$  vont être données pour trois densités de bulles différentes. Tous les paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau 4.18.

**Tableau 4.18 : Liste des différents paramètres géométriques, mécaniques et liés à l'hélium, utilisés en entrée dans le modèle mécanique plastique écouissable.**

Paramètres		Valeurs
Paramètres géométriques	Nombre de bulles par unité de volume	$10^{23} \text{ m}^{-3}$ $10^{24} \text{ m}^{-3}$ $10^{25} \text{ m}^{-3}$
	Rayon initial de la bulle $a_0$	0,25 nm
	Rayon initial du VER $R_0$	13,4 nm 6,2 nm 2,9 nm
Paramètres mécaniques	Limite d'élasticité $\sigma_0$	0,115 GPa
	Contrainte maximale avant striction $\sigma_\infty$	0,265 GPa
	Paramètre d'écouissage $\xi$	360



Paramètres		Valeurs
Equation d'état de l'hélium	Constante $C_1$	$0,49 \text{ nm}^3 \cdot \text{MPa}^\alpha$
	Constante $\alpha$	0,49

▪ **Évolution de la pression interne de la bulle.**

Sur la figure 4.42, on remarque que l'effet de  $R_0$  sur  $p_{\max}$  est très faible et il est nul sur  $p_{60\text{mois}}$ . L'évolution de la pression est similaire à celle obtenue dans le cas viscoplastique : la pression à l'intérieur des bulles croît d'abord rapidement et passe par un maximum avant de diminuer progressivement. Le tableau présenté ci-dessous (tableau 4.19) donne pour les 3 tailles de VER différentes, la pression critique correspondant à la transition entre les étapes (I) et (II),  $p_{\max}$  et  $p_{60\text{mois}}$ . Dans chaque cas, la pression maximale est voisine de 1 GPa et  $p_{60\text{mois}}$  avoisine 0,2 GPa. Ces valeurs sont donc ici bien plus faibles (et paraissent plus réalistes) que dans le cas viscoplastique. L'écart peut s'expliquer par l'aptitude du matériau à se déformer plus aisément dans le cas plastique (il sera montré plus loin que  $a$  et  $G$  sont plus grands). La pression est donc moins importante même s'il y a plus d'atomes d'hélium-3 dans la bulle (pas d'hélium interstitiel).

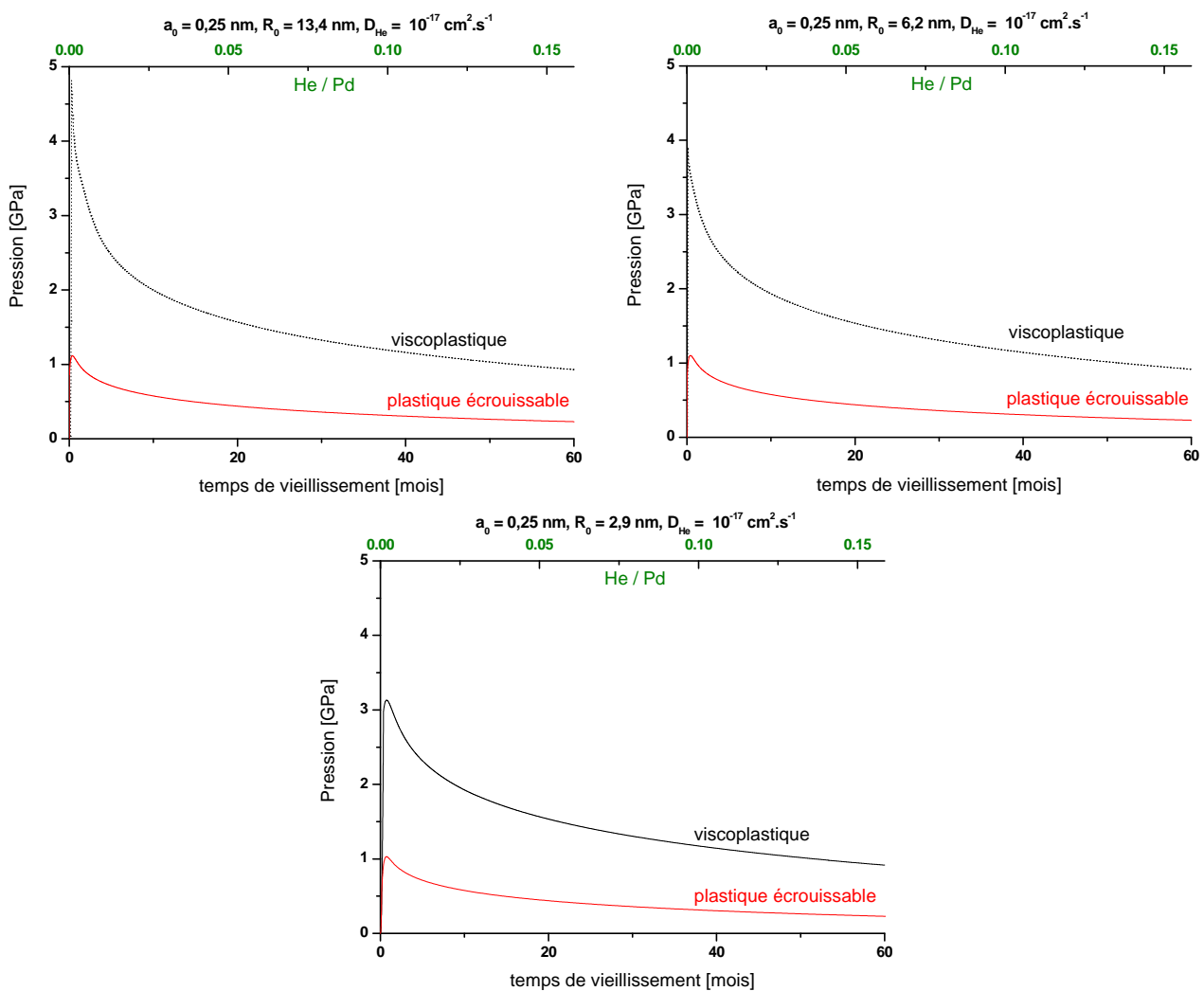


Figure 4.42 : Évolution de la pression à l'intérieur de la bulle pour les trois configurations géométriques initiales du VER.

