



HAL
open science

Etude expérimentale et modélisation des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et le comportement en fatigue d'un acier à haute limite d'élasticité

Flavien Vucko

► **To cite this version:**

Flavien Vucko. Etude expérimentale et modélisation des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et le comportement en fatigue d'un acier à haute limite d'élasticité. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014. Français. NNT : 2014EMSE0741 . tel-01079767

HAL Id: tel-01079767

<https://theses.hal.science/tel-01079767>

Submitted on 3 Nov 2014

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

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



NNT : 2014 EMSE 0741

THÈSE

présentée par

Flavien VUCKO

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

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES EFFETS DE L'HYDROGENE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES ET LE COMPORTEMENT EN FATIGUE D'UN ACIER A HAUTE LIMITE D'ELASTICITE

soutenue à Saint-Etienne, le 20 mai 2014

Membres du jury

Président :	Bernard NORMAND	Professeur, INSA, Lyon
Rapporteurs :	Gilbert HENAFF	Professeur, ENSMA, Futuroscope Chasseneuil
	Bernard NORMAND	Professeur, INSA, Lyon
Examineurs :	Vigdis OLDEN	Senior Research Scientist, SINTEF, Trondheim
	Fabio Maria BOLZONI	Associate professor, Politecnico di Milano
Directeur de thèse :	David DELAFOSSE	Professeur, ENSM Saint-Etienne
Co-encadrants :	Cédric BOSCH	Chargé de recherche, ENSM Saint-Etienne
	Asdin AOUI	Ingénieur de recherche, ENSM Saint-Etienne

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

Responsables :
 K. Wolski Directeur de recherche
 S. Drapier, professeur
 F. Gruy, Maître de recherche
 B. Guy, Directeur de recherche
 D. Graillot, Directeur de recherche
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur
 JC. Pinoli, Professeur
 A. Dolgui, Professeur

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

ABSI	Nabil	CR		CMP
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BERGER DOUCE	Sandrine	PR2		FAYOL
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSE	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmuth	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean-Michel			CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Frank	DR		SMS
MOUTTE	Jacques	CR		SPIN
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre			CMP
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROBISSON	Bruno			CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)		CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
ROUX	Christian	PR		CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR		CMP

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

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FEULVARCH	Eric	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord Bernard Normand qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et d'en avoir été rapporteur. Je remercie également Gilbert Hénaff d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. J'exprime ma plus vive gratitude à mes deux examinateurs, Vigdis Olden et Fabio Bolzoni, pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse (Tusen takk / Grazie mille).

Je suis très reconnaissant envers mes co-encadrants de thèse Asdin Aoufi et Cédric Bosch pour tous les échanges fructueux que nous avons pu avoir que ce soit sur la partie modélisation ou expérimentale de cette étude. Je remercie également David Delafosse, mon directeur de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet et orienté au cours de cette étude.

Je suis reconnaissant envers Anna Fraczkiewicz, directrice du laboratoire Georges Friedel, pour m'avoir permis d'obtenir un financement de la part du CNRS, mais également pour les nombreuses heures passées au MET. Je remercie également Krzysztof Wolski pour les riches discussions que nous avons pu avoir au cours des réunions de département dont je garde un très bon souvenir. J'exprime ma reconnaissance à Andras Borbély qui m'a permis de mieux comprendre la diffraction des rayons X. Je remercie l'ensemble de l'équipe d'encadrants et enseignants que j'ai pu côtoyer au cours de ma thèse ou de mon master à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, et en particulier Frank Montheillet, David Piot, Michel Darrieulat, Christophe Desrayaud et Helmut Klocker.

Je voudrais également remercier toutes les personnes qui ont pu m'apporter leur aide tant technique que scientifique au cours de mes années de thèse :

- Claire Roume pour son aide pour les essais mécaniques, merci encore pour ta disponibilité et ta gentillesse
- Gilles Blanc pour son expertise en métallographie
- Guy Tournier pour les expériences de thermodésorption
- Marilyne Mondon, Sergio Sao-Joao et Paul Jouffrey pour leur maîtrise de la microscopie électronique
- L'équipe de chimie, Delphine Juhem, Annie Reynaud, Max Boudes et Yoann Garnier pour les solutions, les analyses, les dépôts,...
- L'équipe de l'atelier, Gilles Chauve, Marc Robert, Bernard Allirand et André Gault pour tous ces plans, ces découpes, ces éprouvettes,...
- Huguette Bruyas et Maud Schembri-Bimblich pour les analyses par diffraction des rayons X
- Eric Garrigou pour avoir sauvé un de mes précieux extensomètres
- Emmanuel Baroux pour m'avoir permis de faire partager mon goût pour la science à des publics variés mais toujours intéressés

Je remercie maintenant tous les doctorants/résidents du K4/collègues/amis... que j'ai côtoyé au cours de ces années de thèse : Vincent, Jean-Baptiste, Adhish, Thomas, Audrey, Grégoire, Béné, Christophe, Laurent, Karolina, Patrick, Matthieu, Mélanie, Natalia, Fred, Ramin, Etienne, Tanguy, Fiona, Alix, Robin, Lisa, Loïc, Amélie, Pierre, Aly, Amevi, Ameth, Diego, Jaroslav, Monika, Anthony, ... Un grand merci à My Thu qui a toujours su organiser les événements et qui était encore là pour organiser ce jour si particulier qu'est une soutenance de thèse !

Merci également à toute ma famille pour m'avoir toujours soutenu dans ce long parcours académique, et en particulier mes parents et mon grand frère qui sont venus assister à ma soutenance de thèse dont le sujet était bien loin de leurs préoccupations habituelles !

Préambule	p.6
Introduction	p.9
Partie I. Transport et piégeage de l'hydrogène	p.15
Partie II. Comportement en fatigue d'un acier HLE	p.29
Partie III. Etude de la fragilisation par l'hydrogène	p.51
Partie IV. Simulation numérique de la diffusion	p.61
Articles	p.97
Partie I. Fragilisation par l'hydrogène/Hydrogen embrittlement	p.99
Partie II. Fatigue	p.135
Partie III. Piégeage de l'hydrogène/Hydrogen trapping	p.151
Conclusion	p.191
Annexes	p.197

Préambule

L'hydrogène est impliqué dans de nombreux cas de fissuration de structures métalliques en service. De multiples exemples de rupture assistée par l'hydrogène sont reportés dans la littérature à partir de cas issus des industries du pétrole, du nucléaire, de l'aéronautique ou encore de l'automobile. Les mécanismes présumés de production et d'interaction de l'hydrogène avec les métaux sont divers, mais conduisent toujours à une rupture prématurée et inattendue de la structure. La compréhension des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et de fissuration assistée par l'hydrogène est de première importance pour assurer la sécurité et la rentabilité des structures et produits industriels susceptibles d'être en contact avec l'hydrogène au cours de leur cycle de vie.

L'entrée de l'hydrogène dans le matériau peut être directe (chargement par voie cathodique et gazeuse) ou consécutive à des phénomènes de corrosion (réaction cathodique lors de la corrosion généralisée, de la corrosion en milieu H_2S ou de la corrosion localisée en fond de défaut/fissure). Le couplage entre la corrosion, conduisant à la dissolution du métal, et les effets de l'hydrogène est particulièrement complexe car la prépondérance, si elle existe, de l'un ou l'autre des phénomènes dépend de l'agressivité du milieu, de la microstructure du matériau ou encore de la présence d'un champ mécanique. Dans cette étude, nous nous limitons au cas où l'hydrogène est introduit dans le matériau par voie cathodique.

Le chargement par voie cathodique permet d'introduire l'hydrogène à température et pression ambiante et donc de s'affranchir des contraintes opératoires liées au chargement par voie gazeuse. La concentration finale d'hydrogène introduite est alors plutôt représentative d'une protection cathodique de structures immergées. Ceci permet d'étudier les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène pour cette concentration particulière. Cette voie de chargement facilite également la réalisation d'essais in situ avec du matériel de laboratoire « classique », i.e. sans nécessité d'autoclave et de matériel résistant à la haute pression et/ou haute température.

Nous étudions la mobilité de l'hydrogène dans le matériau par des essais de perméation électrochimique et par la spectrométrie de thermo-désorption. La première méthode permet de déterminer le coefficient de diffusion apparent ainsi que la quantité d'hydrogène piégé de manière réversible. Elle peut nécessiter la réalisation d'un revêtement nanométrique de palladium en surface des échantillons pour assurer les conditions de détection de l'hydrogène. La seconde méthode donne accès aux énergies de piégeage des différents défauts microstructuraux. L'utilisation du dosage par catharométrie, méthode particulièrement précise pour quantifier l'hydrogène, permet d'obtenir la quantité totale d'hydrogène dans le matériau et de remonter aux quantités d'hydrogène piégées dans chaque type de piège.

Plusieurs modèles physiques ont été développés pour simuler la diffusion de l'hydrogène dans une microstructure présentant des pièges. Un modèle phénoménologique développé par Krom [1] et basé sur les travaux d'Oriani [2] a l'avantage de nécessiter peu de données liées au matériau (nombre de sites de

piégeage, énergie de piégeage et coefficient de diffusion) mais sa validité est limitée aux régimes stationnaires. Des modèles plus complets existent [3], cependant la détermination des paramètres physiques est plus complexe. Ceci est particulièrement vrai lorsque l'on étudie des matériaux industriels et non des matériaux modèles de microstructure plus simple.

Notre étude porte sur un acier martensitique trempé-revenu de type S690QL. Ce type d'acier présente un comportement cyclique caractéristique qui se traduit par un adoucissement de la contrainte à amplitude de déformation plastique imposée. Ce comportement est lié d'une part aux structures de dislocations qui évoluent en fatigue et forment des cellules de dislocations, et d'autre part à l'évolution de l'état de précipitation. L'évolution de la microstructure peut être étudiée par les techniques de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à transmission. La première permet d'estimer la densité globale de dislocations et l'évolution de la taille des domaines diffractant avec la déformation. La seconde permet de visualiser les précipités, les dislocations individuelles et les cellules de dislocations.

Le choix de cet acier est aussi porté par le fait que la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène augmente avec les caractéristiques mécaniques [4–8]. Cet acier présente de hautes propriétés mécaniques, avec une limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) de 726 MPa, il est potentiellement sensible à la présence d'hydrogène. En l'absence d'hydrogène, le matériau est très résistant aux défauts de surface et présente une bonne tenue en fatigue à la température ambiante. Le faciès de rupture d'éprouvettes rompues en traction uniaxiale est ductile à cupules.

Le mode de rupture en présence d'hydrogène des aciers martensitiques dépend de la microstructure, donc du traitement thermo-mécanique, de la quantité d'hydrogène introduite et du mode de chargement mécanique appliqué [9,10]. D'autres facteurs entrent également en jeu, comme par exemple la température, qui affecte la mobilité des dislocations et la diffusion de l'hydrogène. Dans le cas d'un chargement mécanique monotone à température ambiante et pour une activité « moyenne » de l'hydrogène (typiquement dans les cas de chargement par voie cathodique en eau de mer et de chargement gazeux par du dihydrogène sous pression), la rupture s'effectue au niveau des lattes de martensites [11]. Le faciès est souvent qualifié de quasi-clivage, avec parfois des nano-cupules observées, traduisant une ductilité locale importante [12]. Pour des concentrations d'hydrogène plus élevées, un mode de rupture intergranulaire apparaît, vis-à-vis des anciens grains austénitiques, lié à l'état de précipitation au niveau de ces joints de grain [13].

En fatigue, l'amorçage d'une fissure est essentiellement régi par la microstructure [14–16]. Les sites d'amorçage se situent au niveau de défauts préexistants (joint de grain, précipité,...) ou liés à la déformation (empilement de dislocations, mur de cellule de dislocations,...). L'hydrogène, par le phénomène de piégeage, a tendance à ségréger sur ces défauts et interagir avec eux soit directement (ancrage des dislocations par des clusters d'hydrogène par exemple), soit en modifiant le champ élastique du défaut. Il est donc important de connaître la concentration et la répartition de l'hydrogène dans la

microstructure pour comprendre le phénomène de fragilisation par l'hydrogène de matériaux déformés en fatigue.

Le comportement mécanique sous chargement cyclique d'un acier martensitique peut également être modélisé par des lois d'écrouissage complexes, utilisant une composante isotrope et une composante cinématique. Une loi d'écrouissage combinée initialement développée par Frederick et Armstrong [17], puis développée par la suite [18], peut être identifiée à partir d'essais de fatigue oligocyclique à amplitude et vitesse de déformation constante. Une analyse fine des cycles de fatigue par la méthode de Cottrell [19] permet de remonter aux composantes internes et effectives de la contrainte appliquée, ce qui renseigne également sur les évolutions microstructurales au cours de la déformation. Ces composantes sont proches des deux composantes cinématiques et isotropes utilisées dans le modèle mécanique.

Le modèle mécanique est utilisé pour déterminer numériquement les niveaux de contrainte et de déformation plastique en avant d'une micro-entaille réalisée sur des éprouvettes à section carrée. En effet, il n'est pas possible d'accéder expérimentalement à ces données étant donné la faible taille de l'entaille : 40 μm de rayon de fond d'entaille et entre 150 et 300 μm de profondeur. Le recours à la simulation permet ensuite de corréler l'amorçage d'une fissure avec le niveau de contrainte et de déformation plastique en fond d'entaille. Le suivi expérimental de la fissuration sur les éprouvettes entaillées est réalisé à l'aide d'une méthode de suivi électrique : DCPD pour « Direct Current Potential Drop ». Cette technique permet de détecter des fissures d'environ 20 μm et d'estimer le temps d'incubation de cette micro-fissure. Elle permet également de déterminer des vitesses de fissuration en couplant les mesures avec des analyses fractographiques.

La démarche de cette thèse consiste donc à caractériser finement la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier sous sollicitations monotones et cycliques. La mobilité et le piégeage de l'hydrogène dans cette microstructure sont également étudiés, avec ou sans déformation. Les résultats permettent alors d'alimenter le modèle éléments finis résolvant des problèmes couplés de diffusion et de mécanique. Les paramètres mécaniques et la concentration en hydrogène sont alors reliés à l'amorçage de la fissuration en présence d'hydrogène.

Ce mémoire de thèse s'articule autour d'une série d'articles rédigés en anglais. En guise d'introduction, la bibliographie, le détail des techniques expérimentales et la démarche de la simulation par éléments finis sont présentés dans les quatre parties qui suivent. Ensuite les deux premiers articles présentent les résultats de la fissuration assistée par l'hydrogène. L'article III détaille les mécanismes de plasticité en fatigue de l'acier étudié. Enfin, dans les 3 derniers articles, le phénomène de piégeage de l'hydrogène en fatigue est discuté. Les résultats de la simulation sont utilisés dans la conclusion générale pour discuter du mécanisme de fragilisation.

Introduction

Sommaire de l'introduction

Partie I. Transport et piégeage de l'hydrogène.....	15
I.1. Microstructure de l'acier.....	16
I.2. Piégeage de l'hydrogène dans la microstructure.....	17
I.3. Diffusion de l'hydrogène dans l'acier.....	22
I.4. Conclusions	28
Partie II. Comportement en fatigue d'un acier HLE.....	29
II.1. Essais mécaniques.....	30
II.2. Modèle d'écrouissage	35
II.3. Etude des contraintes internes et effectives.....	38
II.4. Etude MET du réarrangement des dislocations.....	42
II.5. Etude par DRX de la densité de dislocations	46
II.6. Conclusions.....	50
Partie III. Etude de la fragilisation par l'hydrogène.....	51
III.1. Mécanismes de fragilisation.....	52
III.2. Essais en milieu hydrogénant.....	55
III.3. Effet de l'hydrogène sur le comportement en fatigue	58
III.4. Conclusions	60
Partie IV. Simulation numérique de la diffusion	61
IV.1. Modèle de Krom	62
IV.2. Discrétisation du problème couplé	64
IV.3. Simulation 1D.....	68
IV.4. Simulation 2D avec FreeFem++	78
IV.5. Simulation avec ZeBuLon	87
IV.6. Conclusions	91

Liste des figures de l'introduction

Figure 1 : Microstructure de l'acier S690QL (a) image MEB et (b) image par EBSD	16
Figure 2 : Image MET en champ clair de dislocations autour d'un joint de latte et précipitation grossière (à gauche) ; Image MET en champ sombre de la fine précipitation cohérente dans une latte (à droite) ..	16
Figure 3 : Différents sites de piégeage présents dans un acier martensitique trempé-revenu	17
Figure 4 : Hydrogène aux joints de grains et dans la phase perlitique (liserés blancs) repéré par microprint [22]	17
Figure 5 : Hydrogène sur un sulfure de manganèse dans un acier ferritique repéré par la technique d'autoradiographie au tritium [23]	17
Figure 6 : Installation de thermo-désorption avec groupes de vides, enceinte de prétraitement gazeux, four et spectromètre de masse (Pfeiffer PrismaPlus QMG220M2)	18
Figure 7 : Exemple de spectre de désorption thermique pour l'hydrogène dans un acier HLE (suivi de la masse 2).	19
Figure 8 : Schéma des différentes énergies d'activation de la diffusion pour un atome d'hydrogène dans une structure comportant des pièges (ΔE_D énergie d'activation de la diffusion, ΔE_T énergie du piège, E_{LT} énergie de piégeage, E_{TL} énergie de dépiégeage)	19
Figure 9 : Potentiel exercé par le réseau métallique sur un proton dans une structure cubique simple (d'après [26])	22
Figure 10 : Schéma des cellules de perméation	23
Figure 11 : Revêtement de palladium sur une surface polie mécaniquement	25
Figure 12 : Revêtement de palladium sur une surface préparée par attaque anodique	25
Figure 13 : Comparaison des solutions analytiques correspondant aux conditions aux limites de flux et de concentration imposées sur la face de chargement. Le résultat expérimental est mieux approché par une condition en concentration imposée.	26
Figure 14 : Désorption totale d'une membrane d'acier revêtue de palladium après un préchargement à une densité de courant en entrée de 30 mA.cm^{-2}	27
Figure 15 : Essais de traction uniaxiale, à vitesse de déformation imposée, suivant le sens de laminage et l'épaisseur d'une tôle laminée en acier S690QL (Dillimax 690T)	30
Figure 16 : Essais de traction à différentes températures (acier IMEX 700)	31
Figure 17 : Faciès de rupture ductile à cupule de l'acier IMEX 700 (a) observation à faible grossissement et (b) détail d'un fond de cupule avec présence d'un précipité marqué par une flèche	31
Figure 18 : Evolution de la contrainte maximale à chaque cycle pour une éprouvette en acier S690QL déformée à l'air jusqu'à rupture à une demi-amplitude de déformation plastique de 1%	32

Figure 19 : Exemple de cycles d'hystérésis de fatigue réalisés à l'air à une amplitude de déformation plastique de 2%. Le premier cycle est représenté en rouge et le 150 ^e en bleu.....	33
Figure 20 : Stries de fatigue sur un acier (a) martensitique trempé-revenu et (b) austénitique inoxydable 304L. Le sens de propagation de la fissure est indiqué par une flèche.....	34
Figure 21 : Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la température.....	39
Figure 22 : Evolution schématique de la force appliquée sur une dislocation dans son plan de glissement.....	39
Figure 23 : Comparaison de deux techniques pour déterminer les composantes de l'écroissage (d'après [47]).....	40
Figure 24 : Méthode de Handfield et Dickson appliquée sur un demi-cycle de fatigue.....	41
Figure 25 : Evolution des structures de dislocations en fatigue à une amplitude de 1% (a) Etat brut de réception (ZA = [0 1 1]), (b) 10 cycles (ZA = [1 1 1]), (c) 100 cycles (ZA = [0 1 1]), (d) 1000 cycles (ZA = [0 1 1]) et (e) 2000 cycles (ZA = [1 1 3]) (d'après [42])......	43
Figure 26 : (a et c) Observations MET en champ clair de cellules de dislocations. (b et d) Diagrammes de diffraction des zones marquées par une flèche.....	44
Figure 27 : Exemple de pic de diffraction (110) d'un échantillon non déformé. Les moments d'ordre 2 et 4 de ce pic de diffraction sont présentés à droite.....	47
Figure 28 : Analyse de la texture du matériau perpendiculairement au sens de laminage. Figure de pôles (110), (200) et (211).....	48
Figure 29 : Schéma d'une éprouvette entaillée.....	55
Figure 30 : Schéma du montage de préparation de la solution.....	55
Figure 31 : Evolution des signaux du capteur de déplacement (LVDT) et du rapport V_{act}/V_{ref} pour un essai de fissuration assistée par l'hydrogène en traction alternée avec un rapport de charge de 0,5.....	57
Figure 32 : Essais de fatigue réalisés à l'air et en milieu hydrogénéant à une amplitude de déformation plastique de 2%.....	58
Figure 33 : Schéma du maillage de la simulation 1D. Les points d'intégration représentés par des ronds rouges sont localisés au centre des mailles sauf pour les bords du domaine représentés par des carrés jaunes.....	68
Figure 34 : Influence du nombre d'éléments sur la solution numérique.....	70
Figure 35 : Simulation avec la condition de type Dirichlet.....	71
Figure 36 : Simulation avec la condition de type Neumann.....	71
Figure 37 : Simulation avec la condition de type Robin.....	71
Figure 38 : Schéma du domaine biphasé.....	72
Figure 39 : Profils de concentration à différents temps de calculs (croissant du plus foncé au plus clair) dans les deux domaines avec une condition limite de type Dirichlet.....	74

Figure 40 : Profils de concentration CL et CT1 pour les calculs issus des deux codes 1D à $t = 300$ s.	75
Figure 41 : Flux sortant par les simulations avec les deux codes 1D.	75
Figure 42 : Simulation des profils d'hydrogène avec une couche d'oxyde (à gauche) et une couche de palladium (à droite).	75
Figure 43 : Simulations 1D pour déterminer le coefficient de diffusion réticulaire de l'hydrogène.	77
Figure 44 : Maillage (réalisé avec le mailleur gmsh) et conditions de bord de la simulation.	80
Figure 45 : Concentration réticulaire à l'instant $t = 300$ s obtenue par le calcul 2D avec FreeFem++ et visualisée avec Visit.	81
Figure 46 : Profils de concentration obtenus avec les modèles 1D et 2D au temps $t = 300$ s.	81
Figure 47 : Maillage et conditions de bord pour les calculs dans FreeFem++ et ZeBuLon.	81
Figure 48 : Champ de contrainte (équivalente de von Mises) obtenus pour une déformation de 0,1% avec FreeFem++ (figure de gauche) et ZeBuLon (figure de droite).	82
Figure 49 : Comparaison des profils de contrainte (équivalente de von Mises) dans le plan de l'entaille pour dix pas de temps consécutifs avec les logiciels FreeFem++ et ZeBuLon.	82
Figure 50 : Maillage avec des quadrangles construit avec ZeBuLon.	83
Figure 51 : Comparaison des profils de contrainte obtenus pour deux maillages différents dans les codes de calcul FreeFem++ (triangles) et ZeBuLon (quadrangles).	83
Figure 52 : Comparaison des profils de concentration pour deux degrés d'interpolation des éléments dans FreeFem++ pour dix pas de temps consécutifs.	83
Figure 53 : Maillage raffiné autour de l'entaille.	85
Figure 54 : Concentration C_L	85
Figure 55 : Contrainte isostatique (MPa).	85
Figure 56 : Taux de triaxialité.	85
Figure 57 : Simulation de la concentration d'hydrogène piégé pour deux maillages différents.	86
Figure 58 : Schéma simplifié du code implémenté dans ZeBuLon.	87
Figure 59 : Algorithme de résolution du problème couplé.	87
Figure 60 : Résultats du calcul sur une entaille de $5 \mu\text{m}$ (maillage sur la figure en haut à gauche).	89
Figure 61 : Evolution de la concentration relative d'hydrogène réticulaire sur le fond de fissure.	90
Figure 62 : Evolution de la concentration relative d'hydrogène piégé sur le fond de fissure.	90
Figure 63 : Evolution de la contrainte hydrostatique relative sur le fond de fissure.	90
Figure 64 : Evolution de la déformation plastique sur le fond de fissure.	90

Partie I. Transport et piégeage de l'hydrogène

La compréhension des phénomènes liés à la fragilisation par l'hydrogène passe par l'étude des propriétés fondamentales de l'hydrogène dans le matériau telles que sa diffusivité, sa solubilité et son piégeage par les défauts microstructuraux.

Cette partie détaille donc la microstructure de l'acier, en insistant sur les potentiels sites de piégeage. Des techniques de microscopie électronique, à balayage et à transmission, sont utilisées. La méthode de désorption thermique sous vide est ensuite présentée. Les quantifications de l'énergie de piégeage et de l'hydrogène piégé sont détaillées. Enfin, la technique de perméation électrochimique de l'hydrogène est exposée, en mettant en évidence la nécessité d'une couche de palladium pour réaliser les essais. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène et l'hydrogène piégé de manière réversible sont quantifiés par cette méthode.

I.1. Microstructure de l'acier

La mobilité de l'hydrogène dans un métal est contrôlée par sa microstructure. L'acier de cette étude présente une structure en lattes de martensite d'environ 150 à 200 nanomètres d'épaisseur et un micromètre dans les deux autres directions. Les lattes sont assemblées en blocs et en paquets, eux-mêmes inclus dans un ancien réseau de joints de grains austénitiques d'environ 10 à 20 micromètres de diamètre. Ainsi, plusieurs types de joints de grains sont présents dans l'acier, définis par leurs degrés de désorientation respectifs.

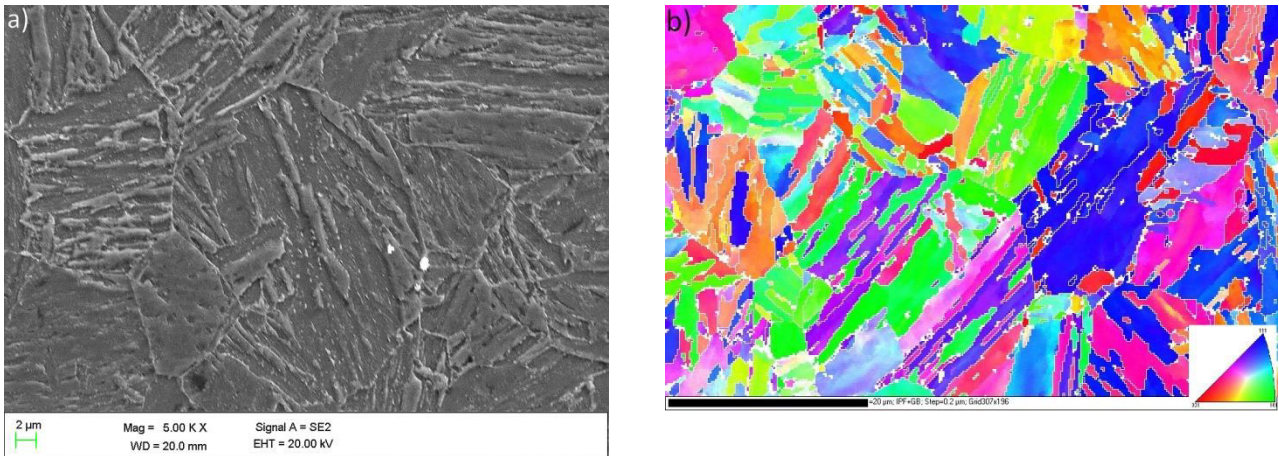


Figure 1 : Microstructure de l'acier S690QL (a) image MEB et (b) image par EBSD

De fins précipités cohérents avec la matrice sont présents à l'intérieur des lattes. Une précipitation plus grossière et non cohérente est observée dans les joints de grains. Enfin, une grande densité de dislocations est déjà présente à l'état brut de réception, localisée essentiellement autour des joints de lattes.

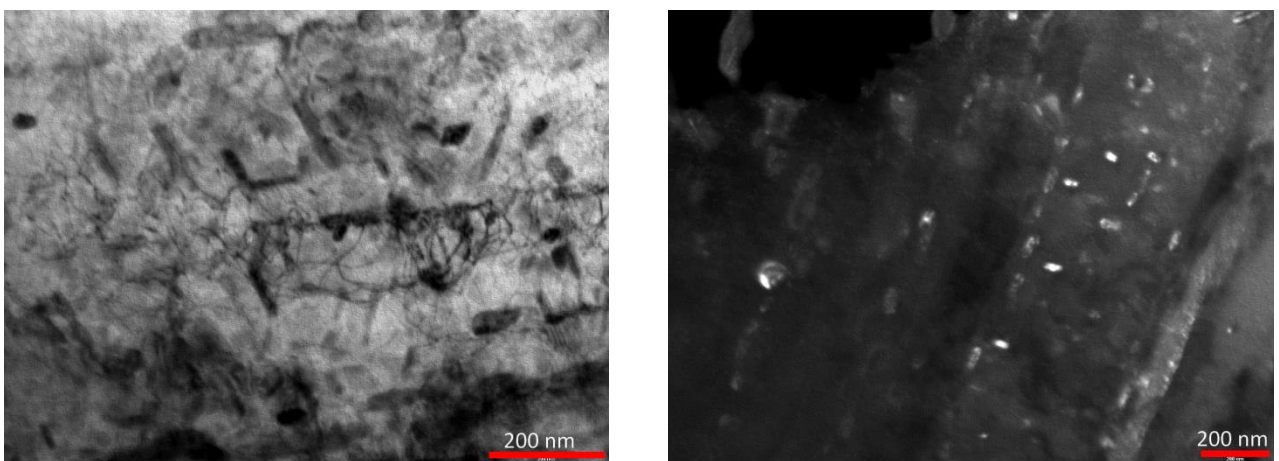


Figure 2 : Image MET en champ clair de dislocations autour d'un joint de latte et précipitation grossière (à gauche) ; Image MET en champ sombre de la fine précipitation cohérente dans une latte (à droite)

I.2. Piégeage de l'hydrogène dans la microstructure

L'hydrogène interagit avec les défauts de la microstructure présents dans tous les matériaux métalliques. Ce sont des sites, appelés pièges, dans lesquels l'hydrogène peut diminuer son potentiel chimique. Ils sont donc caractérisés par une énergie de piégeage. Deux types de pièges se distinguent : les pièges dits « irréversibles », à forte énergie de piégeage, pour lesquels la probabilité de sortie de l'hydrogène est faible, et les pièges dits « réversibles », à faible énergie de piégeage, où il s'établit un équilibre entre la concentration d'hydrogène piégé et d'hydrogène réticulaire (équilibre d'Oriani [20]). Cette distinction est cependant arbitraire car pour un temps suffisamment long, tout piège peut être considéré comme un piège réversible.

Dans le cas des aciers martensitiques, les différents pièges sont schématisés sur la figure 3. La quantité et la proportion de chacun des pièges vont dépendre de la composition chimique et du traitement thermomécanique de l'acier.

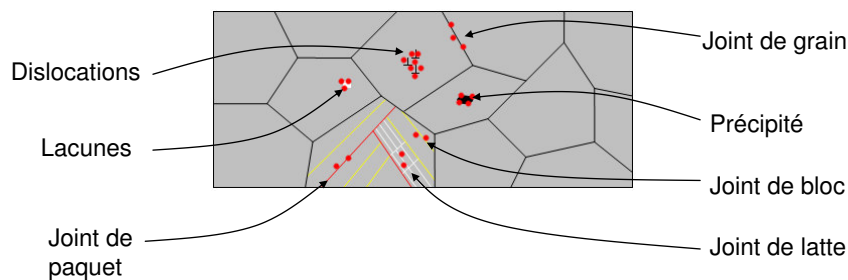


Figure 3 : Différents sites de piégeage présents dans un acier martensitique trempé-revenu

Des techniques expérimentales existent pour observer le piégeage de l'hydrogène, par exemple les techniques de microprint (Figure 4) et d'autoradiographie tritium (Figure 5). La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) est également une technique permettant l'observation directe de l'hydrogène dans la microstructure [21].

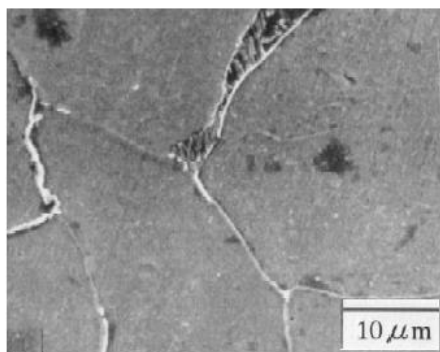


Figure 4 : Hydrogène aux joints de grains et dans la phase perlitique (liserés blancs) repéré par microprint [22]

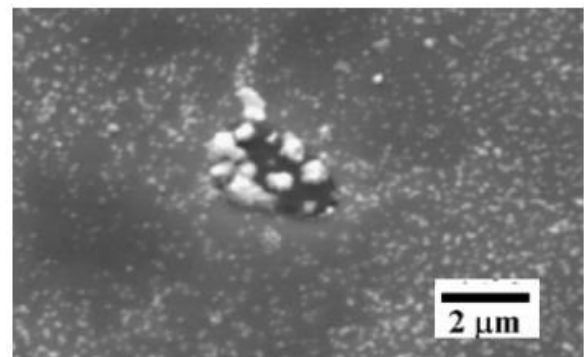


Figure 5 : Hydrogène sur un sulfure de manganèse dans un acier ferritique repéré par la technique d'autoradiographie au tritium [23]

Ces techniques sont soit qualitatives, soit semi-quantitatives. Notre problématique étant la mise au point d'un modèle quantitatif et l'identification de ses paramètres, nous nous sommes tournées vers des

techniques plus précises quantitativement. En contrepartie, ces mesures sont globales et ne sont donc plus résolues spatialement à l'échelle de la microstructure.

1.2.i. Spectrométrie de désorption thermique sous vide

L'analyse par spectrométrie de masse de thermo-désorption est parfaitement adaptée pour accéder aux énergies de piégeages, particulièrement en cas de piégeage multiple, contrairement à d'autres techniques comme la perméation électrochimique, qui donne une information moyenne. C'est une technique initialement développée pour l'étude de molécules adsorbées en surface, mais qui a été utilisée dans les années 80 pour étudier les cinétiques et désorption de l'hydrogène dans des hydrures. Son principe consiste à provoquer la désorption des molécules adsorbées dans un matériau par chauffage de celui-ci sous basse pression ($<10^{-5}$ mbar) selon un profil de température prédéfini, généralement une rampe. Un spectromètre de masse permet de déterminer la nature des molécules désorbées et de suivre l'évolution de la quantité de chacune de ces espèces en fonction de la température.

Il est important de noter qu'une molécule peut produire plusieurs fragments lors de son ionisation sur le filament du spectromètre. Le Tableau 1 présente les masses détectables pour différentes molécules. Pour les analyses, les masses sélectionnées sont 1, 2, 6 (ou 16), 17, 18, 28, 32 et 44. Cela permet de suivre des molécules tels que, par exemple, le dihydrogène, l'eau, le dioxyde de carbone, l'azote et l'oxygène.

Tableau 1 : Masses détectées pour différentes molécules

Molécule	Masses principales	Autres masses détectées
H ₂	2	1
H ₂ O	18	16, 17, 19, 20
CO	12, 28	13, 14, 16, 29, 30
CO ₂	16, 44	12, 13, 28, 29
O ₂	32	16, 28, 33, 34, 44
N ₂	14, 28	19

Un exemple de spectre de désorption réalisé avec le montage de la Figure 6, est présenté en Figure 7.

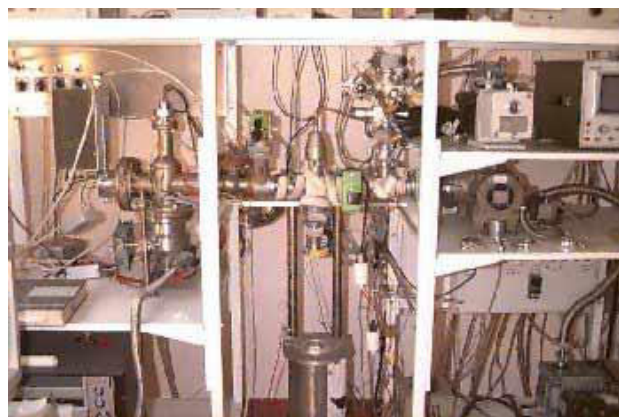


Figure 6 : Installation de thermo-désorption avec groupes de vides, enceinte de prétraitement gazeux, four et spectromètre de masse (Pfeiffer PrismaPlus QMG220M2).

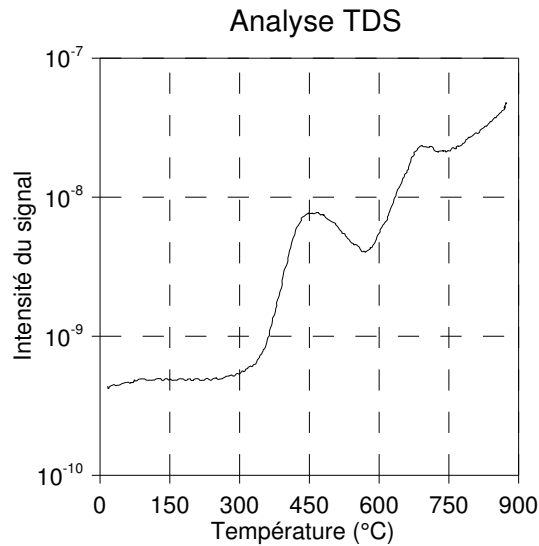


Figure 7 : Exemple de spectre de désorption thermique pour l'hydrogène dans un acier HLE (suivi de la masse 2).

Cet outil permet également, après étalonnage par des dosages par catharométrie, d'estimer la concentration d'hydrogène dans chaque type de piège.

1.2.ii. Quantification de l'énergie de piégeage

Un piège est caractérisé par des énergies d'activation du piégeage et du dépiégeage comme présenté sur la figure 8.

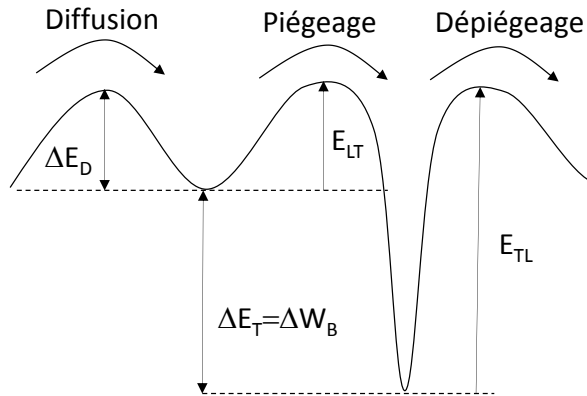


Figure 8 : Schéma des différentes énergies d'activation de la diffusion pour un atome d'hydrogène dans une structure comportant des pièges (ΔE_D énergie d'activation de la diffusion, ΔE_T énergie du piège, E_{LT} énergie de piégeage, E_{TL} énergie de dépiégeage).

Ces énergies d'activation sont déterminées en supposant un équilibre entre l'hydrogène présent dans le réseau et celui présent dans un site de piégeage :



Eq. I.1

Des constantes cinétiques de piégeage et dépiégeage peuvent donc être attribuées à chaque type de piège. En imposant une rampe de température, il est alors possible d'estimer directement l'énergie d'activation

du dépiégeage. En effet, l'évolution du taux de piégeage de l'hydrogène est décrite par la réaction cinétique de Kissinger [24] :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = A(1-x) \exp\left(\frac{-E_{TL}}{RT}\right) \quad \text{avec} \quad x = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad \text{Eq. I.2}$$

où A est une constante, N_0 est la quantité d'hydrogène piégé à l'instant $t=0$, N est la quantité d'hydrogène piégé à un instant $t \neq 0$ et $T=T_0+at$ avec T_0 la température initiale et a la vitesse de rampe en température.