Tableau 4.19 : Calculs de la pression critique  $p_3$  et comparaison avec le pic de pression présenté sur la figure 4.42.

	$a_0$ [nm]	$R_0$ [nm]	$p_3$ [GPa] (I) $\rightarrow$ (II)	$p_{max}$ [GPa]	$p_{60mois}$ [GPa]
Cas 1	0,25	13,4	0,92	1,12	0,23
Cas 2	0,25	6,2	0,74	1,10	0,23
Cas 3	0,25	2,9	0,56	1,03	0,23

▪ **Évolutions géométriques (bulle et gonflement macroscopique)**

Les évolutions du rayon de la bulle et le gonflement du matériau prédits par le modèle plastique au cours du vieillissement sont présentés sur la figure 4.43. Il est remarqué que  $R_0$  a un effet important sur  $a$  mais n'a aucune influence sur  $G$ . En effet, malgré les trois tailles différentes du VER, on remarque qu'au bout de 5 ans de vieillissement le gonflement est similaire, de l'ordre de 34 % (contre 20 % dans le cas viscoplastique). Notons que le gonflement était déjà peu sensible à  $R_0$  dans l'ancien modèle. L'effet de  $R_0$  sur  $a$  est plus marqué ici : l'accroissement du rayon de la bulle est plus important puisqu'il passe de 1,8 nm (contre 1,4 nm dans le cas viscoplastique) quand  $R_0 = 2,9$  nm à 9,4 nm (contre 7,4 nm dans le cas viscoplastique) quand  $R_0 = 13,4$  nm. Toutes ces valeurs sont reprises dans le tableau 4.20.

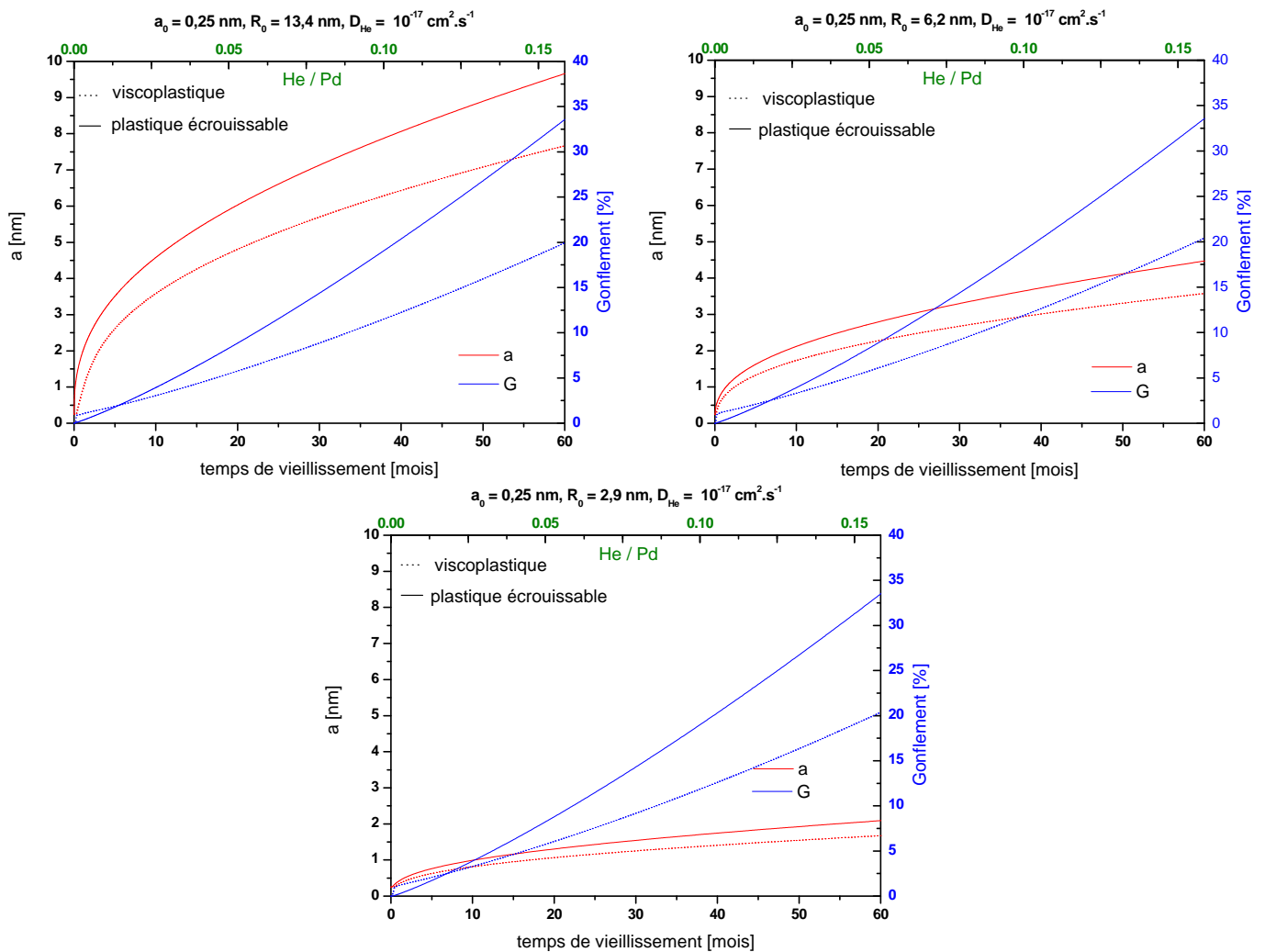


Figure 4.43 : Évolutions géométriques du VER ( $a$ ,  $G$ ) en fonction du temps de vieillissement, dans trois différentes configurations géométriques initiales du VER.