Lorsque le dépiégeage est maximal, soit au maximum d'un pic de thermo-désorption, la dérivée de l'évolution du taux de dépiégeage est nulle, d'où :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right) \Big|_{t=t_m} = \frac{\partial x}{\partial t} \times \left[a \frac{E_{TL}}{RT_m^2} - A \exp\left(\frac{-E_{TL}}{RT_m}\right) \right] = 0, \quad \text{avec} \quad T_m = T_0 + at_m \quad \text{Eq. I.3}$$

On obtient alors :

$$\ln\left(a \frac{E_{TL}}{RT_m^2}\right) = \ln(A) - \frac{E_{TL}}{RT_m} \quad \text{Eq. I.4}$$

Pour deux vitesses de rampe, l'énergie d'activation du dépiégeage peut être directement calculée avec l'équation suivante :

$$E_{TL} = -R \left[\frac{\ln\left(\frac{a_1}{T_1^2}\right) - \ln\left(\frac{a_2}{T_2^2}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right] \quad \text{Eq. I.5}$$

Cette méthode est fiable dans le cas de matériaux à faible solubilité d'éléments piégés, comme les aciers ferritiques ou martensitiques, et pour des taux d'occupation de piège faibles, c'est-à-dire pour du piégeage réversible [25]. De plus, dans une structure ferritique, étant donné que l'hydrogène diffuse facilement, les énergies d'activation de la diffusion et du piégeage sont relativement faibles par rapport à celle de dépiégeage. Ainsi, l'hypothèse selon laquelle l'énergie du piège est égale à l'énergie d'activation de dépiégeage est retenue dans cette étude : $\Delta E_T = E_{TL}$.

1.2.iii. Quantification de l'hydrogène piégé

La spectrométrie de thermo-désorption peut être utilisée pour déterminer la concentration en hydrogène dans un échantillon. Le signal du spectromètre de masse peut en effet être relié à la concentration d'hydrogène à partir d'un étalonnage, réalisé par des mesures par catharométrie.

Dans un spectromètre de masse, les molécules de gaz sont ionisées par choc électronique dans la source ionique. Les ions sont accélérés et séparés à l'aide d'un analyseur quadrupolaire. Un signal amplifié

proportionnel à la quantité d'ions détectés est enregistré pour chaque rapport m/q, avec m la masse de l'ion et q sa charge. Les gaz sont ensuite évacués par une pompe turbomoléculaire.

La pression partielle d'hydrogène P_{H_2} est donc proportionnelle à l'intensité du signal de la masse 2 (également de la masse 1) : $P_{H_2} = \alpha I_{m2} = \beta I_{m1}$

Cette relation est vraie uniquement si aucune autre espèce n'apporte de contribution sur les signaux des masses 1 et 2 du spectromètre de masse.

La variation de pression totale en fonction du temps, liée d'une part à désorption des espèces et d'autre part à l'évacuation des gaz par la pompe, peut être exprimée en fonction des vitesses de désorption des espèces $V_d = -d[X]/dt$ et de la vitesse de pompage V_p :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{dn_{tot}}{dt} + \frac{nR}{V} \frac{dT}{dt} = \frac{nR}{V} \frac{dT}{dt} + \frac{RT}{V} \left(-\frac{d[X]}{dt} - \frac{n_{tot}}{V} V_p \right) \quad \text{Eq. I.6}$$

n_{tot} est la quantité de matière dans l'enceinte à l'instant t, n_e est la quantité de matière entrante et n_s la quantité sortante.

La vitesse de désorption est alors :

$$V_d = \frac{V}{RT} \left(\frac{dP}{dt} + \frac{P}{\tau} \right) - \frac{n}{T} \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq. I.7}$$

Avec $\tau = V/V_p$ le temps caractéristique de pompage du système. Pour des variations peu importantes de pression (faible concentration d'hydrogène) et des vitesses de rampe en température faibles, les hypothèses simplificatrices suivantes peuvent être faites :

$$\frac{dP}{dt} \ll \frac{P}{\tau} \quad \text{Eq. I.8}$$

$$\frac{n}{T} \frac{dT}{dt} \ll \frac{VP}{RT\tau} \quad \text{Eq. I.9}$$

On obtient ainsi une expression simplifiée de la vitesse de désorption de l'hydrogène :

$$V_d = \frac{\alpha V_p}{RT} I_{m2} \quad \text{Eq. I.10}$$

Pour une rampe de température donnée, la concentration initiale d'hydrogène peut être déterminée par intégration de l'évolution de l'intensité du signal TDS en fonction de la température:

$$[H_2]_0 = - \int_0^t V_d dt = \frac{-\alpha V_p}{Ra} \int_{T_0}^{T_f} \frac{I_{m2}(T)}{T} dT \quad \text{Eq. I.11}$$

avec a la vitesse de montée en température.

Une analyse par catharométrie donne la concentration totale d'hydrogène dans l'échantillon. Cette concentration correspond alors à celle déterminée en intégrant la totalité du spectre de thermo-désorption, en retirant les pics induits par la désorption d'autres molécules que l'hydrogène. A partir de ce résultat, il est possible de déterminer la concentration d'hydrogène dans chaque type de piège, en faisant les rapports entre chaque pic du spectre déconvolué.

I.3. Diffusion de l'hydrogène dans l'acier

L'hydrogène en solution dans un métal est couramment considéré comme un proton diffusant dans les sites interstitiels [26], même si d'autres formes peuvent être envisagées. Dans le réseau métallique, le proton subit un potentiel périodique comme représenté sur la Figure 9. Sa très grande mobilité par rapport aux autres éléments présents en solution interstitielle s'explique alors par son faible volume. Il existe toujours à ce jour une méconnaissance des interactions du proton hydrogène avec les électrons du métal, particulièrement en ce qui concerne les électrons de la bande de conduction.

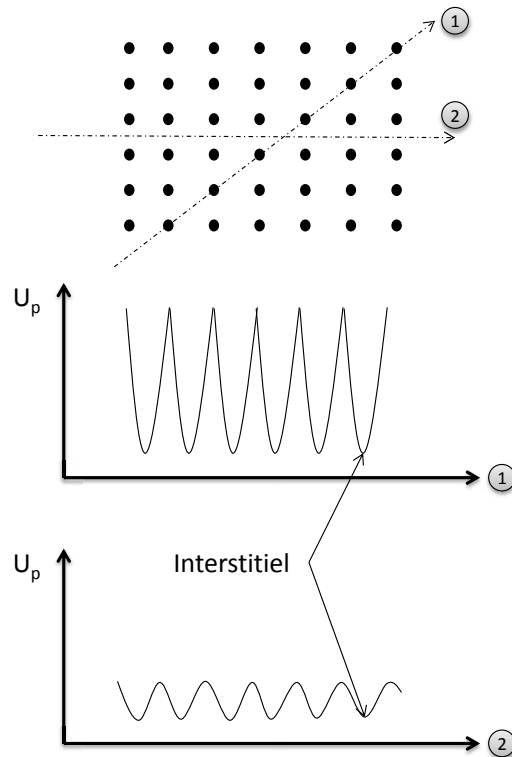


Figure 9 : Potentiel exercé par le réseau métallique sur un proton dans une structure cubique simple (d'après [26])

I.3.i. La perméation électrochimique

L'étude de la diffusion de l'hydrogène dans les métaux est réalisée aux moyens d'un essai de perméation. Cette méthode consiste à imposer un gradient de concentration d'hydrogène de part et d'autre d'une membrane métallique. Ce gradient peut être imposé par un environnement gazeux et/ou électrolytique. Pour la perméation électrochimique, mise au point par Devanathan et Stashurski [27], le gradient de concentration est imposé par application d'un potentiel ou d'un courant cathodique sur la face dite de « chargement » et d'un potentiel d'oxydation sur la face dite de « mesure », avec des solutions acides et/ou basiques (cf. Figure 10). Cette méthode simple et peu coûteuse est très sensible, avec un seuil de détection équivalent à celui de la spectrométrie de masse ($1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) [28]. De plus, elle permet de faire entrer une importante quantité d'hydrogène à pression atmosphérique. Cette méthode a donc été choisie pour caractériser la mobilité (diffusion et piégeage) de l'hydrogène dans l'acier.

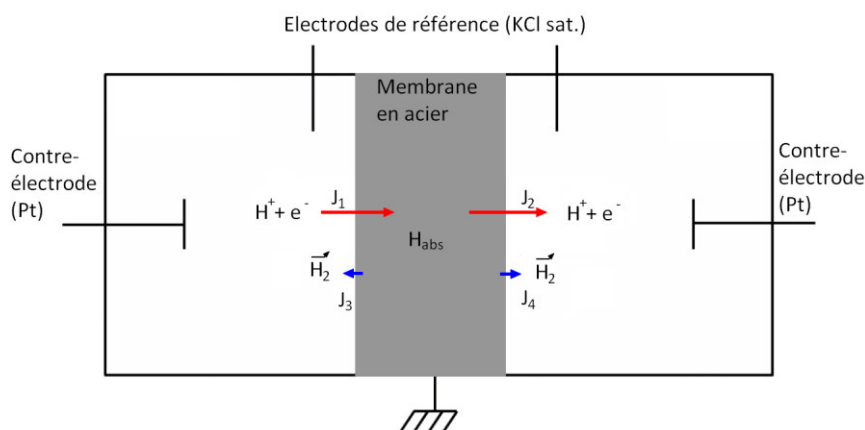


Figure 10 : Schéma des cellules de perméation

Le montage de perméation utilisé est constitué de deux cellules électrolytiques avec une solution de soude à 0,1M désaérée par de l'azote. Les électrodes de référence sont des électrodes au calomel saturé et les contre-électrodes sont en platine. L'électrode de travail est la membrane en acier avec une épaisseur inférieure à 1mm.

1.3.ii. Paramètres influençant le courant de perméation

✚ Effet de surface

Les surfaces jouent un rôle très important dans un essai de perméation. Par exemple, la rugosité de surface peut augmenter la surface d'échange avec l'électrolyte, l'écaillage superficiel dû au polissage mécanique peut introduire du piégeage de l'hydrogène en sub-surface, ou encore, le film d'oxyde, en tant que barrière à la diffusion de l'hydrogène, peut modifier le profil de concentration de l'hydrogène dans le matériau. Il est donc nécessaire d'évaluer l'influence des effets de surface sur le courant de perméation et de s'en affranchir ou à défaut d'avoir un état de surface identique et facilement reproductible pour chaque essai.

La présence d'une couche d'oxyde modifie fortement l'interprétation d'une courbe de perméation. En effet, celle-ci peut agir en tant que barrière à la diffusion de l'hydrogène, ce qui change les conditions aux limites. Sur la face de détection, la couche d'oxyde limite le courant en régime permanent[29–31]. Par conséquent, lors de la désorption, elle augmente le flux d'hydrogène par la face de chargement, ce qui modifie le courant mesuré. De plus, la réaction d'oxydation de l'hydrogène n'est pas totale avec une couche d'oxyde et une partie de l'hydrogène n'est pas détectée [32]. La stabilité de l'oxyde montre également que la réaction n'a pas lieu en surface de l'oxyde mais plutôt à l'interface métal/oxyde [31,33]. Il y a donc une influence de la diffusion de l'ion H^+ (ou OH^-) dans la couche d'oxyde sur la perméation de l'hydrogène dans le métal.

Sur la face de chargement, la présence d'une couche d'oxyde est responsable d'une augmentation du courant de perméation après un temps d'incubation. Cette augmentation est due à la réduction de la

couche d'oxyde natif sous l'effet du courant cathodique appliqué [31]. Deux raisons à cela : le faible coefficient de diffusion de l'hydrogène (sous forme d'ion) dans la couche d'oxyde et l'augmentation du taux de recouvrement en hydrogène de la surface de l'acier, donc l'augmentation du flux d'entrée d'hydrogène.

Une solution pour palier à ces problèmes est de déposer une couche de palladium sur chacune des faces de la membrane d'acier. L'intérêt du palladium sur la face de détection est d'assurer l'oxydation totale de l'hydrogène et donc la condition aux limites de concentration nulle sur cette face. Sur la face de chargement, le palladium stabilise également les conditions aux limites et permet d'améliorer le rendement de production de l'hydrogène, qui est proche de 100% pour des membranes de palladium pur sous faible courant de chargement [34]. Par contre, cela empêche d'étudier la vitesse d'entrée de l'hydrogène dans l'acier car les cinétiques d'adsorption et de désorption de l'hydrogène sont modifiées.

Effet d'épaisseur

Dans le cas de membranes d'acier non revêtues, un effet de l'épaisseur de l'échantillon a été observé. Pour le cas du fer pur, cette dépendance a été attribuée à l'évolution des couches d'oxyde au cours du chargement [29]. En effet, le temps de chargement est plus long si l'épaisseur augmente, ce qui laisse plus de temps aux surfaces pour évoluer dans le cas d'une membrane non revêtue. Cette hypothèse a également été retenue dans le cas de l'acier étudié.

1.3.iii. Revêtement de palladium

Des phénomènes d'oxydation et d'hydratation de la surface d'échange entre l'acier et les milieux de chargement et de mesure peuvent modifier les conditions d'entrée et de sortie de l'hydrogène et ainsi perturber l'interprétation d'un essai de perméation [29,31,32]. Il apparaît nécessaire de revêtir l'acier avec une couche protectrice contre la corrosion qui présente des propriétés similaires par rapport à la diffusion de l'hydrogène. Le palladium est un élément stable vis-à-vis de l'oxydation en milieu basique qui présente un coefficient de diffusion de l'hydrogène proche des aciers ferritiques et martensitiques ($7.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [34])

Nous avons donc développé une méthode de dépôt d'un revêtement nanométrique de palladium par voie électrochimique. Cette méthode assure l'absence de production d'hydrogène lors du procédé. La couche obtenue est parfaitement homogène, compacte et adhérente jusqu'à des épaisseurs de 500 nm. Au-delà, la couche s'écaille rapidement. La qualité du dépôt peut être améliorée avec des traitements thermiques dans des gammes comprises entre 300 et 700°C pendant 15 minutes à 2 heures [35,36]. Ceci est cependant exclu dans le cas présent, car la microstructure de l'acier est métastable et un traitement thermique la modifierait.

Deux états de surface ont été testés avant dépôt. Il s'agit d'une surface polie mécaniquement jusqu'à la pâte diamantée 1µm et une surface ayant subi un fort décapage anodique (30 s à 2A.cm⁻²). Une forte

rugosité de surface a été obtenue dans le second cas (Figure 12). Le premier état de surface a donc été retenu (Figure 11).

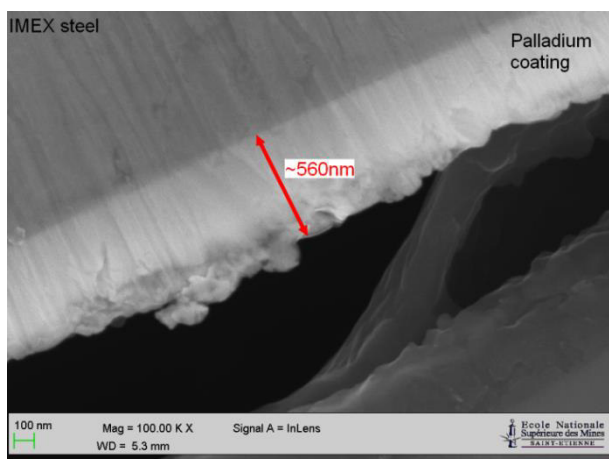


Figure 11 : Revêtement de palladium sur une surface polie mécaniquement

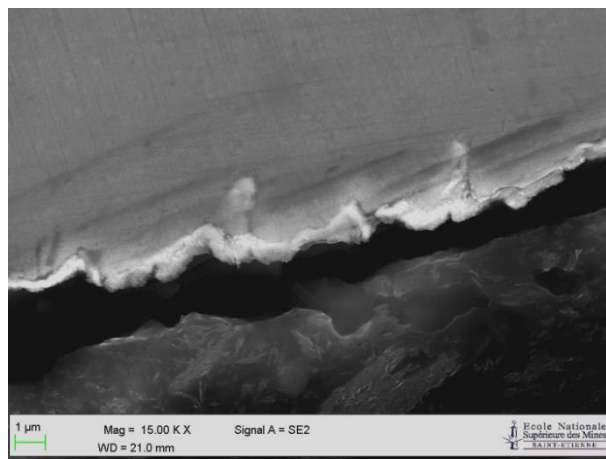


Figure 12 : Revêtement de palladium sur une surface préparée par attaque anodique

La méthode de dépôt est détaillée dans l'article IV « Palladium coating on quenched-tempered martensitic steel for hydrogen electrochemical permeation tests ».

1.3.iv. Dépouillement d'un essai de perméation

Dans une membrane de perméation, la diffusion de l'hydrogène peut être considérée comme unidirectionnelle lorsque l'échantillon présente un faible rapport épaisseur/surface. Par contre le phénomène de piégeage caractéristique de l'hydrogène ne permet d'obtenir qu'un coefficient de diffusion apparent au travers de la seconde loi de Fick.

La méthode utilisée ici est dite galvanostatique non stationnaire. L'analyse des courbes de perméation repose sur deux hypothèses fortes : la sortie instantanée de l'hydrogène sur la face de détection et l'oxydation totale de l'hydrogène sur ce côté. A partir de l'application du courant de chargement, le flux entrant d'hydrogène est considéré comme constant sur la face de chargement. Cette hypothèse est très discutée dans le cas du fer et des aciers à bas carbone [26]. En effet, l'hypothèse selon laquelle la concentration est imposée sur la face de chargement dès l'application du courant cathodique semble mieux correspondre aux résultats expérimentaux. Les deux solutions analytiques sont donc déterminées.

Les conditions limites du chargement sont donc pour le cas du flux imposé :

$$t = 0 \rightarrow C = 0 \text{ pour } 0 < x < L$$

$$t > 0 \rightarrow J_0 = \phi = \text{constante et } C_L = 0$$

La coordonnée 0 correspond à la face de chargement et L à celle de détection.

La résolution de la deuxième loi de Fick dans ces conditions donne alors :

$$\frac{J(L,t)}{J_\infty} = 2 \times \sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{L}{2} \times \frac{2n+1}{\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \text{Eq. I.12}$$

Pour un chargement avec une concentration en entrée imposée, les conditions sont alors :

$t = 0 \rightarrow C = 0$ pour $0 < x < L$

$t > 0 \rightarrow C = C_0 = \text{constante}$ et $C_L = 0$

La solution analytique est, avec la notation $J_\infty = J(L, \infty) = \frac{DC_0}{L}$:

$$\frac{J(L,t)}{J_\infty} = \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(\frac{-(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \right] \quad \text{Eq. I.13}$$

Pour le dégazage, les conditions aux limites sont :

$t = 0 \rightarrow C(x) = C_0(1-x/L)$ pour $0 < x < L$

$t > 0 \rightarrow C_L = 0$ en $x=L$

La résolution de la deuxième loi de Fick donne dans ce cas, en notant $J_0 = J(L, 0) = \frac{DC_0}{L}$:

$$\frac{J(L,t)}{J_0} = 1 - \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(\frac{-(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \right] \quad \text{Eq. I.14}$$

Le développement pour aboutir à ces deux équations est détaillé en annexe I.

Le dégazage de l'hydrogène a lieu sur les deux faces. Ceci induit que l'hydrogène mesuré côté détection ne représente qu'un tiers de la totalité de l'hydrogène présent dans le matériau dans le cas d'un profil linéaire d'hydrogène à l'instant initial.

L'application de ces équations aux résultats expérimentaux permet d'obtenir des coefficients de diffusion apparents dans les cas de chargement ou de dégazage total. Par contre, l'étude d'un chargement ou d'un dégazage partiel, en augmentant ou en diminuant le courant de chargement une fois le régime stationnaire atteint, permet d'estimer un coefficient de diffusion plus proche du coefficient de diffusion réticulaire en s'affranchissant en grande partie du piégeage et des phénomènes de surface [37,38]. Cette méthode a été retenue dans cette étude. Un exemple d'exploitation est donné ci-dessous avec les solutions analytiques suivant les hypothèses de flux ou de concentration imposés.

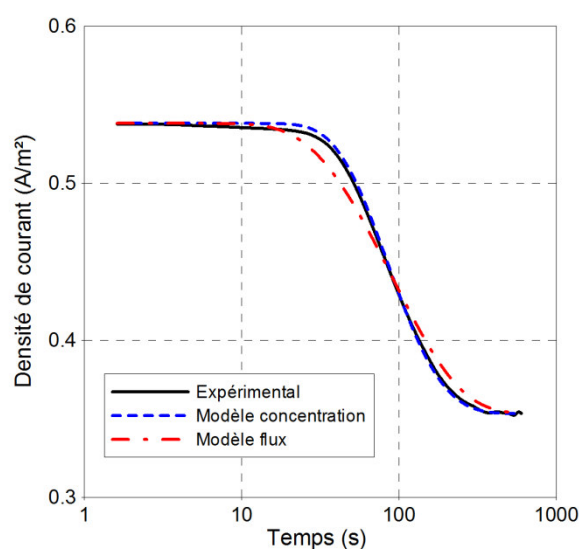


Figure 13 : Comparaison des solutions analytiques correspondant aux conditions aux limites de flux et de concentration imposées sur la face de chargement. Le résultat expérimental est mieux approché par une condition en concentration imposée.

Une courbe de dégazage total donne également accès à la quantité d'hydrogène piégé de manière réversible. Pour obtenir ce résultat, la courbe expérimentale est comparée à une courbe théorique de dégazage avec le coefficient de diffusion « réticulaire » déterminé précédemment. L'aire entre ces deux courbes donne directement la quantité d'hydrogène qui s'est dépiégée du matériau.

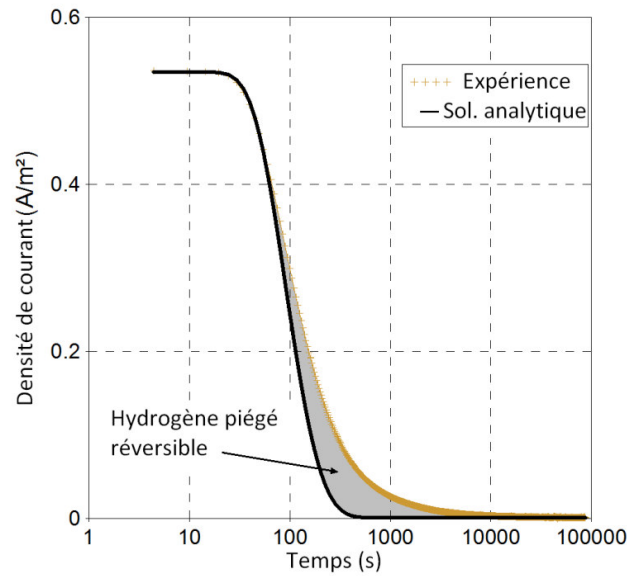


Figure 14 : Désorption totale d'une membrane d'acier revêtue de palladium après un préchargement à une densité de courant en entrée de 30 mA.cm^{-2} .

I.4. Conclusions

La mobilité et la répartition de l'hydrogène dans un matériau peuvent être caractérisées par des paramètres comme le coefficient de diffusion et les énergies de piégeage. Ceux-ci sont intimement liés à la microstructure de l'acier. Les techniques de perméation électrochimique et de thermo-désorption permettent d'estimer ces paramètres, en utilisant les méthodes d'exploitation les plus adaptées en fonction du matériau étudié.

Dans cette étude, la perméation électrochimique a été réalisée avec une couche de palladium permettant de stabiliser la face de détection des membranes et de s'affranchir de l'effet barrière de la couche d'oxyde. De plus, l'utilisation de transitoires de chargement ou de déchargement permet d'estimer avec une plus grande précision le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans cet acier. La quantité d'hydrogène piégé de manière réversible dans les membranes est également déterminée par une désorption totale.

La technique de désorption thermique donne également des résultats sur la quantité d'hydrogène piégé, mais surtout elle renseigne sur les différentes énergies de piégeage. Ces énergies peuvent être reliées aux défauts microstructuraux en s'appuyant sur les résultats de la littérature et sur les observations en microscopie électronique.

Tous ces résultats sont présentés dans les articles V et VI. Les paramètres ainsi déterminés alimentent le modèle aux éléments finis présenté dans la partie IV.

Partie II. Comportement en fatigue d'un acier HLE

La déformation plastique et la contrainte jouent un rôle important dans les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène, en influençant la mobilité et la répartition de l'hydrogène décrites précédemment. Il est donc nécessaire de connaître précisément les propriétés mécaniques et en particulier le comportement en fatigue d'un acier avant de pouvoir étudier et comprendre le mécanisme de fragilisation.

Cette partie détaille donc la démarche mise en œuvre pour caractériser finement les propriétés mécaniques et les évolutions de la microstructure sous sollicitations monotones et cycliques. Tout d'abord, les propriétés mécaniques monotones et cycliques sont déterminées à partir d'essais mécaniques. Un modèle d'écrouissage combiné est ensuite présenté, ainsi que la méthode pour identifier les paramètres de ce modèle. Une technique de dépouillement des cycles de fatigue est exposée dans le 3^{ème} paragraphe, afin de décomposer la contrainte en une composante interne et une composante effective. Enfin, la microscopie électronique à transmission et la diffraction des rayons sont introduits pour pouvoir relier les évolutions de la microstructure aux évolutions des propriétés mécaniques en fatigue.

II.1. Essais mécaniques

L'acier est étudié pour des différents chargements mécaniques. Dans ce paragraphe, les différents essais réalisés au cours de ce projet sont présentés.

II.1.i. Essais de traction uniaxiale

L'essai de traction uniaxiale fait partie des essais standards de caractérisation mécanique des métaux. Il consiste à déformer une éprouvette suivant un unique axe de sollicitation, en imposant au choix le déplacement de la traverse ou la force appliquée sur le montage. L'utilisation d'un capteur de déformation (extensomètre) permet d'imposer la vitesse de déformation dans la section utile de l'éprouvette. Les courbes contrainte-déformation renseignent sur les propriétés du matériau qui peuvent être différentes suivant le sens de sollicitation, comme illustré Figure 15 dans le cas d'une tôle épaisse laminée.

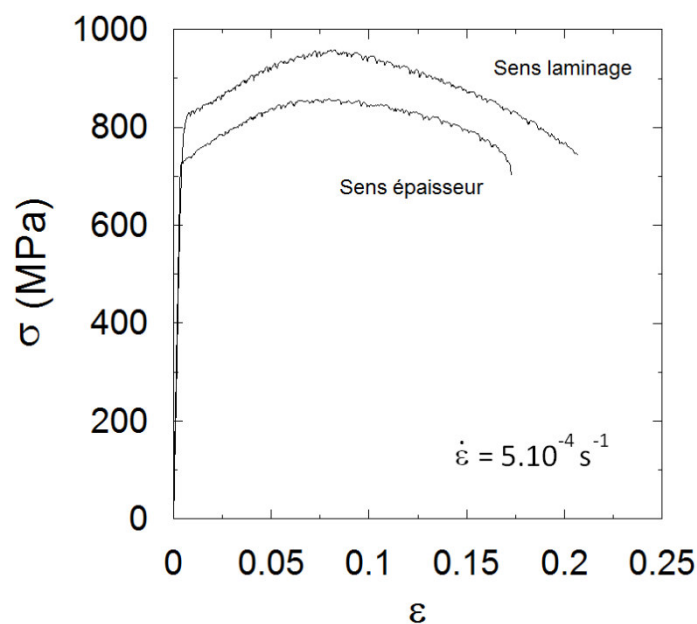


Figure 15 : Essais de traction uniaxiale, à vitesse de déformation imposée, suivant le sens de laminage et l'épaisseur d'une tôle laminée en acier S690QL (Dillimax 690T)

Certains métaux, comme les aciers martensitiques ou ferritiques, sont également sensibles à la vitesse de déformation et à la température. Les essais de traction sont donc réalisés à différentes vitesses et dans une gamme de température de -150 à $+150^\circ\text{C}$, comme présenté sur la figure ci-dessous (Figure 16). Une enceinte climatique est utilisée, régulée par un brouillard d'azote liquide pour descendre en température. Les mécanismes physiques responsables de l'augmentation de la contrainte aux basses températures seront discutés dans le paragraphe II.3, qui présente l'étude des contraintes internes et effectives.

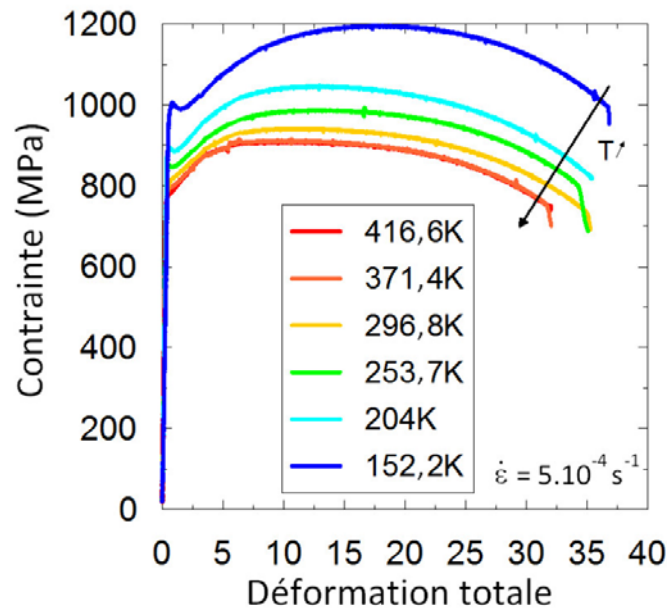


Figure 16 : Essais de traction à différentes températures (acier IMEX 700)

L'observation après essai des faciès de rupture renseigne également sur le mode de rupture du matériau étudié. Pour des essais à l'air et température ambiante, un acier martensitique trempé-revenu de type S690QL rompt de manière ductile en présentant des cupules caractéristiques. Ces cupules s'amorcent généralement sur des précipités que l'on peut détecter par microscopie électronique à balayage (Figure 17).

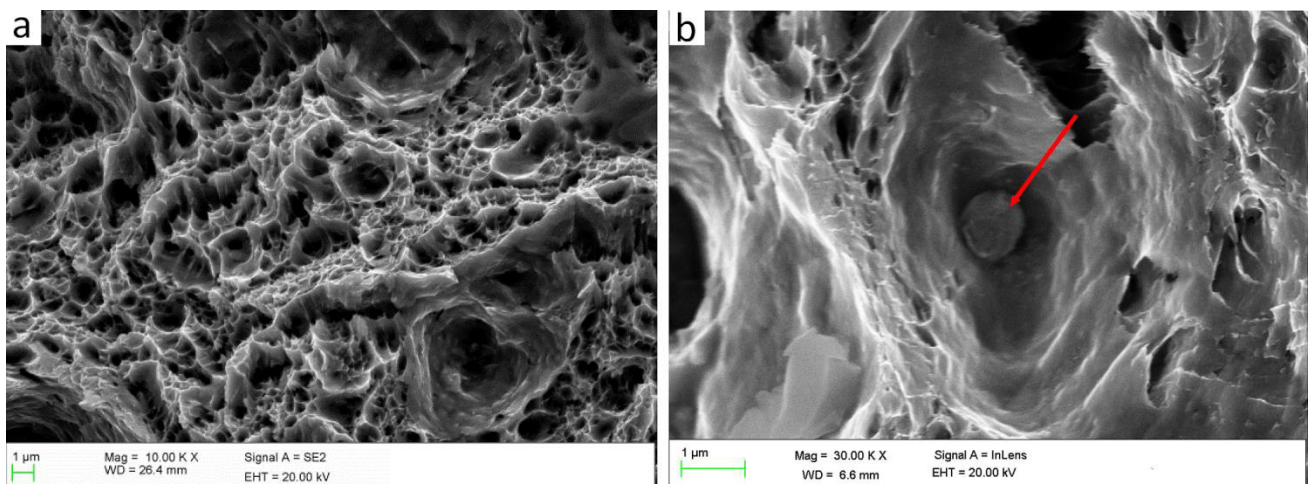


Figure 17 : Faciès de rupture ductile à cupule de l'acier IMEX 700 (a) observation à faible grossissement et (b) détail d'un fond de cupule avec présence d'un précipité marqué par une flèche

II.1.ii. Essais de fatigue oligocyclique

La fatigue oligocyclique est le domaine le plus sévère de la fatigue. En effet, le matériau est sollicité dans son domaine plastique à chaque cycle de traction et compression et la durée de vie de la pièce est faible (de quelques cycles à quelques centaines de cycles). Ce type de sollicitation n'est pas simplement limité à

des applications dans le domaine de la recherche. Certaines structures industrielles sont également concernées comme par exemple les aciers de conduite flexible dans l'industrie pétrolière déformés plastiquement lors de la mise en place sur site. Cela peut être également le cas de sollicitations par des cycles thermiques. L'exploitation des essais de fatigue se limite généralement à l'établissement des courbes S-N (contrainte appliquée – nombre de cycles à rupture : courbes de Wöhler), mais cette approche utilisée en dimensionnement est trop simpliste pour étudier les mécanismes conduisant à la rupture en fatigue. Il est plus intéressant de suivre l'évolution de la contrainte à chaque cycle à amplitude de déformation plastique imposée (Figure 18).

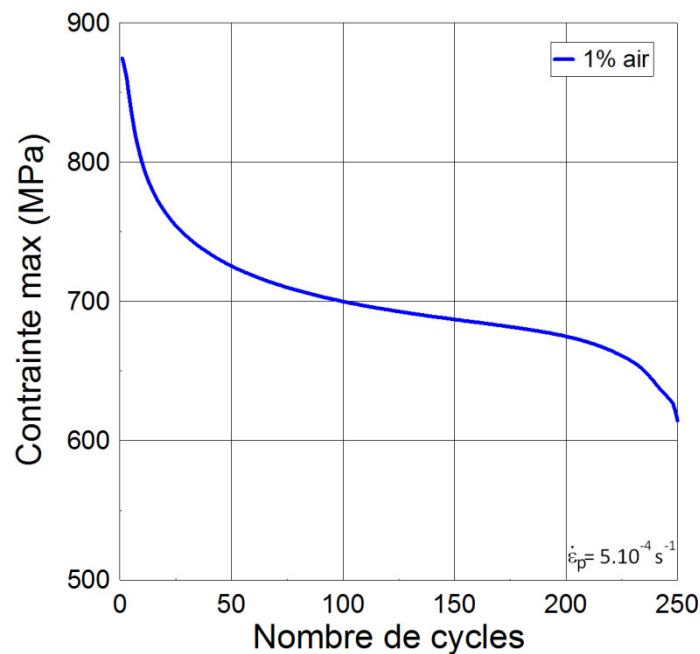


Figure 18 : Evolution de la contrainte maximale à chaque cycle pour une éprouvette en acier S690QL déformée à l'air jusqu'à rupture à une demi-amplitude de déformation plastique de 1%

Les éprouvettes de fatigue présentent une section utile cylindrique avec un diamètre de 8 mm et une longueur utile de 10 mm. Ces dimensions sont nécessaires pour éviter le flambement de l'éprouvette au cours de la phase de compression. En contrepartie, la force nécessaire pour déformer plastiquement une éprouvette est d'environ 40 kN. Ainsi, des machines de fatigue électromécanique de type Schenk 8800 MJ 4844, avec une capacité maximale de +/- 100kN, ont été utilisées. La surface des éprouvettes est polie mécaniquement jusqu'à la pâte diamantée de 1 μm pour retirer au maximum les défauts de surface potentiellement responsables d'une diminution de la durée de vie en fatigue.

Pour faciliter l'exploitation d'un essai de fatigue oligocyclique, il faut imposer la vitesse et l'amplitude de déformation plastique sur l'éprouvette. Pour réaliser un tel essai, il est nécessaire de croiser les signaux de la cellule de force et de l'extensomètre, via le logiciel de contrôle de la machine de fatigue, pour retirer la partie élastique du signal du capteur de déformation. Cette manipulation nécessite alors de régler très finement l'asservissement de la machine.

Pour ces réglages, il est nécessaire de réaliser des cycles de déformation sur le montage complet, avec l'éprouvette de test. Ainsi, il n'est pas possible d'activer la compensation croisée du signal de l'extensomètre pour éviter de déformer plastiquement l'éprouvette. Les paramètres PID de l'asservissement sont alors réglés dans le domaine élastique. Par conséquent, ils ne sont pas adaptés pour le domaine plastique où la pente de la réponse contrainte-déformation est différente. En pratique les valeurs déterminées par le logiciel sont simplement diminuées pour faire disparaître les oscillations sur la courbe force-déplacement. Ces oscillations peuvent également être atténuées en démarrant l'essai avec une précontrainte dans le domaine élastique.

Un autre moyen est de sacrifier une éprouvette en déterminant les paramètres d'asservissement avec la compensation du signal de l'extensomètre, c'est-à-dire en la déformant plastiquement. Ces paramètres sont alors utilisés systématiquement pour tous les essais avec le même matériau et la même géométrie.

De manière générale, quel que soit la méthode utilisée, il est préférable de conserver les mêmes paramètres d'asservissement au cours d'une campagne d'essais, surtout pour l'exploitation des cycles par la méthode de Cottrell, Handfield et Dickson, présentée plus loin.

La réponse sous sollicitation plastique cyclique d'un matériau est caractérisée par la forme et l'évolution de ces courbes d'hystérésis (Figure 19). La déformation plastique étant principalement liée au mouvement et à l'arrangement des dislocations dans le matériau, les cycles de fatigue renseignent sur la mobilité des dislocations. La méthode d'exploitation permettant de remonter aux mécanismes physique de la déformation est détaillée dans le paragraphe II.3.

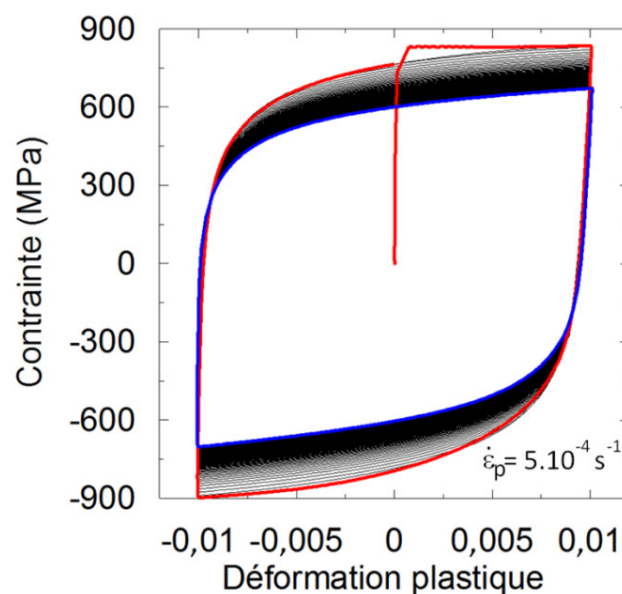


Figure 19 : Exemple de cycles d'hystérésis de fatigue réalisés à l'air à une amplitude de déformation plastique de 2%. Le premier cycle est représenté en rouge et le 150^e en bleu.

La rupture d'une éprouvette en fatigue est liée à l'amorçage de micro-fissures au niveau des défauts microstructuraux et/ou de surface [14]. La fissure critique apparaît généralement en surface et se

propage progressivement par une séquence alternée de propagation et fermeture, marquant ainsi le faciès de rupture par une série de stries comme illustré sur la Figure 20 :

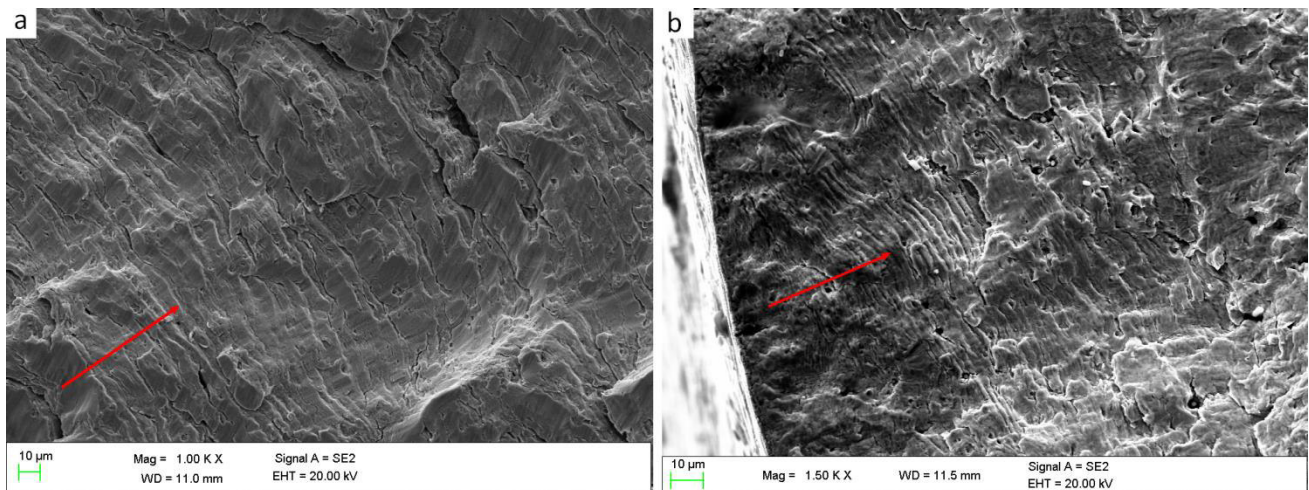


Figure 20 : Stries de fatigue sur un acier (a) martensitique trempé-revenu et (b) austénitique inoxydable 304L. Le sens de propagation de la fissure est indiqué par une flèche

Des essais de fatigue sont également réalisés en milieu hydrogénant (chargement par voie cathodique) afin d'étudier l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et les mécanismes de déformation cyclique. Cette étude est présentée dans le paragraphe III.3.