**Tableau 4.20 : Principales données extraites de la figure 4.43.**

<b>R<sub>0</sub> [nm]</b>	<b>Type de modèle</b>	<b>a<sub>60mois</sub> [nm]</b>	<b>G<sub>60mois</sub> [%]</b>
13,4	plastique	9,7	33,5
	viscoplastique	7,4	19,9
6,2	plastique	4,5	33,5
	viscoplastique	3,6	20,4
2,9	plastique	2,1	33,6
	viscoplastique	1,7	20,4

Le recalage de ce modèle sur les résultats expérimentaux n'a pas été fait ici. Il ne peut se faire que sur R<sub>0</sub>, mais il a été montré qu'il n'a pas d'effet sur le gonflement. Or les valeurs de gonflement présentées sur la figure 4.43 indiquent des niveaux bien supérieurs à ce qui a été observé au cours des recherches bibliographiques et expérimentalement (22,5 % de gonflement à environ 9 ans de vieillissement). Dans sa configuration actuelle, le modèle plastique écrouissable ne donnera donc jamais de valeurs de gonflement comparables à celles déterminées expérimentalement, et ce quels que soient les paramètres d'entrée appliqués.

Cette approche considérant le matériau comme plastique et écrouissable est en accord qualitatif avec le modèle viscoplastique avec une très faible sensibilité à la vitesse de déformation. Les valeurs de pression et d'accroissement du rayon de la bulle et du VER sont cependant différentes de celles calculées par le modèle viscoplastique. Le taux de gonflement et la croissance de la bulle très importants ici doivent s'expliquer en partie par la diffusion instantanée de l'hélium dans la bulle, entraînant une croissance du VER plus rapide que lorsqu'une partie de l'hélium est stockée en solution solide. La prise en compte de la diffusion devrait freiner davantage la croissance du VER.

Ce modèle parfaitement plastique écrouissable n'en est donc qu'à son premier développement. Il est envisagé de prendre en compte les déformations élastiques que peut subir le VER, mais également la diffusion de l'hélium-3 pour aboutir à une modélisation plus fine du vieillissement.

### **3 Conclusion sur la modélisation du vieillissement.**

Au cours de cette étude, deux modèles ont été développés pour modéliser le vieillissement du tritium de palladium, sur deux échelles de temps différentes.

La modélisation de la germination des bulles s'est faite à l'aide d'un automate cellulaire 3D, et a permis de mettre en évidence les paramètres influençant la formation des bulles, que ce soit leur nombre, leur distribution spatiale ou la chronologie de leur formation. Les paramètres étudiés ici ont été la vitesse de diffusion de l'hélium et la présence de sites de piégeage. Cette approche a pu être comparée à un modèle de germination basé sur des équations différentielles couplées, qui donne des évolutions similaires à celles de l'automate, avec des quantités plus faibles (bulles, paires et atomes d'hélium isolés) probablement dues aux modes de fonctionnement légèrement différents des modèles.

La croissance des bulles modélisée sur la base de la mécanique des milieux continus s'est faite tout d'abord en considérant le matériau viscoplastique. Cette approche surprenante, compte tenu des essais mécaniques ayant indiqué que le matériau est très peu visqueux à température ambiante, a été développée avant l'obtention de ces résultats.

Les propriétés mécaniques déterminées pour le tritium de palladium ont tout de même été intégrées au modèle (lors des premiers développements du modèle, ces paramètres étaient fixés de manière arbitraire) et des résultats ont pu être extraits, en prenant en compte la diffusion de l'hélium dans le volume élémentaire représentatif, et l'écrouissage du matériau quand il se déforme. Les prévisions indiquent que la pression passe par un maximum très rapidement avant de décroître lentement ensuite. La croissance de la bulle et du VER sont très rapides au début et ralenties par la suite. Les évolutions des modules d'élasticité ont montré que la matrice se rigidifie avec l'apparition des atomes d'hélium en interstitiel et se stabilise quand le régime stationnaire de la diffusion est atteint dans le VER. L'allure des modules d'élasticité du matériau homogénéisé en fonction du temps de vieillissement indique un durcissement du matériau global tant que la fraction volumique des bulles est faible. Les modules d'élasticité du milieu homogénéisé s'effondrent par la suite.

Enfin, malgré la faible sensibilité à la vitesse de déformation du matériau, le modèle viscoplastique a pu être ajusté correctement sur les mesures de tailles de bulles et de gonflement macroscopique obtenues lors de cette étude mais la pression interne des bulles, largement supérieure à 5 GPa, paraît peu probable.

Les résultats présentés pour le modèle plastique écrouissable doivent être approfondis. Ils présentent les mêmes tendances que dans le cas viscoplastique. Les niveaux de pression à l'intérieur de la bulle sont toutefois nettement plus faibles tandis que le rayon de la bulle et le gonflement sont surestimés. La prise en compte de la diffusion de l'hélium dans le VER et de la contribution élastique sur les évolutions du VER devrait donner une meilleure estimation du comportement du matériau au cours du vieillissement et permettre un éventuel recalage sur les données expérimentales.

Enfin, la mesure de la pression interne des bulles par RMN prévue prochainement permettra de trancher entre les modèles : si la pression est voisine de 10 GPa, elle confortera le modèle viscoplastique, tandis qu'une valeur voisine de 1 GPa indiquera que le modèle plastique est mieux adapté.

Pour améliorer encore les modèles, l'acquisition de nouvelles données expérimentales d'entrée et de recalage semble donc indispensable.



## CONCLUSION GÉNÉRALE - PERSPECTIVES

L'objectif de ces travaux visait à améliorer la modélisation du vieillissement du tritium de palladium, tant par le développement de modèles déjà initiés que par l'acquisition de données expérimentales constituant pour ces modèles des données d'entrées nécessaires ou des paramètres de recalage pertinents.

Les recherches bibliographiques ont mis l'accent sur le manque de données relatives aux propriétés mécaniques du tritium de palladium, et à ses évolutions liées au vieillissement. Ces constatations ont amené l'élaboration d'un programme expérimental, visant en première partie à obtenir les propriétés mécaniques de l'hydrure et du deutériure de palladium et à les extrapoler à celles du tritium de palladium. En seconde partie, la caractérisation du vieillissement au niveau des bulles (taille, densité, pression), et plus largement au niveau du matériau (gonflement macroscopique) a été entreprise.

La campagne d'essais de traction menée sur l'hydrure et le deutériure de palladium, tous deux formés à température ambiante, a permis de mesurer leurs propriétés mécaniques (limite d'élasticité, contrainte maximale et allongement à rupture) et leur loi de comportement mécanique, de type Voce, tendant vers une contrainte maximale asymptotique. Une très faible sensibilité à la vitesse de déformation a pu être mise en évidence.

Un effet isotopique entre ces deux composés a pu être montré, et interprété en termes de largeur de domaine ( $\alpha + \beta$ ) différente. En effet, des essais complémentaires ont indiqué que la présence de l'hydrogène (deutérium) dans le palladium n'a pas d'effet visible sur ses propriétés si son absorption se fait sans changement de phase  $\alpha \rightarrow \beta$ , c'est-à-dire si le chargement s'effectue à une température supérieure à la température critique du système Pd-H (Pd-D).

L'extrapolation aux propriétés mécaniques du tritium de palladium a donc été réalisée, en faisant l'hypothèse que ses propriétés étaient directement liées à la largeur de domaine ( $\alpha + \beta$ ).

La caractérisation du vieillissement du tritium de palladium devait déterminer les propriétés des bulles d'hélium-3 par MET (taille, densité) et par RMN (pression interne), et mesurer le gonflement macroscopique qu'elles engendrent par pycnométrie.

Il a pu être mesuré par MET sur des échantillons de palladium vieillis plusieurs années des tailles de bulles comprises entre 2,3 nm et 5,9 nm, et ont ainsi indiqué une croissance des bulles significative par rapport aux observations antérieures réalisées sur des échantillons plus jeunes (entre 1,2 et 1,5 nm pour un échantillon ayant vieilli quelques mois). Quant à la densité de bulles dans le matériau, celle-ci avoisine  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  dans tous les échantillons, une valeur bien plus faible que celles mesurées lors d'autres études ( $10^{25} \text{ m}^{-3}$ ) et qui peut être attribuée à l'état initial de nos échantillons (défauts, pureté du matériau...).

Les essais préliminaires de RMN sur palladium vieilli se sont révélés très encourageants pour mener des études plus poussées. L'acquisition d'un matériel optimisé permettra entre autres de mesurer la pression interne des bulles. Ce paramètre sera très important pour le recalage de la modélisation.

Enfin, la pycnométrie a permis de mettre en évidence le gonflement du matériau, qui s'élève à plus de 20 % à un stade avancé du vieillissement (peu de temps avant la désorption accélérée). Les valeurs que nous avons obtenues ici sont comparables à celles obtenues au cours d'autres études.

Toutes les données acquises lors de ce travail expérimental ont été intégrées à la modélisation du vieillissement. Rappelons que cette modélisation fait intervenir deux modèles distincts où la germination des bulles a été dissociée de leur croissance.

Une part de travail importante a été consacrée à la modélisation de la germination des bulles à l'aide d'un automate cellulaire 3D, et a permis de mettre en évidence les paramètres influençant la formation des bulles, que ce soit leur nombre, leur distribution spatiale ou la chronologie de leur formation. Il a pu être montré que la densité de bulles dans le matériau est fixée très rapidement au cours du vieillissement (quelques jours). Cette densité de bulles est très affectée par la vitesse de diffusion de l'hélium mais aussi dans une proportion moindre par la présence de défauts.

Le modèle mécanique de la croissance des bulles, considérant le comportement du matériau comme viscoplastique, était déjà à un stade de développement avancé avant que ne commence cette thèse. Les essais mécaniques réalisés sur l'hydrure et le deutéride de palladium ont indiqué que le comportement mécanique introduit dans ce modèle ne représentait pas tout à fait la réalité. Des prévisions des évolutions géométriques et mécaniques du matériau ont cependant pu en être extraites, et l'influence de divers paramètres sur ces évolutions a pu être testée. Il s'est avéré que la densité de bulles, qui fixe la taille du volume élémentaire représentatif sur lequel sont réalisés les calculs, impacte grandement la vitesse de croissance des bulles. Si l'on fait l'abstraction de l'influence du coefficient de diffusion de l'hélium-3 sur la densité de bulles (et donc sur la taille du volume élémentaire représentatif), son influence se ressent seulement de manière temporelle sur les évolutions du matériau.

Le modèle viscoplastique a pu être ajusté correctement sur les mesures de tailles de bulles et de gonflement macroscopique obtenues lors de cette étude, mais la pression interne des bulles, largement supérieure à 5 GPa, paraît peu probable.