II.2. Modèle d'érouissage

Pour reproduire numériquement l'évolution de la contrainte et de la déformation plastique d'un matériau soumis à des sollicitations de fatigue, plusieurs modèles existent et sont implémentés dans les codes de calcul éléments finis commerciaux (type ABAQUS) ou les codes de recherche comme ZeBuLon [39] co-développé à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. L'intérêt de pouvoir simuler le comportement cyclique de l'acier étudié est de connaître le niveau de contrainte et de déformation en tout point d'une éprouvette de géométrie complexe. En effet, il n'est pas possible par exemple d'accéder expérimentalement aux données mécaniques en fond d'entaille, surtout lorsque les dimensions de celle-ci sont de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de micromètres.

II.2.i. Modèle d'érouissage combiné

Le modèle physique utilisé ici a été développé par Frederick et Armstrong [17] puis enrichi par la suite [18].

Ce modèle est basé sur l'hypothèse de l'existence d'une surface de charge (type von Mises) et la possibilité de décomposition de l'érouissage en une variable cinématique non linéaire et une autre isotrope non linéaire : le domaine d'élasticité se modifie respectivement par translation de son centre et par dilatation homothétique.

La surface de charge est donnée par l'équation :

$$f(\underline{\underline{\sigma}}, R, \underline{\underline{X}}) = J_2(\underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{X}}) - R - k \quad \text{Eq II.1}$$

où k est le rayon initial du domaine d'élasticité et $J_2(\underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{X}})$ le deuxième invariant défini par :

$$J_2(\underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{X}}) = \sqrt{\frac{3}{2}(\underline{\underline{s}} - \underline{\underline{X}}) : (\underline{\underline{s}} - \underline{\underline{X}})} \quad \text{Eq. II.2}$$

$\underline{\underline{s}}$ est la partie déviatorique du tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$:

$$\underline{\underline{s}} = \underline{\underline{\sigma}} - \frac{1}{3} \text{tr} \underline{\underline{\sigma}} \underline{\underline{I}} \quad \text{Eq. II.3}$$

Le matériau présente un comportement élastique à l'intérieur du domaine défini par la surface de charge. Ceci se traduit par la relation entre la déformation élastique et la contrainte :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^e = \underline{\underline{A}} : \underline{\underline{\sigma}} \quad \text{avec } \underline{\underline{A}} \text{ le tenseur de Hooke} \quad \text{Eq. II.4}$$

En considérant que la vitesse de déformation plastique est normale à la surface de charge, on peut écrire :

$$\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial f}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} = \dot{\lambda} \underline{\underline{n}} \quad \text{Eq. II.5}$$

La normale $\underline{\underline{n}}$ à la surface de charge est :

$$\underline{n} = \frac{\partial f}{\partial \underline{\sigma}} = \frac{3(\underline{s} - \underline{X})}{2.J_2(\underline{\sigma} - \underline{X})} \quad \text{Eq. II.6}$$

\dot{p} est la vitesse de déformation plastique, qui est définie par :

$$\dot{p} = \dot{\lambda} = \sqrt{\frac{2}{3} \dot{\underline{\epsilon}}^p : \dot{\underline{\epsilon}}^p} \quad \text{Eq. II.7}$$

Le multiplicateur plastique $\dot{\lambda}$ peut alors être obtenu par la relation de cohérence $\dot{f} = 0$.

La variable cinématique suit la loi d'évolution :

$$\dot{\underline{X}} = c(p)\dot{\underline{\epsilon}}^p - \gamma(p)\underline{X}\dot{p} \quad \text{Eq. II.8}$$

Cette loi peut être généralisée à plusieurs variables cinématiques non linéaires :

$$\underline{X} = \sum_i \underline{X}_i \quad \text{avec} \quad \dot{\underline{X}}_i = c_i(p)\dot{\underline{\epsilon}}^p - \gamma_i(p)\underline{X}_i\dot{p} \quad \text{Eq. II.9}$$

La variable isotrope suit la loi d'évolution :

$$\dot{R} = b(Q - R)\dot{p} \quad \text{Eq. II.10}$$

b transcrit la rapidité de stabilisation et Q est la valeur asymptotique en régime stabilisé.

Une des manières de prendre en compte les deux types d'écrouissage est de choisir un paramètre γ constant et une loi pour $c(p)$ du type :

$$c(p) = \frac{C}{\sigma^0(p)} \quad \text{avec} \quad \sigma^0(p) = \sigma_y + Q(1 - e^{-bp}) \quad \text{et} \quad C \text{ constant} \quad \text{Eq. II.11}$$

Au final, le module d'écrouissage h s'écrit :

$$h = C - \frac{3}{2} \gamma \underline{X} : (\underline{s} - \underline{X}) + b(Q - R) \quad \text{Eq. II.12}$$

II.2.ii. Détermination des paramètres du modèle

L'identification des paramètres matériau se fait à partir des cycles de fatigue oligocyclique à plusieurs amplitudes de déformation plastique. Pour simuler finement le comportement cyclique de l'acier, il est nécessaire de déterminer deux paramètres pour l'écrouissage isotrope et quatre paires de paramètres pour l'écrouissage cinématique.

Pour un essai à amplitude de déformation plastique imposée et constante, les lois d'évolution peuvent être simplifiées pour déterminer les paramètres d'écrouissage. L'évolution de la contrainte maximale σ_M à chaque cycle permet de déterminer les paramètres Q et p de l'écrouissage isotrope :

$$\sigma_M = X_M + k_0 + Q(1 - e^{-bp}) \quad \text{Eq. II.13}$$

En ce qui concerne l'écrouissage cinématique, son évolution en traction-compression est donnée par la relation :

$$X = \sum_i \nu \frac{C_i}{\gamma_i} + \left(X_0 - \nu \frac{C_i}{\gamma_i} \right) \exp(-\nu \gamma_i (\varepsilon_p - \varepsilon_{p0})) \quad \text{Eq. II.14}$$

avec ν qui dépend de sens de sollicitation (+/-1).

Le modèle peut alors être ajusté aux résultats expérimentaux graphiquement ou par une méthode des moindres carrés pour obtenir les paramètres de l'écrouissage cinématique. Le tenseur initial de l'écrouissage cinématique peut également être modifié pour modéliser le pré-écrouissage en traction du matériau au cours de son élaboration (état laminé).

Ces paramètres ont été déterminés pour les deux aciers S690 (Dillimax et Imex) présentant une limite élastique différente, mais une évolution cyclique assez proche. Les résultats sont présentés dans les articles I et II pour l'acier Dillimax.

II.3. Etude des contraintes internes et effectives

La microstructure d'un matériau est le facteur majeur contrôlant sa capacité à s'adoucir ou se durcir au cours d'une sollicitation cyclique. Ceci inclut à la fois les volumes relatifs de chaque phase, leurs orientations et structures cristallographiques, la densité et la structure des dislocations et les propriétés des particules de seconde phase. Il est admis en règle générale que les métaux revenus de haute pureté présentent un durcissement cyclique lié à l'augmentation de la densité de dislocations [40,41] et que la présence de précipités non cisillables contribue à ce durcissement. Inversement, pour des matériaux plus durs ou durcis par écrouissage, la déformation plastique cyclique induit un réarrangement des dislocations dans des configurations leur permettant une plus grande mobilité. La densité de dislocations diminue à l'intérieur des sous-grains délimités au moins en partie par des murs de dislocations et la taille de ces sous-grains peut augmenter avec l'accumulation de déformation plastique [42–45].

La contrainte d'écoulement peut être dissociée en plusieurs composantes en se basant sur les mécanismes physiques de la plasticité au niveau des interactions des dislocations avec la microstructure [19,46]. Plusieurs modèles existent et de nombreux essais ont été développés pour extraire les composantes. Seule la partition de la contrainte suivant les travaux de Cottrell, Handfield et Dickson [19,47] est détaillée ici car elle s'adapte parfaitement à l'étude de matériaux déformés en fatigue. Pour les autres méthodes et essais, le lecteur pourra se reporter au mémoire d'habilitation à diriger des recherches de Feaugas [48].

II.3.i. Comportement des dislocations dans les cubiques centrés

Afin de comprendre l'origine des composantes de la contrainte d'écoulement, il faut s'attarder sur le comportement des dislocations dans un cristal de structure cubique centrée, comme la ferrite.

Dans les matériaux cubiques centrés, le comportement des dislocations est très dépendant de la température (Figure 21). Il existe un domaine de température dit de transition en deçà duquel la mobilité des dislocations vis est beaucoup plus faible que celle des dislocations coins [19] et au-delà duquel la différence de mobilité est quasiment nulle. En-dessous de la température critique T_c , la plasticité est régie par la mobilité des dislocations vis dissociées de manière sessile (friction du réseau). Sous l'effet de la contrainte et/ou de l'activation thermique, ces dislocations se recombinent localement et se déplacent par formation d'un double décrochement générant ainsi deux dislocations coins qui sont moins sensibles à la friction du réseau. Pour des températures plus élevées, les dislocations sont générées par les sources de Frank-Read isotropes comme dans les matériaux de structure cubique à face centrée. Cette transition se situe autour de la température ambiante pour les aciers ferritiques.

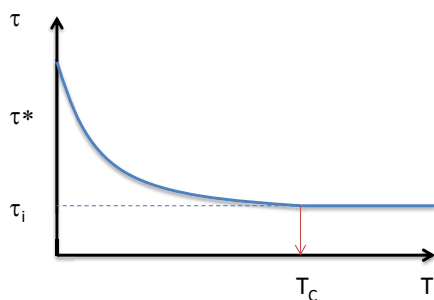


Figure 21 : Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la température

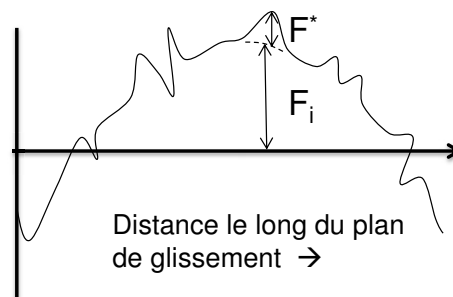


Figure 22 : Evolution schématique de la force appliquée sur une dislocation dans son plan de glissement

Une dislocation se déplaçant dans un réseau cristallin sous une contrainte donnée subit des forces dites à « longue distance » et d'autres à « courte distance » (Figure 22). Cette définition se base sur la portée du champ élastique associé au mécanisme physique responsable de la déformation plastique.

- Les forces à longue distance, F_i , sont dues aux obstacles à une distance supérieure de 10 diamètres atomiques tels que les précipités de seconde phase, les dislocations d'un plan de glissement parallèle ou les parois des cellules de dislocations. Cette force varie lentement avec la position de la dislocation sur le plan de glissement
- Les forces à courte distance, F^* , sont celles dues à certains obstacles de la forêt de dislocations, à la friction du réseau, aux atomes en solution solide ou au mouvement des crans (dislocations coins).

La contrainte appliquée peut alors être décomposée en deux termes : $\tau = \Sigma_{ef} + X$

Avec Σ_{ef} la contrainte effective liée aux interactions à courte distance et X la contrainte interne liée aux interactions à grande distance. La nature locale et non polarisée des interactions à courte distance confère un caractère isotrope à la contrainte effective. Au contraire, les interactions à grande distance sont polarisées, car le déplacement de la dislocation est favorisé dans un sens et freiné dans l'autre.

Il est à noter qu'il existe des interactions dites intermédiaires, comme dans les mécanismes de vieillissement dynamique, qui ne peuvent être facilement classées avec cette décomposition de la contrainte.

Les fluctuations thermiques jouent un rôle important dans le franchissement des obstacles à courte distance. Ces obstacles ont en effet une énergie plus faible que ceux à longue distance pour lesquels les fluctuations restent généralement insuffisantes. Par contre, les interactions à grande distance peuvent être relaxées thermiquement, c'est-à-dire que les champs élastiques peuvent être relaxés par des mécanismes activés thermiquement. Ainsi, il existe dans le matériau des contraintes dites « thermiques » et d'autres « athermiques » car elles ne dépendent de la température qu'à travers le module de cisaillement, soit très peu [49]. La contrainte appliquée se décompose alors en deux termes :

$\tau_{eff} = \tau^*(\dot{\epsilon}, T) + \tau_{\mu}$, avec τ^* la composante thermique et τ_{μ} la composante athermique.

La contrainte athermique, accessible par exemple à l'aide d'essais de relaxation, est alors la somme des composantes athermiques de la contrainte effective et de la contrainte interne. De même, il existe une composante thermique dans la contrainte interne définie précédemment, qui reste difficile à caractériser.

II.3.ii. Méthode de Handfield et Dickson

La contrainte effective agissant sur les dislocations mobiles peut être moyennée et transformée en une contrainte effective macroscopique pour une vitesse de déformation et une densité de dislocations mobiles fixées (facteurs de Taylor et Sachs). La contrainte interne macroscopique est plus compliquée à déterminer car les sources de contrainte interne sont multiples : influence des grains et sous-grains voisins, des autres dislocations, de la tension de ligne,...

La méthode de Handfield et Dickson se base sur l'analyse de Cottrell de la mobilité des dislocations lors d'un changement de sens de sollicitation. Cette analyse ne tient pas compte de la mobilité spécifique des dislocations dans les matériaux cubiques centrés à basse température. Dans ce modèle, une dislocation se déplaçant dans son plan de glissement, subit une contrainte suffisante pour franchir une ou plusieurs collines de Peierls successives malgré la contrainte interne. Cette dernière est liée aux interactions avec les différents éléments de la microstructure (précipités, joints de grain, sous-joints, lacunes...) et qui s'opposent au déplacement de la dislocation. Lors du changement de sens de sollicitation, par passage de la traction à la compression par exemple, la contrainte appliquée sur la dislocation diminue, les interactions répulsives deviennent prépondérantes et la dislocation peut être renvoyée dans les vallées de Peierls précédentes. La dislocation retrouve alors une position d'équilibre lorsque la barrière énergétique au franchissement de la colline de Peierls est supérieure ou égale à l'énergie apportée par la contrainte appliquée et la contrainte interne. En diminuant encore la contrainte appliquée, la contrainte sur la dislocation devient suffisante pour lui faire franchir les collines de Peierls dans le sens opposé. Ceci correspond à la limite d'écoulement au changement de sens de sollicitation.

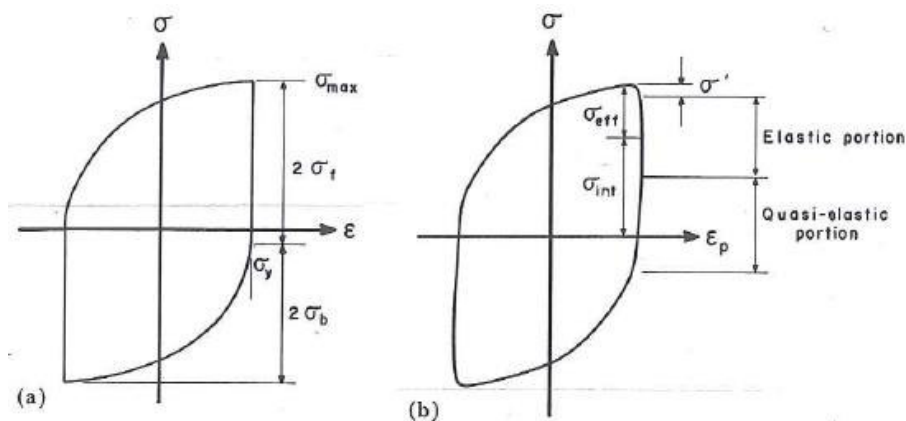


Figure 23 : Comparaison de deux techniques pour déterminer les composantes de l'écrouissage (d'après [47])

Cette technique nécessite de supposer la symétrie de la contrainte effective en traction et compression, soit une isotropie de cette contrainte. Selon cette méthode, pour extraire les composantes de la contrainte, il faut déterminer la limite d'élasticité inverse, i.e. au changement de sens de sollicitation, ainsi que les contraintes maximale et minimale à chaque cycle de fatigue. Pour certains matériaux, une zone qualifiée de quasi-élastique peut apparaître (Figure 23b). Ce domaine s'explique par la rapide relaxation de la contrainte interne. Ainsi la force motrice pour la déformation plastique réversible est diminuée et il peut apparaître un domaine quasi-élastique de taille non négligeable. Le fait de ne pas prendre en compte cette partie quasi-élastique peut conduire à surestimer la composante effective. Toutefois, la différence entre les deux méthodes présentées Figure 23 est atténuée si la partie thermique de la composante effective est petite ou si la vitesse de déformation plastique est maintenue constante ce qui sera le cas pour les essais de fatigue oligocyclique réalisés dans cette étude.

En pratique, un décalage de $5 \cdot 10^{-5}$ est choisi pour déterminer la limite du domaine élastique comme illustré ci-dessous (Figure 24). Ce décalage est adapté à la précision et au bruit sur la mesure de l'extensomètre utilisé pour contrôler les essais de fatigue.

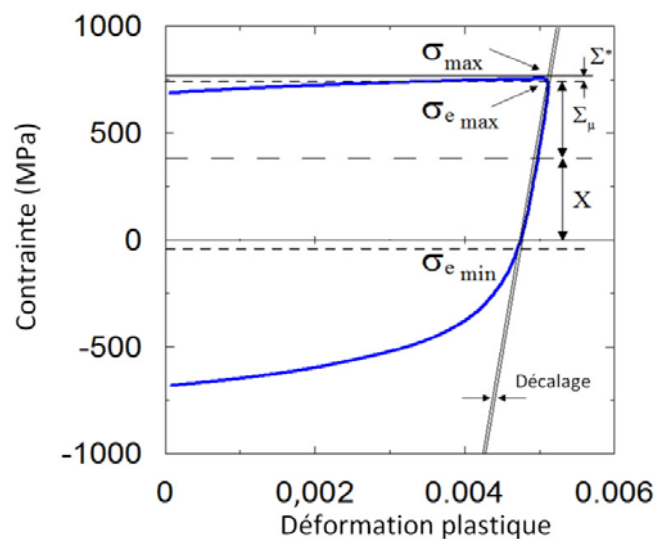


Figure 24 : Méthode de Handfield et Dickson appliquée sur un demi-cycle de fatigue

Une fois les bornes extraites de chaque cycle de fatigue, en traction et en compression, les composantes de la contrainte sont déterminées par les équations suivantes :

$$\Sigma^* = \sigma_{\max} - \sigma_{e\max} \quad \Sigma_{\mu} = \frac{\sigma_{e\max} - \sigma_{e\min}}{2} \quad X = \frac{\sigma_{e\max} + \sigma_{e\min}}{2}$$

Cette méthode repose donc sur la bonne détermination de la partie linéaire de la courbe de fatigue. D'autres auteurs [50,51] ont proposé des analyses différentes pour déterminer la zone élastique, sachant que le module d'Young apparent peut évoluer au cours d'un essai de fatigue.

Les résultats de cette méthode sont détaillés dans l'article III « Experimental investigations of internal and effective stresses during fatigue loading of high-strength steel ».

II.4. Etude MET du réarrangement des dislocations

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique particulièrement adaptée à l'observation des dislocations et de la microstructure (précipitation fine, joints de grains, ...). Elle nécessite une préparation particulière des échantillons, sous forme de lame mince d'environ 80µm d'épaisseur et 3mm de diamètre. Une attaque électrolytique est ensuite mise en œuvre pour atteindre un amincissement final de quelques dizaines de nanomètres autour d'un trou généré au cours de ce procédé. La technique FIB (Focused Ion Beam) est une alternative à cette préparation.

Dans le cas d'une lame mince classique, la zone observable n'est que de quelques micromètres le long de la paroi du trou. Elle correspond à une zone d'une épaisseur suffisamment faible pour que le faisceau électronique soit transmis (< 200 nm). Ainsi cette technique est très locale et une analyse statistique peut se révéler très coûteuse en temps.

La technique MET a été utilisée dans cette étude pour observer l'évolution des structures de dislocations en fatigue et en présence d'hydrogène. Elle complète l'analyse globale de la densité de dislocations par la technique de diffraction des rayons X.

II.4.i. Préparation des échantillons

Les lames minces sont prélevées dans des éprouvettes de traction ou de fatigue, avec un diamètre initial de 8mm. Les conditions des essais mécaniques sont détaillées dans le Tableau 2. Dans un premier temps, les sections sont réduites par usinage à un diamètre de 3mm. Les cylindres ainsi obtenus sont collés sur une plaque en céramique et découpés à la scie à fil pour obtenir une lame de 80 à 100µm d'épaisseur. L'épaisseur est encore réduite si nécessaire à l'aide de papier abrasif.

La solution d'attaque est composée d'éthanol avec 10% d'acide perchlorique. Cette solution est maintenue à une température de 0°C. Les lames sont attaquées pendant 40s avec un potentiel de 15V. La circulation du liquide est réglée au maximum. Ceci permet d'évacuer les produits de corrosion qui se forment lors de l'attaque.

Tableau 2 : Conditions des essais mécaniques.

Echantillon référence	Brut de réception
Echantillon A	Fatigue oligocyclique : $\dot{\epsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $\Delta\epsilon=1\%$, air, 120 cycles
Echantillon B	Fatigue oligocyclique : $\dot{\epsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $\Delta\epsilon=1\%$, milieu H, 120 cycles
Echantillon C	Traction : $\dot{\epsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $\epsilon=10\%$

Les lames sont observées avec un MET Philips-CM 200. Un porte-échantillon à double tilt est utilisé pour pouvoir orienter favorablement l'échantillon. Des précautions particulières doivent être prises car les échantillons sont magnétiques et ils peuvent se décrocher du porte-échantillon sous l'effet du champ

magnétique des lentilles du MET. Une dizaine de lames de chaque échantillon ont été préparées. Seulement un quart des échantillons sont de qualité suffisante pour permettre les observations.

II.4.ii. Evolution de la microstructure en fatigue

L'évolution de la microstructure des matériaux sous sollicitation de fatigue [52–54], et en particulier dans le cas des structures martensitiques [42,44,45], est documentée dans la littérature.

Les images MET Figure 25 illustrent le réarrangement des dislocations présentes dans le matériau brut de réception en cellules globalement équiaxes. Ce réarrangement s'accompagne d'une diminution rapide de la densité de dislocations après seulement quelques cycles de fatigue et aboutit à un régime stabilisé avec un redécoupage des lattes de martensites en cellules, comme le montre la figure 25c. A ce stade, les dislocations s'empilent sur les parois de cellules au maximum de la contrainte et lorsque la compression est appliquée, elles s'empilent sur la paroi opposée. La densité de dislocations reste alors globalement constante par des effets compensés de création et d'annihilation de dislocations à l'intérieur des cellules.

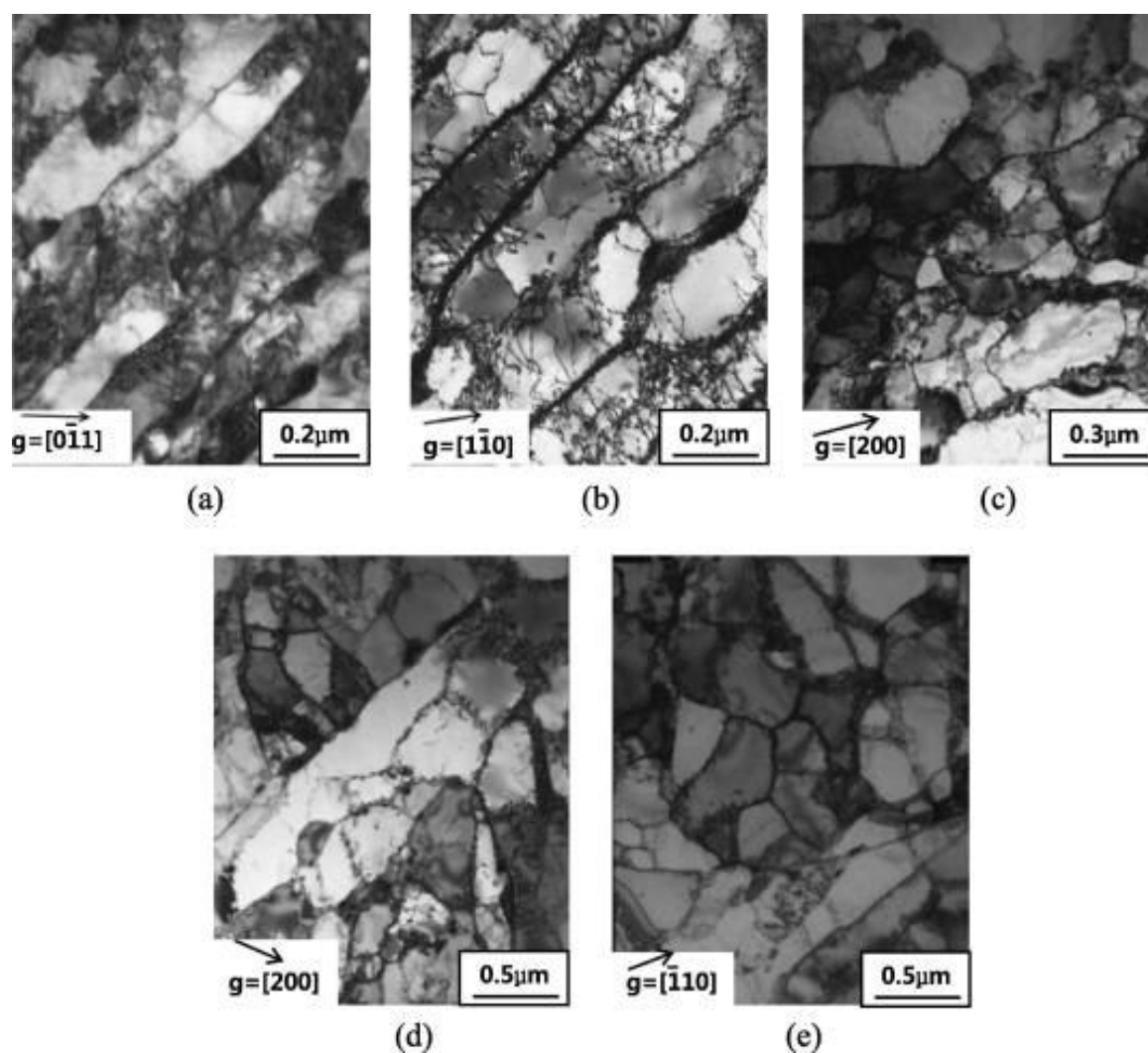


Figure 25 : Evolution des structures de dislocations en fatigue à une amplitude de 1% (a) Etat brut de réception ($ZA = [0\ 1\ 1]$), (b) 10 cycles ($ZA = [1\ 1\ 1]$), (c) 100 cycles ($ZA = [0\ 1\ 1]$), (d) 1000 cycles ($ZA = [0\ 1\ 1]$) et (e) 2000 cycles ($ZA = [1\ 1\ 3]$) (d'après [42]).

Ces évolutions peuvent également conduire à une modification des systèmes de glissement des dislocations. En effet les systèmes $\{110\}\langle 111\rangle$ et $\{112\}\langle 111\rangle$ sont privilégiés dans les structures cubiques centrées mais l'annihilation des dislocations en fatigue peut limiter le glissement dévié et favoriser uniquement le système $\{110\}\langle 111\rangle$.

A l'échelle macroscopique, toutes ces modifications de la microstructure conduisent à un adoucissement du matériau jusqu'à un régime stabilisé.

L'effet Bauschinger peut être également expliqué par la formation des cellules. En effet, les cellules en formation sont polarisées avec un excès de dislocations de même signe sur un des côté du mur et de signe opposé sur l'autre. Lors de la transformation des murs de cellules en sous-joints, la polarité disparaît.

II.4.iii. Etude des cellules de dislocations

Les cellules de dislocations ont été observées pour un échantillon déformé à l'air et un autre déformé en fatigue. Seuls les échantillons déformés en fatigue sont présentés ici :

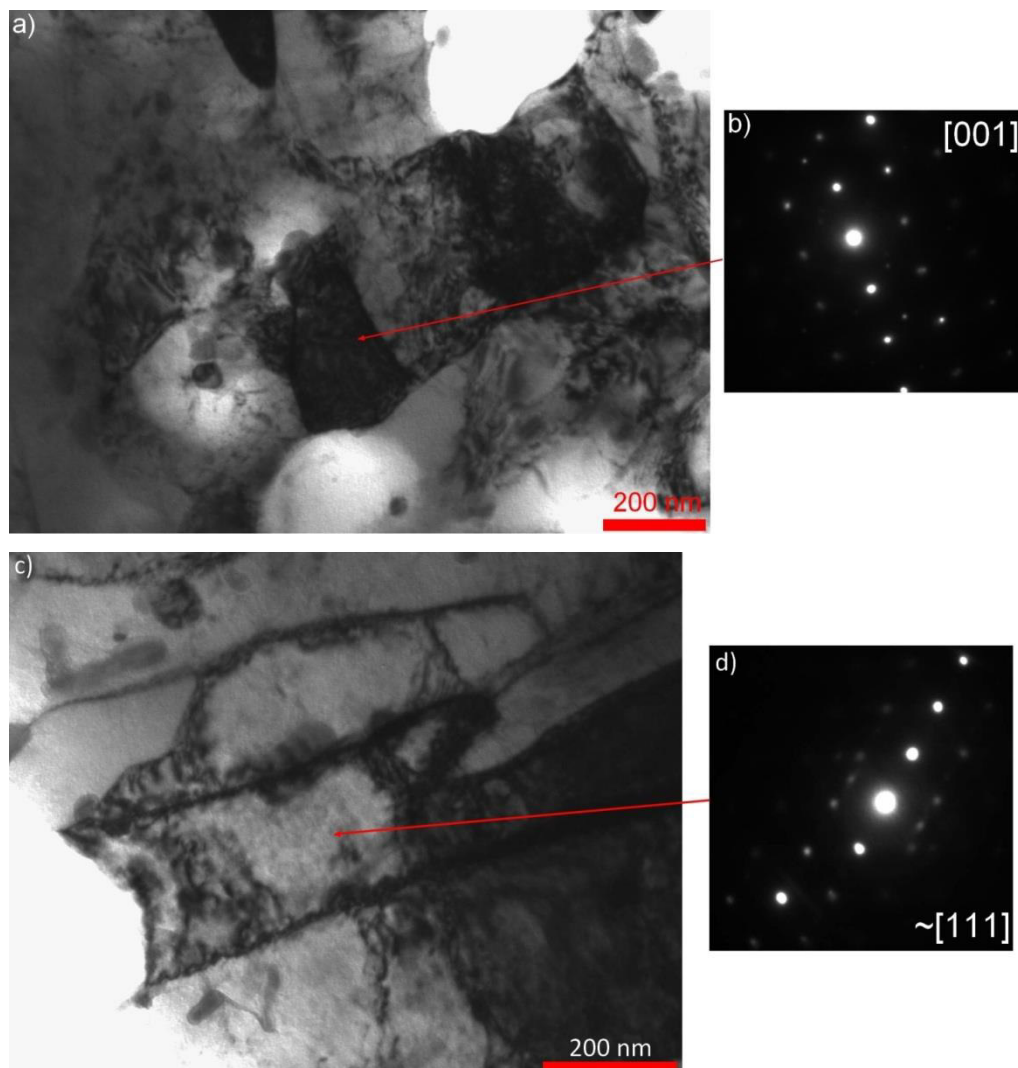


Figure 26 : (a et c) Observations MET en champ clair de cellules de dislocations. (b et d) Diagrammes de diffraction des zones marquées par une flèche.

Les observations mettent en évidence la formation de cellules de dislocations, avec des murs composés de dislocations alignées. Aucune différence n'a été constatée entre les lames prélevées sur des échantillons déformés à l'air et celles issues d'échantillons déformés sous hydrogène. Une faible désorientation de seulement quelques degrés est notée entre les cellules d'une même latte de martensite. La division des lattes en cellules permet d'estimer une augmentation de la densité de joints de l'ordre de 40 à 50 %. Cette estimation réalisée à partir d'un faible nombre de clichés MET est en accord avec les analyses DRX présentées dans le paragraphe suivant.

II.5. Etude par DRX de la densité de dislocations

La diffraction des rayons X aux grands angles est une technique qui permet de déterminer la quantité de défauts cristallins dans un métal. Ceux-ci sont de plusieurs natures :

- Ponctuels : atomes interstitiels et lacunes
- Linéaires : dislocations et « disclinations »
- Planaires : fautes d'empilement, macles, joints de grain, ...
- Volumiques : cluster d'atomes, précipités, cavités, ...

Chaque type de défaut induit une distorsion caractéristique du réseau cristallin aboutissant à un élargissement du pic de diffraction. Plusieurs modèles ont été développés afin de relier la largeur du pic de diffraction avec la densité de dislocations [55–58].

Les aciers martensitiques présentent une microstructure très hétérogène où la densité de dislocations est très variable à l'échelle microscopique. Cette technique ne fournit donc qu'une information macroscopique moyenne qu'il est souhaitable de coupler avec des observations locales par microscopie électronique à transmission [59].

Dans le cadre de la fragilisation par l'hydrogène, les dislocations constituent des sites de piégeage et de transport de l'hydrogène. L'étude de l'évolution de leur densité et de leur structure apporte donc des informations sur la quantité et la répartition des sites de piégeage.

II.5.i. Protocole d'analyse DRX

Les échantillons sont extraits d'éprouvettes de traction ou de fatigue de 8mm de diamètre. Afin de retirer l'écaillage résiduel suite au polissage mécanique par papiers abrasifs, un polissage électrolytique est appliqué sur la surface analysée. Une solution dite « universelle » est utilisée (70% d'éthanol, 10% d'éthylène glycol monobutyl ether, 20% d'acide perchlorique) et une tension de 15V est appliquée pendant 25 à 30s. Cette méthode retire une couche uniforme d'environ 10 μ m, mesurée par la perte de masse de l'échantillon.

Les analyses ont été réalisées dans un appareil Panalytical MRD. Une anticathode de Cobalt a été utilisée afin de limiter le fond continu. La détection est obtenue au moyen d'un collimateur à fentes parallèles (1/8°) et d'un détecteur proportionnel. Seul deux pics sont analysés par échantillon : les pics (110) et (211). Le nombre de coups par seconde est faible dans ces conditions d'analyse à haute résolution. Ainsi le temps d'exposition doit être augmenté et chaque pic est analysé pendant environ 24h.

II.5.ii. La méthode des moments

La méthode des moments a été choisie ici pour déterminer la densité de dislocations et la taille du domaine cohérent. Cette méthode se base sur l'analyse du pied du pic de diffraction (voir Figure 27). En effet, pour obtenir une information sur les dislocations individuelles, il faut analyser le déplacement induit par la dislocation au plus proche de celle-ci. Ainsi, dans l'espace réciproque du pic de diffraction,

cela correspond aux valeurs les plus éloignées du maximum du pic, soit le pied du pic de diffraction. Pour accéder à cette information, il est nécessaire de réaliser des analyses à haute résolution comme expliqué auparavant.

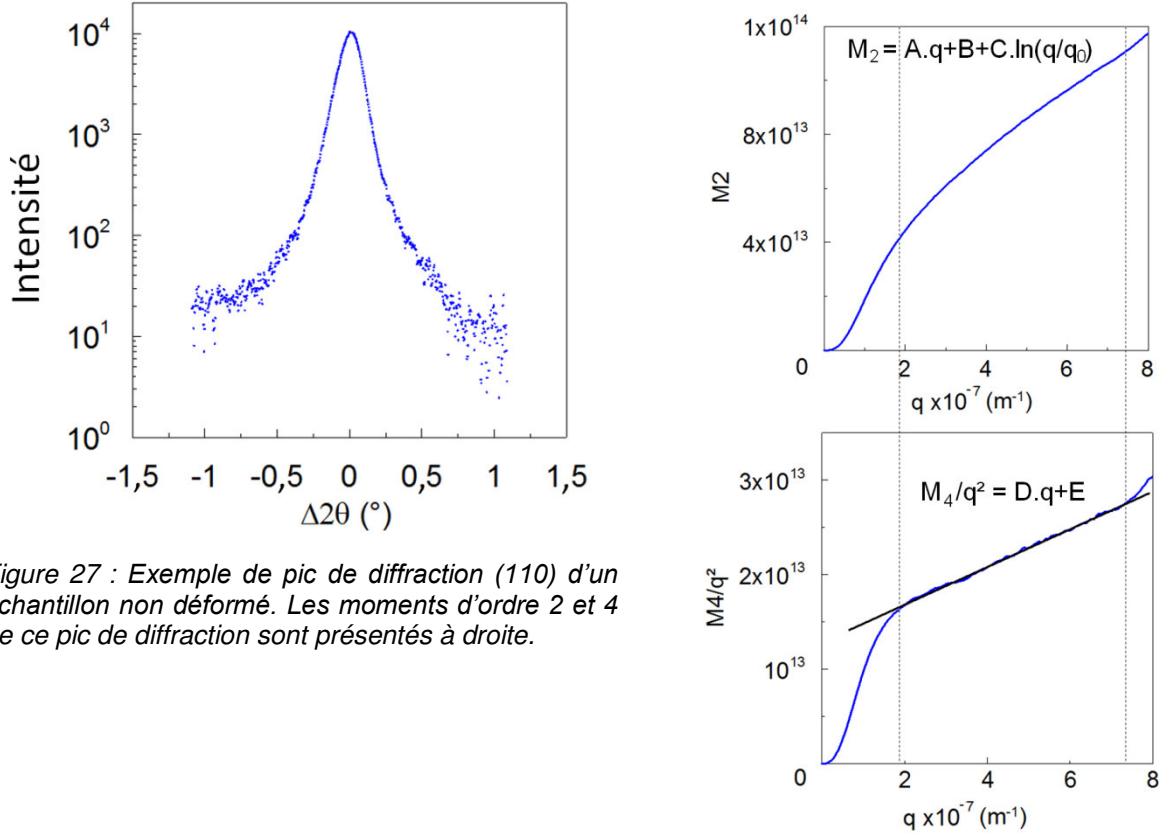


Figure 27 : Exemple de pic de diffraction (110) d'un échantillon non déformé. Les moments d'ordre 2 et 4 de ce pic de diffraction sont présentés à droite.

L'étalement du pic est relié à la taille des cristallites et la densité de dislocations par les moments réduits d'ordre 2 et 4 de la distribution des intensités mesurées, calculés à l'aide de l'équation II.15 :

$$M_k(q) = \int_{-q}^q q^k I(q) dq / \int_{-\infty}^{\infty} I(q) dq \quad \text{Eq. II.15}$$

Ces moments réduits sont alors reliés aux paramètres matériaux avec les équations suivantes (Eq. II.16 et II.17) :

$$M_2(q) = \frac{1}{\pi^2 \varepsilon_F} q - \frac{L}{4\pi^2 K^2 \varepsilon_F^2} + \frac{\Lambda \langle \rho \rangle \ln(q/q_0)}{2\pi^2} \quad \text{Eq. II.16}$$

$$\frac{M_4(q)}{q^2} = \frac{1}{3\pi^2 \varepsilon_F} q + \frac{\Lambda \langle \rho \rangle}{4\pi^2} + \frac{3\Lambda \langle \rho \rangle}{(4\pi)^4 q \varepsilon_F} \ln(q/q_1) + \frac{3\Lambda^2 \langle \rho^2 \rangle}{4\pi^4 q^2} \ln^2(q/q_2) \quad \text{Eq. II.17}$$

$$\text{avec } \Lambda = \frac{\pi}{2} g^2 b^2 C \quad \text{Eq. II.18}$$

ε_F est la taille de la zone cohérente dans le sens de la normale au plan diffractant, ce paramètre correspond en première approximation à la taille des cristallites, g est le vecteur de diffraction, b est le vecteur de Burgers de la dislocation, $\langle \rho \rangle$ est la densité moyenne de dislocations et C est un facteur de

contraste des dislocations. Ce dernier paramètre est critique dans l'analyse et nécessite une étude de la texture du matériau ou encore une analyse des plans de glissement par plasticité cristalline.