Pour cette raison, un modèle considérant le matériau plastique et écrouissable a été initié. Les premiers calculs ont été réalisés dans un cas simplifié où les déformations élastiques du matériau et la diffusion de l'hélium n'ont pas été prises en compte. Des évolutions du matériau ont pu en être extraites et indiquent les mêmes tendances que la précédente version du modèle. Il s'est avéré que la pression dans la bulle est plus faible quand un comportement plastique du matériau est considéré. Les niveaux de pression, inférieurs à 1 GPa, paraissent plus probables. En revanche, les évolutions géométriques sont surestimées, en particulier le gonflement.

Ce travail laisse entrevoir de nombreuses perspectives tant expérimentales que liées à la modélisation.

Tout d'abord, sur le point des essais mécaniques, il serait intéressant de mesurer les propriétés d'échantillons maintenus en phase  $\alpha$ , pour mieux comprendre le rôle de l'hydrogène dans cette phase. Les propriétés d'échantillons partiellement hydrurés (constitués d'un mélange des phases  $\alpha$  et  $\beta$ ) pourraient être très utiles si l'on voulait modéliser le vieillissement de certains cas d'échantillons biphasés (par exemple le tritium de palladium non réalimenté). Ensuite, les propriétés du tritium de palladium déduites de l'hydrure et du deutéride correspondent à ses propriétés initiales avant vieillissement, et il est fort probable que l'apparition des bulles d'hélium soit à l'origine de la dégradation de ses propriétés mécaniques plastiques, à l'image de ce qu'a montré la modélisation pour les modules d'élasticité. Pour cette raison, la mesure des propriétés mécaniques d'échantillons de palladium vieillis indiquerait comment celles-ci se dégradent dans le temps. Enfin, l'analyse des faciès de rupture de ces échantillons pourrait clarifier le rôle de l'hélium-3 sur cette dégradation.

Au niveau de la caractérisation du vieillissement, il faut confirmer les mesures de densité de bulles obtenues lors de cette étude, car celles-ci sont très importantes pour le dimensionnement du modèle de croissance des bulles. Les observations MET sont également à poursuivre sur des échantillons ayant idéalement tous vieillis dans les mêmes conditions de stockage pour avoir la tendance complète de l'évolution de la taille des bulles.

Ces mêmes échantillons pourront être utilisés en RMN pour connaître la pression interne des bulles. Et compte tenu de l'amélioration de la sensibilité des appareils (par rapport aux premières études réalisées au cours des années 1980), cette technique va pouvoir s'appliquer sur de très jeunes échantillons. Ces mesures permettront de trancher entre les deux modèles de croissance de bulles développés ici : une pression de bulle voisine de 1 GPa sera en faveur du modèle plastique tandis qu'une pression proche de 10 GPa confortera le modèle viscoplastique. Mais le champ d'investigation de la RMN sur ce type d'échantillon est bien plus important que la « simple » mesure de pression. En effet, des analyses poussées des phénomènes de relaxation de l'hélium-3 au cours d'expériences RMN permettraient, par exemple, de connaître la répartition de l'hélium entre les bulles et la solution solide ou encore de mieux renseigner sur sa mobilité dans le matériau. Les mesures de RMN pourront être couplées à des mesures par EELS. Si la première technique s'intéresse au comportement global des bulles, l'EELS permet, si les bulles sont suffisamment grosses, de mesurer la pression interne de chaque bulle individuellement. Cela est *a priori* possible sur les plus grosses observées ici compte tenu des tailles de bulles qui ont été mesurées par MET.

Enfin, la mise en place récente des mesures de gonflement par pycnométrie a permis de caractériser plusieurs échantillons vieillis et les taux de gonflement obtenus sont comparables à ceux mesurés lors d'autres études. Ces mesures vont se poursuivre pour obtenir l'évolution complète du gonflement au cours du vieillissement, notamment avec des échantillons caractérisés par de faibles He / Pd.

La modélisation du vieillissement a également ouvert des perspectives, la plus évidente étant l'aboutissement du modèle plastique écrouissable initié vers la fin de cette thèse (prise en compte de l'élasticité et de la diffusion de l'hélium-3).

Celle-ci ouvre enfin une perspective plus « expérimentale ». Il a été souligné plusieurs fois qu'il existe une grande incertitude sur le coefficient de diffusion de l'hélium dans le tritium de palladium. Or, la modélisation a clairement indiqué que la mobilité de l'hélium impacte grandement la densité de bulles dans le matériau, celle-ci influant elle-même sur les différentes évolutions mécaniques et géométriques du matériau en vieillissement. La détermination plus précise du coefficient de diffusion de l'hélium-3 dans ce type de matériau sera donc indispensable pour affiner la modélisation du vieillissement.

Le coefficient de diffusion de l'hélium-3 dans le tritium de palladium (ou à minima dans l'hydruure) paraît très difficile à déterminer expérimentalement. La stabilité du tritium (hydruure) est assurée par l'application d'une pression de tritium (hydrogène) à la surface de l'échantillon, et n'est pas compatible avec la technique visant à implanter de l'hélium et à le faire diffuser puisqu'elle nécessite le maintien sous vide de l'échantillon. Sans compter que l'implantation est susceptible de créer trop de défauts pour rendre compte du comportement réel du matériau. Les calculs *ab initio* représentent une alternative intéressante pour estimer le coefficient de diffusion de l'hélium dans le tritium de palladium. Ils pourraient s'avérer également utiles pour calculer l'énergie de dissociation des paires d'hélium-3 fixée de manière arbitraire dans l'automate cellulaire.



A la suite de la modélisation de la germination des bulles, puis de leur croissance, il faudra considérer le dernier stade du vieillissement, à savoir la phase de relargage massif de l'hélium-3. Afin de préciser le mécanisme mis en jeu (fracture du matériau, égalisation des potentiels chimiques...), il devra être menée une caractérisation expérimentale (essais mécaniques, MET, RMN, EELS...) focalisée sur des échantillons respectivement approchant de cette phase et l'ayant dépassée.

A plus long terme, les modèles développés pour rendre compte du vieillissement du tritium de palladium pourront être étendus à d'autres tritiums métalliques dans lesquels des bulles d'hélium se forment selon le mécanisme de l'autopiégeage (par exemple le tritium d'uranium), moyennant quelques données initiales (par exemple le coefficient de diffusion de l'hélium ou les propriétés mécaniques du matériau de stockage). Idéalement, le modèle aurait un caractère prédictif quant au vieillissement de ces matériaux ( $\text{He}/M_{\text{critique}}$  par exemple) et permettrait d'opérer efficacement une sélection de nouveaux matériaux « candidats » au stockage du tritium et d'optimiser leur état initial (forme, densité de défauts, contrôle de la germination...) vis-à-vis de leur application.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ABELL 87] G. C. Abell, A. Attala - Phys. Rev. Let., Vol.59, No. 9, 995-997 (1987)
- [ABELL 88] G. C. Abell, A. Attala - Fusion Technology, Vol.14, 643-648 (1988)
- [ABELL 91] G. C. Abell, D. F. Cowgill - Phys. Rev. B, Vol.44, No.9, 4178-4184 (1991)
- [ACHARD 78] J.C. Achard, A. Percheron-Guégan, H. Diaz, F. Briaucourt - Proceedings of the 2nd International Congress on Hydrogen in Metals, Paris, June 1977, Vol. 3, Pergamon, Oxford, paper 1E12 (1978)
- [ANDREASEN 99] G. Andreasen, A. Visintin, R. C. Salvarezza, W. E. Triaca, A. J. Arvia - Langmuir Letters, Vol.15, No.1 (1999)
- [ANISIMKIN 95] V. I. Anisimkin, I. M. Kotelyanskii, P. Verardi, E. Verona - Sensors and Actuators B, No.23, 203-208 (1995)
- [ANS] American Nuclear Society - Document interne
- [ASM 91] American Society for Metals - ASM Handbook Vol.04 : Heat Treating (1991)
- [ASM 00] ASM International - Mechanical testing and evaluation (2000)
- [BASKES 83] M.I. Baskes, M.S. Daw, W.D. Wilson - Calculations of hydrogen and helium in metals, Advances in the mechanics and physics of surfaces II, Harwood Acad. Pub., New York (1983)
- [BOWMAN 77] R.C. Bowman, A. Atalla - Phys. Rev. B, No.5, Vol.16, 1828-1843 (1977)
- [BOWMAN 78] R.C. Bowman - Nature, vol. 271, 531-532 (1978)
- [BOWMAN 88] R.C. Bowman, G. Bambakidis, G.C. Abell, A. Atalla, B.D. Craft - Phys. Rev. B, No.16, Vol.37, 9447-9454 (1988)
- [BRASS 98] A. M. Brass, J. Collet-Lacoste, M. Garet, J. Gonzales - Rev. Met. Sciences et Génie des Matériaux, No.2, 197-207 (1998)
- [CHALMERS 59] B. Chalmers - Physical Metallurgy, Wiley, New York (1959)
- [CHALON 01] F. Chalon - Modélisation du comportement mécanique d'un matériau contenant des cavités sous pression; Cas du vieillissement d'un tritium métallique - Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne (2001)

- [COWGILL 04] D. F. Cowgill - Sandia Report SAND 2004-1739 (2004)
- [DILLON 09] E. Dillon, G. Jimenez, A. Davie, J. Bulak, S. Nesbit, A. Craft - Materials Science and Engineering A, 524, 89–97 (2009)
- [DONNELLY 91] S.E. Donnelly and J.H. Evans - Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids, NATO ASI Series B: Physics Vol. 279, Plenum Press, New York (1991)
- [EMIG 92] J. A. Emig, R. G. Garza, L. D. Christensen, P. R. Coronado, P.C. Souers, J. Nucl. Mat., No.187, 209-214 (1992)
- [FABRE 03] A. Fabre - Caractérisation expérimentale des propriétés physiques associées à la formation de l'hélium de décroissance dans les tritures métalliques, Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne (2003)
- [FABRE 05] A. Fabre, B. Décamps, E. Finot, J. M. Péniisson, J. Demoment, S. Thiébaud, S. Contreras, A. Percheron-Guégan - J. Nucl. Mater., No.342, 101-107 (2005)
- [FLANAGAN 80] T. B. Flanagan, B. S. Bowerman, G. E. Biehl - Scripta Metallurgica, No.14, 443-447 (1980)
- [FLANAGAN 82] T.B. Flanagan, J.D. Clewley - J. Less-Common Met., No.83, 127-141 (1982)
- [FOILES 01] S. M. Foiles, J. J. Hoyt - Sandia National Laboratories Report, Sand2001-0661 (2001)
- [GEERKEN 82] B. M. Geerken, R. Griessen, L. M. Huisman, E. Walker - Phys. Rev. B, Vol.26, No.4 (1982)
- [GILORMINI 92] P. Gilormini - une présentation simplifiée de methodes d'homogénéisation utilisées pour les matériaux désordonnés - rapport interne LMT (1992)
- [GOLTSOV 82] V. A. Gol'tsov, V. A. Kirillov, O. I. Karnaukh, V. G. Volynskaya, S. V. Gorban - Phys. Met. Metall. Vol.54, No.2, 149-153 (1982)
- [GOODS 92] S. H. Goods, S. E. Guthrie - Scripta Metallurgica et Materialia, No.26, 561-565 (1992)
- [GRAHAM 1866] Graham – T. Philos. Trans. R. Soc. London, No.156, 415 (1866)
- [GREBENKOV 06] D. S. Grebenkov - Journal of Magnetic Resonance, No.180, 118–126 (2006)
- [HILL 50] R. Hill - The mathematical theory of plasticity, Clarendon Press, Oxford (1950)
- [HSU 79] D. K. Hsu, R. G. Leisure - Phys. Rev. B, Vol.20, No.4, 1339-1344 (1979)