En pratique, l'analyse est effectuée à l'aide d'un logiciel, développé au laboratoire, comme présenté Figure 27. Ce logiciel permet d'optimiser le niveau de bruit et la plage d'analyse du pic. Le traitement d'un pic de diffraction est validé quand les résultats par les moments d'ordre 2 et 4 sont identiques ou, à défaut, très proches.

II.5.iii. Détermination du facteur de contraste

Comme précisé précédemment, le facteur de contraste est critique pour déterminer avec précision la densité moyenne de dislocations. Celui-ci peut, en première approximation, être la moyenne des facteurs de contraste des dislocations dans tous les systèmes de glissement possibles, c'est-à-dire que le matériau est isotrope. Ce facteur moyen est alors obtenu grâce aux valeurs déterminées pour du fer pur [60]. L'erreur sur la densité de dislocations est alors relativement importante pour deux pics de diffraction différents (110) et (211), et cette méthode n'est pas satisfaisante. La texture du matériau a donc été analysée par diffraction des rayons X.

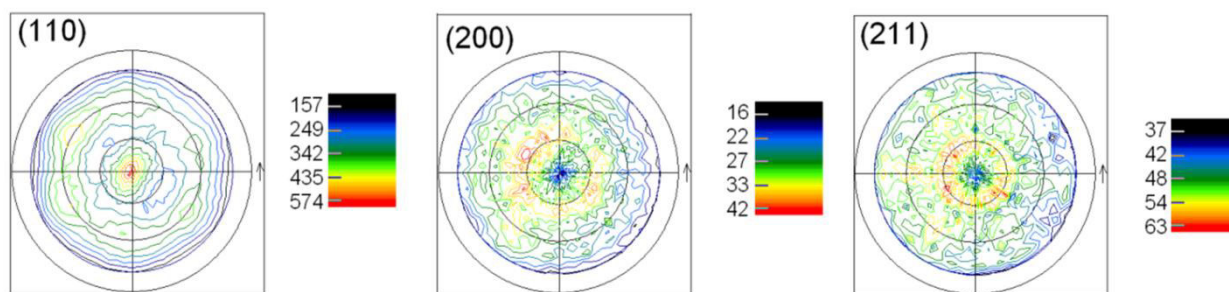


Figure 28 : Analyse de la texture du matériau perpendiculairement au sens de laminage. Figure de pôles (110), (200) et (211).

Les résultats (Figure 28) montrent une forte texture (110) suivant le sens de laminage de la tôle qui est également le sens de sollicitation des éprouvettes. Ainsi, en faisant l'hypothèse que l'axe de traction est parallèle au plan (110) et que seuls les systèmes $\{110\}\langle 111 \rangle$ sont actifs [61–63], il est possible de déterminer un facteur de contraste pour chaque pic de diffraction, (110) et (211) comme présenté dans le tableau 3. Pour cela, on considère les systèmes de glissement actifs en prenant les facteurs de Schmid les plus élevés. On obtient ainsi quatre systèmes de glissement avec le même facteur de Schmid. Ce calcul est réalisé avec un axe de traction suivant le plan (110). Pour les plans de la famille $\{211\}$, quatre plans sont possibles car ils présentent le même angle avec le plan (110) choisis de manière arbitraire dans la famille $\{110\}$. Les résultats montrent que les quatre plans ainsi obtenus présentent le même facteur de contraste moyen.

Tableau 3 : Détermination du facteur de contraste en tenant compte de la texture.

C	(110)	(211)	(121)	(12-1)	(21-1)
(011) [11-1]	0.2996	0.1057	0.198	0.2946	0.2505
(101) [11-1]	0.2996	0.198	0.1057	0.2505	0.2946
(01-1) [111]	0.2996	0.2505	0.2946	0.198	0.1057
(10-1) [111]	0.2996	0.2946	0.2505	0.1057	0.198
\bar{C}	0.2996		0.2122		

II.5.iv. Résultats

La densité moyenne de dislocations est déterminée en tenant compte des facteurs de contraste des plans analysés. Les résultats sont détaillés dans l'article III intitulé « Experimental investigations of internal and effective stresses during fatigue loading of high-strength steel ».

La densité de sous-joints formés en fatigue est estimée à partir de l'évolution de la taille du domaine cohérent avec le nombre de cycles. Ces résultats sont cohérents avec les observations MET présentées précédemment. Les résultats sont également présentés dans l'article III.

II.6. Conclusions

L'évolution de la microstructure de l'acier avec la déformation en fatigue est caractérisée à la fois d'un point de vue mécanique et microstructural. La méthode de décomposition de la contrainte en fatigue est couplée à des observations directes en MET et des analyses par DRX. Ainsi, les évolutions des composantes de la contrainte peuvent être reliées aux évolutions de la microstructure et plus particulièrement à la modification de la densité de dislocations et à leur réarrangement.

Ces données peuvent alors être reliées avec le transport et le piégeage de l'hydrogène dans la microstructure afin de déterminer des lois d'évolution de la quantité de pièges avec la déformation plastique monotone et/ou cyclique (voir articles V et VI) Ces lois sont ensuite implémentées dans le modèle éléments finis présenté dans la partie IV.

Partie III. Etude de la fragilisation par l'hydrogène

L'étude des propriétés mécaniques du matériau en fatigue et l'analyse du piégeage de l'hydrogène permettent maintenant d'appréhender le phénomène de fragilisation par l'hydrogène. En effet, les interactions de l'hydrogène avec la microstructure peuvent être accrues par une déformation localisée qui va augmenter la concentration locale d'hydrogène par les phénomènes de piégeage et de diffusion forcée. La contrainte et la déformation locale peuvent également être déterminées à l'aide du modèle mécanique développé précédemment.

Cette partie détaille donc la méthode de caractérisation de la fissuration assistée par l'hydrogène. Après une revue bibliographique des mécanismes de fragilisation, la méthode des essais sous hydrogène cathodique est détaillée. L'influence de l'hydrogène sur le comportement en fatigue est également présentée.

III.1. Mécanismes de fragilisation

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer le phénomène de fragilisation par l'hydrogène dans les métaux et plus particulièrement dans les aciers. Les plus connus sont cités ci-dessous :

- Formation d'une phase fragile (hydrures) [64,65]
- Augmentation de la pression interne d'hydrogène – HIC (Hydrogen induced cracking) ou SOHIC (Stress oriented hydrogen induced cracking) [20]
- Diminution de la force de cohésion du réseau – modèle HEDE (Hydrogen-Enhanced Decohesion) [66]
- Stabilisation des lacunes – modèle VM (hydrogen-enhanced Vacancy stabilization Mechanism) [67,68]
- Emission de dislocations à partir de la surface – AIDE (Adsorption-Induced Dislocation-Emission) [69]
- Augmentation locale de la plasticité induite par l'hydrogène – HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) [70–72]
- Augmentation de la plasticité induite par la corrosion – CEP (Corrosion Enhanced Plasticity Model) [73]

Aucun de ces modèles n'explique à lui seul les divers cas de fissuration observés en laboratoire ou sur site industriel. En effet, plusieurs facteurs externes semblent influencer le mécanisme physique de l'endommagement, comme par exemple la température ou la concentration locale en hydrogène.

III.1.i. Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques

La synthèse bibliographique effectuée par Moro [21] reprend les travaux effectués sur la dégradation des propriétés des aciers en présence d'hydrogène. Pour cette étude, il faut retenir que l'hydrogène diminue habituellement la ténacité des aciers. Il ressort également qu'il réduit la taille de la zone plastique en fatigue et augmente la vitesse de propagation des fissures, le rapport de charge ayant un rôle important dans ce phénomène.

III.1.ii. Modèles liés aux interactions avec la plasticité

Le modèle AIDE proposé par Lynch en 1988 [69] s'appuie sur la présence de micro-cavités observées sur les faciès de rupture obtenus en CSC, en FAH et en fragilisation par les métaux liquides. L'adsorption d'espèces chimiques présentes dans le milieu provoque un affaiblissement des liaisons atomiques en pointe de fissure. L'hydrogène adsorbé favorise l'émission de dislocations supplémentaires en pointe de fissure ce qui a pour effet de réduire l'émoussement de la fissure en localisant le glissement. Ce processus conduit à la formation de micro-cavités et celles-ci peuvent, par coalescence, contribuer à

l'avancée de la fissure. La limitation principale de ce modèle est qu'il repose sur des similitudes observées entre des phénomènes présentant des cinétiques très différentes.

Beachem [70] est le premier à suggérer qu'en présence d'hydrogène, l'émission et le glissement des dislocations a lieu pour des contraintes relativement faibles. Cette augmentation de la plasticité en avant de la fissure se traduit alors par une rupture ductile extrêmement localisée.

Birnbaum et Sofronis [71] ont développé par la suite le modèle HELP étayé par des observations MET de la modification du comportement des dislocations sous hydrogène [74,75]. Leur idée est que l'hydrogène réduit les barrières au mouvement des dislocations, augmente leur mobilité et/ou diminue localement la contrainte d'écoulement. Cette interaction avec les dislocations est particulièrement importante en pointe de fissure où l'entrée de l'hydrogène est facilitée par l'émergence de nouveaux plans de glissement et/ou par les effets du champ de contrainte qui augmente la solubilité de l'hydrogène. D'après ce modèle, le matériau ne devient pas fragile sous l'effet de l'hydrogène, mais il subit une perte de ductilité. Des zones de plus grande déformation locale et du cisaillement microscopique apparaissent ce qui conduit à des micro-ruptures, mais le mécanisme de rupture final n'est pas clairement identifié.

III.1.iii. Effets de l'hydrogène sur les dislocations dans les aciers austénitiques et ferritiques

Dans le modèle HELP, les interactions hydrogène-dislocations sont particulièrement mises en avant [76–78]. Dans le cas des aciers austénitiques et des métaux cfc comme le nickel, la concentration d'hydrogène est relativement importante (plusieurs centaines voire milliers de ppm). Les effets de l'hydrogène sur les dislocations s'expliquent en partie par une modification des interactions de paires entre dislocations. L'hydrogène forme une atmosphère autour des dislocations et écrante les interactions élastiques entre dislocations ce qui conduit à la diminution de la contrainte nécessaire à leur déplacement. Par conséquent les empilements de dislocations sont plus denses : à partir d'un certain seuil de concentration en hydrogène, plus la quantité d'hydrogène est importante et plus la distance entre dislocations bloquées est faible [79]. Le déplacement des dislocations n'est pas forcément réversible lorsque l'hydrogène est retiré, ceci dépend de la force d'épinglage des atomes en solution solide sur les dislocations et de la friction du réseau.

Un autre phénomène d'interaction entre les dislocations et l'hydrogène dans les métaux cfc est le confinement des dislocations dans leur plan de glissement. En effet, des observations directes à l'aide d'un MET environnemental [80] ont montré une inhibition du glissement dévié en présence d'hydrogène par une diminution de l'énergie de faute d'empilement. La dissociation des dislocations parfaites de type $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ en partielles de Shockley permet de minimiser l'énergie du système et l'augmentation de la largeur du ruban de faute d'empilement défavorise le glissement dévié en limitant la recombinaison.

Cette même étude a montré une stabilisation des segments coins lors du glissement dévié limitant encore plus le phénomène.

En ce qui concerne les aciers ferritiques, la concentration d'hydrogène est relativement faible, de l'ordre de quelques ppm massiques. Cette concentration n'est pas suffisante pour expliquer les effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques par le même mécanisme que les aciers austénitiques. La réponse viendrait donc des interactions du cœur des dislocations avec l'hydrogène.

III.2. Essais en milieu hydrogénant

Des éprouvettes de section utile carrée (4x4 mm) et de 12 mm de longueur utile sont utilisées pour des essais à charge constante ou en traction alternée sous chargement cathodique. Chaque face est polie jusqu'à la pâte diamantée de 1 µm. Une entaille est réalisée au milieu de la section utile d'une des faces au moyen d'une scie à fil. Le rayon de fond d'entaille est d'environ 40 µm pour une profondeur comprise entre 180 et 300 µm selon les essais. Il n'y a aucune pré-fissuration, le but étant de promouvoir une plasticité locale sans rendre les aspects mécaniques de la fissuration prépondérants. L'entaille a donc uniquement un rôle d'amplification et de localisation de la déformation.

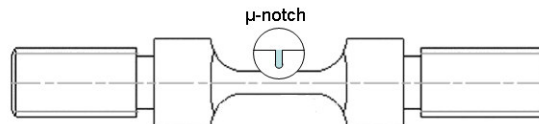


Figure 29 : Schéma d'une éprouvette entaillée

III.2.i. Milieu de chargement

Les essais de fissuration assistée par l'hydrogène sont réalisés avec des chargements par voie électrochimique. Le schéma de montage pour préparer la solution désaérée est présenté ci-dessous (Figure 30):

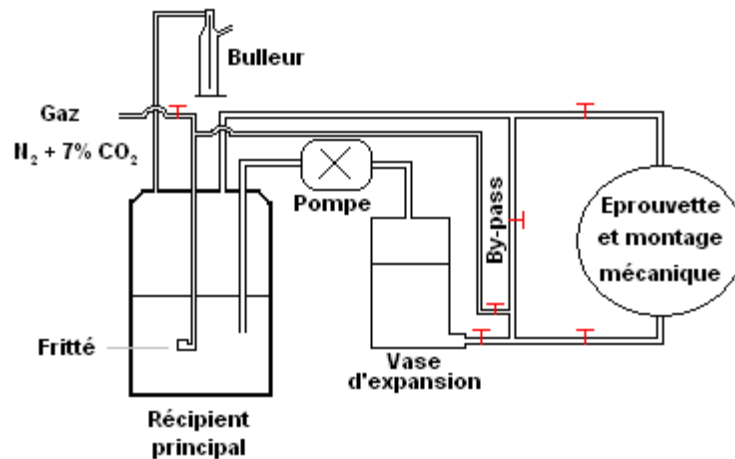


Figure 30 : Schéma du montage de préparation de la solution

Le milieu est de l'eau salée à 30 g/L de NaCl désaérée par un mélange gazeux d'azote avec 7% de dioxyde de carbone. Le pH de la solution est alors d'environ 4,5.

Une pompe fait circuler le fluide au travers d'un vase d'expansion, pour réguler le flux. Il est alors possible soit de le renvoyer dans le récipient principal, pendant la phase de désaération (12 à 24 heures avant le début d'un essai), soit de l'injecter dans le système pour immerger l'échantillon dans le milieu.

L'éprouvette, maintenue dans une cellule de corrosion en plexiglass, est mise sous potentiel cathodique avec un montage à trois électrodes branché sur un potentiostat. La tension délivrée est fixée à -1200

mV/ECS. Le courant cathodique permet de générer de l'hydrogène directement en surface de l'échantillon. Le potentiel est imposé au moins 12 heures avant l'application de la sollicitation mécanique.

III.2.ii. Essais à charge constante

Les essais à charge constante sont réalisés dans un anneau dynamométrique (CORREX A2M Industrie). La force, l'intensité du courant de protection cathodique ainsi que la température sont suivis tout au long des essais et enregistrés sur ordinateur. Le suivi de ces paramètres permet de vérifier qu'aucune perturbation n'est intervenue au cours des essais pouvant durer jusqu'à 500 heures.

Les niveaux de charge sont choisis autour de la limite élastique conventionnelle $R_{p0,2}$. La mise en charge manuelle s'effectue en deux temps, avec une remise en charge après 24 heures d'essai.

III.2.iii. Essais de traction alternée

Les essais de traction alternée sont réalisés sur une machine électromécanique de fatigue (Schenk 8800 MJ 4844). Les échantillons sont instrumentés pour le suivi électrique de l'endommagement, et placés dans une cellule de corrosion similaire à celle des essais à charge constante.

Deux paramètres sont cruciaux pour ce type d'essai, la contrainte maximale et le rapport de charge entre les niveaux de contrainte maximale et minimale. En effet, en présence d'une entaille, il n'est pas nécessaire d'appliquer un rapport de -1 pour induire un état de compression sur le fond d'entaille. Dans cette étude, le rapport de charge varie de 0,5 à 0,8.

III.2.iv. Suivi électrique par la méthode DCPD

Pour suivre l'évolution de la fissure, un système de suivi électrique est mis en place. Des fils sont soudés de part et d'autre de l'entaille (à 2 mm de chaque côté) et sur la face opposée dans une partie de la zone utile hors plan de l'entaille. Ils permettent une prise de potentiel autour de l'entaille (voie active) et loin de celle-ci (voie de référence). La différence de potentiel est alors corrélée avec la profondeur de la fissure dans le plan de l'entaille.

Les deux voies sont branchées à l'appareil de mesure (ADWIN-GOLD FTA) qui enregistre la tension aux bornes des fils. La préparation du suivi électrique est particulièrement critique et doit se faire sur plusieurs jours car il est nécessaire d'isoler totalement les fils du milieu avec une colle silicone.

Le suivi électrique par mesure directe de la différence de potentiel (DCPD) permet de distinguer les différentes étapes de la propagation, et d'estimer un temps d'amorçage et une durée de propagation fragile, avant la rupture ductile finale de l'échantillon si elle se produit. La vitesse de propagation des fissures est déduite à partir du temps de propagation déterminé par le suivi électrique et de la profondeur de la fissure fragile mesurée sur le faciès de rupture.

Le dépouillement des données de suivi électrique se fait en traçant l'évolution de rapport $V_{act}/V_{réf}$ au cours de l'essai (Figure 31). Le temps d'amorçage est défini comme le temps à partir duquel l'évolution du rapport $V_{act}/V_{réf}$ est linéaire.

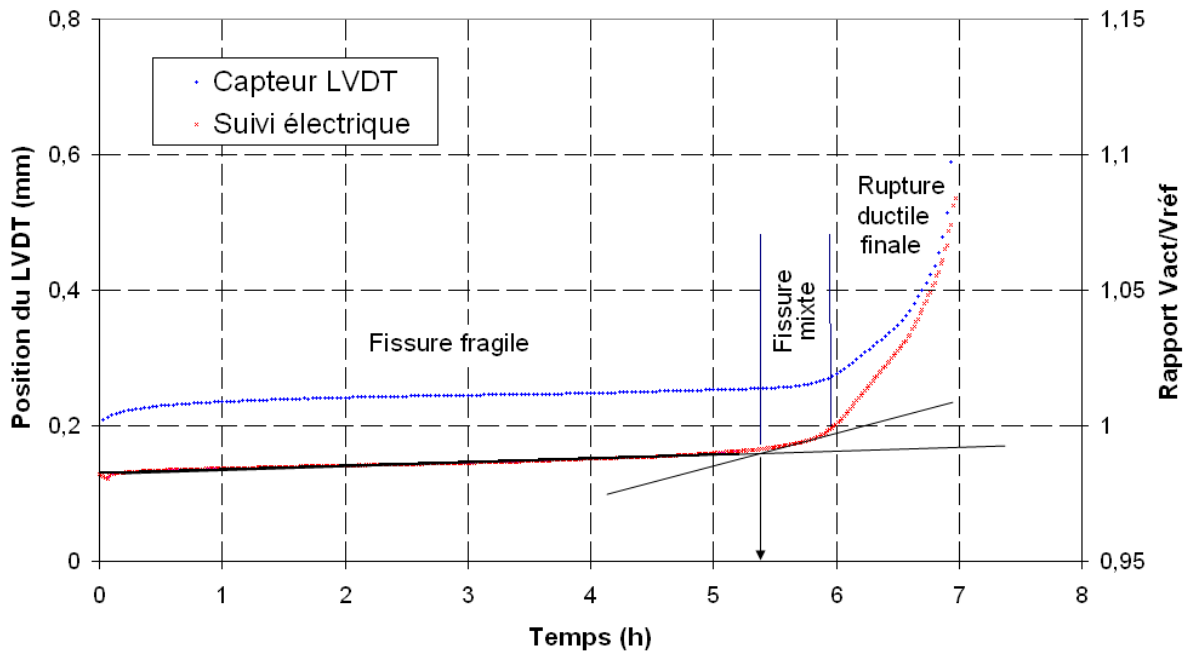


Figure 31 : Evolution des signaux du capteur de déplacement (LVDT) et du rapport V_{act}/V_{ref} pour un essai de fissuration assistée par l'hydrogène en traction alternée avec un rapport de charge de 0,5

Une étude précédemment réalisée au laboratoire a montré que dans le cas des petites fissures, typiquement dans le domaine de propagation de la fissure fragile, il existe une relation de linéarité entre le rapport V_{act}/V_{ref} et la profondeur de fissure.

Sur ces courbes, la limite entre la fissuration fragile et le mode de rupture mixte est choisie lorsque le signal n'est plus linéaire, ce qui traduit une modification de la cinétique de propagation de la fissure. La rupture ductile finale, caractérisée par une ouverture importante de la fissure, est également visible sur l'évolution de la position du capteur LVDT et confirme le choix fait précédemment pour la zone de rupture mixte.

III.2.v. Résultats

Les résultats des essais de fragilisation par l'hydrogène sont présentés dans les articles I et II : « Effects of cyclic plastic strain on hydrogen environment assisted cracking in high-strength steel » et « Numerical analysis of the micro-notch effect on hydrogen assisted cracking of high strength steel under monotonic and cyclic loading ».

III.3. Effet de l'hydrogène sur le comportement en fatigue

III.3.i. Procédure expérimentale

Afin d'étudier les effets de l'hydrogène sur le comportement en fatigue de l'acier, des essais de fatigue oligocyclique ont été réalisés dans le même milieu de chargement que précédemment. La difficulté de cette opération réside alors dans le fait d'utiliser un extensomètre en milieu salin avec un courant cathodique. Une cellule de corrosion spécifique a donc été conçue et l'électronique de l'extensomètre a été isolée.

Les essais de fatigue sont contrôlés de la même manière que les essais à l'air (voir partie II), c'est-à-dire que la vitesse et l'amplitude de déformation plastique sont imposées. La protection cathodique est mise en place au moins 24 heures avant le début de l'essai. Des tests ont été réalisés avec au maximum 72 heures de préchargement, et le potentiel est maintenu tout au long de l'essai. La concentration en hydrogène a été estimée grâce aux analyses de thermo-désorption et de catharométrie. Elle est d'environ 4 ppm massique à fin d'un essai de fatigue à une amplitude de déformation plastique de 1% pendant 120 cycles. Avant déformation, la concentration est estimée à 1 ppm massique.

III.3.ii. Durée de vie en fatigue

Une réduction importante de la durée de vie en fatigue est observée en présence d'hydrogène. L'évolution de la contrainte en fonction du nombre de cycles montre que la durée de vie est réduite d'un facteur compris entre 4 et 5 suivant l'amplitude de sollicitation.

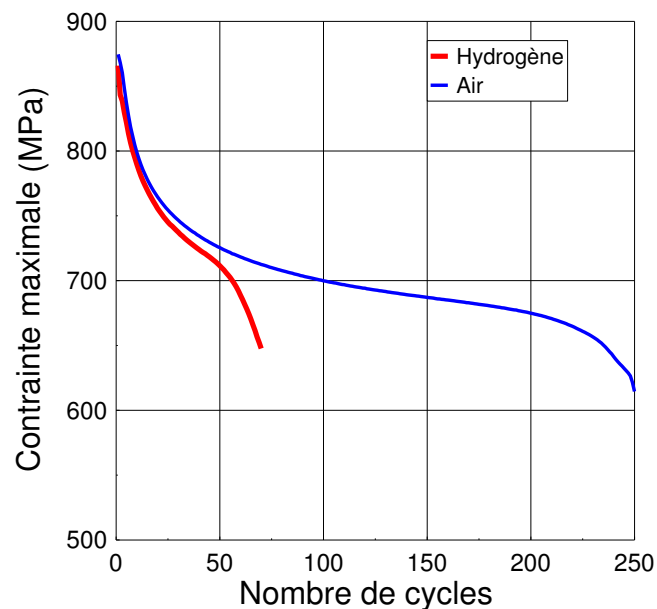


Figure 32 : Essais de fatigue réalisés à l'air et en milieu hydrogénéant à une amplitude de déformation plastique de 2%.

Peu d'essais ont été menés jusqu'à rupture. L'objectif était surtout de suivre l'évolution des propriétés mécaniques en fatigue. Les courbes S-N ou ϵ -N (amplitude de contrainte ou de déformation en fonction du nombre de cycle à rupture) n'ont donc pas été déterminées ici. Par contre, cette diminution de la

tenue en fatigue est un phénomène connu, l'hydrogène agissant d'une part sur l'étape d'amorçage, en localisant le défaut critique [15] et en limitant ainsi les fissures secondaires lorsque la concentration d'hydrogène est suffisamment importante, ce qui est le cas sous chargement cathodique. D'autre part, la propagation de la fissure longue est favorisée par l'hydrogène [81].

III.3.iii. Décomposition de la contrainte

Pour mieux comprendre le mécanisme d'interaction de l'hydrogène avec la plasticité développée en fatigue, la décomposition de la contrainte est réalisée par la méthode de Handfield et Dickson (voir paragraphe II). Contrairement aux essais à l'air qui avaient pu être effectués sur plusieurs éprouvettes par niveau de déformation, les essais en milieu n'ont été conduits que sur deux éprouvettes par niveau. Les résultats sont détaillés et discutés dans l'article VI « Hydrogen trapping sites evolution during fatigue loading of high-strength steel ».

III.4. Conclusions

Des essais de fragilisation par l'hydrogène ont été réalisés sur des éprouvettes micro-entaillées. Afin d'exploiter les résultats, le modèle mécanique présenté précédemment est utilisé pour connaître les niveaux de contrainte et déformation en fond d'entaille, avant amorçage d'une fissure.

La simulation permet alors de mettre en évidence les effets de la contrainte et de la déformation cyclique sur l'amorçage de la fissure. Ces résultats sont présentés dans les articles I et II.

Concernant le comportement de l'acier en fatigue et en présence d'hydrogène, les modifications des contraintes internes et effectives peuvent être reliées aux modifications microstructurales. Cette discussion est détaillée dans l'article VI.

Partie IV. Simulation numérique de la diffusion

L'hydrogène interagit avec les défauts de la microstructure tels que les dislocations, les joints de grains, les micro-cavités... présents dans tous les matériaux métalliques. Ces pièges modifient la mobilité de l'hydrogène car il s'établit un équilibre entre la concentration d'hydrogène piégé et d'hydrogène réticulaire (équilibre d'Oriani [2]). La modélisation de la diffusion de l'hydrogène dans l'acier nécessite donc de tenir compte du phénomène de piégeage dans les lois de comportement. La déformation monotone ou cyclique modifie également cet équilibre en jouant sur la quantité de sites de piégeage. La contrainte hydrostatique induit quant à elle une diffusion forcée de l'hydrogène vers les zones de plus forte contrainte triaxiale, par exemple en avant d'un fond d'entaille.

Pour modéliser ces phénomènes physiques, plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature. Le modèle de Krom [1], basé sur l'équilibre d'Oriani, a été retenu pour cette étude car il a l'avantage de nécessiter peu de données expérimentales et est représentatif des régimes stationnaires.

La démarche de cette partie modélisation de la thèse a été volontairement progressive afin de décomposer les difficultés. Ce choix est motivé par la volonté de valider l'ajout de chaque terme dans le modèle de Krom. En effet, ce modèle est complexe car il est non linéaire et couple la diffusion, l'élasticité et la plasticité. De plus, ce modèle n'avait jamais été étudié au laboratoire. Ainsi, les étapes d'avancement sont les suivantes :

- Simulation en une dimension avec uniquement la partie piégeage du modèle, sans influence de la mécanique. Le code a été développé en C++, compilé et exécuté avec Linux. Ce code a également servi à simuler les essais de perméation électrochimique, avec des temps de calcul très courts.
- Simulation en deux dimensions avec l'influence du piégeage et de l'élasticité sur la diffusion. Le code a été développé dans l'environnement FreeFem++ [82].
- Simulation en deux dimensions avec piégeage, élasticité et plasticité. Le logiciel ZeBuLon [39] a été utilisé car il intègre les lois d'écrouissage adaptées au matériau étudié. Ainsi un couplage faible a pu être réalisé en implémentant le modèle de diffusion dans le code source.

IV.1. Modèle de Krom

IV.1.i. Formulation du problème

Le modèle de diffusion de Krom [1] se résume par l'équation suivante :

$$\underbrace{\left(1 + \frac{C_T}{C_L} \left(1 - \frac{C_T}{N_T}\right)\right)}_{\text{I}} \frac{\partial C_L}{\partial t} = \nabla \cdot (D_L \nabla C_L) - \underbrace{\nabla \cdot \left(\frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L \nabla \sigma_h\right)}_{\text{II}} - \underbrace{\theta_T \frac{\partial N_T}{\partial \varepsilon_p} \dot{\varepsilon}_p}_{\text{III}} \quad \text{Eq. IV.1}$$

C_T est la concentration d'hydrogène piégée en mol.m^{-3} , C_L est la concentration réticulaire (diffusible) en mol.m^{-3} , D_L est le coefficient de diffusion réticulaire de l'acier en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, \bar{V}_H est le volume molaire partiel de l'hydrogène (2.10^{-6} m^3 pour du fer α [5]), R est la constante des gaz parfaits ($8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T est la température en K, $\nabla \sigma_H$ est le gradient de contrainte hydrostatique en MPa.m^{-1} , $\theta_T = C_T/N_T$ est le taux d'occupation des pièges qui dépend alors de la concentration C_L , N_T est la quantité de sites de piégeage en mol.m^{-3} , ε_p et $\dot{\varepsilon}_p$ sont respectivement la déformation plastique et la vitesse de déformation plastique (s^{-1}).

Le terme $\nabla \cdot (D_L \nabla C_L)$ est lié à la diffusion contrôlée par les lois de Fick. Le premier terme en bleu (I) modélise le piégeage de l'hydrogène dans le matériau. Le terme en rouge (II) est relatif à l'influence de l'élasticité, via la contrainte hydrostatique, sur la diffusion de l'hydrogène. Enfin, le dernier terme en vert (III), est lié à l'influence de la plasticité sur le piégeage de l'hydrogène.

L'équilibre local entre l'hydrogène piégé et l'hydrogène réticulaire permet d'écrire :

$$C_T = \frac{N_T}{1 + \frac{1}{K_T \theta_L}} \quad \text{Eq. IV.2}$$

Avec $K_T = e^{-\Delta E_T/RT}$, où ΔE_T est l'énergie de piégeage en J.mol^{-1} et θ_L est le taux d'occupation du réseau considéré très faible dans le cas d'un acier martensitique ou ferritique ($<10^{-5}$). Ainsi les données expérimentales nécessaires pour utiliser le modèle de Krom sont l'énergie de piégeage ΔE_T , la quantité de sites de piégeage N_T et le coefficient de diffusion réticulaire de l'hydrogène dans l'acier D_L . Il faut également déterminer les lois d'évolution de la quantité de sites de piégeage avec la déformation plastique ε_p et la déformation plastique cumulée notée p dans le cas de chargement cycliques.

IV.1.ii. Domaine de validité du modèle

Le modèle suppose que les pièges sont isolés et donc qu'ils ne forment pas un réseau étendu dans lequel l'hydrogène serait susceptible de diffuser. L'équilibre entre un atome d'hydrogène dans un piège et les atomes d'hydrogène du réseau est supposé satisfait à chaque instant (ceci étant vrai uniquement pour les faibles énergies de piégeage) et le réseau doit se trouver en solution diluée ($\theta_L < 0,1$).

Enfin, le potentiel chimique de l'hydrogène dans les sites du réseau de l'acier soumis à une contrainte mécanique externe est défini par une approche au premier ordre, en négligeant les autres termes qui régissent les régimes transitoires.

IV.2. Discrétisation du problème couplé

La méthode des éléments finis est employée pour la discrétisation du problème couplé diffusion/mécanique (élasto-plastique). Elle se caractérise par les quatre étapes suivantes :

- Etape 1 : formulation du problème fort
- Etape 2 : formulation faible continue
- Etape 3 : formulation faible discrétisée en temps
- Etape 4 : calcul du vecteur résidu et de la matrice Jacobienne du résidu

L'implémentation des calculs précédents a été réalisée dans le logiciel ZeBuLon [39]. Les quatre étapes sont détaillées successivement.

IV.2.i. Formulation forte

La forme forte du problème est issue de celle proposée par Krom [1]. La formulation est modifiée pour pouvoir tester facilement différentes conditions relatives à l'évolution du nombre de site de piégeage N_T . Deux types de pièges peuvent être pris en compte dans le modèle (entiers f_i valant au choix 0 ou 1) avec la possibilité d'activer l'un ou l'autre, ou les deux simultanément. A noter qu'aucune validation théorique ne vient appuyer le cas où deux sites actifs de piégeage sont pris en compte. L'équation s'écrit alors :

$$\left(1 + \sum_{i=1}^2 f_i \frac{c_{T_i}}{c_L} \left(1 - \frac{c_{T_i}}{N_{T_i}}\right)\right) \frac{\partial c_L}{\partial t} = \nabla \cdot (D_L \nabla c_L) - \nabla \cdot \left(\frac{D_L \bar{V}_H}{RT} c_L \nabla \sigma_h\right) - \sum_{i=1}^2 \left(f_i \theta_{T_i} \frac{\partial N_{T_i}}{\partial \varepsilon_p}\right) \dot{\varepsilon}_p \quad \text{Eq. IV.3}$$

Par souci de simplicité, seul un type de piège est utilisé pour développer la formulation faible du problème. De plus, la notation $A(c_L)$ est utilisée pour le terme devant $\partial c_L / \partial t$:

$$A(c_L) = 1 + \frac{c_T}{c_L} \left(1 - \frac{c_T}{N_T}\right) \quad \text{Eq. IV.4}$$

La dérivée de cette fonction par rapport à c_L est également déterminée pour être utilisée dans la suite du développement de la formulation :

$$\frac{\partial A(c_L)}{\partial c_L} = -2N_L \frac{N_T K_T^2}{(K_T c_L + N_L)^3} \quad \text{Eq. IV.5}$$

IV.2.ii. Formulation faible

L'équation relative au problème fort est multipliée par une fonction test scalaire, notée v , puis intégrée sur le domaine Ω . La seconde formule de Green est ensuite utilisée pour faire apparaître les termes de bords dans la formulation.

$$\int_{\Omega} A(c_L) \frac{\partial c_L}{\partial t} v - \int_{\Omega} \nabla \cdot (D_L \nabla c_L) v + \int_{\Omega} \nabla \cdot \left(\frac{D_L \bar{V}_H}{RT} c_L \nabla \sigma_h\right) v + \int_{\Omega} \theta_T(c_L) \frac{\partial N_T(\varepsilon_p)}{\partial \varepsilon_p} \dot{\varepsilon}_p v = 0 \quad \text{Eq. IV.6}$$

$$\text{Or } \nabla \cdot (D_L \nabla c_L) v = \nabla \cdot (D_L \nabla c_L v) - D_L \nabla c_L \cdot \nabla v$$

$$\text{De même } \nabla \cdot \left(\frac{D_L \bar{V}_H}{RT} c_L \nabla \sigma_h\right) v = \nabla \cdot \left(\frac{D_L \bar{V}_H}{RT} c_L \nabla \sigma_h v\right) - \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} c_L \nabla \sigma_h \cdot \nabla v$$

On obtient alors l'équation :

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} A(C_L) \frac{\partial C_L}{\partial t} v + \int_{\Omega} D_L \nabla C_L \cdot \nabla v - \int_{\Omega} \nabla \cdot (D_L \nabla C_L v) \\
& + \int_{\Omega} \nabla \cdot \left(\frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L \nabla \sigma_h v \right) - \int_{\Omega} \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L \nabla \sigma_h \cdot \nabla v \\
& + \int_{\Omega} \theta_T(C_L) \frac{\partial N_T(\varepsilon_p, p)}{\partial \varepsilon_p} \dot{\varepsilon}_p v = 0
\end{aligned} \tag{Eq. IV.7}$$

Sachant que d'après la première formule de Green $\iiint_{\Omega} \nabla \cdot (\vec{g}) dV = \oint_{\partial\Omega} \vec{g} \cdot \vec{n}_{ext} dS$, où \vec{n}_{ext} désigne la normale extérieure, on a finalement en regroupant les termes :

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} A(C_L) \frac{\partial C_L}{\partial t} v + \int_{\Omega} D_L \nabla C_L \cdot \nabla v - \int_{\Omega} \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L \nabla \sigma_h \cdot \nabla v + \int_{\Omega} \theta_T(C_L) \frac{\partial N_T(\varepsilon_p)}{\partial \varepsilon_p} \dot{\varepsilon}_p v \\
& - \int_{\partial\Omega} D_L \nabla C_L v + \int_{\partial\Omega} \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L \nabla \sigma_h v = 0
\end{aligned} \tag{Eq. IV.8}$$

Dans le code de calcul ZeBuLon, les termes de bord sont traités séparément. Ainsi, pour la forme faible discrétisée en temps, le calcul du vecteur résidu et de la matrice Jacobienne, seuls les termes volumiques seront utilisés.

IV.2.iii. Discrétisation en temps

La discrétisation temporelle de la dérivée partielle $\partial C_L / \partial t$ est réalisée par le θ -schéma de pas de temps $\Delta t > 0$. Si θ vaut 1, le schéma est totalement implicite, l'erreur globale est de $O(\Delta t)$. Si θ vaut $1/2$, le schéma est alors appelé de Crank-Nicolson [83], il est précis à l'ordre $O(\Delta t^2)$. Si θ vaut 0, le schéma est dit d'Euler explicite, il est conditionnellement stable, la valeur maximale du pas de temps possible est déterminée par taille des éléments. Ce dernier schéma n'est pas implémenté dans ZeBuLon.

Pour la discrétisation en temps, l'itération courante est notée $k+1$ et l'itération précédente k . Ainsi, la dérivée temporelle de C_L est notée :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} \approx \frac{C_L^{k+1} - C_L^k}{\Delta t} \tag{Eq. IV.9}$$

La forme faible discrétisée en temps, en prenant uniquement les termes en volume, s'écrit alors pour toute fonction scalaire test v :

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} A(C_L^{k+1}) \frac{C_L^{k+1} - C_L^k}{\Delta t} v + \int_{\Omega} \theta_T(C_L^{k+1}) \frac{\partial N_T(\varepsilon_p^{k+1})}{\partial \varepsilon_p} \frac{\varepsilon_p^{k+1} - \varepsilon_p^k}{\Delta t} v \\
& + \theta \left(\int_{\Omega} D_L \nabla C_L^{k+1} \cdot \nabla v - \int_{\Omega} \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L^{k+1} \nabla \sigma_h^{k+1} \cdot \nabla v \right) \\
& + (1 - \theta) \left(\int_{\Omega} D_L \nabla C_L^k \cdot \nabla v - \int_{\Omega} \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L^k \nabla \sigma_h^k \cdot \nabla v \right) = 0
\end{aligned} \tag{Eq. IV.10}$$

Cette forme montre bien la nécessité de connaître les paramètres mécaniques (ε_p et σ_h) pour les deux pas de temps k et $k+1$.

IV.2.iv. Calcul du vecteur résidu et de la matrice Jacobienne

La méthode de Galerkin est utilisée pour le calcul du vecteur résidu et de la matrice Jacobienne du résidu. Ces données sont nécessaires pour utiliser par la méthode de Newton-Raphson de résolution du système non-linéaire relatif au problème de diffusion/mécanique.

La méthode de Galerkin consiste à séparer les composantes d'espace et de temps des variables du problème. Ainsi, la concentration C_L est notée :

$$C_L(x, t_k) = \sum_{i=1}^{Nb \text{ noeuds}} C_i(t_k) N_i(x) = \sum_i C_i^k N_i \quad \text{Eq. IV.11}$$

Les N_i sont les fonctions de forme des éléments du maillage et $t_k = k \times \Delta t$.

L'implémentation d'un modèle dans le code ZeBuLon comporte deux boucles principales, une boucle externe sur l'ensemble des éléments du maillage et d'une boucle interne relative aux nœuds d'un élément. Ainsi, le vecteur résidu et la matrice Jacobienne doivent être calculés au niveau d'un seul élément en tenant compte des fonctions de forme N_i de l'élément. Le résidu est alors un vecteur dont la taille est le nombre de nœuds de l'élément. Ainsi la composante du vecteur résidu R_j correspondant au $j^{\text{ième}}$ nœud peut s'écrire en choisissant comme fonction test $v = N_j$:

$$\begin{aligned} R_j = & A(\sum_i C_i^{k+1} N_i) \frac{\sum_i C_i^{k+1} N_i - \sum_i C_i^k N_i}{\Delta t} N_j + \theta_T (\sum_i C_i^{k+1} N_i) \frac{\partial N_T(\varepsilon_p^{k+1})}{\partial \varepsilon_p} \frac{\varepsilon_p^{k+1} - \varepsilon_p^k}{\Delta t} N_j \\ & + \theta \left(D_L \nabla (\sum_i C_i^{k+1} N_i) \cdot \nabla N_j - \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} \sum_i (C_i^{k+1} N_i) \nabla \sigma_h^{k+1} \cdot \nabla N_j \right) \\ & + (1 - \theta) \left(D_L \nabla (\sum_i C_i^k N_i) \cdot \nabla N_j - \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} \sum_i (C_i^k N_i) \nabla \sigma_h^k \cdot \nabla N_j \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. IV.12}$$

La matrice Jacobienne du résidu est une matrice carrée de dimension le nombre de nœuds de l'élément. Elle est calculée en dérivant le résidu par rapport aux degrés de liberté du problème. La composante $S_{j,q}$ de la $j^{\text{ième}}$ ligne et $q^{\text{ième}}$ colonne est déterminée alors par l'équation :

$$\begin{aligned} S_{j,q} = & \frac{\partial R_j}{\partial C_q^{k+1}} \\ S_{j,q} = & \frac{\partial A(\sum_i C_i^{k+1} N_i)}{\partial \sum_i C_i^{k+1} N_i} N_q \cdot \frac{\sum_i C_i^{k+1} N_i - \sum_i C_i^k N_i}{\Delta t} \cdot N_j + A(\sum_i C_i^{k+1} N_i) \frac{N_q \cdot N_j}{\Delta t} \\ & + \frac{\partial \theta_T (\sum_i C_i^{k+1} N_i)}{\partial \sum_i C_i^{k+1} N_i} N_q \frac{\partial N_T(\varepsilon_p^{k+1})}{\partial \varepsilon_p} \frac{\varepsilon_p^{k+1} - \varepsilon_p^k}{\Delta t} N_j + \theta \left(D_L \nabla N_q \cdot \nabla N_j - \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} N_q \nabla \sigma_h^{k+1} \cdot \nabla N_j \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. IV.13}$$

Cette forme peut être directement implémentée dans le code de calcul. Par contre pour simplifier l'écriture, c'est la forme matricielle qui a été choisie.

La matrice de masse est notée M , elle est carrée, de dimension le nombre de nœuds de l'élément et sa composante $M_{i,j}$ est calculée à partir des fonctions de forme N_i et N_j par la relation :

$$M_{i,j} = N_i \times N_j$$

La matrice du gradient de la fonction de forme multiplié par la transposée de celui-ci est notée K . A nouveau c'est une matrice carrée de dimension le nombre de nœuds de l'élément. Sa composante $K_{i,j}$ est

calculée par l'équation suivante, avec dim la dimension du problème (en pratique $dim=2$ pour notre étude) :

$$K_{i,j} = \sum_{k=1}^{dim} \nabla N^T(i,k) \nabla N(k,j) = \sum_{k=1}^{dim} \nabla N(k,i) \nabla N(k,j) \quad \text{Eq. IV.14}$$

Ainsi, le vecteur résidu et la matrice Jacobienne peuvent être calculés au niveau d'un point d'intégration de l'élément par les équations ci-après, avec C_{Lf} et C_{Lini} les vecteurs contenant la concentration aux nœuds de l'élément considéré, respectivement aux temps t_{k+1} et t_k . N est le vecteur de dimension le nombre de nœuds contenant les facteurs de forme. La notation ε_{pf} et ε_{pini} est également utilisée pour représenter les vecteurs de la taille du nombre de nœuds de l'élément contenant les valeurs extrapolées aux nœuds de la déformation plastique aux temps de calcul t_{k+1} et t_k . De même pour les contraintes hydrostatiques $\sigma_{h,f}$ et $\sigma_{h,ini}$ extrapolées aux nœuds de l'élément à t_{k+1} et t_k . Le produit scalaire de deux vecteurs est noté par un point et le produit matriciel par le signe \times .

$$R = \frac{A([C_{Lf}].[N])}{\Delta t} ([M] \times [C_{Lf}] - [M] \times [C_{Lini}]) + \theta_T([C_{Lf}].[N]) \frac{\partial N_T([\varepsilon_{pf}].[N])}{\partial [\varepsilon_{pf}].[N]} \frac{[M] \times [\varepsilon_{pf}] - [M] \times [\varepsilon_{pini}]}{\Delta t} \\ + \theta \left(D_L [C_{Lf}] \times [K] - \left(\frac{D_L \bar{V}_H}{RT} [C_{Lf}].[N] \right) [K] \times [\sigma_{h,f}] \right) \\ + (1 - \theta) \left(D_L [C_{Lini}] \times [K] - \left(\frac{D_L \bar{V}_H}{RT} [C_{Lini}].[N] \right) [K] \times [\sigma_{h,ini}] \right) \quad \text{Eq. IV.15}$$

$$S = \frac{\partial A([C_{Lf}].[N])}{\partial ([C_{Lf}].[N])} \frac{([C_{Lf}].[N] - [C_{Lini}].[N])}{\Delta t} [M] + A([C_{Lf}].[N]) \frac{[M]}{\Delta t} \\ + \frac{\partial \theta_T([C_{Lf}].[N])}{\partial ([C_{Lf}].[N])} \frac{\partial N_T([\varepsilon_{pf}].[N])}{\partial [\varepsilon_{pf}].[N]} \frac{[\varepsilon_{pf}].[N] - [\varepsilon_{pini}].[N]}{\Delta t} M \\ + \theta \left(D_L [K] - \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} [K] \times ([\sigma_{h,f}] \times [N]^t) \right) \quad \text{Eq. IV.16}$$

L'équilibre d'Oriani permet de simplifier encore l'écriture avec l'hypothèse que l'énergie de piégeage est suffisamment grande pour que $K_T = e^{-\Delta E_T/RT} \gg 1$.

$$\frac{\partial \theta_T(C_L)}{\partial (C_L)} = \frac{\partial (C_T(C_L)/N_T)}{\partial (C_L)} = \frac{1}{N_T} \frac{\partial C_T(C_L)}{\partial (C_L)} = \frac{C_T(C_L)(1 - C_T(C_L)/N_T)}{C_L N_T} \quad \text{Eq. IV.17}$$

De plus, une simple approximation linéaire est utilisée pour calculer le terme $\partial N_T(\varepsilon_p)/\partial \varepsilon_p$:

$$\frac{\partial N_T(\varepsilon_p)}{\partial \varepsilon_p} \approx \frac{N_T(\varepsilon_p^{k+1}) - N_T(\varepsilon_p^k)}{\varepsilon_p^{k+1} - \varepsilon_p^k + \delta} \quad \text{Eq. IV.18}$$

Le paramètre δ est une constante numérique pour éviter une division par zéro lorsqu'il n'y a pas d'évolution de la déformation plastique sur un élément. Ce paramètre est défini tel que $\delta \ll 1$ et son influence sur les résultats numériques est testé dans la partie simulation avec ZeBuLon.

IV.3. Simulation 1D

Les aspects numériques et informatiques communs aux deux modèles 1D avec une seule zone « Lattice » ou deux zones « Lattice » et « Coating » sont décrits avant de détailler chaque modèle.

IV.3.i. Méthode numérique

Le schéma d'intégration temporel est le schéma d'Euler implicite, inconditionnellement stable et d'erreur globale $O(\Delta t)$. Le schéma d'intégration spatiale utilise la méthode des volumes finis, consistant à intégrer l'équation continue sur un volume de contrôle et à approximer la dérivée d'ordre 1 par une méthode de différence finie. Le maillage utilisé est uniforme et schématisé ci-dessous :

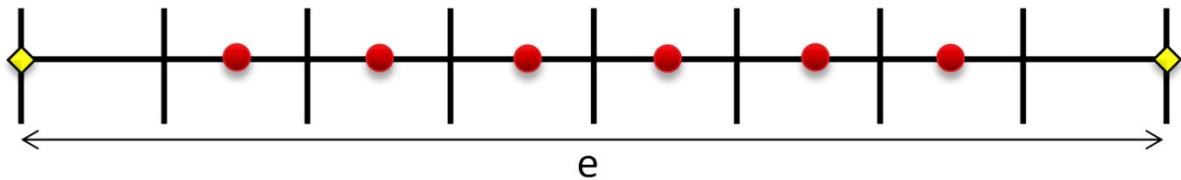


Figure 33 : Schéma du maillage de la simulation 1D. Les points d'intégration représentés par des ronds rouges sont localisés au centre des mailles sauf pour les bords du domaine représentés par des carrés jaunes.

Le schéma aboutit à un système algébrique non linéaire qui est résolu itérativement par la méthode du point fixe. A chaque itération de cette méthode, on inverse une matrice tridiagonale par sa factorisation L.U ; où L est une matrice triangulaire inférieure et U une matrice triangulaire supérieure. Cette méthode est directe et le coût de calcul de la factorisation est proportionnel au nombre d'inconnues. Le critère de convergence pour arrêter le calcul itératif est basé sur la norme L2 discrète définie par la relation :

$$\sqrt{\sum_{i=1}^{N_{\Omega}} m_i (C_{L,i}^{k+1,p+1} - C_{L,i}^{k+1,p})^2} < \varepsilon \quad \text{Eq. IV.19}$$

où $C_{L,i}^{k+1,p+1}$ et $C_{L,i}^{k+1,p}$ sont deux approximations successives, aux itérations p+1 et p.

L'algorithme itératif a été implémenté en C++. A une fréquence déterminée par l'utilisateur les champs de concentration ainsi que le coefficient de diffusion effectif sont sauvegardés dans un format vtk qui est lu par les logiciels de visualisation Visit [84] et Paraview [85] pour le post-traitement (analyse des iso-concentrations et représentation interactive en 2D et 3D).

Afin de valider les calculs, une étude de sensibilité au maillage spatial et temporel est réalisée. L'objectif est de s'assurer que la solution numérique calculée converge bien quand les pas d'espace et de temps tendent tous deux vers zéro. Par ailleurs, dans le cas où il n'y a pas de prise en compte des termes de piégeage, la convergence de la solution numérique vers la solution du problème stationnaire est systématiquement vérifiée.

IV.3.ii. Cas domaine unique « Lattice »

La simulation est réalisée sur un domaine homogène $\Omega_L = [0, e_L]$ à une dimension où e_L est la taille du domaine en mètre. La loi de diffusion de l'hydrogène s'écrit alors :

$$\forall x \in \Omega_L : \left(1 + \sum_{i=1}^2 f_i \frac{C_{T_i}(x,t)}{C_L(x,t)} \left(1 - \frac{C_{T_i}(x,t)}{N_{T_i}}\right)\right) \frac{\partial C_L}{\partial t}(x,t) = \nabla \cdot (D_L \nabla C_L(x,t)) \quad \text{Eq. IV.20}$$

Dans ce cas, le coefficient de diffusion apparent est modifié par les paramètres de piégeage. Ce coefficient peut être déterminé par la relation :

$$D_{eff}(C_L(x,t), C_{T_1}(x,t), C_{T_2}(x,t)) = \frac{D_L}{1 + \sum_{i=1}^2 f_i \frac{C_{T_i}(x,t)}{C_L(x,t)} \left(1 - \frac{C_{T_i}(x,t)}{N_{T_i}}\right)} \quad \text{Eq. IV.21}$$

Afin de valider ce modèle, il est comparé à une solution analytique en retirant les termes de piégeage. Les trois types de conditions limites en entrée (sur le bord gauche du maillage) sont testés. Il s'agit des conditions de Dirichlet (concentration imposée), Neumann (flux imposé) et Robin (saturation à une concentration maximale) respectivement décrites par les relations :

- $C_L(0, t) = C_L^0$
- $D_L \frac{\partial C_L}{\partial x}(0, t) = -\Phi$
- $D_L \frac{\partial C_L}{\partial x}(0, t) = \alpha(C_L(0, t) - C_L^\infty)$, avec C_L^∞ la concentration limite et α (m.s^{-1}) le coefficient d'échange

La condition en sortie (sur le bord droit du maillage) est de type Dirichlet avec une concentration imposée qui est proche de zéro ($C_S = C_L(e_L, t) = 1.10^{-10} \text{ mol.m}^{-3}$). De plus, pour éviter des divisions par zéro dans le calcul du terme de piégeage (situé devant la dérivée temporelle de la concentration), la concentration initiale dans le domaine est prise non nulle et proche de zéro ($1.10^{-10} \text{ mol.m}^{-3}$). Le flux sortant est calculé par une approximation linéaire sur les deux derniers éléments du maillage. Dans ces trois cas, les solutions stationnaires sont des fonctions linéaires de la variable d'espace x et sont données par les équations détaillées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Solutions stationnaires pour les différentes conditions limites en entrée.

Concentration au régime stationnaire	Dirichlet	$C_\infty(x) = \frac{C_S - C_L^0}{e_L} x + C_L^0$
	Neumann	$C_\infty(x) = -\frac{\Phi}{D_L} x + C_S + \frac{\Phi}{D_L} e_L$
	Robin	$C_\infty(x) = \frac{\alpha(C_S - C_L^\infty)}{D_L + \alpha e_L} x + \frac{C_S D_L + \alpha C_L^\infty e_L}{D_L + \alpha e_L}$
Flux sortant au régime stationnaire	Dirichlet	$\Phi_\infty = -D_L \frac{\partial C_L}{\partial x}(e_L, t) = -\frac{D_L}{e_L} (C_S - C_L^0)$
	Neumann	$\Phi_\infty = \Phi$
	Robin	$\Phi_\infty = -\frac{\alpha D_L (C_S - C_L^\infty)}{D_L + \alpha e_L}$

Il est important de souligner que dans le cas condition de type Neumann, la concentration à l'équilibre étant toujours positive, ceci entraîne que la valeur du flux Φ vérifie la condition :

$$\Phi > \frac{C_s D_L}{e_L}$$

L'influence du nombre d'éléments sur les résultats de la simulation est testée dans le cas d'une condition en entrée de type Dirichlet. Les paramètres de la simulation sont résumés dans le tableau suivant et les résultats sont présentés pour un domaine avec 10, 100 et 1000 éléments (Figure 34).

Tableau 5 : Paramètres de la simulation pour tester le maillage.

Paramètres	Valeurs numériques
Taille du domaine	$e_L = 500 \mu\text{m} = 5.10^{-4} \text{ m}$
Coefficient de diffusion	$D_L = 5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Concentration en entrée	$C_L^0 = 2 \text{ mol.m}^{-3}$
Critère de convergence (point fixe)	$\epsilon = 1.10^{-9}$
Nombre d'itération maximal	100

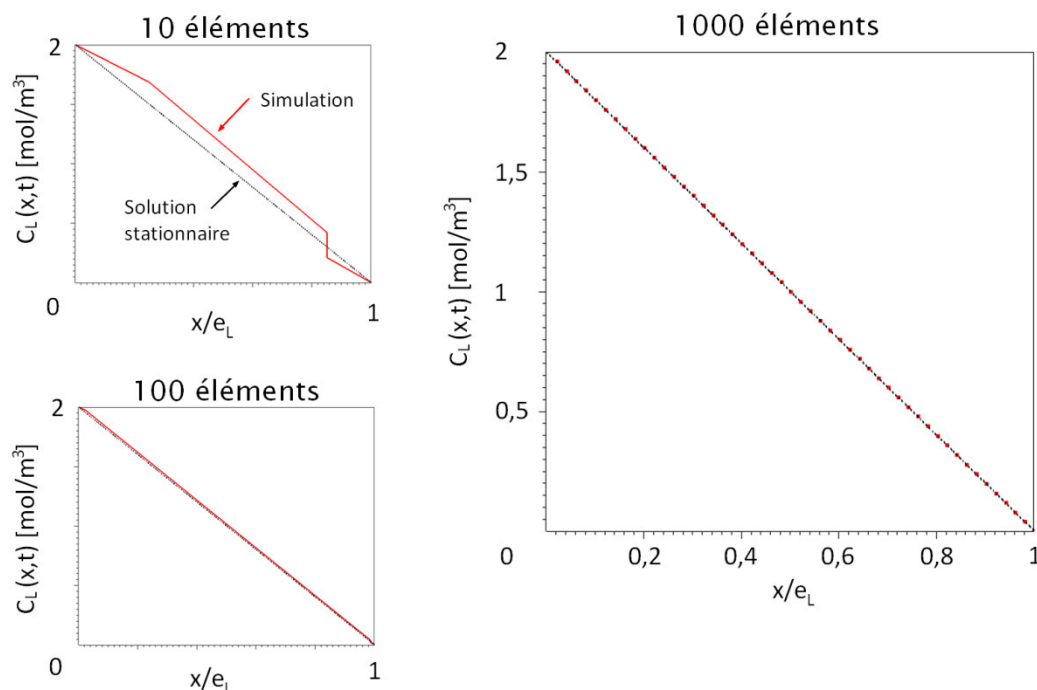


Figure 34 : Influence du nombre d'éléments sur la solution numérique.

Les validations ont donc été réalisées avec un maillage de 1000 éléments. Les trois types de conditions aux limites en entrée ont été testés avec les valeurs numériques données dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Conditions limites en entrée pour les validations.

Cas test	Conditions	Paramètres	Valeurs numériques
1.1	Dirichlet	Concentration en entrée	$C_L^0 = 2 \text{ mol.m}^{-3}$
1.2	Neumann	Flux entrant	$\Phi = 2.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
1.3	Robin	Coefficient d'échange	$\alpha = 1.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$
		Concentration limite	$C_L^\infty = 4 \text{ mol.m}^{-3}$

Dans ces trois conditions de simulation, la concentration au régime stationnaire suit la même loi d'évolution spatiale $y = -4.10^3x + 2$. De même, le flux sortant au régime stationnaire est identique dans ces trois cas et est égal à $2.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Les figures ci-après présentent les résultats de la simulation.

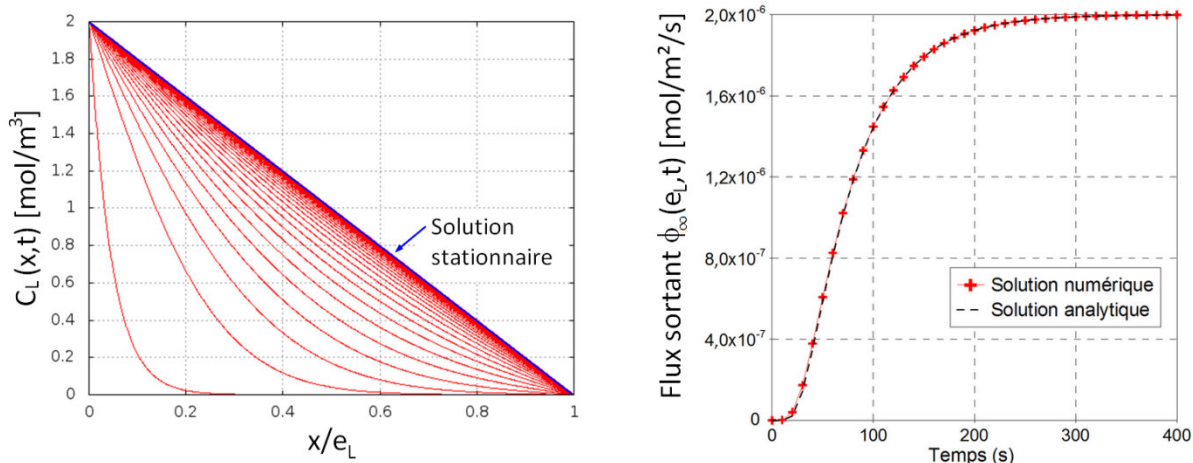


Figure 35 : Simulation avec la condition de type Dirichlet.

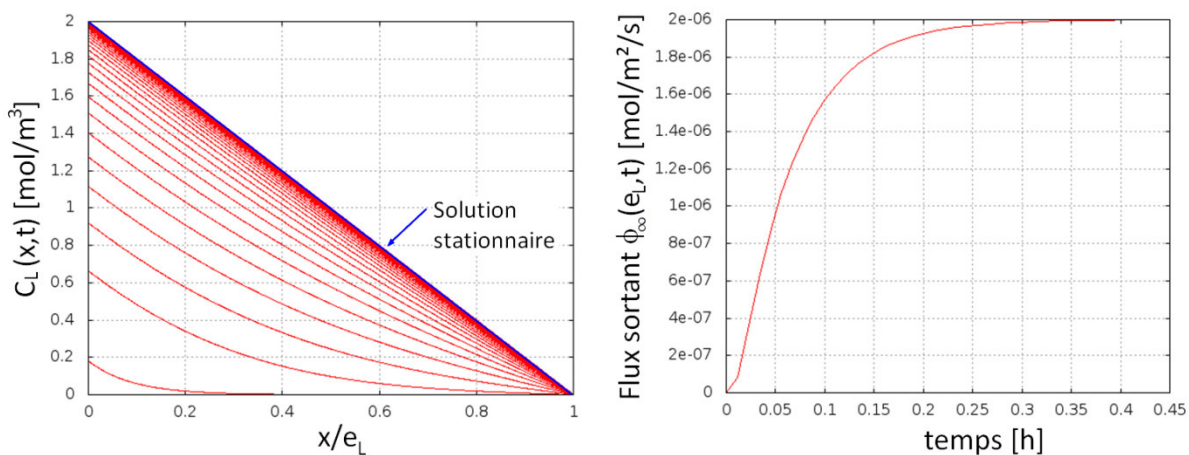


Figure 36 : Simulation avec la condition de type Neumann.

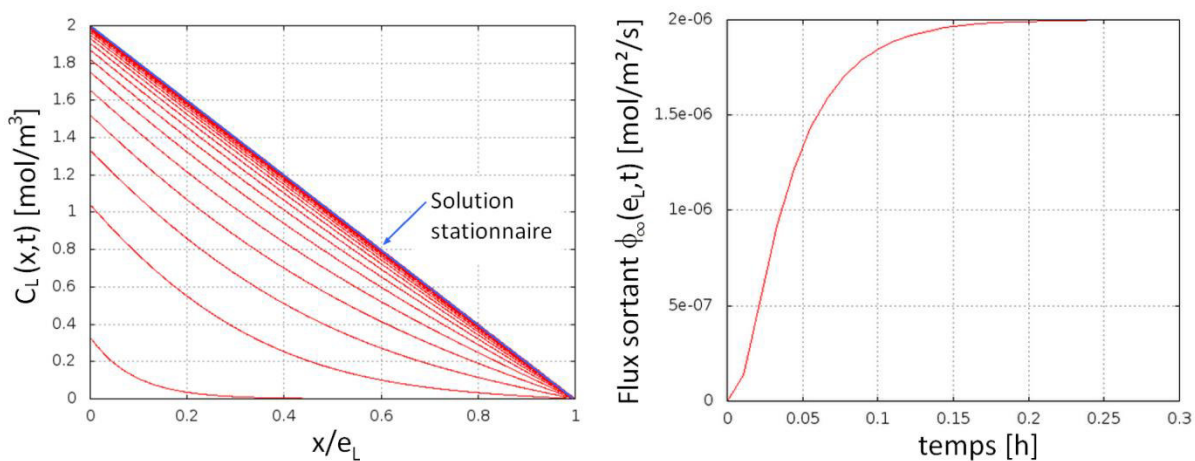


Figure 37 : Simulation avec la condition de type Robin.

Le détail du calcul pour obtenir la solution analytique présentée Figure 35 est donné en annexe.

Ce modèle est utilisé par la suite pour la validation des modèles 1D avec deux domaines et 2D développé avec FreeFem++.

IV.3.iii. Cas deux domaines

Ce code a été développé avec pour objectif de simuler les essais de perméation électrochimique. En effet, ces essais de caractérisation de la diffusion de l'hydrogène nécessitent parfois de déposer une couche de palladium sur la surface de la membrane de l'acier étudié, ce qui modifie les conditions de diffusion de l'hydrogène. La simulation permet de connaître le profil de concentration de l'hydrogène dans la membrane avec ou sans dépôt de palladium.

La simulation est donc réalisée sur un domaine biphasé $\Omega = \Omega_L \cup \Omega_C$ avec le domaine « Lattice » $\Omega_L = [0, e_L]$ et le domaine « Coating » $\Omega_C = [e_L, e_L + e_C]$ (Figure 38). Chaque domaine est discrétisé à l'aide d'un maillage uniforme.

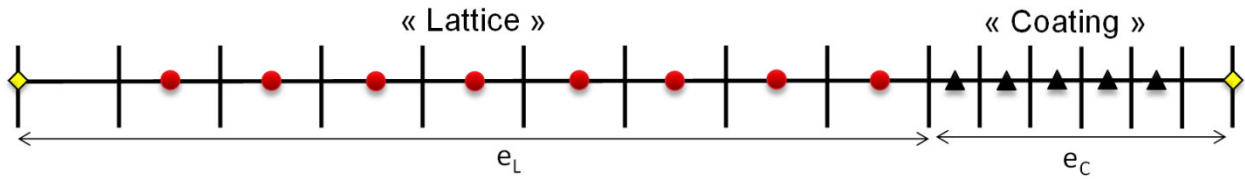


Figure 38 : Schéma du domaine biphasé.

La loi de diffusion pour le premier domaine est identique au cas précédent :

$$\forall x \in \Omega_L : \left(1 + \sum_{i=1}^2 f_i \frac{c_{T_i}(x,t)}{c_L(x,t)} \left(1 - \frac{c_{T_i}(x,t)}{N_{T_i}} \right) \right) \frac{\partial c_L}{\partial t}(x,t) = \nabla \cdot (D_L \nabla c_L(x,t)) \quad \text{Eq. IV.22}$$

Par contre la diffusion est modélisée par les première et seconde lois de Fick dans le second domaine :

$$\forall x \in \Omega_C : \frac{\partial c_L}{\partial t}(x,t) = \nabla \cdot (D_C \nabla c_L(x,t)) \quad \text{Eq. IV.23}$$

A l'interface les continuités de la concentration et du flux sont imposées. En effet, le problème présente une infinité de solutions si seule la continuité du flux est supposée. Il faut nécessairement ajouter une condition sur la concentration, par défaut la continuité de celle-ci. Cette condition est adaptée à une validation du schéma numérique, car elle ne nécessite pas d'hypothèse physique supplémentaire. Physiquement cependant, la continuité à assurer est celle du potentiel chimique de l'hydrogène de part et d'autre de l'interface. Des travaux expérimentaux récents sur des aciers revêtus [86] ont bien montré que la solubilité de l'hydrogène dans la couche de surface contrôlait la cinétique de désorption et, au final, la concentration en volume dans le substrat. Cette continuité du potentiel de part et d'autre d'une interface entre deux matériaux dissemblables implique une discontinuité de la concentration. La mise en œuvre numérique de cette condition ne pose pas de difficulté technique particulière. En revanche, elle passe par un modèle physique destiné à traduire la valeur du potentiel chimique en concentration d'équilibre, modèle qui s'appuie sur des paramètres d'activation thermique dont les valeurs expérimentales publiées

souffrent d'une très grande dispersion. A cette étape de validation du schéma numérique, nous nous sommes affranchis de ces incertitudes en imposant la continuité des concentrations. L'implémentation de la condition de continuité du potentiel chimique constitue l'étape suivante dans les développements à venir du modèle numérique.

Comme précédemment, trois types de conditions en entrée ($x=0$) sont implémentés dans le modèle. Les solutions stationnaires en l'absence de piégeage peuvent à nouveau être déterminées (Tableau 7). En sortie ($x= e_L + e_C$), une condition de Dirichlet est imposée : $C_S = C_L(e_L + e_C, t) = 0$. Le flux sortant est encore calculé par une approximation linéaire sur les deux derniers éléments du maillage qui sont situés dans le domaine Ω_C . A nouveau, la concentration initiale dans le domaine Ω_L est prise non nulle et proche de zéro ($1.10^{-10} \text{ mol.m}^{-3}$). La validation du modèle est illustrée avec une simulation sur deux domaines de même dimension, avec deux coefficients différents (Tableau 8) et sans les termes de piégeage, afin de pouvoir comparer avec la solution stationnaire. Une seconde validation est effectuée en choisissant un coefficient de diffusion élevé dans le domaine Ω_C ($1.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) et une faible épaisseur pour ce domaine ($e_C = 5.10^{-9} \text{ m}$) ce qui apparente la simulation au cas précédent avec un domaine unique.

Tableau 7 : Solutions stationnaires pour les différentes conditions limites en entrée dans les deux domaines.

Conditions	Domaine 1 : « Lattice » Ω_L / Domaine 2 : « Coating » Ω_C
Dirichlet	$C_{\infty}^1(x) = (C_S - C_L^0) \frac{D_C}{D_L e_C + D_C e_L} x + C_L^0$ $C_{\infty}^2(x) = (C_S - C_L^0) \frac{D_L}{D_L e_C + D_C e_L} (x - (e_L + e_C)) + C_S$
Neumann	$C_{\infty}^1(x) = -\frac{\Phi}{D_L} x + C_S + \frac{\Phi}{D_C} (e_L + e_C) + \Phi e_L \left(\frac{D_C - D_L}{D_L D_C} \right)$ $C_{\infty}^2(x) = -\frac{\Phi}{D_C} x + C_S + \frac{\Phi}{D_C} (e_L + e_C)$
Robin	$C_{\infty}^1(x) = \frac{-\alpha D_C (C_L^{\infty} - C_S) x + D_L (\alpha C_L^{\infty} e_C + C_S D_C) + \alpha C_L^{\infty} D_C e_L}{D_L (\alpha e_C + D_C) + \alpha D_C e_L}$ $C_{\infty}^2(x) = \frac{-\alpha D_L (C_L^{\infty} - C_S) x + D_L (\alpha C_L^{\infty} (e_L + e_C) - \alpha C_S e_L + C_S D_C) + \alpha C_S D_C e_L}{D_L (\alpha e_C + D_C) + \alpha D_C e_L}$

Une première validation est donc réalisée sans paramètres de piégeage. Le cas d'une condition limite de type Dirichlet est choisi et la convergence vers la solution stationnaire est vérifiée. Les valeurs numériques utilisées dans la simulation sont données dans le Tableau 8 et les résultats sur les profils de concentration sont présentés Figure 39. La solution stationnaire est bien atteinte pour un temps de simulation de 4000 s.

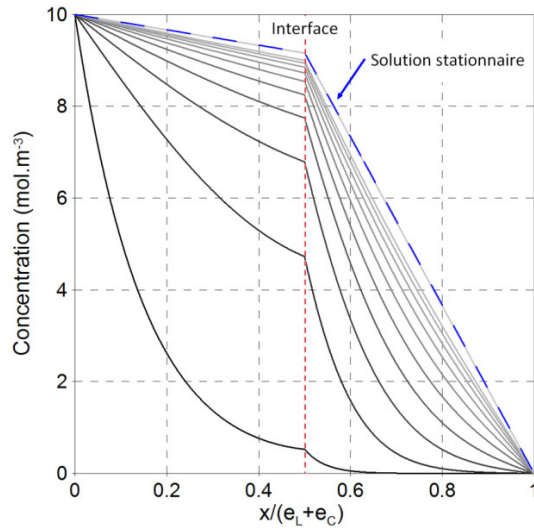


Figure 39 : Profils de concentration à différents temps de calculs (croissant du plus foncé au plus clair) dans les deux domaines avec une condition limite de type Dirichlet.

Tableau 8 : Paramètres de la simulation pour la validation du modèle.

Paramètres	Valeurs numériques
Taille du domaine	$e = e_L + e_C = 2 \times 500 \mu\text{m}$ (2×1000 éléments)
Coefficient de diffusion	$D_L = 5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_C = 1.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Concentration en entrée	$C_L^0 = 10 \text{ mol.m}^{-3}$ (Cas Dirichlet)
Temps de simulation	4000 s (40 incréments)
Critère de convergence (point fixe)	$\varepsilon = 1.10^{-9}$
Nombre d'itération maximal	100

La comparaison avec le modèle 1D précédent est réalisée avec les paramètres de simulation du Tableau 9. Des paramètres de piégeage avec des pièges qualifiés de réversibles sont choisis. Un seul type de piège est actif. Les profils des concentrations réticulaires (CL) et piégés (CT1) sont comparés, ainsi que le flux sortant (Figure 40 et Figure 41).

Tableau 9 : Paramètres des simulations pour la comparaison des deux modèles 1D.

Paramètres	Valeurs numériques
Temps de simulation	2000 s (20 incréments)
Critère de convergence (point fixe)	$\varepsilon = 1.10^{-9}$
Nombre d'itération maximal	100
Paramètres communs aux deux modèles	
Taille du domaine Ω_L	$e_L = 1 \text{ mm} = 1.10^{-3} \text{ m}$ (1000 éléments)
Coefficient de diffusion dans Ω_L	$D_L = 5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Concentration en entrée	$C_L^0 = 10 \text{ mol.m}^{-3}$ (Cas Dirichlet)
Energie de piégeage	$\Delta E_{T1} = 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Nombre de sites de piégeage	$N_{T1} = 50 \text{ mol.m}^{-3}$
Nombre de sites dans le réseau	$N_L = 8,46.10^5 \text{ mol.m}^{-3}$
Paramètres relatifs au modèle 1D biphasé	
Taille du domaine Ω_C	$e_C = 5.10^{-9} \text{ m}$ (100 éléments)
Coefficient de diffusion dans Ω_C	$D_C = 1.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

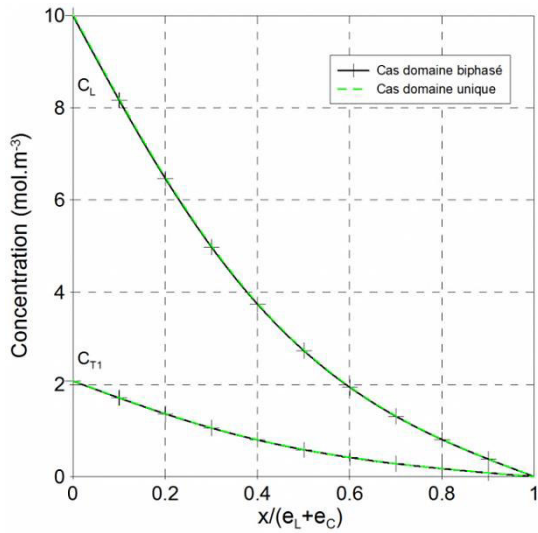


Figure 40 : Profils de concentration C_L et C_{T1} pour les calculs issus des deux codes 1D à $t = 300$ s.

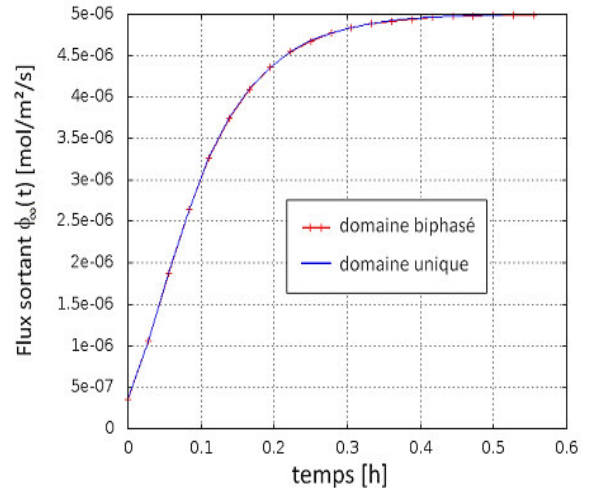


Figure 41 : Flux sortant par les simulations avec les deux codes 1D.

Les paramètres du domaine Ω_C ont été choisis pour simuler une couche transparente à la diffusion de l'hydrogène. Les résultats de la simulation montrent bien que les données sont rigoureusement identiques avec les deux codes de calcul.

La simulation est maintenant réalisée pour deux jeux de paramètres relatifs au domaine Ω_C (Tableau 10) représentant une couche d'oxyde et une couche de palladium. Les profils de concentration sont comparés dans les deux cas (Figure 42).

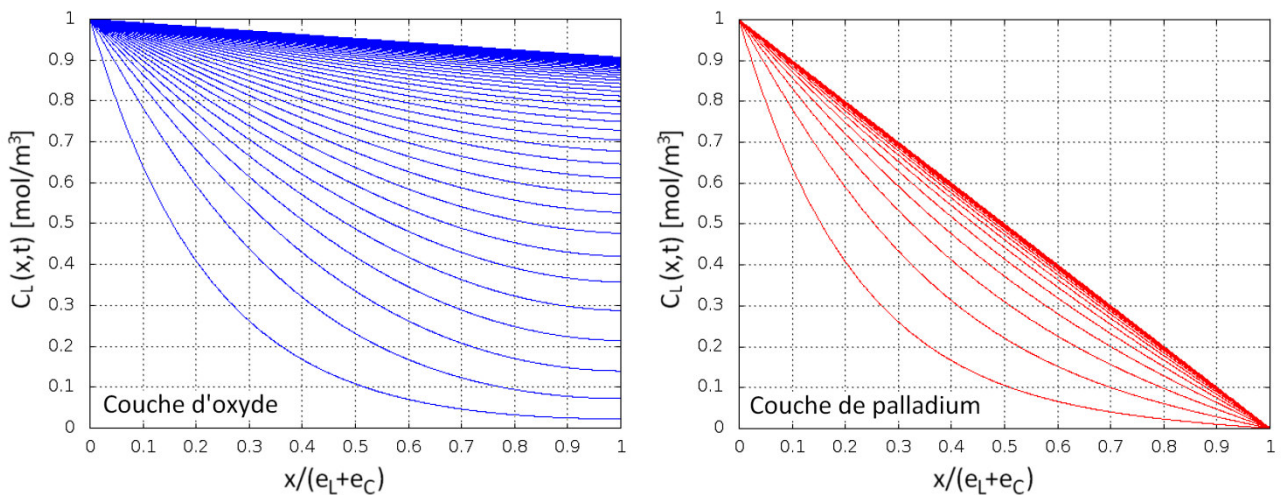


Figure 42 : Simulation des profils d'hydrogène avec une couche d'oxyde (à gauche) et une couche de palladium (à droite).

Comme attendu, la diffusion est freinée par une couche d'oxyde et le profil de concentration est quasiment homogène dans le domaine Ω_L . Une couche de palladium ne modifie que très peu le profil de concentration par rapport au cas sans couche.

L'ensemble des résultats de simulation réalisés dans cette partie ont été effectués avec un maximum de 3 itérations par incrément et pour un temps de calcul inférieur à 5 secondes.

Tableau 10 : Paramètres de la simulation pour tester deux types de couche superficielle.

Paramètres	Valeurs numériques
Temps de simulation	5000 s (50 incréments)
Critère de convergence (point fixe)	$\varepsilon = 1.10^{-9}$
Nombre d'itération maximal	100
Taille du domaine Ω_L	$e_L = 600 \mu\text{m} = 6.10^{-4} \text{ m}$ (1000 éléments)
Taille du domaine Ω_{C1} (oxyde [87])	$e_{C1} = 2,6 \text{ nm} = 2,6.10^{-9} \text{ m}$ (100 éléments)
Taille du domaine Ω_{C2} (palladium)	$e_{C2} = 230 \text{ nm} = 2.10^{-7} \text{ m}$ (100 éléments)
Coefficient de diffusion dans Ω_L	$D_L = 5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Coefficient de diffusion dans Ω_{C1} (oxyde [88])	$D_{C1} = 1,3.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Coefficient de diffusion dans Ω_{C2} (palladium [34])	$D_{C2} = 7.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Concentration en entrée	$C_L^0 = 1 \text{ mol.m}^{-3}$

IV.3.iv. Exemple d'application du modèle 1D

Le modèle 1D est utilisé ici pour déterminer le coefficient de diffusion réticulaire de l'hydrogène dans l'acier non déformé, en tenant compte du phénomène de piégeage réversible qui intervient au cours des transitoires d'un essai de perméation. La valeur expérimentale du coefficient de diffusion apparent, avec uniquement l'influence du piégeage faible, est d'environ $5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Une série de simulations est réalisée avec différents coefficients de diffusion réticulaire et en imposant deux types de pièges faibles, avec des énergies de 0,11 eV et 0,14 eV. Ceci correspond respectivement au champ élastique des dislocations et aux précipités cohérents (résultats obtenus par TDS). La simulation est réalisée avec 1100 éléments, une couche de palladium (voir Tableau 10), sur 1000 s avec 100 incréments. La condition en entrée est de type Dirichlet, $6,5 \text{ mol.m}^{-3}$ imposé au temps $t > 0$.