- [HUALONG 99] L. Hualong, J.A. Szpunar - Proc. 12th Int. Conf. on Textures of Materials, Montréal, 1667-1672 (1999)
- [JUNG 91] P. Jung, H. Trinkaus, R. Vassen - J. Nucl. Mater., No.183, 1 (1991)
- [KRIVOGLAZ 69] M.A. KrivoglaZ - Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals, Plenum, New-York (1969)
- [KRUGER 36] F. Krüger, Jungnitz - Zeitschr.F.techn.Physik, No.9, 302-306 (1936)
- [LÄSSER 89] R. Lässer - Tritium and Helium-3 in Metals, Springer Verlag, Berlin (1989)
- [LEISURE 87] R. J. Leisure - Phys. Rev. B, Vol.35, No.14, 7708-7709 (1987)
- [LeTOULLEC 89] R. Le Toullec, P. Loubeyre, J. P. Pinceaux - Phys. Rev. B, No.40, 2368-2378 (1989)
- [LEWIS 67] F.A. Lewis - The Palladium-Hydrogen system, Academic Press, New York (1967)
- [LI 89] M. Li, W. A. Goddard - Phys. Rev. B, Vol.40, 12157 (1989)
- [LINDAU 92] R. Lindau, A. Möslang, R.-D. Penzhorn - J. Nucl. Mat., No.191-194, 178-182 (1992)
- [LORETO 75] M. H. Loreto, R. E. Smallman - Defect Analysis in Electron Microscopy (1975)
- [LUCAS 84] A. Lucas - Helium in metals, Physica 127B, 225-239 (1984)
- [MAELAND 61] J. Maeland, R. P. Gibb - J. Phys. Chem., No.65, 1270-1272 (1961)
- [McCONVILLE 94] G. T. McConville, D. A. Menke, D. West, C.M.Woods - Properties of aged metals tritides, MLM-3799, Ed.Sandra P.Arthur, Technical Publications (1994)
- [MILLER 75] R. J. Miller, C. B. Satterthwaite - Phys. Rev. Lett., No.34, 144 (1975)
- [MONTHEILLET 08] F. Montheillet, D. Delaplanche, A. Fabre, E. Munier, S. Thiébaud - Material Science and Engineering A 494, 407-415 (2008)
- [MUELLER 68] W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz - Metal Hydrides, Academic Press (1968)

- [PEISL 78] H. Peisl - Hydrogen in metals I, Ed. G. Alefeld, J. Völke - Berlin Springer Verlag, p.53 (1978)
- [REBEIZ 00] K. Rebeiz, A. Craft - Journal of Energy Engineering, December 2000, 95-106 (2000)
- [ROWE 86] J.M. Rowe, J.J. Rush, J.E. Schirber, J.M. Mintz - Phys Rev Lett, No.23,2955 (1986)
- [SAKAMOTO 88] Y. Sakamoto, K. Baba, T.B. Flanagan - Zeitschrift für Phys. Chem. Neue Folge, No.158, 223 (1988)
- [SCHOBER 85] T. Schober, R. Lässer, J. Golczewski, C. Dieker, H. Trinkaus - Phys. Rev. B, 31, 7109 (1985)
- [SCHRÖDER 72] R. H. Schröder, N. Schimtz-Pranghe, R. Kohlhas - Z. Metallkunde, No.63, 12 (1972)
- [SCHRÖDER 85] H. Schröder, W. Kesternich, H. Ullmaier - Nuclear Engineering and Design/Fusion, No.2, 65 (1985)
- [SCHWARTZ 05] R. B. Schwarz, H. T. Bach, U. Harms, D. Tuggle - Acta Materialia, No.53, 569-580 (2005)
- [SMITH 71] R. J. Smith, D. A. Otterson - J. Less-Common Metals, No.24, 419-426 (1971)
- [SWITENDICK 79] A.C. Switendick - Z. Phys. Chem. N.F., No.117, 89 (1979)
- [TAVERNA 08] D. Taverna, M. Kociak, O. Stéphan, A. Fabre, E. Finot, B. Décamps, C. Colliex - Phys. Rev. Lett. No.100, 035301 (2008)
- [THIEBAUT 00] S. Thiébaud, B. Décamps, J.M. Pénisson, B. Limacher, A. Percheron Guégan - J. Nucl. Mat., No.277, 217-225 (2000)
- [THIEBAUT 03] S. Thiébaud, J. Demoment, B. Limacher, V. Paul-Boncour, B. Décamps, A. Percheron-Guégan, M. Prem, G. Krexner - Journal of alloys and compounds, No.356-357, 36-40 (2003)
- [THIEBAUT 07] S. Thiébaud, M.Douilly, S. Contreras, B. Limacher, V. Paul-Boncour, B. Décamps, A. Percheron-Guégan - Journal of Alloys and Compounds, No.446-447, 660-669 (2007)
- [THOMAS 81] G. J. Thomas, R. Bastasz - J. Appl. Phys., No.52, 6426 (1981)
- [THOMAS 83] G. J. Thomas, J. M. Mintz - J. Nucl. Mat., No.116, 336-338 (1983)
- [TIMOFEYEV 80] N. I. Timofeyev, V. I. Gromov, F. N. Berseneva, V. A. Goltsov - Phys. Met. Metall., Vol.49, No.4, 173-178 (1980)