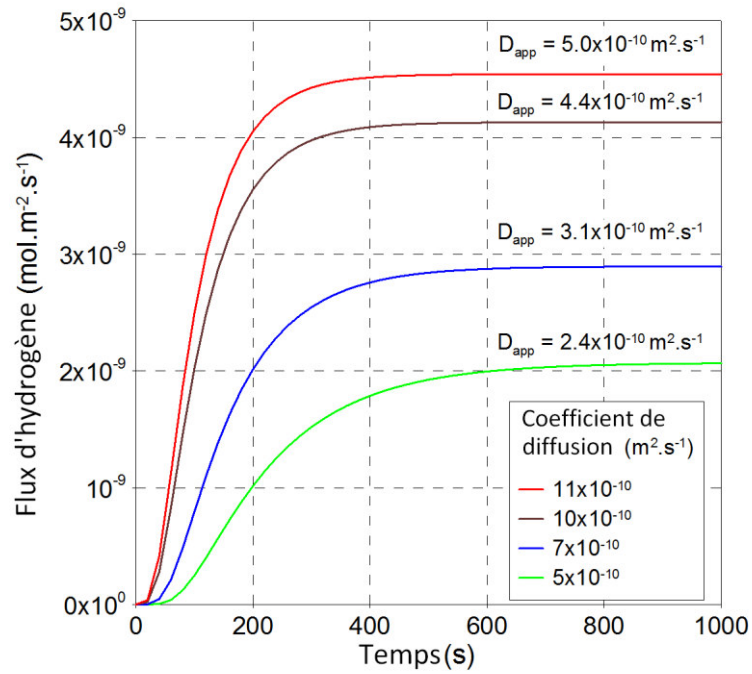


Figure 43 : Simulations 1D pour déterminer le coefficient de diffusion réticulaire de l'hydrogène

Les résultats de la simulation montrent que le coefficient de diffusion réticulaire serait de $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est en-dessous du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer α qui est, à température ambiante, de $9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

IV.4. Simulation 2D avec FreeFem++

Le problème couplé diffusion/élasticité est modélisé par les équations suivantes :

$$\left(1 + \sum_{i=1}^2 f_i \frac{c_{Ti}}{c_L} \left(1 - \frac{c_{Ti}}{N_{Ti}}\right)\right) \frac{\partial c_L}{\partial t} = \nabla \cdot (D_L \nabla C_L) - \nabla \cdot \left(\frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L \nabla \sigma_h\right) \quad \text{Eq. IV.24}$$

La formulation faible a été implémentée dans la version 3.19 du logiciel FreeFem++ [82]. Une technique de point fixe a été employée pour la résolution itérative du problème couplé, en résolvant alternativement la diffusion et l'élasticité. A chaque pas de temps, les champs de concentration, de déformation et de contrainte ont été sauvegardés au format vtk pour post-traitement avec Visit/Paraview. Pour l'exploitation du code de calcul, le maillage d'une éprouvette entaillée a d'abord été réalisé avec le mailleur intégré à FreeFem++. Il est cependant apparu des difficultés de convergence numérique induites par un problème de taille de maillage. Le logiciel Gmsh [89] a alors été utilisé, ce qui a permis d'écrire des scripts générant automatiquement des maillages raffinés au niveau du fond d'entaille qui ont été ensuite lus dans le code FreeFem++. Les difficultés numériques précédemment rencontrées ont été alors résolues. La validation de la solution numérique a été réalisée d'une part en changeant le raffinement du maillage et d'autre part en la comparant à des solutions issues du code de calcul ZeBuLon pour la partie élasticité et du code 1D pour la partie diffusion.

IV.4.i. Formulation du problème couplé

La prise en compte de l'élasticité du matériau dans le problème de diffusion modifie l'expression du flux en ajoutant un terme dû à la contrainte hydrostatique :

$$\mathbf{J} = -D_L \nabla C_L + \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L \nabla \sigma_h \quad \text{Eq. IV.25}$$

Le calcul est réalisé en 2D sous l'hypothèse de déformation plane. Ainsi, la contrainte hydrostatique peut être calculée à partir des contraintes σ_{xx} et σ_{yy} , composantes xx et yy du tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$, et du coefficient de poisson ν égal à 0,3. Les champs scalaires $u=u(x,y)$ et $v=v(x,y)$ sont les composantes du vecteur déplacement respectivement suivant x et y. Les équations reliant les paramètres mécaniques (déformation et contrainte) au déplacement sont détaillées dans le tableau ci-dessous (Tableau 11):

Tableau 11 : Paramètres de l'élasticité.

$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}$	$\sigma_{xx} = E \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \varepsilon_{xx} + E \frac{\nu}{(1+\nu)(1-\nu)} \varepsilon_{yy}$
$\varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}$	$\sigma_{yy} = E \frac{\nu}{(1+\nu)(1-\nu)} \varepsilon_{xx} + E \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \varepsilon_{yy}$
$\varepsilon_{zz} = 0$	$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$
$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)$	$\sigma_{xy} = \frac{E}{1+\nu} \varepsilon_{xy}$
$\sigma_h = \frac{\nu+1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$	

Le gradient de la contrainte hydrostatique est alors calculé par l'équation :

$$\nabla \sigma_h = \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_h}{\partial x} \\ \frac{\partial \sigma_h}{\partial y} \end{pmatrix} = \frac{E}{3} \left(\frac{(1-\nu)+\nu(1-2\nu)}{(1-2\nu)} \right) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. IV.26}$$

Le problème faible peut alors s'écrire :

$$\int_{\Omega} \left(A(C_L) \frac{\partial C_L}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} \right) v = 0 \quad \text{Eq. IV.26}$$

En utilisant la deuxième formule de Green, les termes de bords apparaissent :

$$\int_{\Omega} A(C_L) \frac{\partial C_L}{\partial t} v - \int_{\Omega} \mathbf{J} \cdot \nabla v + \int_{\partial \Omega} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} v = 0 \quad \text{Eq. IV.27}$$

Le bord du domaine Ω , noté $\partial \Omega$, est décomposé en 3 sous-parties deux à deux disjointes telles que $\partial \Omega = \partial \Omega_1 \cup \partial \Omega_2 \cup \partial \Omega_3$. Des conditions de type Dirichlet ($C_L = C$), Neumann ($\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = \Phi$) et Robin ($\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = \alpha(C_L - C_L^\infty)$) sont imposées respectivement sur les bords $\partial \Omega_1$, $\partial \Omega_2$ et $\partial \Omega_3$. La formulation faible pour le problème couplé consiste alors à trouver C_L telle que pour toute fonction test scalaire v , on ait :

$$\int_{\Omega} A(C_L) \frac{\partial C_L}{\partial t} v + \int_{\Omega} D_L \nabla C_L \cdot \nabla v - \int_{\Omega} \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L \nabla \sigma_h \cdot \nabla v + \int_{\partial \Omega_2} \Phi v + \int_{\partial \Omega_3} \alpha(C_L - C_L^\infty) v = 0 \quad \text{Eq. IV.28}$$

La discrétisation en temps est réalisée suivant un schéma d'Euler implicite, inconditionnellement stable. Pour un pas de temps Δt entre les incréments n et $n+1$, la forme discrétisée est alors écrite pour toute fonction test scalaire v :

$$\int_{\Omega} A(C_L^{n+1}) \frac{C_L^{n+1} - C_L^n}{\Delta t} v + \int_{\Omega} D_L \nabla C_L^{n+1} \cdot \nabla v - \int_{\Omega} \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L^{n+1} \nabla \sigma_h^{n+1} \cdot \nabla v + \int_{\partial \Omega_2} \Phi v + \int_{\partial \Omega_3} \alpha(C_L^{n+1} - C_L^\infty) v = 0 \quad \text{Eq. IV.29}$$

La résolution du problème non linéaire est réalisée par la méthode itérative du point fixe. Connaissant $C_L^{n+1,p}$ à l'itération p de l'incrément $n+1$, $C_L^{n+1,p+1}$ est déterminé par résolution du système linéaire suivant :

$$\int_{\Omega} A(C_L^{n+1,p}) \frac{C_L^{n+1,p+1} - C_L^n}{\Delta t} v + \int_{\Omega} D_L \nabla C_L^{n+1,p+1} \cdot \nabla v - \int_{\Omega} \frac{D_L \bar{V}_H}{RT} C_L^{n+1,p+1} \nabla \sigma_h^{n+1} \cdot \nabla v + \int_{\partial \Omega_2} \Phi v + \int_{\partial \Omega_3} \alpha(C_L^{n+1,p+1} - C_L^\infty) v = 0 \quad \text{Eq. IV.30}$$

L'algorithme de calcul utilise, pour la détermination de l'inconnue $C_L^{n+1,p+1}$, une interpolation quadratique calculée à partir d'un maillage triangulaire construit avec gmsh. Les champs scalaire C_L^n et vectoriel $\nabla \sigma_h^{n+1}$ sont connus au début du pas de l'incrément $n+1$ et de plus $C_L^{n+1,0} = C_L^n$. Comme dans le cas 1D, le critère de convergence entre les deux itérations successives, p et $p+1$, est basée sur la norme L2 :

$$\sqrt{\int_{\Omega} (C_L^{n+1,p+1} - C_L^{n+1,p})^2} < \varepsilon \quad \text{Eq. IV.31}$$

où ε est la valeur d'arrêt de la boucle de calcul.

IV.4.ii. Validation de la partie diffusion

La partie diffusion du problème est validée par comparaison avec le modèle 1D. Une géométrie simple est choisie, un carré, avec un maillage homogène (100 nœuds par côté voir Figure 44).

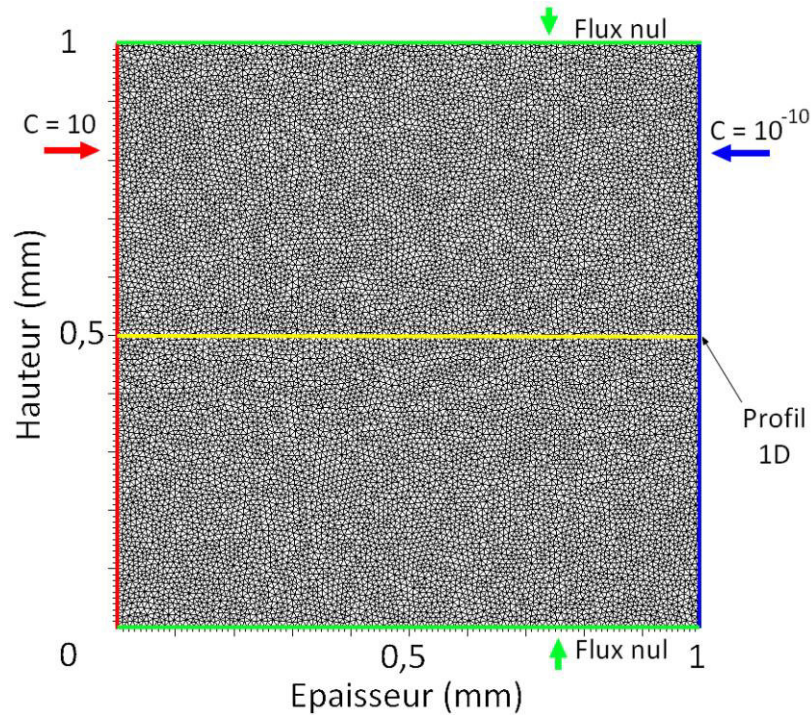


Figure 44 : Maillage (réalisé avec le mailleur gmsht) et conditions de bord de la simulation.

La concentration est imposée sur les bords gauche et droit du maillage et un flux nul est maintenu sur les bords haut et bas. Le déplacement des nœuds est nul sur l'ensemble du domaine. Les données sont extraites suivant un segment horizontal passant au milieu du carré pour comparer au modèle 1D. Le calcul 2D s'exécute en 349 secondes (sur un processeur de 2,66 GHz) avec 6 itérations au maximum par incrément de calcul.

Tableau 12 : Paramètres de la simulation 2D diffusion pour comparer au modèle 1D.

Paramètres	Valeurs numériques
Temps de simulation	2000 s (20 incréments)
Critère de convergence	$\varepsilon = 1.10^{-9}$
Nombre de sommets	13129
Nombre d'éléments	26260 (triangles avec approximation P2)
Côté du carré	$a = 1 \text{ mm} = 1.10^{-3} \text{ m}$ (100 nœuds / côté)
Coefficient de diffusion	$D_L = 5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Concentration en entrée (bord gauche)	$C_L^0 = 10 \text{ mol.m}^{-3}$
Concentration en sortie (bord droit)	$C_S = 10^{-10} \text{ mol.m}^{-3}$
Energie de piégeage	$\Delta E_{T1} = 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Nombre de sites de piégeage	$N_{T1} = 50 \text{ mol.m}^{-3}$
Nombre de sites dans le réseau	$N_L = 8,46.10^5 \text{ mol.m}^{-3}$

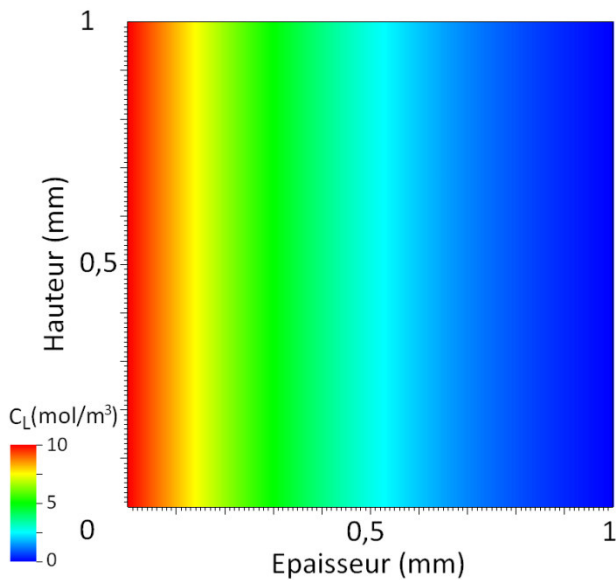


Figure 45 : Concentration réticulaire à l'instant $t = 300s$ obtenue par le calcul 2D avec FreeFem++ et visualisée avec VisIt.

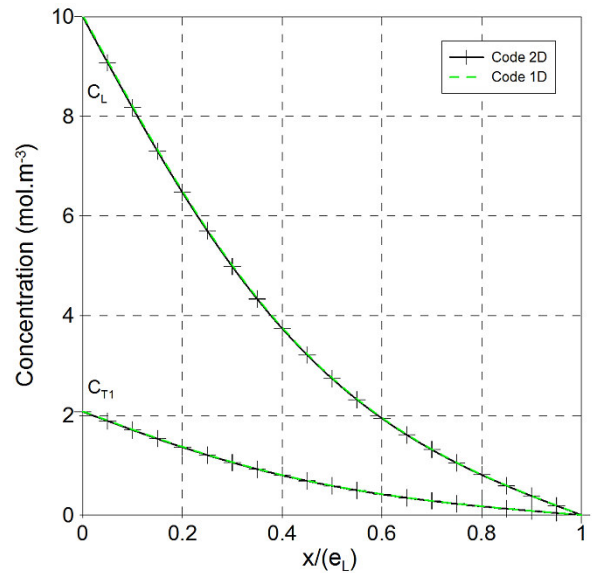


Figure 46 : Profils de concentration obtenus avec les modèles 1D et 2D au temps $t = 300s$.

Les résultats des simulations 1D et 2D, en tenant compte uniquement de la diffusion et du piégeage, sont identiques.

IV.4.iii. Validation de la partie élasticité

La partie mécanique du problème est validée en comparant les résultats de calculs effectués avec FreeFem++ avec ceux issus du code de calcul ZeBuLon. Une géométrie représentant une pièce ayant une entaille circulaire est construite et maillée avec le mailleur gmsh (Figure 47). Le maillage triangulaire est raffiné autour de l'entaille avec une interpolation quadratique (P2). Ce maillage a été converti au format « geof » pour être également utilisé par ZeBuLon. Par contre l'interpolation des éléments est linéaire après conversion (approximation P1).

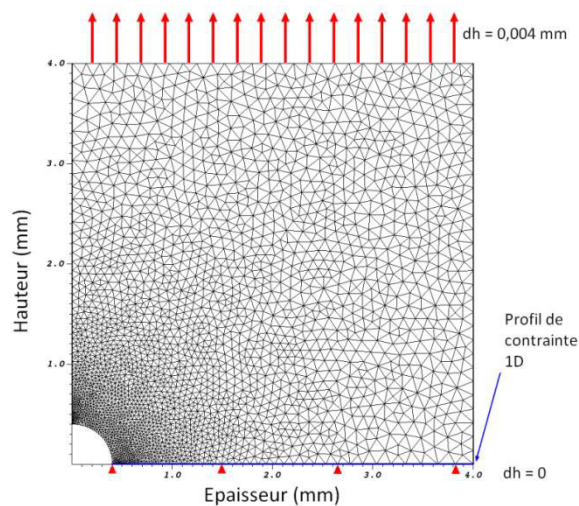


Figure 47 : Maillage et conditions de bord pour les calculs dans FreeFem++ et ZeBuLon.

Les paramètres utilisés dans les simulations sont détaillés dans le Tableau 13 et les résultats présentés sur les figures ci-dessous (Figure 48 et Figure 49).

Tableau 13 : Paramètres des simulations 2D avec FreeFem++ et ZeBuLon.

Paramètres	Valeurs numériques
Temps de simulation	100 s (10 incréments)
Critère de convergence	$\epsilon = 1.10^{-9}$
Nombre de sommets	2786
Nombre d'éléments	5370 (triangles)
Côté du carré	$a = 4 \text{ mm} = 4.10^{-3} \text{ m}$
Rayon de l'entaille	$\rho = 0,4 \text{ mm} = 4.10^{-4} \text{ m}$
Module élastique	$E = 210 \text{ GPa}$
Coefficient de poisson	$\nu = 0,3$
Déplacement imposé	$dh = 4.10^{-6} \text{ m}$ (suivant y) soit $\epsilon = 0,1\%$

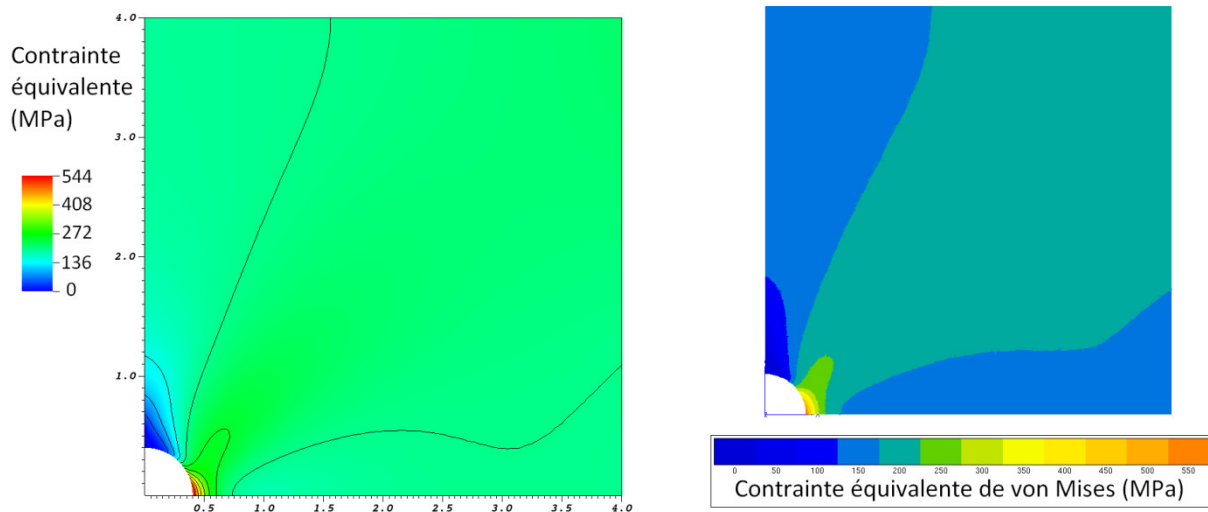


Figure 48 : Champ de contrainte (équivalente de von Mises) obtenus pour une déformation de 0,1% avec FreeFem++ (figure de gauche) et ZeBuLon (figure de droite).

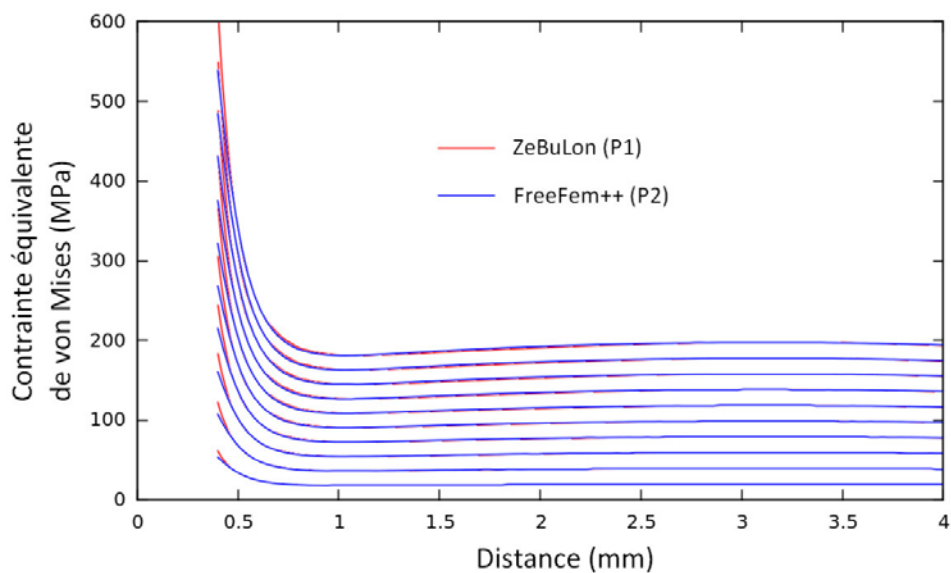


Figure 49 : Comparaison des profils de contrainte (équivalente de von Mises) dans le plan de l'entaille pour dix pas de temps consécutifs avec les logiciels FreeFem++ et ZeBuLon.

Un écart apparaît sur les éléments proches de l'entaille, certainement dû aux différences de méthode de résolution du problème mécanique et de degré d'interpolation des éléments des maillages utilisés par chacun des codes de calcul. De plus, une interpolation linéaire est réalisée sur un segment fixe dans l'espace pour extraire les données avec FreeFem++, tandis qu'avec ZeBuLon les valeurs sont extrapolées à partir des valeurs calculées aux points de Gauss et enregistrées aux nœuds.

Des résultats obtenus avec un second maillage plus régulier (Figure 50), construit à partir du mailler intégré au logiciel ZeBuLon (avec des quadrangles à interpolation quadratique), sont également comparés à ceux obtenus avec FreeFem++ (Figure 51).

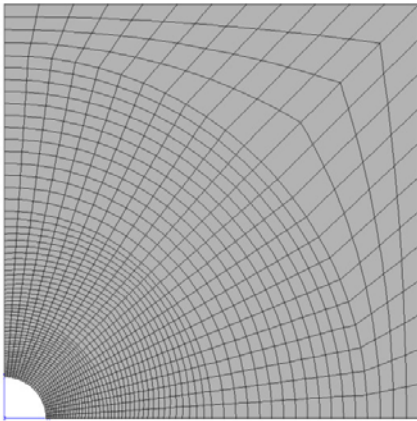


Figure 50 : Maillage avec des quadrangles construit avec ZeBuLon.

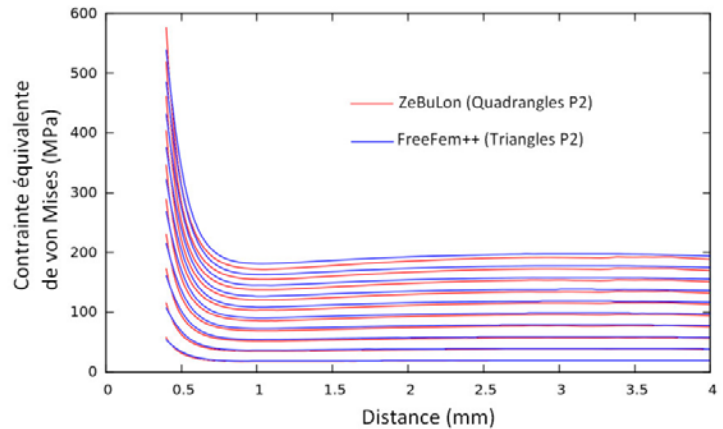


Figure 51 : Comparaison des profils de contrainte obtenus pour deux maillages différents dans les codes de calcul FreeFem++ (triangles) et ZeBuLon (quadrangles).

Un écart non négligeable apparaît dès le second pas de temps et s'accroît avec l'augmentation de la déformation élastique. Ces résultats montrent l'importance du maillage pour le calcul mécanique. Il est donc nécessaire de mailler finement la géométrie pour effacer l'influence de la taille et de la forme des éléments sur le résultat du calcul. Le degré d'interpolation des éléments a également été testé dans FreeFem++ et les résultats montrent qu'une approximation P1 n'est pas suffisante avec le maillage construit avec gmsh (Figure 52).

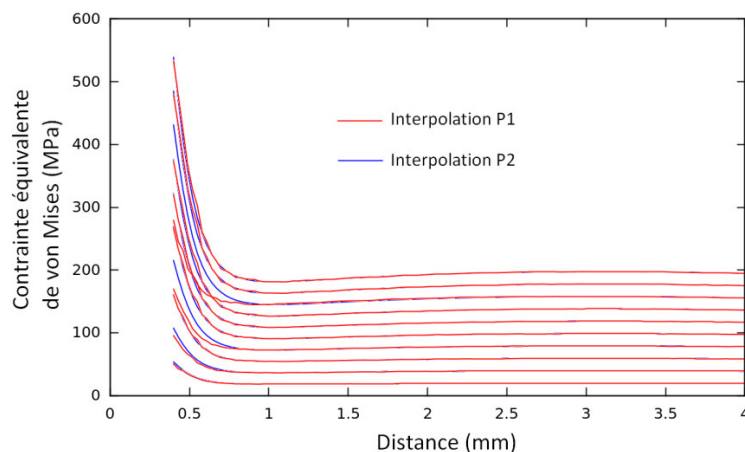


Figure 52 : Comparaison des profils de concentration pour deux degrés d'interpolation des éléments dans FreeFem++ pour dix pas de temps consécutifs.

IV.4.iv. Couplage diffusion élasticité

Le couplage entre la diffusion et la mécanique est testé sur une géométrie d'éprouvette entaillée. L'entaille est circulaire avec un rayon de 40 μm . Elle est placée au milieu du côté gauche de l'éprouvette, dont les dimensions sont 12 mm de hauteur et 4 mm de largeur. Le maillage est réalisé avec le mailleur gmsh et il est raffiné autour de l'entaille. La concentration est imposée sur les bords gauche et droit du maillage, ainsi que dans le fond d'entaille et un flux nul est imposé sur les bords haut et bas du maillage. Les paramètres de la simulation sont détaillés dans le tableau suivant :

Tableau 14 : Paramètres pour la simulation du couplage diffusion-élasticité avec FreeFem++

Paramètres	Valeurs numériques
Temps de simulation	24h (12 incréments)
Critère de convergence	$\varepsilon = 1.10^{-9}$
Nombre de sommets	8546
Nombre d'éléments	16638 (triangles avec approximation P2)
Taille du rectangle	$h = 12 \text{ mm} ; l = 4 \text{ mm}$
Coefficient de diffusion	$D_L = 5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Concentration en entrée (bords gauche et droit)	$C_L^0 = 15 \text{ mol.m}^{-3}$
Energie de piégeage	$\Delta E_{T1} = 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Nombre de sites de piégeage	$N_{T1} = 50 \text{ mol.m}^{-3}$
Nombre de sites dans le réseau	$N_L = 8,46.10^5 \text{ mol.m}^{-3}$
Module élastique	$E = 210 \text{ GPa}$
Coefficient de poisson	$\nu = 0,3$
Déplacement imposé	$dh = 1,2.10^{-5} \text{ m}$ (suivant y) soit $\varepsilon = 0,1\%$

Le maillage triangulaire raffiné sur le fond d'entaille a été construit avec le mailleur gmsh (Figure 53). Il se compose de 8546 nœuds et 16638 triangles. Le champ de concentration $C_1(x,t)$ à la fin de la simulation est présenté sur la Figure 54. Celui-ci est symétrique par rapport au plan moyen de l'entaille qui est l'axe de symétrie de la géométrie. Le résultat du calcul éléments finis respecte donc bien la symétrie de la solution qui découle de la symétrie de la géométrie et des conditions limites. La cartographie de la contrainte isostatique σ_h à la fin du calcul est présentée sur la Figure 55. A nouveau, la symétrie du problème est respectée. Une conclusion similaire peut être effectuée pour le taux de triaxialité (voir Figure 56), défini par la relation $T = \sigma_h / \sigma_{eq}$, avec σ_{eq} la contrainte équivalente de von Mises.

Selon la loi implémentée dans le modèle, l'hydrogène devrait se concentrer dans la zone de plus forte contrainte isostatique, c'est-à-dire sur le fond d'entaille comme présenté par la Figure 55. Mais comme une condition de type Dirichlet est également imposée sur ce bord, la simulation impose un gradient d'hydrogène dans cette zone. La contribution de ce gradient peut être supprimée en modifiant la condition limite en une condition de flux nul sur le bord de l'entaille.

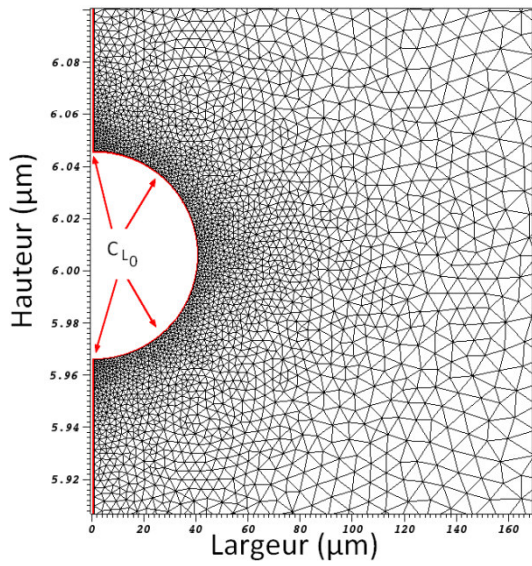


Figure 53 : Maillage raffiné autour de l'entaille

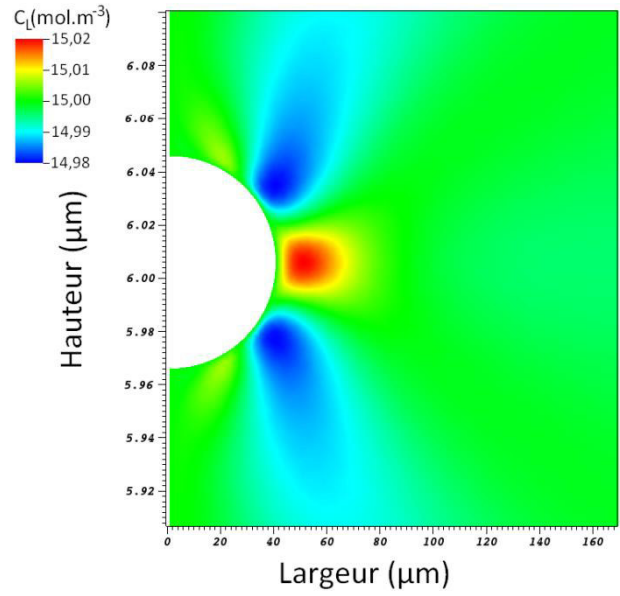


Figure 54 : Concentration C_L

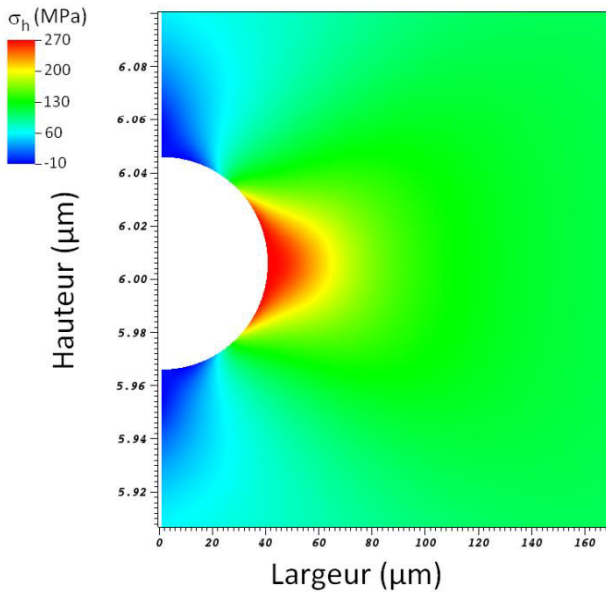


Figure 55 : Contrainte isostatique (MPa)

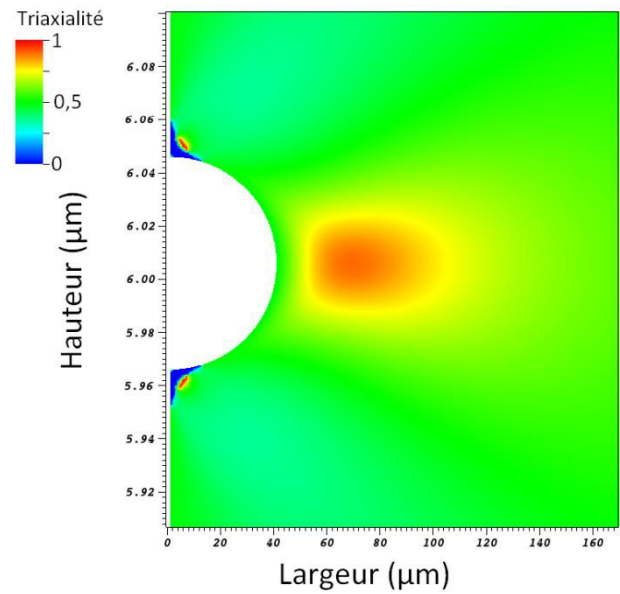


Figure 56 : Taux de triaxialité

IV.4.v. Validation du couplage

Pour vérifier la validité du schéma de calcul avec FreeFem++, des calculs de couplage diffusion-élasticité sont comparés pour deux tailles de maille et deux pas de temps différents. Aucune influence du pas de temps n'a été observée. Par contre, la taille des éléments du maillage joue sur le résultat de la simulation comme le montre les figures suivantes :

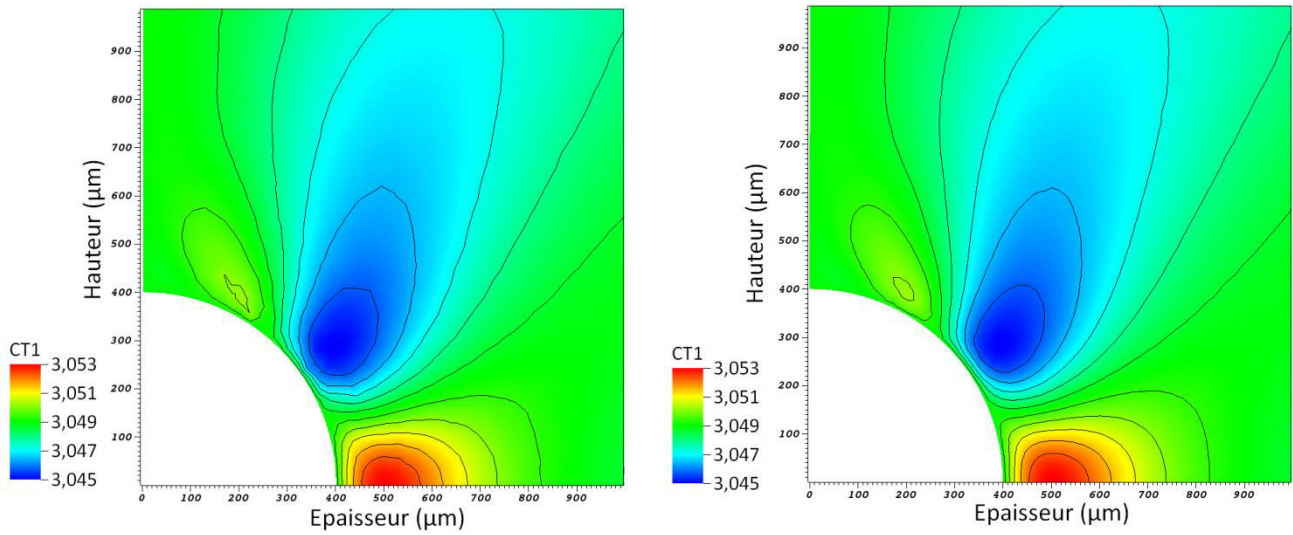


Figure 57 : Simulation de la concentration d'hydrogène piégé pour deux maillages différents

Le maillage en fond d'entaille doit être suffisamment raffiné pour effacer l'influence du maillage sur la réponse de la simulation. On peut ainsi voir sur la Figure 57 que le maillage n'est pas assez fin sur la figure de gauche.

IV.5. Simulation avec ZeBuLon

IV.5.i. Implémentation du modèle

Le modèle développé précédemment a été implémenté dans le code de calcul ZeBuLon. Le code se décompose alors en une série de fichiers source «.c» et d'en-tête «.h» conformément à la programmation dans le langage C++. Ces fichiers sont compilés et appelés en parallèle du code source de ZeBuLon. Le diagramme suivant (Figure 58) présente les liens entre chaque fichier de manière schématique et simplifiée. Une simple flèche signifie que des informations sont envoyées uniquement dans un sens d'un fichier à l'autre, tandis qu'une double flèche signifie qu'il y a un échange de données dans les deux sens.

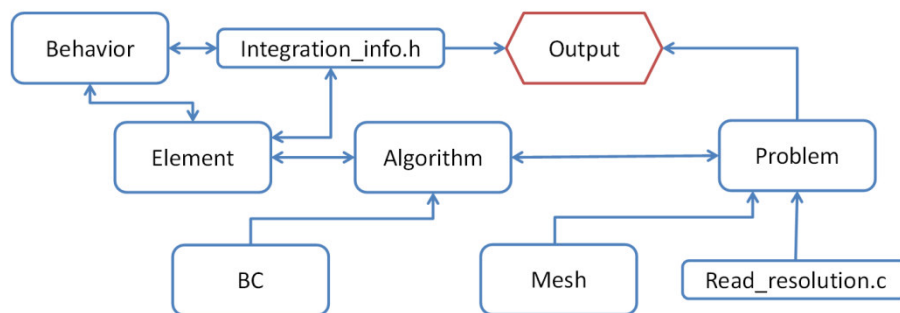


Figure 58 : Schéma simplifié du code implémenté dans ZeBuLon

La loi de comportement a été implémentée dans le fichier « Element.c » qui contient alors la loi physique sur un élément. Les paramètres de piégeage sont lus dans le fichier « Behavior.c » à partir du fichier d'entrée .inp. Ce dernier contient également les mots clés pour le choix de l'algorithme de résolution, les conditions aux limites, le maillage, les incréments de temps et les types de fichiers de sortie du calcul. Le fichier « integration_info.h » permet de faire circuler facilement des données entre les fichiers « Behavior.c » et « Element.c ».

Une simulation couplée nécessite également trois fichiers d'entrée (.inp) contenant les conditions respectivement pour le problème de diffusion, pour le problème de mécanique et pour les paramètres à faire circuler entre les deux. Ainsi l'algorithme de résolution d'un calcul couplé diffusion/mécanique est le suivant :

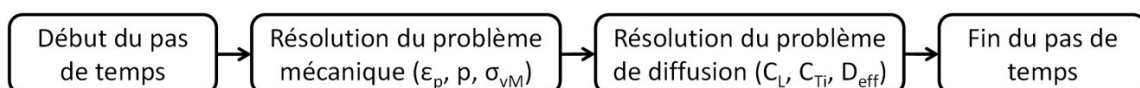


Figure 59 : Algorithme de résolution du problème couplé.

La résolution est réalisée par la méthode « p1p2p3 » c'est-à-dire que la matrice Jacobienne du résidu est calculée et inversée à chaque itération de la méthode de Newton-Raphson.

Un problème de mécanique est classiquement résolu à partir d'une formulation Lagrangienne, c'est-à-dire que le maillage est déformé au cours du calcul. Par contre, un problème de diffusion est plutôt

effectué à partir d'une formulation Eulérienne, le maillage est fixe et le déplacement est pris en compte par un terme convectif dans la formulation. Dans notre cas, pour le problème de diffusion, le maillage est déformé au début du pas de temps avec les vecteurs déplacements déterminés par le calcul mécanique. Ainsi les valeurs de la concentration aux nœuds du maillage sont également déplacées avant les itérations. La formulation du problème de diffusion ne fait donc pas intervenir les dérivées convectives grâce à ce couplage faible entre la mécanique et la diffusion.

IV.5.ii. Cas d'une fissure émoussée

Le modèle est testé sur une géométrie représentant une éprouvette avec une fissure émoussée, dont le rayon initial est de 5 μm . Le calcul est réalisé en déformation plane. Le maillage est généré par le mailleur de ZeBuLon avec des quadrangles et une approximation quadratique. Il est raffiné en fond de fissure. Le pas de temps doit être suffisamment petit pour assurer la convergence du calcul de plasticité et le temps de calcul suffisamment grand pour permettre la stabilisation au problème de diffusion. Les paramètres du calcul sont détaillés dans le tableau suivant :

Tableau 15 : Paramètres pour la simulation du couplage diffusion-élasticité avec FreeFem++

Paramètres	Valeurs numériques
Temps de calcul	6317s
Critère de convergence	$\varepsilon = 10^{-3}$
Nombre d'éléments	6908
Taille du carré	1 mm de côté
Concentration en entrée (bords gauche et droit)	$C_L^0 = \text{mol.m}^{-3}$
Energie de piégeage	$\Delta E_{T1} = 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Nombre de sites de piégeage	$\log N_T = 23,26 - 2,33 \cdot \exp(-5,5 \cdot \varepsilon_p) \text{ [m}^{-3}\text{]}$
Nombre de sites dans le réseau	$N_L = 8,46 \cdot 10^5 \text{ mol.m}^{-3}$
Module élastique	$E = 210 \text{ GPa}$
Coefficient de poisson	$\nu = 0,3$
Déplacement imposé	$dh = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ (suivant y) soit $\varepsilon = 0,018\%$

Le déplacement imposé est relativement faible, comparé aux résultats de Krom [1] par exemple. Ce choix est lié au maillage du fond de fissure qui est trop distordu pour des valeurs supérieures. La solution serait soit de raffiner encore le maillage ce qui augmenterait d'autant le temps de calcul, soit de remailler la géométrie après déformation. Les résultats présentés ici sont jugés suffisants pour valider le modèle.

Les figures suivantes présentent les champs de concentration et les champs mécaniques en fond d'entaille à la fin du calcul. Les résultats sont également présentés sous forme de graphique à différents temps de calcul (0,5 ; 1 ; 1,5 ; et 1,8) ce qui correspond à des déformations imposées de $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1,5 \cdot 10^{-4}$ et $1,8 \cdot 10^{-4}$ respectivement.

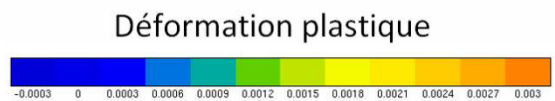
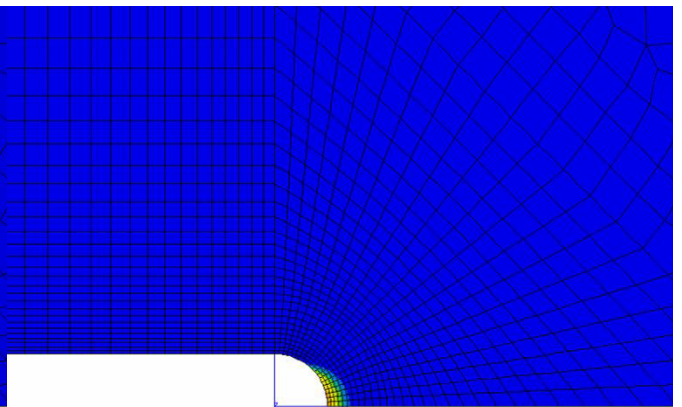
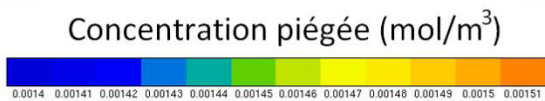
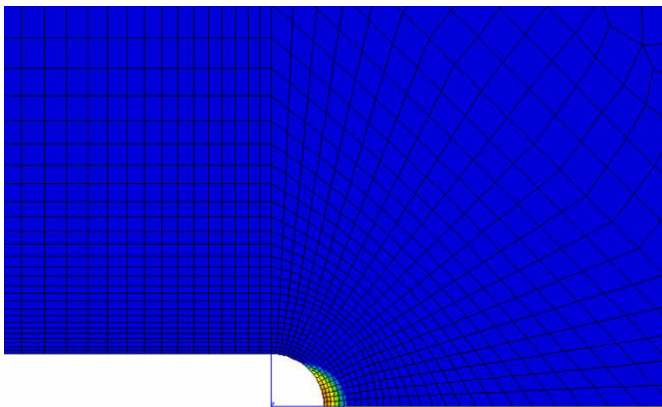
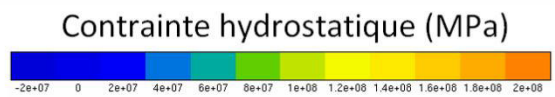
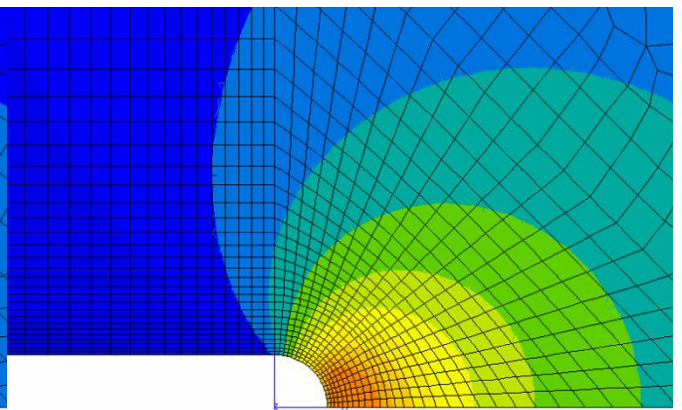
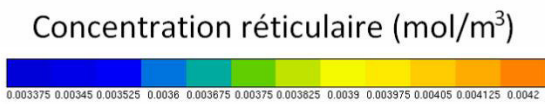
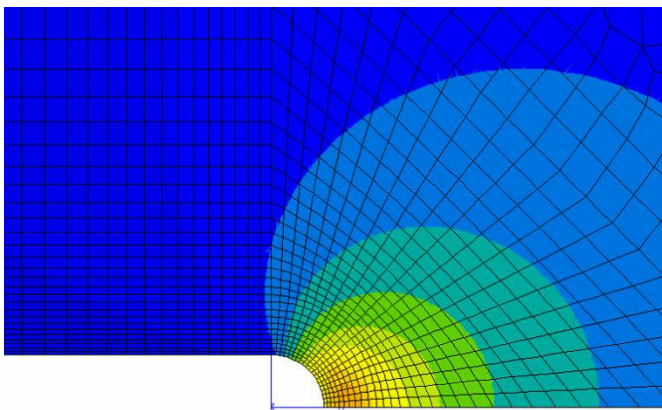
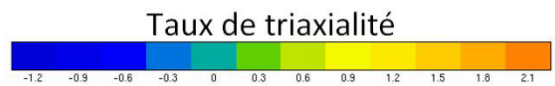
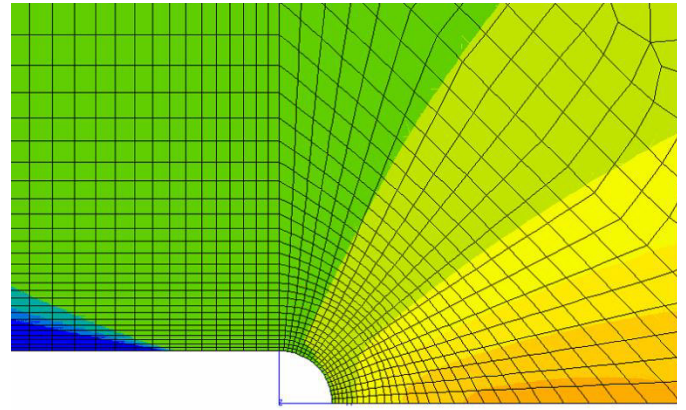
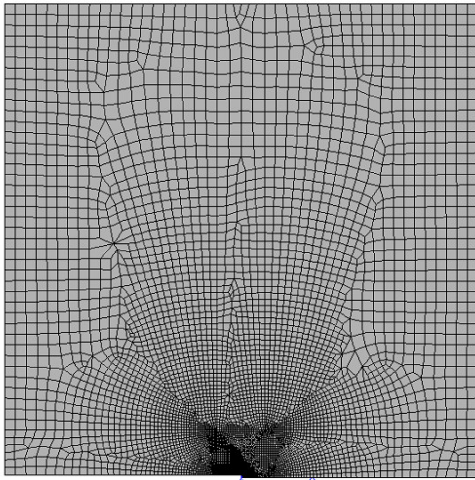


Figure 60 : Résultats du calcul sur une entaille de 5 μm (maillage sur la figure en haut à gauche)

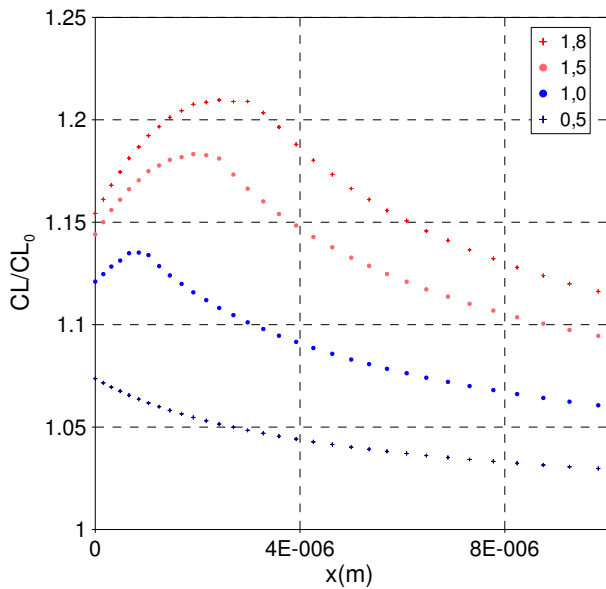


Figure 61 : Evolution de la concentration relative d'hydrogène réticulaire sur le fond de fissure

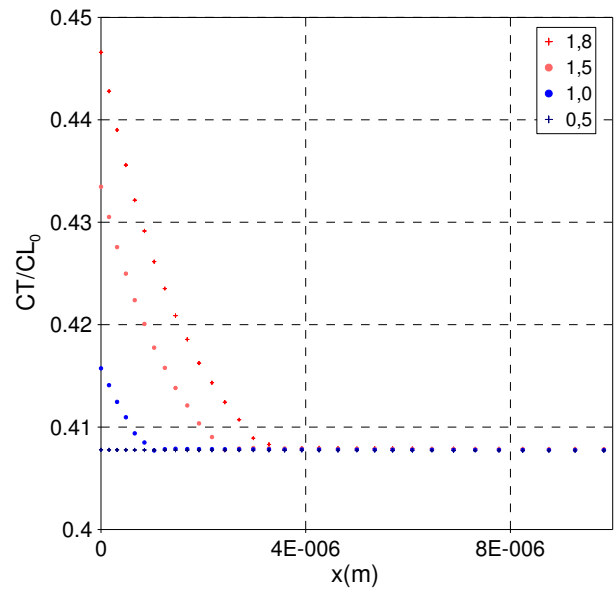


Figure 62 : Evolution de la concentration relative d'hydrogène piégé sur le fond de fissure

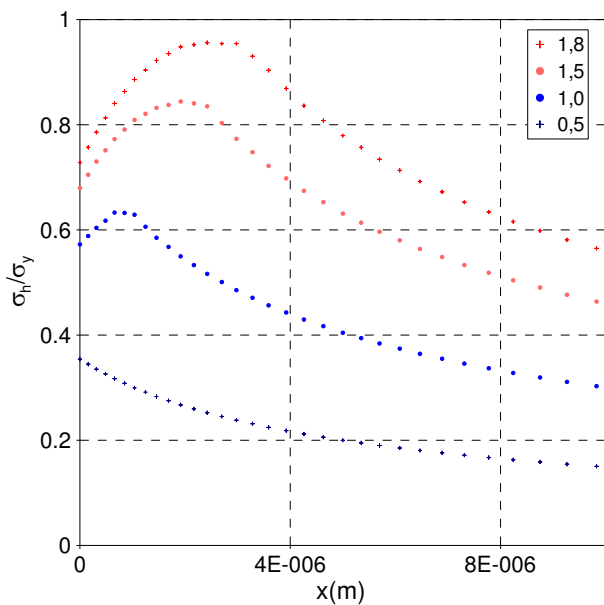


Figure 63 : Evolution de la contrainte hydrostatique relative sur le fond de fissure

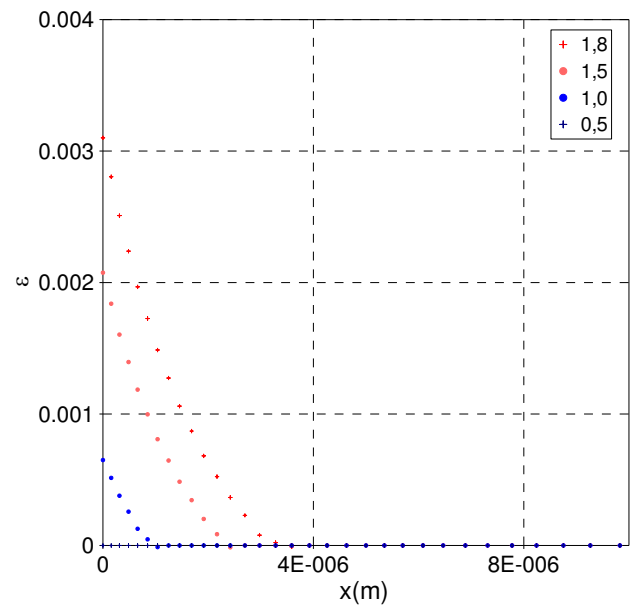


Figure 64 : Evolution de la déformation plastique sur le fond de fissure

Les résultats de ce calcul montrent bien une surconcentration d'hydrogène dans la zone de plus forte contrainte hydrostatique (voir Figure 61 et Figure 63), ainsi qu'un piégeage dans la zone déformée plastiquement (voir Figure 62 et Figure 64). Le modèle peut donc maintenant être utilisé pour déterminer la concentration d'hydrogène piégée sur un fond d'entaille d'éprouvette sollicitée en fatigue. Ces résultats sont présentés en conclusion de ce rapport de thèse.

IV.6. Conclusions

Un modèle de couplage faible entre la mécanique et la diffusion de l'hydrogène a été implémenté dans le code de calcul éléments finis ZeBuLon. Ce modèle permet de simuler la répartition de l'hydrogène dans une pièce sollicitée en fatigue. Il est utilisé pour déterminer la concentration d'hydrogène en fond d'une entaille subissant un chargement cyclique. Les lois d'évolution du nombre de sites de piégeage avec les paramètres mécaniques sont présentées dans le papier VI. L'ensemble des résultats de la simulation sont repris en conclusion de cette thèse.

Références de l'introduction

- [1] A. Krom, R. Koers, A. Bakker, Hydrogen transport near a blunting crack tip, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. (1999) 860–881.
- [2] R. Oriani, The diffusion and trapping of hydrogen in steel, *Acta Metallurgica*. 18 (1970) 147–157.
- [3] J. Leblond, D. Dubois, A general mathematical description of hydrogen diffusion in steels—I. Derivation of diffusion equations from Boltzmann-type transport equations, *Acta Metallurgica*. 31 (1983) 1459–1469.
- [4] G. Sandoz, Unified theory for some effects of hydrogen source, alloying elements, and potential on crack growth in martensitic aisi 4340 steel, *Metallurgical Transactions*. 3 (1972) 1169–1176.
- [5] J.P. Hirth, Effects of hydrogen on the properties of iron and steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 11 (1980) 861–890.
- [6] N.E. Nanninga, Y.S. Levy, E.S. Drexler, R.T. Condon, A.E. Stevenson, A.J. Slifka, Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments, *Corrosion Science*. 59 (2012) 1–9.
- [7] D. Hardie, E.A. Charles, A.H. Lopez, Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels, *Corrosion Science*. 48 (2006) 4378–4385.
- [8] N. Nanninga, J. Grochowksi, L. Heldt, K. Rundman, Role of microstructure, composition and hardness in resisting hydrogen embrittlement of fastener grade steels, *Corrosion Science*. 52 (2010) 1237–1246.
- [9] Y. Takeda, C. McMahan, Strain controlled vs stress controlled hydrogen induced fracture in a quenched and tempered steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 12 (1981) 1255–1266.
- [10] N. Bandyopadhyay, J. Kameda, C.J. McMahan, Hydrogen-induced cracking in 4340-type steel: Effects of composition, yield strength, and H₂ pressure, *Metallurgical Transactions A*. 14 (1983) 881–888.
- [11] C. Bosch, D. Delafosse, Effects of strain and trapping on hydrogen-induced cracking in high strength low alloy steels, in: *EUROCORR*, Moscow, Russia, 2010: pp. 13–17.
- [12] T. Neeraj, R. Srinivasan, J. Li, Hydrogen embrittlement of ferritic steels: Observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding, *Acta Materialia*. 60 (2012) 5160–5171.
- [13] L. Tau, S.L.I. Chan, C.S. Shin, Hydrogen enhanced fatigue crack propagation of bainitic and tempered martensitic steels, *Corrosion Science*. 38 (1996) 2049–2060.
- [14] S. Suresh, *Fatigue of Materials*, University Press, Cambridge, 1991.
- [15] N.E. Nanninga, Fatigue crack initiation and fatigue life of metals exposed to hydrogen, in: R.P. Gangloff, B.P. Somerday (Eds.), *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, Cambridge, 2012: pp. 347–378.
- [16] S.D. Antolovich, R.W. Armstrong, Plastic strain localization in metals: origins and consequences, *Progress in Materials Science*. 59 (2014) 1–160.
- [17] P.J. Armstrong, C.O. Frederick, A Mathematical Representation of the Multiaxial Bauschinger Effect, in: *CEGB Report, RD/B/N731*, Berkeley Nuclear Laboratories, 1966.
- [18] J.L. Chaboche, On some modifications of kinematic hardening to improve the description of ratchetting effects, *International Journal of Plasticity*. 7 (1991) 661–678.
- [19] A.H. Cottrell, *Dislocations and plastic flow in crystals*, Oxford Uni, London, 1953.
- [20] R.A. Oriani, P.H. Josephic, Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels, *Acta Metallurgica*. 22 (1974) 1065–1074.
- [21] I. Moro, Fragilisation par l'oxygène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80, (2009).
- [22] T. Ohmisawa, S. Uchiyama, M. Nagumo, Detection of hydrogen trap distribution in steel using a microprint technique, *Journal of Alloys and Compounds*. 356-357 (2003) 290–294.

- [23] T. Otsuka, T. Tanabe, Hydrogen diffusion and trapping process around MnS precipitates in α Fe examined by tritium autoradiography, *Journal of Alloys and Compounds*. 446-447 (2007) 655–659.
- [24] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry*. 29 (1957) 1702–1706.
- [25] A. Turnbull, R. Hutchings, D. Ferriss, Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals, *Materials Science and Engineering: A*. 238 (1997) 317–328.
- [26] P. Manolatos, Etude critique de la méthode de perméation électrochimique de l'hydrogène dans les métaux, 1989.
- [27] M.A. V. Devanathan, Z. Stachurski, The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 270 (1962) 90–102.
- [28] L. Coudreuse, J. Chêne, A.M. Brass, Fragilisation des aciers par l'hydrogène: étude et prévention, n.d.
- [29] P. Manolatos, M. Jerome, C. Duret-Thual, J. Le Coze, The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part I: Interpretation difficulties, *Corrosion Science*. 37 (1995) 1773–1783.
- [30] P. Manolatos, C. Duret-Thual, J. Le Coze, M. Jerome, E. Bollinger, The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part II: Study of the influence of microstructure on hydrogen diffusion, *Corrosion Science*. 37 (1995) 1785–1796.
- [31] T. Casanova, J. Crousier, The influence of an oxide layer on hydrogen permeation through steel, *Corrosion Science*. 38 (1996) 1535–1544.
- [32] P. Manolatos, M. Jerome, J. Galland, Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron, *Electrochimica Acta*. 40 (1995) 867–871.
- [33] P. Ruetschi, R. Giovanoli, Cation Vacancies in MnO₂ and their influence on electrochemical reactivity, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2663–2669.
- [34] P. Manolatos, C. Duret-Thual, J. Le Coze, M. Jerome, The electrochemical permeation of hydrogen in palladium: Boundary conditions during a galvanostatic charging under low charging current densities, *Corrosion Science*. 37 (1995) 1797–1807.
- [35] K.M. Chow, W.Y. Ng, L.K. Yeung, Barrier properties of Ni, Pd and Pd-Fe for Cu diffusion, *Surface and Coatings Technology*. 105 (1998) 56–64.
- [36] S.C. Hernández, B.Y. Yoo, E. Stefanescu, S. Khizroev, N.V. Myung, Electrodeposition of iron–palladium thin films, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 5621–5627.
- [37] T. Zakroczymski, Electrochemical determination of hydrogen in metals, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 475 (1999) 82–88.
- [38] T. Zakroczymski, Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 2261–2266.
- [39] ZeBuLon, User Manual, EMP/LMR/NWNM/ONERA. (1997).
- [40] C. Gaudin, X. Feaugas, Cyclic creep process in AISI 316L stainless steel in terms of dislocation patterns and internal stresses, *Acta Materialia*. 52 (2004) 3097–3110.
- [41] C.E. Feltner, C. Laird, Cyclic stress-strain response of F.C.C. metals and alloys-II. Dislocation structures and mechanisms, *Acta Metallurgica*. 15 (1967) 1633–1653.
- [42] M.F. Giordana, P.-F. Giroux, I. Alvarez-Armas, M. Sauzay, a. Armas, T. Kruml, Microstructure evolution during cyclic tests on EUROFER 97 at room temperature. TEM observation and modelling, *Materials Science and Engineering: A*. 550 (2012) 103–111.
- [43] H.-F. Chai, C. Laird, Mechanisms of cyclic softening and cyclic creep in low carbon steel, *Materials Science and Engineering*. 93 (1987) 159–174.

- [44] F. Benjamin, S. Maxime, R. Alexandra, B. Françoise, P. André, Microstructural evolutions and cyclic softening of 9%Cr martensitic steels, *Journal of Nuclear Materials*. 386-388 (2009) 71–74.
- [45] D.W. Kim, S.S. Kim, Contribution of microstructure and slip system to cyclic softening of 9wt.%Cr steel, *International Journal of Fatigue*. 36 (2012) 24–29.
- [46] A. Seeger, Structure and diffusion of kinks in monatomic crystals, in: P. Veysière, L. Kubin, J. Castaing (Eds.), *Colloque International Du C.N.R.S. Dislocations*, CNRS Paris, Aussois, France, 1984: pp. 141–178.
- [47] J.I. Dickson, J. Boutin, L. Handfield, A comparison of two simple methods for measuring cyclic internal and effective stresses, *Materials Science and Engineering*. 64 (1984) L7–L11.
- [48] X. Feugas, *Contribution à la compréhension des mécanismes de déformation plastique et d'endommagement des matériaux : un point de vue expérimental*, 1999.
- [49] T. Magnin, *Etude de la déformation plastique cyclique d'alliages de fer de structure cubique centrée à l'aide de cristaux orientés*, 1980.
- [50] B. Fournier, M. Sauzay, C. Caës, M. Noblecourt, M. Mottot, Analysis of the hysteresis loops of a martensitic steel, *Materials Science and Engineering: A*. 437 (2006) 183–196.
- [51] J. Polák, F. Fardoun, S. Degallaix, Analysis of the hysteresis loop in stainless steels I. Austenitic and ferritic steels, *Materials Science and Engineering: A*. 297 (2001) 144–153.
- [52] U.F. Kocks, T. Hasegawa, R.O. Scattergood, On the origin of cell walls and of lattice misorientations during deformation, *Scripta Metallurgica*. 14 (1980) 449–454.
- [53] O.. Pedersen, J.. Carstensen, Internal stresses and dislocation dynamics in cyclic plasticity and fatigue of metals, *Materials Science and Engineering: A*. 285 (2000) 253–264.
- [54] C. Guillemer-Neel, V. Bobet, M. Clavel, Cyclic deformation behaviour and Bauschinger effect in ductile cast iron, *Materials Science and Engineering: A*. 272 (1999) 431–442.
- [55] G.. Williamson, W.. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*. 1 (1953) 22–31.
- [56] B.E. Warren, B.L. Averbach, The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns, *Journal of Applied Physics*. 21 (1950) 595.
- [57] T. Ungár, A. Borbély, The effect of dislocation contrast on X-ray line broadening: A new approach to line profile analysis, *Applied Physics Letters*. 69 (1996) 3173–3175.
- [58] S. Takebayashi, T. Kunieda, N. Yoshinaga, K. Ushioda, S. Ogata, Comparison of the Dislocation Density in Martensitic Steels Evaluated by Some X-ray Diffraction Methods, *ISIJ International*. 50 (2010) 875–882.
- [59] J. Pešička, R. Kužel, a. Dronhofer, G. Eggeler, The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels, *Acta Materialia*. 51 (2003) 4847–4862.
- [60] A. Borbély, J.H. Driver, T. Ungár, An X-ray method for the determination of stored energies in texture components of deformed metals; application to cold worked ultra high purity iron, *Acta Materialia*. 48 (2000) 2005–2016.
- [61] D. Caillard, Kinetics of dislocations in pure Fe. Part I. In situ straining experiments at room temperature, *Acta Materialia*. 58 (2010) 3493–3503.
- [62] D. Caillard, Kinetics of dislocations in pure Fe. Part II. In situ straining experiments at low temperature, *Acta Materialia*. 58 (2010) 3504–3515.
- [63] K. Srivastava, R. Gröger, D. Weygand, P. Gumbsch, Dislocation motion in tungsten: Atomistic input to discrete dislocation simulations, *International Journal of Plasticity*. 47 (2013) 126–142.
- [64] D.S. Shih, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, Hydrogen embrittlement of α titanium: In situ tem studies, *Acta Metallurgica*. 36 (1988) 111–124.
- [65] J. Lufrano, P. Sofronis, H.K. Birnbaum, Modeling of hydrogen transport and elastically accommodated hydride formation near a crack tip, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 44 (1996) 179–205.

- [66] N.J. Petch, P. Stables, Delayed Fracture of Metals under Static Load, *Nature*. 169 (1952) 842–843.
- [67] M. Nagumo, Hydrogen related failure of steels – a new aspect, *Materials Science and Technology*. 20 (2004) 940–950.
- [68] N.Z. Carr, R.B. McLellan, The thermodynamic and kinetic behavior of metal–vacancy–hydrogen systems, *Acta Materialia*. 52 (2004) 3273–3293.
- [69] S.P. Lynch, Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, *Acta Metallurgica*. 36 (1988) 2639–2661.
- [70] C.D. Beachem, A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”), *Metallurgical Transactions*. 3 (1972) 441–455.
- [71] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture, *Materials Science and Engineering: A*. 176 (1994) 191–202.
- [72] T. Magnin, C. Bosch, K. Wolski, D. Delafosse, Cyclic plastic deformation behaviour of Ni single crystals oriented for single slip as a function of hydrogen content, *Materials Science and Engineering: A*. 314 (2001) 7–11.
- [73] D. Delafosse, T. Magnin, Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems, *Engineering Fracture Mechanics*. 68 (2001) 693–729.
- [74] I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, An HVEM study of hydrogen effects on the deformation and fracture of nickel, *Acta Metallurgica*. 34 (1986) 353–366.
- [75] P. Rozenak, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, HVEM studies of the effects of hydrogen on the deformation and fracture of AISI type 316 austenitic stainless steel, *Acta Metallurgica Et Materialia*. 38 (1990) 2031–2040.
- [76] I.M. Robertson, The effect of hydrogen on dislocation dynamics, *Engineering Fracture Mechanics*. 68 (2001) 671–692.
- [77] G. Girardin, D. Delafosse, Solute-dislocation interactions: modelling and experiments in hydrogenated nickel and nickel base alloys, *Materials Science and Engineering: A*. 387-389 (2004) 51–54.
- [78] D. Delafosse, Hydrogen effects on the plasticity of face centred cubic (fcc) crystals, in: R.P. Gangloff, B.P. Somerday (Eds.), *Gaseous Hydrog. Embrittlement Mater. Energy Technol.*, Woodhead Publishing Limited, 2012: pp. 247–285.
- [79] P.J. Ferreira, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, Hydrogen effects on the interaction between dislocations, *Acta Materialia*. 46 (1998) 1749–1757.
- [80] P.J. Ferreira, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum, *Acta Materialia*. 47 (1999) 2991–2998.
- [81] Y. Murakami, S. Matsuoka, Effect of hydrogen on fatigue crack growth of metals, *Engineering Fracture Mechanics*. 77 (2010) 1926–1940.
- [82] FreeFem++, <http://www.freefem.org/ff++/>, (n.d.).
- [83] J. Crank, P. Nicolson, A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type, *Advances in Computational Mathematics*. 6 (1996) 207–226.
- [84] Visit, <https://wci.llnl.gov/codes/visit>, (n.d.).
- [85] Paraview, www.paraview.org, (n.d.).
- [86] V. Gaspard, Interactions Hydrogène-Plasticité dans les Alliages Ferritiques, N° ordre de thèse : 2014 EMSE 0730 - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne 2014.
- [87] R.-H. Song, S. Pyun II, R.A. Oriani, Hydrogen Permeation Through the Passivation Film on Iron by Time-Lag Method, *Journal of The Electrochemical Society*. 137 (1990) 1703.
- [88] A.M. Sukhotin, E.V. Sapelova, M.D. Reingeverts, Investigation of passivating film on iron by proton diffusion method, *Corrosion Science*. 25 (1985) 93–98.
- [89] Gmsh, geuz.org/gmsh, (n.d.).

Articles

Etude expérimentale et modélisation des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et le comportement en fatigue d'un acier à haute limite d'élasticité

Liste des articles présentés :

Partie I : Fragilisation par l'hydrogène/Hydrogen embrittlement	99
Article I : Effects of cyclic plastic strain on hydrogen environment assisted cracking in high-strength steel	100
Article II : Numerical analysis of the micro-notch effect on hydrogen assisted cracking of high strength steel under monotonic and cyclic loading.....	112
Partie II : Fatigue	135
Article III : Experimental investigations of internal and effective stresses during fatigue loading of high-strength steel	136
Partie III : Piégeage de l'hydrogène/Hydrogen trapping	151
Article IV : Palladium coating on quenched-tempered martensitic steel for hydrogen electrochemical permeation tests.....	152
Article V : Mobility and trapping of hydrogen in high-strength steel.....	164
Article VI : Hydrogen trapping sites evolution during fatigue loading of high-strength steel.....	174

Partie I. Fragilisation par l'hydrogène/Hydrogen embrittlement

Ce chapitre est composé de deux articles. Le premier est publié dans les actes de la conférence internationale « Hydrogen 2012 ». Il a fait l'objet d'une révision par un comité de lecture. Le second article a été soumis dans « Metallurgical and Materials Transactions A » et est en cours de révision.

Ces deux articles relient les paramètres micro-mécaniques sur un fond d'entaille au phénomène de fissuration assisté par l'hydrogène. Le premier article présente uniquement les résultats sur l'amorçage de la fissure, tandis que le second est plus complet.

Effects of cyclic plastic strain on hydrogen environment assisted cracking in high-strength steel

Effets de la déformation plastique cyclique sur la fissuration assistée par l'hydrogène d'un acier à haute résistance

Résumé

Des essais de fatigue à amplitude de contrainte imposée ont été réalisés sur des éprouvettes micro-entaillées en acier à haute limite d'élasticité S690QL (EN 10137-2). Ces essais ont été effectués à l'air et en solution saline sous protection cathodique. Les éprouvettes ont été modélisées et leur comportement mécanique a été simulé par des calculs par éléments finis. Une loi d'écrouissage non-linéaire combinant une loi d'écrouissage isotrope et une autre cinématique a été utilisée. Ce modèle est capable de reproduire l'adoucissement cyclique et l'effet Rochet caractéristique du matériau. Les champs de contrainte et de déformation plastique ont été calculés dans la zone proche de l'entaille. Les résultats montrent une forte dépendance de l'amorçage de la fissure avec l'accumulation de déformation plastique. Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène sont alors discutés par rapport au réarrangement des structures de dislocations en fatigue.

Abstract

Cyclic loading tests were performed on micro-notched samples of high-strength steel S690QL (standard EN 10137-2) in air and under cathodic polarization in a saline solution. These specimens were modeled and their behavior simulated by finite elements calculations with a combined nonlinear isotropic-kinematic hardening constitutive law. This model can simulate cyclic softening and ratcheting effect of the high-strength steel. Stress and strain fields in the vicinity of the notch-tip were calculated. Results show a strong dependence of the crack initiation with plastic strain accumulation. Hydrogen assisted cracking mechanism is discussed based on arrangements of dislocations structures.

Table of content

I. Introduction	102
II. Material and mechanical behavior	102
III. Hydrogen Assisted cracking tests.....	104
III.1. Micro-notched specimens.....	104
III.2. Tests procedure	105
IV. Material modeling.....	105
IV.1. Behavior modeling	105
IV.2. Calibration and validation of the model.....	106
IV.3. Simulation of initiation stage of cracking tests.....	106
V. Analysis of the notch-tip	107
Conclusions.....	109

I. Introduction

The interest in the use of high-strength steels as structural materials is both environmental and economic since it allows lightening the weight of structures. Nevertheless, these materials are very sensitive to hydrogen effect which could be responsible of severe damages in the presence of hydrogen sources. Many studies have shown that this sensitivity increases with the mechanical strength of steels [1]. Furthermore in hydrogenating conditions, tensile properties and fatigue behavior are modified [2-5]. The sensitivity to surface defects is also affected by hydrogen [6]. Indeed both effect of hydrostatic stress gradient on the chemical potential of hydrogen and localization of plastic strain at defect-tips promote the increase of hydrogen content and hydrogen-plasticity interactions.

In this paper, we present an experimental method and simulation procedure to investigate and quantify the role of plastic strain, stress and hydrogen trapping on the mechanisms of initiation and propagation of cracking of quenched and tempered martensitic steel in a hydrogenating environment. Mechanical tests at constant and cyclic loading were performed on micro-notched specimens under cathodic polarization in de-aerated saline solution. The strain hardening (or softening) rate at notch-tip was fitted by controlling the maximum stress, the stress ratio and the number of cycles applied. Specimens were instrumented to monitor crack initiation and crack growth rate with a DCPD (Direct Current Potential Drop) method. Added to these tests, numerical simulations on finite elements code ZeBuLon have modeled the mechanical behavior of the steel at the micro-notch root. Stress and strain fields in the vicinity of notch-tip have been determined.

This paper is divided in four parts. In the first one, we present the material and its mechanical behavior. The second part deals with the procedure for hydrogen assisted cracking (HAC) tests, and explains the role of micro-notch on specimens. Then, the combined nonlinear isotropic-kinematic hardening material constitutive law used to model the behavior of the steel is presented in detail. Finally, experimental results on crack initiation are analyzed and discussed based on FE calculations of stress and plastic strain fields at notch-tip.

II. Material and mechanical behavior

The material of the study is a high-strength steel S690QL (EN 10137-2, ASTM A514). It presents a tempered martensitic microstructure (see Fig. 1) consisting of laths of about 200nm wide gathered in blocks and packets included in prior austenite grain. Cementite along lath boundaries was observed. The austenitizing temperature is 920°C. The duration and temperature of the tempering are two hours at 550°C. Prior austenite grain size is ranging from 10 to 20µm. No retained austenite has been detected by X-Ray analysis.

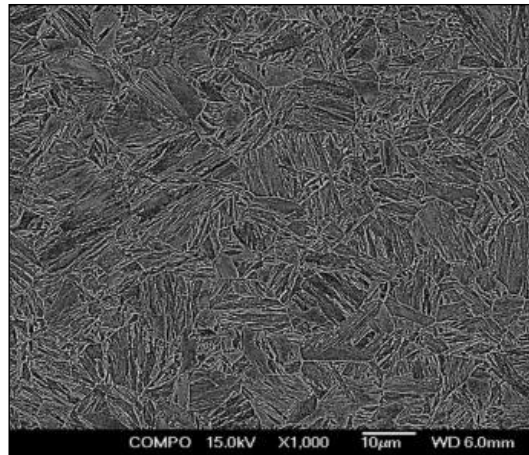


Fig. 1: SEM observation of the microstructure of S690QT steel

Yield stress, ultimate tensile stress and elongation are respectively 726 MPa, 900 MPa and 21.8%. This steel presents a typical cyclic softening under fatigue cycling as shown in Fig. 2a. If cumulative plastic strain is defined as the accumulation of plastic strain whatever the direction of loading (here twice the number of cycle time the plastic strain amplitude), the softening can be divided in two stages (see Fig. 2b): a strong softening stage up to a cumulative plastic strain value of about 2 followed by a weak softening corresponding to a pseudo stability stage.

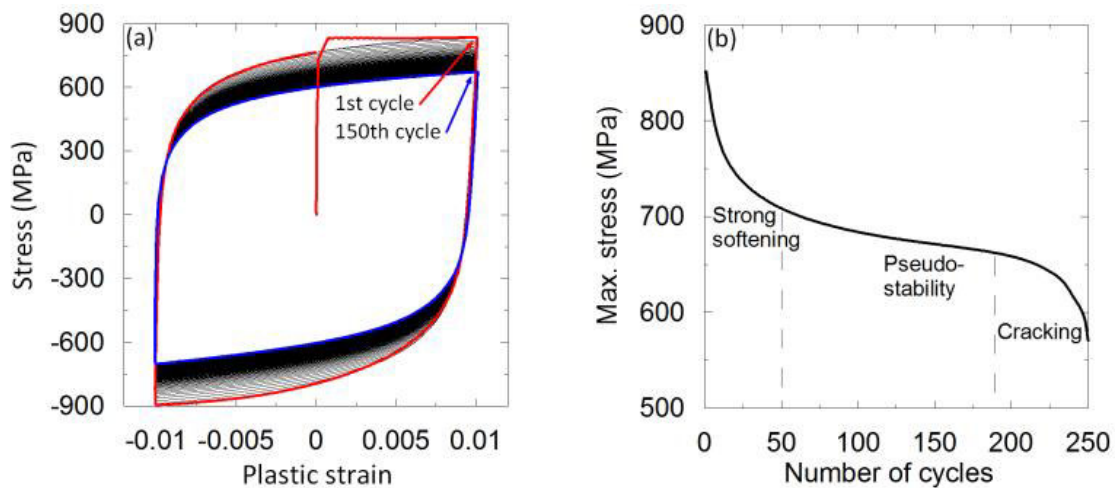


Fig. 2: (a) Hysteresis loops under fatigue loading (plastic strain amplitude of 2% at plastic strain rate of $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), (b) Maximal stress vs. number of cycles

Cyclic softening is controlled by the microstructure of the material [7-9]. During cyclic loading, density of dislocations decreases inside subgrains and the size of these subgrains can increase with plastic strain accumulation.