- [TIMOFEYEV 81] N. I. Timofeyev, F. N. Berseneva, V. I. Gromov - Phys. Met. Metall., Vol.51, No.2, 159-167 (1981)
- [TRINKAUS 83] H. Trinkaus - Rad. Eff., No.78, 189-211 (1983)
- [VARAKSIN 91] A. N. Varaksin, V.S. Kozyaychev - Phys. Met. Metall., Vol.71, No.2, 42-48 (1991)
- [VÖLKL 71] J. Völkl, G. Wollenwever, K. M. Klatt, G. Allefeld - Z. Naturforsch, No.26a, 922 (1971)
- [WICKE 78] E. Wicke, H. Brodowsky, H. Zuchner - Hydrogen in metals II, Ed. G. Alefeld, J. Völke - Berlin Springer Verlag, p.73 (1978)
- [WILSON 76] W. D. Wilson, M. I. Baskes, C. L. Bisson - Phys. Rev. B, Vol.13, No.6, 2470-2478 (1976)
- [WILSON 81] W. D. Wilson, M. I. Baskes, C. L. Bisson - Phys. Rev. B, Vol.24, No.10, 5616-5624 (1981)
- [WISE 72] M. Wise, J. Farr, I. R. Harris, J. Hirst - L'hydrogene dans les métaux, Vol.1, Paris, Editions Science et Industrie (1972)
- [WÖLFER 88] W. G. Wölfer - Phil. Mag. 58A, 285-297 (1988)
- [WORSHAM 57] J. E. Worsham, M. K. Wilkinson, C. G. Shull - J. Phys. Chem. Solids, No.3, 303 (1957)
- [XIA 06] J. Xia, W. Hu, J. Yang, B. Ao, X. Wang - Phys. Stat. Sol. (b), Vol.243, No.3, 579-583 (2006)
- [YANG 06] J. Yang, B. Ao, W. Hu, X. Wang - Journal of Physics: Conference Series, No.29, 190-193 (2006)
- [ZHIROV 04] G. I. Zhirov, V. A. Gol'tsov, D. A. Glyakov - The physics of metals and metallography, Vol.97, No.1, 104-110 (2004)
- [ZHIROV 06] G. I. Zhirov, V. A. Gol'tsov, G. E. Shatalova, D. A. Glyakov - The physics of metals and metallography, Vol.101, No.1, 93-102 (2006)



N° d'ordre : 2010 EMSE 0584

Mathieu SEGARD

Ageing of palladium tritide: mechanical characterization, helium state and modelling

Speciality: Material Sciences and Engineering

Keywords: Palladium tritide, ageing, helium-3, bubbles

Abstract :

Palladium is commonly used for the storage of tritium (the hydrogen radioactive isotope), since it forms a low-equilibrium-pressure and reversible tritide. Tritium decay into helium-3 is responsible for the ageing of the tritide, leading to the apparition of helium-3 bubbles for instance. Both experimental and theoretical aspects of this phenomenon are studied here.

Previous works on ageing modelling led to two main models, dealing with:

- Helium-3 bubbles nucleation (using a cellular automaton),
- Bubbles growth (using continuum mechanics).

These models were quite efficient, but their use was limited by the lack of input data and fitting experimental parameters.

To get through these limitations, this work has consisted in studying the most relevant experimental data to improve the modelling of the palladium tritide ageing.

The first part of this work was focused on the assessment of the mechanical properties of the palladium tritide (yield strength, ultimate strength, mechanical behaviour...). They were deduced from the *in situ* tensile tests performed on palladium hydride and deuteride.

In the second part, ageing characterization was undertaken, mainly focusing on:

- Bubbles observations in palladium tritide using transmission electron microscopy,
- Internal bubble pressure measurements using nuclear magnetic resonance,
- Macroscopic swelling measurements using pycnometry.

The present work has led to significant progress in ageing understanding and has brought very valuable improvements to the modelling of such a phenomenon.



N° d'ordre : 2010 EMSE 0584

Mathieu SEGARD

Vieillissement du tritium de palladium : caractérisation mécanique, état de l'hélium et modélisation.

Spécialité : Sciences et génie des matériaux

Mots clefs : tritium de palladium, vieillissement, hélium-3, bulles

Résumé :

Le palladium est couramment utilisé pour le stockage du tritium, isotope radioactif de l'hydrogène, car il forme un tritium réversible, à basse pression d'équilibre. La décroissance du tritium en hélium-3 provoque un vieillissement du tritium, caractérisé notamment par l'apparition de bulles d'hélium-3, qui est étudié ici.

De précédents travaux de modélisation du vieillissement avaient abouti à la création de deux modèles traitant, d'une part, de la germination des bulles d'hélium-3 (utilisation d'un automate cellulaire) et, d'autre part, de la croissance des bulles (mécanique des milieux continus). Ces modèles étaient fonctionnels, mais leur utilisation était limitée par le manque de données expérimentales d'entrée et de recalage.

Ce travail de thèse a donc consisté à acquérir les données expérimentales les plus pertinentes pour améliorer la modélisation du vieillissement du tritium de palladium.

La première partie de ce travail a consisté à estimer les propriétés mécaniques du tritium de palladium (limite d'élasticité, contrainte maximale, loi de comportement...), déduites de celles de l'hydrure et du deutéride de palladium, mesurées à l'aide d'essais de traction *in situ*.

En seconde partie, la caractérisation du vieillissement a été entreprise, focalisée sur des observations de bulles dans le tritium de palladium par microscopie électronique en transmission, des mesures de pression à l'intérieur des bulles par résonance magnétique nucléaire et des mesures de gonflement macroscopique du matériau par pycnométrie.

Ces travaux ont conduit à des avancées significatives quant à la compréhension du vieillissement et ont permis d'améliorer considérablement sa modélisation.