III. Hydrogen Assisted cracking tests

III.1. Micro-notched specimens

HAC tests have been performed on micro-notched specimens. Notches were machined with a precision saw wire in order to avoid strain hardening. Notch radius is $40\mu\text{m}$ and depth is about $300\mu\text{m}$. This specific geometry of specimens has some interesting advantages. First of all, a notch provides a plastic zone that might concentrate hydrogen-plastic strain interactions. As a result, a single crack initiates on the notch-tip and so cracking can be monitored by a DCPD method to determine crack initiation and brittle crack growth rate, as used in this study (see Fig. 3 as an example of an in situ crack monitoring). Moreover, complex but controlled stress and strain fields can be developed on the notch-tip with simple loadings. Thanks to tensile-tensile fatigue tests with different load ratios R , plastic strain can be accumulated on the notch-tip (see Fig. 4).

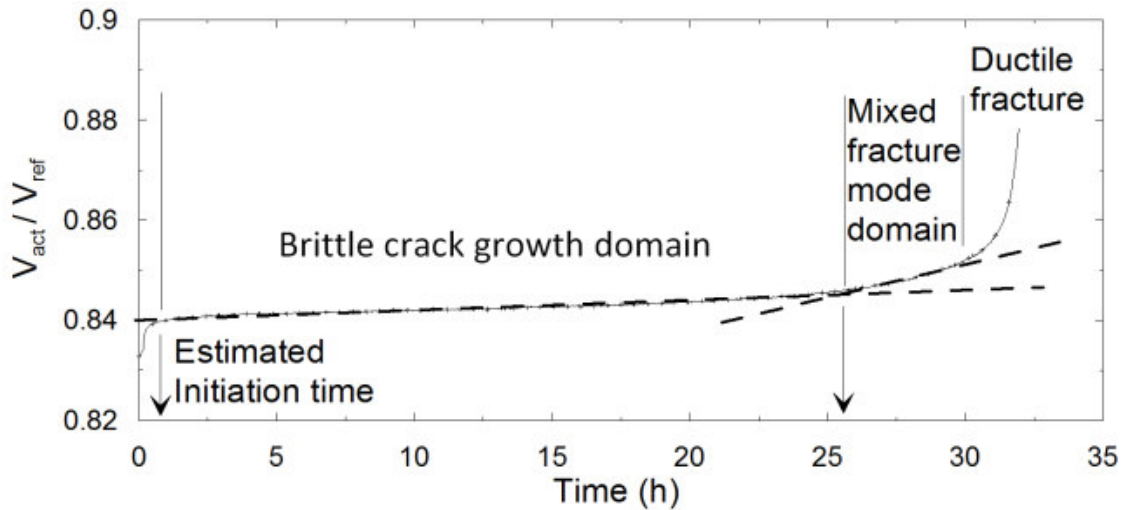


Fig. 3: In situ monitoring of cracking by DCPD method

No direct measurement of the level of stress and strain on the notch-tip can be made. Some simulations have to be developed to estimate these parameters. This modeling is discussed in the next part.

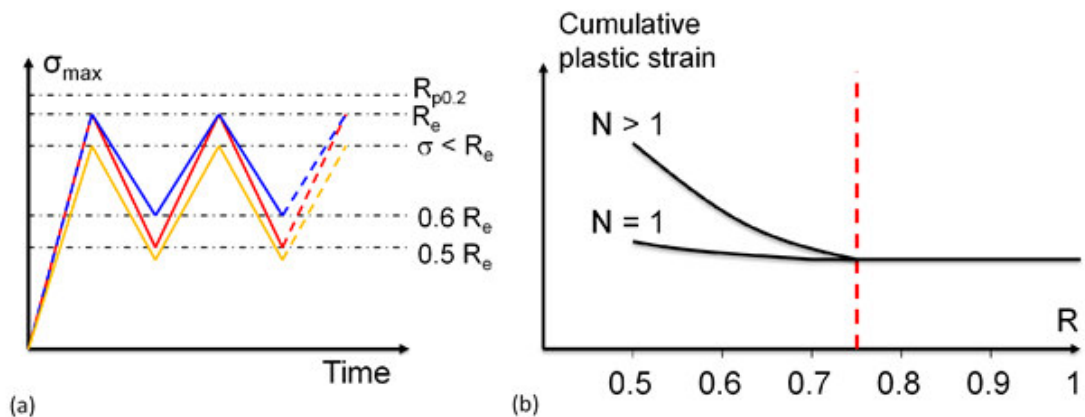


Fig. 4: (a) Tensile-tensile fatigue loading, (b) notch-tip response to tensile-tensile solicitations (experimental and simulation results)

III.2. Tests procedure

Specimens are hydrogen charged by cathodic polarization in 30 g.L⁻¹ NaCl solution at -1200 mV/SCE. The solution was de-aerated and buffered at pH 4.5 by bubbling in a gas mixture of nitrogen with 7% of carbon dioxide. The charging process was applied 12 hours before the mechanical loading and maintained throughout tests.

Levels of plastic strain and strain softening are controlled using tensile-tensile tests as discussed earlier and represented in Fig. 4. The remote stress value varies from 88 to 95% of the yield strength and load ratios from 0.5 to 0.8. Frequency has been chosen equal to 10⁻³Hz. These tests lead to a gradual cyclic softening where accumulated plastic strain at micro-notch-tip depends on load ratio and number of cycles.

IV. Material modeling

IV.1. Behavior modeling

Many constitutive laws have been developed to model mechanical behavior of metals. Isotropic and kinematic laws derive from thermodynamical formulation [10, 11]. Combined laws were then developed [12, 13] to allow description of phenomena as Bauschinger effect, ratcheting effect and cyclic softening/hardening which occur around the notch. This kind of law is necessary to describe accurately the behavior of the steel.

Two hardening variables are used to describe this model. The backstress tensor \underline{X} is the kinematic variable and the thermodynamic force R is the scalar isotropic variable. From a mechanical point of view, kinematic hardening is the displacement of the center of the yield surface and isotropic hardening is the expansion/contraction of this surface.

Their evolution equations are:

$$\underline{\dot{X}} = \sum_i \underline{\dot{X}}_i \quad \text{with} \quad \underline{\dot{X}}_i = c_i \dot{\underline{\epsilon}}^p - \gamma_i \underline{X}_i \dot{p} \quad \text{Eq.1}$$

$$\dot{R} = b(Q - R)\dot{p} \quad \text{Eq.2}$$

where c_i , γ_i , b , Q are material dependent constants. One way to take into account the isotropic hardening is to introduce a function of the cumulative plastic strain $c_i(p)$ in the kinematic variable \underline{X} :

$$\underline{\dot{X}}_i = c_i(p) \dot{\underline{\epsilon}}^p - \gamma_i \underline{X}_i \dot{p} \quad \text{with} \quad c_i(p) = \frac{C_i}{\sigma^0(p)} \quad \text{Eq.3}$$

c_i is a material dependent constant and $\sigma_0(p)$ is an exponential law which modeled the isotropic hardening:

$$\sigma^0(p) = \sigma_y + Q(1 - e^{-bp}) \quad \text{Eq.4}$$

where σ_y is the strain-independent yield stress; Q is the asymptotic value when the saturated stage is reached; b is the rate at which the stage is attained.

This model has been implemented in the finite elements code ZeBuLon.

IV.2. Calibration and validation of the model

Model parameters identification is based on low cycle fatigue tests at different plastic strain amplitude (from 0.4 to 4%) and at constant strain rate ($5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Using graphical optimization, the model has been fitted to experimental data. An initial work hardened state has been considered through an initial backstress tensor.

A simulated low cycle fatigue test at 1% of plastic strain amplitude is presented in Fig. 5a and results are compared to experimental data in Fig. 5b. The model follows quite well the cyclic softening of the material and shapes of hysteresis loops are in accordance with experimental observations.

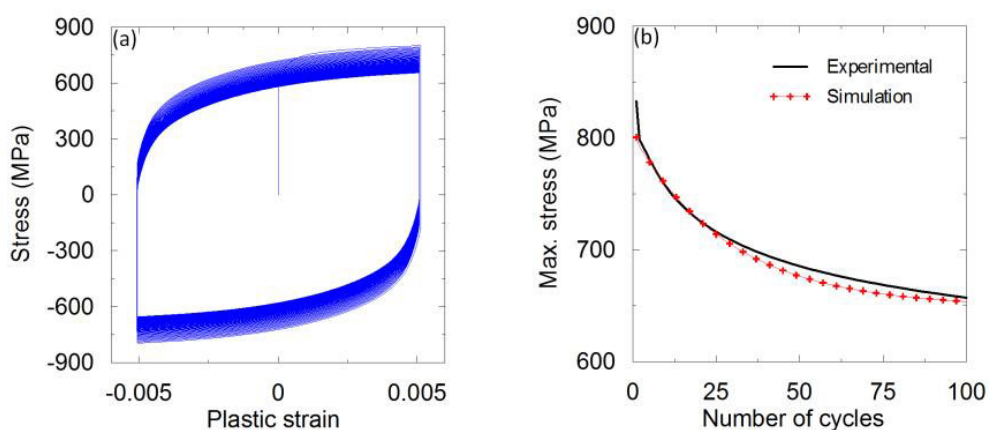


Fig. 5: (a) Simulated hysteresis loops for plastic strain amplitude of 1%, (b) maximal stress vs. number of cycles from simulation and experimental data.

IV.3. Simulation of initiation stage of cracking tests

Tensile-tensile fatigue tests on notched specimens have been simulated on FE code ZeBuLon. The mesh around the notch and the integration point used for stress and strain calculations is presented in Fig. 6a.

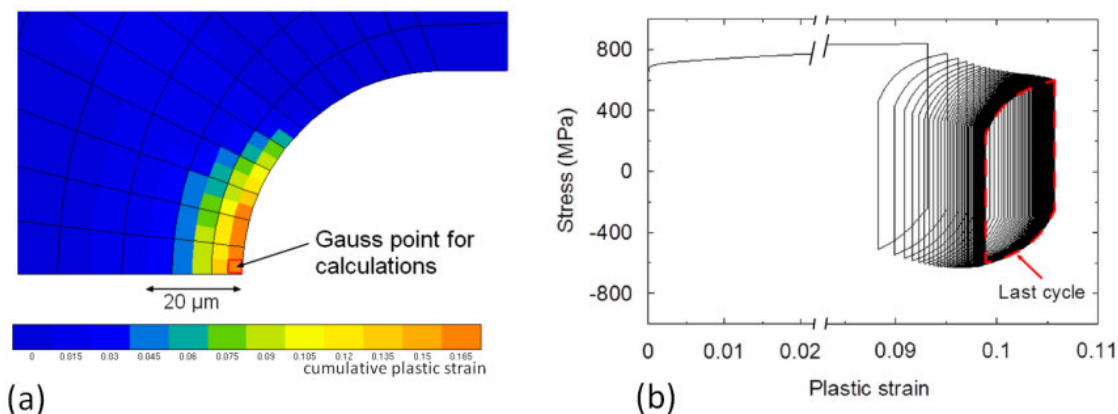


Fig. 6: (a) Mesh around the notch, (b) notch-tip response to tensile-tensile cycling (simulation for $R=0.5$ and $\sigma_{max}=88\%YS$)

Stress vs. plastic strain on the notch-tip is plotted in Fig. 6b. The notch exhibits an asymmetric loading during the first cycles which leads to a ratcheting effect on the plastic strain. Accumulation of plastic strain is responsible of a strong softening till a saturation stage. The softening is related to relaxation of the mean stress down to zero and intrinsic softening of the material with cumulative plastic strain.

V. Analysis of the notch-tip

Crack initiation times for tensile-tensile tests performed in hydrogenating environment are obtained with DCPD method and reported in Fig. 7 as a function of load ratios. The maximum initial stresses on the notch-tip, $\sigma_{\text{notch-tip}}$, calculated by FE are also reported on the graph. They are ranged from 831 to 843 MPa.

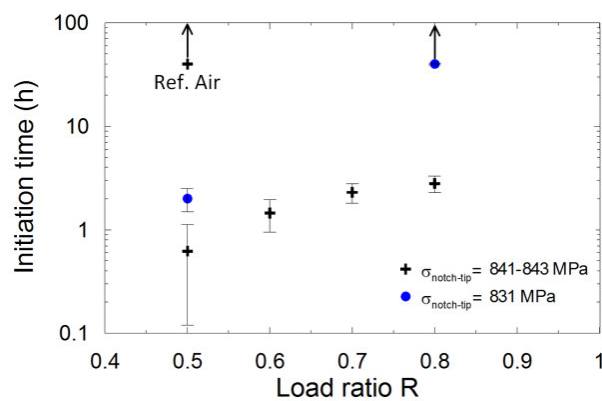


Fig. 7: Initiation times of tensile-tensile fatigue tests in hydrogenating conditions (except for reference in air, black cross in the top left-hand corner)

The crack initiation time clearly depends on stress and load ratio applied. For a given maximum stress applied, the greater is the load ratio the longer is the initiation time. While for a given load ratio, increasing applied stress decreases the initiation time. For the higher load ratio ($R=0.8$), no crack initiation occurred at the lowest $\sigma_{\text{notch-tip}}$. Similarly, test performed in air in the harshest mechanical conditions has no crack.

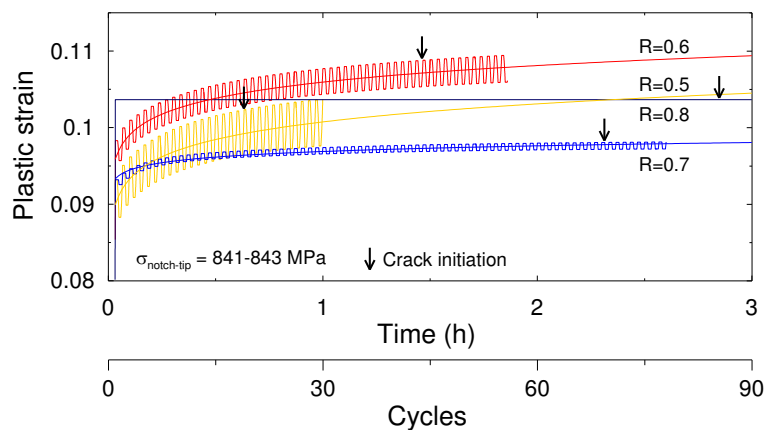


Fig. 8: Plastic strain vs. number of cycles at different load ratios

Investigations with the FE model show that for a given maximum stress applied, the greater is the load ratio the smaller is the swept amplitude of stress and plastic strain at each cycle (see Fig. 8 for plastic strain). Consequently, the cumulative plastic strain is more important for low load ratios. Increasing load ratio up to 0.8 reduces the strain amplitude to zero and no more plastic strain occurs after the first quarter of cycle.

The evolution of the maximum stress at the notch-tip during first cycles is represented in Fig. 9. For load ratios smaller than 0.8, cyclic softening occurs in three stages: an initial strong softening with a rate identical for all the conditions of loading explored; a second stage where the rate decreases; and a saturation stage with a small and constant rate of softening.

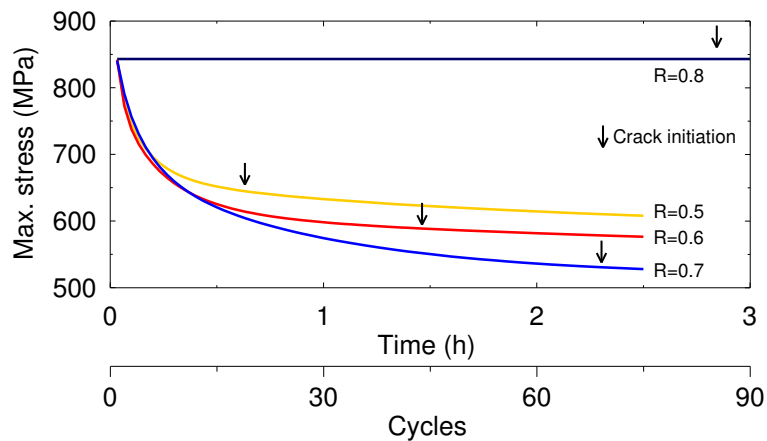


Fig. 9: Evolution of maximum stress at different load ratios

At R=0.5, the saturation stage begins at about 15 cycles, much earlier than at 0.6 and 0.7. It indicates that increasing the stress amplitude, and so the plastic strain amplitude, contributes to reach more quickly the saturation stage. Plastic strain accommodation to the mechanical loading is faster. The maximum stress at notch-tip on the saturation stage depends on the level of initial mean stress. At high R-ratios, the mean stress is important which induces a high cyclic softening. For smaller R-ratios, the initial mean stress is lower so cyclic softening is weaker. Crack initiations (see arrows in Fig. 9) occur at the beginning of the saturation stage, so crack initiation times seem to be shorter as maximum stress at notch-tip is high. Nevertheless, test at R=0.8 shows this is not the only factor of HAC damage.

FE calculations for tests loaded at $\sigma_{\text{notch-tip}} = 831\text{MPa}$ present similar results: no accumulation of plastic strain at R=0.8 whereas plastic strain occurs at each cycle at R=0.5 and so cumulative plastic strain increases with time (see Fig. 10). Compared to previous results crack initiation is delayed by a factor of three at least at R=0.5 but no crack has been detected at R=0.8. In this last condition, stress applied seems to be too low to initiate a crack. Consequently HAC at R=0.5 can be attributed to plastic strain accumulation.

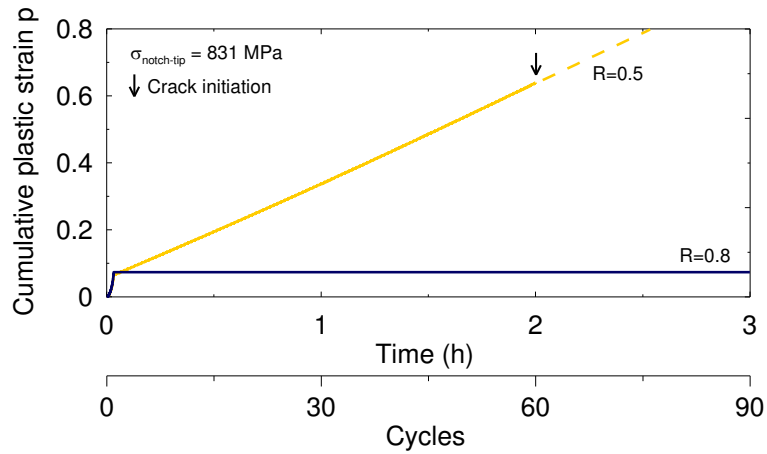


Fig. 10: Accumulation of plastic strain at lower maximum stress

Conclusions

A local approach of fracture method has been developed to investigate sensitivity to HAC of a high strength steel S690QT. Cyclic behavior has been modeled by FE using a combined nonlinear isotropic-kinematic hardening constitutive law. Calculations of local mechanical variables were used to analyze HAC tests.

Crack initiation time depended on both cumulative plastic strain and current value of stress at notch-tip. At load ratios below 0.8, plastic strain occurred at each cycle which contributes to decrease initiation time even when local stress is decreased. Moreover, when stress is not high enough to initiate a crack, accumulation of plastic strain and modifications of microstructure associated can trigger the cracking conditions.

References

- [1] Hirth, J. P., 1980, "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel", *Metall Mater Trans A*, 11, pp. 861-890
- [2] Brass, A.-M., Chêne, J., 2006, "Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequences on the tensile properties", *Corros Sci*, 48, pp. 3222-3242
- [3] Hardie, D., Charles, E. A., Lopez, A. H., 2006, "Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels", *Corros Sci*, 48, pp. 4378-4385
- [4] Huneau, B., Mendez, J., 2006, "Evaluation of environmental effects on fatigue crack growth behaviour of a high strength steel in a saline solution with cathodic protection", *Int J Fatigue*, 28, pp. 124-131
- [5] Murakami, Y., Matsuoka, S., 2010, "Effect of hydrogen on fatigue crack growth of metals", *Eng Fract Mech*, 77, pp. 1926-1940
- [6] Sofronis, P., McMeeking, R. M., 1989, "Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip", *J Mech Phys Solids*, 37, pp. 317-350
- [7] Chai, H. F., Laird C., 1987, "Mechanisms of cyclic softening and cyclic creep in low carbon steel", *Mater Sci Eng*, 93, pp. 159-174
- [8] Fournier, B., et al., 2009, "Microstructural evolutions and cyclic softening of 9%Cr martensitic steels", *J Nucl Mater*, 386-388, p. 71-74
- [9] Giordana, M. F. et al., 2012, "Microstructure evolution during cyclic tests on EUROFER 97 at room temperature. TEM observation and modelling", *Mater Sci Eng A*, 550, pp. 103-111
- [10] Prager, W., 1956, "A new method of analyzing stresses and strains in work-hardening plastic solids", *ASME J Appl Mech*, 23, pp. 493-
- [11] Ziegler, H., 1959, "A modification of Prager's hardening rule", *Quart Appl Math*, 17, pp. 55
- [12] Armstrong, P. J., Frederick, C. O., 1966, "A mathematical representation of the multiaxial Bauschinger effect", *Materials at high temperature*, 24, pp. 1-26
- [13] Chaboche, J.-L., 1991, "On some modifications of kinematic hardening to improve the description of ratcheting effect", *Int J Plasticity*, 7, pp. 661-678
- [14] Kim, D. W., Kim S. S., 2012, "Contribution of microstructure and slip system to cyclic softening of 9 wt.%Cr steel", *Inter J Fatigue*, 36, pp. 24-29
- [15] Nagumo, M., Sekiguchi, S., Hayashi, H., Takai, K., 2003, "Enhanced susceptibility to delayed fracture in pre-fatigue martensitic steel", *Mater Sci Eng A*, 344, pp. 86-91.

Numerical analysis of the micro-notch effect on hydrogen assisted cracking of high strength steel under monotonic and cyclic loading

Analyse numérique des effets d'une micro-entaille sur la fissuration assistée par l'hydrogène d'un acier à haute résistance sous chargements mécaniques monotones et cycliques

Résumé

La sensibilité à la fissuration assistée par l'hydrogène d'un acier martensitique trempé et revenu de type S690 QL a été étudiée par une approche locale de la rupture. Des essais monotones et cycliques ont été effectués sur des éprouvettes micro-entaillées sous chargement cathodique en hydrogène. La réponse mécanique du matériau en avant de l'entaille a été simulée par calculs par éléments finis. Une loi non-linéaire d'érouissages combinés, isotrope et cinématique, a été utilisée. Le temps d'amorçage de la fissure et la vitesse de fissuration ont été mesurés par une méthode de suivi électrique. Pour les essais à charge constante, l'amorçage de la fissure dépend de la contrainte appliquée et de la déformation plastique. Pour les essais cycliques, la déformation plastique cumulée et le niveau de contrainte sur le fond de l'entaille sont les paramètres prépondérants.

Abstract

The sensitivity to hydrogen assisted cracking of tempered martensitic steel S690QL is investigated based on a local approach of fracture. Monotonic and cyclic load tests are performed on micro-notched specimens under cathodic hydrogen charging. Mechanical behavior at the notch-tip is simulated by finite elements using a combined nonlinear isotropic-kinematic hardening constitutive law. Crack initiation times and crack growth rates are measured using direct current potential drop. For constant load tests, crack initiation depends on the applied stress and plastic strain. For cyclic load tests, cumulative plastic strain and the current stress level at the notch tip are the relevant parameters.

Table of content

I. Introduction	114
II. Hardening model and simulation.....	115
II.1. Behavior of the high strength steel S690QL.....	115
II.2. Cyclic hardening behavior	117
II.3. Calibration and validation of the model	118
II.4. Calculation on notched specimens	120
III. Material and experimental procedure for hydrogen-assisted cracking tests	121
III.1. Material	121
III.2. Micro-notched specimen geometry.....	121
III.3. Monotonic and cyclic tensile tests in hydrogenating environment	122
III.4. Tests analysis.....	123
IV. Results	124
IV.1. Constant load tests	124
IV.2. Cyclic fatigue tests – Crack initiation stage.....	126
IV.3. Cyclic fatigue tests – Crack growth stage.....	128
V. Discussion.....	129
Conclusions.....	130

I. Introduction

By offering potential weight savings in structural applications, the use of high-strength steels provides both economic and environmental efficiency. However, these materials may be sensitive to environmentally-assisted fracture, and particularly to hydrogen-assisted damage or hydrogen-assisted Stress Corrosion Cracking (SCC). Sources of hydrogen may be external by galvanic corrosion or cathodic over-protection, or internal, resulting from a lack of protection during welding for instance. Numerous studies have shown that this sensitivity increases with the mechanical strength of steels [1–5]. In hydrogenating conditions, tensile properties [4], [6–8] and fatigue behavior [9–11] are modified. The sensitivity to surface defects is also affected by the presence of hydrogen since both the effect of hydrostatic stress gradient on the chemical potential of hydrogen and the localization of plastic deformation at defect-tips favor the increase of hydrogen content and hydrogen-plasticity interactions [12–14].

The fatigue lifetime of materials in the high cycle fatigue regime is mainly controlled by initiation of a crack at the surface or sub-surface of the material [11], [15], [16]. For environment assisted fatigue, cracks tend to initiate at microstructural and micro-chemical heterogeneities such as precipitates, non-metallic inclusions, corrosion defects (pits or crevices), notches and dislocations structures (persistent slip bands or dislocations cell walls). For materials without pre-existent critical defects and under cathodic protection, so in hydrogenating environment and without surface corrosion defects, initiation is mainly related to hydrogen content, dislocations structures and local stress. The presence of notches or surface defects can also significantly reduce fatigue lifetime of a material by stress localization and hydrogen-plasticity interactions [11].

It was observed that there are two modes of hydrogen assisted cracking (HAC) in quenched and tempered ferritic steels [17], [18]. One is a brittle mode of cracking that takes place along prior-austenite grain boundaries. The other mode is transgranular with respect to the prior austenite microstructure and is called quasi-cleavage because of the aspect of fracture surfaces. There is no generally accepted explanation for what constitutes the crack path in this case, but it has been suggested [19] that decohesion along glide-planes may be involved. Independently of possible embrittlement effects due to impurity segregation that may occur in steels, it has been shown that both severe hydrogen charging and low strain rates favor this mode of cracking along prior-austenite grain boundaries [20], while in conditions of moderate hydrogen activity, hydrogen-plasticity interactions prevail [21]. In this case, one may expect a strong effect of the cumulative plastic strain on hydrogen trapping, and in turn on crack initiation and propagation stages.

The effects of monotonic hardening and cyclic hardening/softening on the sensitivity to hydrogen assisted cracking of the S690QL (EN 10137-2) high strength steel are studied in conditions of moderate

hydrogen activity. Based on a local approach of fracture, experiments are conducted on specimens with a micro-notch to localize hydrogen-plasticity interactions and to cause early crack initiation. Various loading conditions are used, both monotonic and cyclic, and cathodic hydrogen charging is performed in a NaCl solution without any poison that promotes hydrogen charging. The mechanical response at the root of a micro-notch is investigated as a function of the hardening behavior, for a given geometry and loading. The simulated evolution of the mechanical fields at the notch is confronted to experimental results in order to determine the influence of local mechanical conditions on crack initiation. The crack growth rate is also investigated, but only through experimental results.

The paper is divided in four parts. The first describes the simulation procedure to model the tension-compression mechanical response of the steel. The second part describes the experiments to investigate the sensitivity of the steel to HAC, as a function of the applied plastic strain and stress, whether cyclic or monotonic. The results are thoroughly reviewed in section 4 and discussed in section 5.

II. Hardening model and simulation

This section describes the experimental response of the material to cyclic loading, presents the model of hardening and the identification of the parameters.

II.1. Behavior of the high strength steel S690QL

Cyclic testing procedure: Low cycle fatigue tests are carried out with a servo-electric testing machine. They are controlled by plastic strain and performed at a constant strain rate $\dot{\epsilon}_p = 1.28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and plastic strain amplitudes from $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 0.2 \%$ up to $\pm 2 \%$. They are conducted up to 250 cycles, with a triangular wave form and R-ratio equal to -1. One specimen is for each applied $\Delta\epsilon_p$. Specimens are cylindrical with a 12 mm gauge length and a 6 mm diameter. Tests are performed in air at room temperature.

Tests results: The evolution of the maximum stress at each cycle, σ_{\max} , as a function of the cumulative plastic strain is presented in Figure 1. A continuous softening of the steel from the first cycle is shown at all investigated plastic strain amplitudes. Softening can be divided in two stages: a first rapid softening stage up to a cumulative plastic strain $p=2$ (see table 1) and a second one denoted as “pseudo-stable” stage as the stress keep decreasing with plastic strain accumulation by much slower than during firsts cycles. The expression of the cumulative plastic strain can be simplified in the case of tests controlled by plastic strain amplitude: $p = 2N\Delta\epsilon_p$

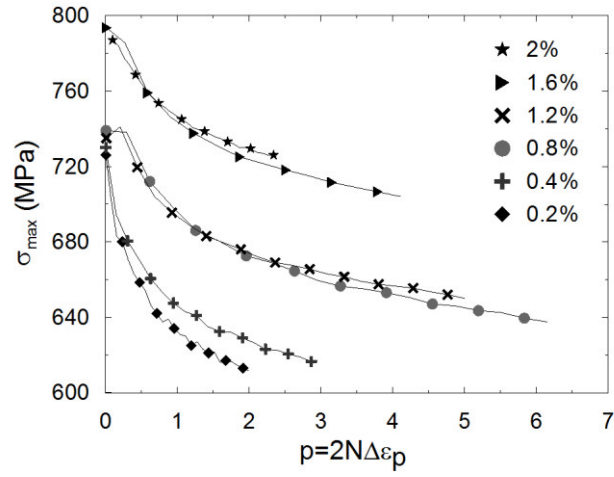


Fig.1. Cyclic softening of high strength steel S690QL as a function of plastic strain range $\Delta\epsilon_p/2$

Characteristic values for each hysteresis loop are extracted from experimental data and used for identification of the model parameters as described in Fig. 2 and table 1.

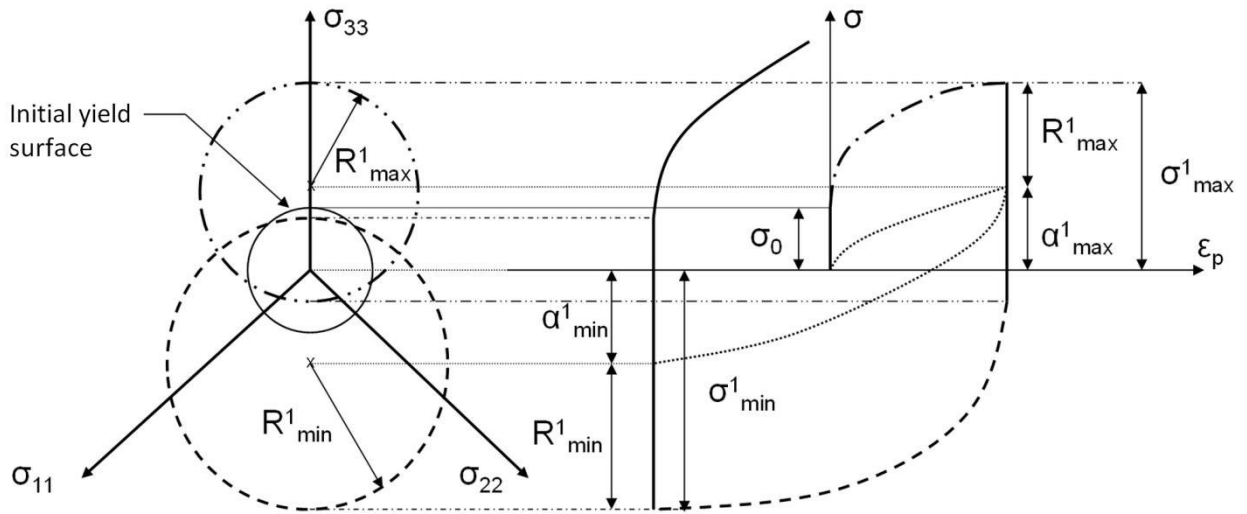


Fig.2. Schematic representation of isotropic and kinematic stress components in the principal-stress space during uniaxial fatigue test

Table 1: Characteristic values of a hysteresis loop

$\Delta\epsilon_p = \epsilon_{p\max} - \epsilon_{p\min}$	Plastic strain range (same for each cycle)
$p = 2N\Delta\epsilon_p$	Cumulative plastic strain (N is the number of cycle)
$\Delta\sigma^i = \sigma_{\max}^i - \sigma_{\min}^i$	Stress range at the i th cycle
$\Delta R^i = R_{\max}^i - R_{\min}^i$	Isotropic component of the stress range at the i th cycle
$\Delta X^i = X_{\max}^i - X_{\min}^i$	Kinematic component of the stress range at the i th cycle

The monotonic tensile behavior of steel S690QL is compared to the cyclic behavior on Fig. 3. Stresses reached at first and saturated cycles (for which $p=2$) are plotted as a function of the plastic strain at maximum of plastic strain amplitude of hysteresis loops. It shows a softening larger than 100 MPa at low plastic strain down to 40 MPa at $\varepsilon_p = 2\%$.

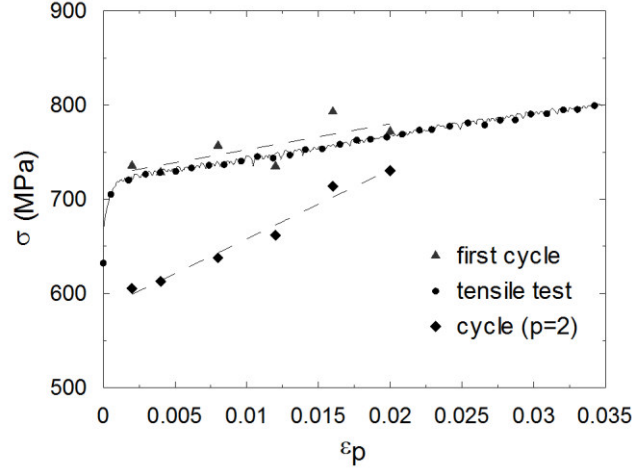


Fig.3. Monotonic tensile behavior compared to cyclic behavior (first cycle and saturated cycle at $p=2$)

II.2. Cyclic hardening behavior

The constitutive law used to model the behavior of the high strength steel S690QL derives from the formalism of standard generalized materials. It was first developed by Frederick and Armstrong [22] and completed by Chaboche [23]. It uses a nonlinear kinematic hardening law combined with an isotropic nonlinear term and allows the description of the Bauschinger effect.

The classical von Mises yield criterion is used. It depends on the state variables $\underline{\underline{\sigma}}, R, \underline{\underline{X}}$ (Eq.1).

$$f(\underline{\underline{\sigma}}, R, \underline{\underline{X}}) = J_2(\underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{X}}) - R - k_0 \quad \text{Eq.1}$$

where $\underline{\underline{X}}$ is the back-stress tensor; $\underline{\underline{\sigma}}$ is the Cauchy stress tensor; R is the thermodynamic force associated to the cumulative plastic strain p ; k_0 is the initial yield stress; and J_2 is the second invariant of the stress tensor.

The normality assumption with the consistency condition $df = 0$ lead to the equation for the plastic strain:

$$\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial f}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} = \frac{H(f)}{h} \left\langle \frac{\partial f}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} : \underline{\underline{\dot{\sigma}}} \right\rangle \frac{\partial f}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} = \dot{\lambda} \underline{\underline{n}} \quad \text{Eq.2}$$

where $\dot{\lambda}$ is the plastic multiplier; H is the Heaviside step function; h is the hardening modulus; $\underline{\underline{n}}$ is the normal to the yield surface:

$$\underline{\underline{n}} = \frac{3(\underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{X}})}{2 \cdot J_2(\underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{X}})} \quad \text{Eq.3}$$

where \underline{s} is the deviator part of the Cauchy stress tensor.

According to the von Mises criterion, the plastic multiplier rate is identical to the equivalent plastic strain rate and thus to the cumulative plastic strain rate:

$$\dot{\lambda} = \sqrt{\frac{2}{3} \underline{\dot{\varepsilon}}^p : \underline{\dot{\varepsilon}}^p} = \dot{p} \quad \text{Eq.4}$$

The hardening modulus b depends on both the isotropic and kinematic hardening.

The back-stress tensor \underline{X} is the kinematic variable and the thermodynamic force R is the scalar isotropic variable. Their evolutions are given by equations 5 and 6:

$$\underline{\dot{X}} = \sum_i \underline{\dot{X}}_i \quad \text{with} \quad \underline{\dot{X}}_i = c_i \dot{\varepsilon}^p - \gamma_i \underline{X}_i \dot{p} \quad \text{Eq.5}$$

$$\dot{R} = b(Q - R) \dot{p} \quad \text{Eq.6}$$

where c_p , γ_p , b , Q are material constants. Four different kinematic variables are used in this model to accurately reproduce the experimental behavior of the steel. Thus, both the domain near elastoplastic transition and the domain of high plastic strain are well fitted by the model. Moreover, the ratcheting effect is closer to experimental data in these conditions.

One way to take isotropic hardening into account is to introduce a function of the cumulative plastic strain $c_i(p)$ in each kinematic variable \underline{X}_i :

$$\underline{\dot{X}}_i = c_i(p) \dot{\varepsilon}^p - \gamma_i \underline{X}_i \dot{p} \quad \text{with} \quad c_i(p) = \frac{C_i}{\sigma^0(p)} \quad \text{Eq.7}$$

C_i is a material constant and $\sigma^0(p)$ is an exponential law that models isotropic hardening:

$$\sigma^0(p) = \sigma_y + Q(1 - e^{-bp}) \quad \text{Eq.8}$$

where σ_y is the strain-independent yield stress; Q is the asymptotic value when the saturated stage is reached; b is the rate at which the stage is attained.

Finally, the hardening modulus b is described by the equation:

$$h = C - \frac{3}{2} \gamma \underline{X} : (\underline{s} - \underline{X}) + b(Q - R) \quad \text{Eq.9}$$

This model has been implemented in the Finite Element (FE) code ZeBuLon [24] and used for numerical simulations in this study.

II.3. Calibration and validation of the model

Model parameters identification is based on uniaxial tension-compression low cycle fatigue tests. In this case, the evolution equations can be written as follow:

- For isotropic variables, integrating Eq.6 over each cycle gives the evolution of the maximum stress at each cycle σ_{max} :

$$\sigma_{\max} = X_M + k_0 + Q(1 - e^{-bp}) \quad \text{Eq.10}$$

By considering the maximum value X_M of the kinematic hardening as constant, this equation is re-written:

$$\frac{\sigma_{\max} - \sigma_{M_0}}{\sigma_{M_s} - \sigma_{M_0}} = 1 - \exp(-2b\Delta\varepsilon_p N) \quad \text{Eq. 11}$$

With $p = 2\Delta\varepsilon_p N$, $\sigma_{M_s} - \sigma_{M_0} = Q$, and σ_{M_0} , σ_{M_s} the maximum stresses at the first and stabilized cycles, respectively.

- For the kinematic variables, the evolution equation for tension-compression test is:

$$X = \sum_i \nu \frac{C_i}{\gamma_i} + \left(X_0 - \nu \frac{C_i}{\gamma_i} \right) \exp(-\nu \gamma_i (\varepsilon_p - \varepsilon_{p0})) \quad \text{Eq.12}$$

with $\nu = \pm 1$ depending on the flow direction.

Identification process of material parameters is performed by considering saturated cycles at different plastic strain amplitudes. The model is graphically fitted to experimental data. Furthermore, an initial work hardening of the material is considered as tensile and compressive properties of the material are different. Indeed, residual stresses and texture from rolling remain after the tempering of the steel. Thus, an initial back-stress tensor is used with $X_{22}=190$ MPa. This parameter modifies only the first cycle, but it is necessary to fit with the initial flow stress from experimental data.

Table 2: Parameters of the model (Eq.10-12)

E	210 GPa	C1	36000	C3	3600
σ_0	500 MPa	γ_1	1200	γ_3	30
Q	-102 MPa	C2	56000	C4	675
b	1.2	γ_2	320	γ_4	15

Table 2 provides the set of identified parameters. Experimental and modeled hysteresis loops for plastic strain amplitude of 1.2% are presented on Fig.4a. Experimental maximum stress σ_{\max} vs. cumulative plastic strain and model responses are presented on Fig.4b. The initial flow stress is in accordance with experimental data, and the experimental cyclic softening of the material is accurately simulated by the model.

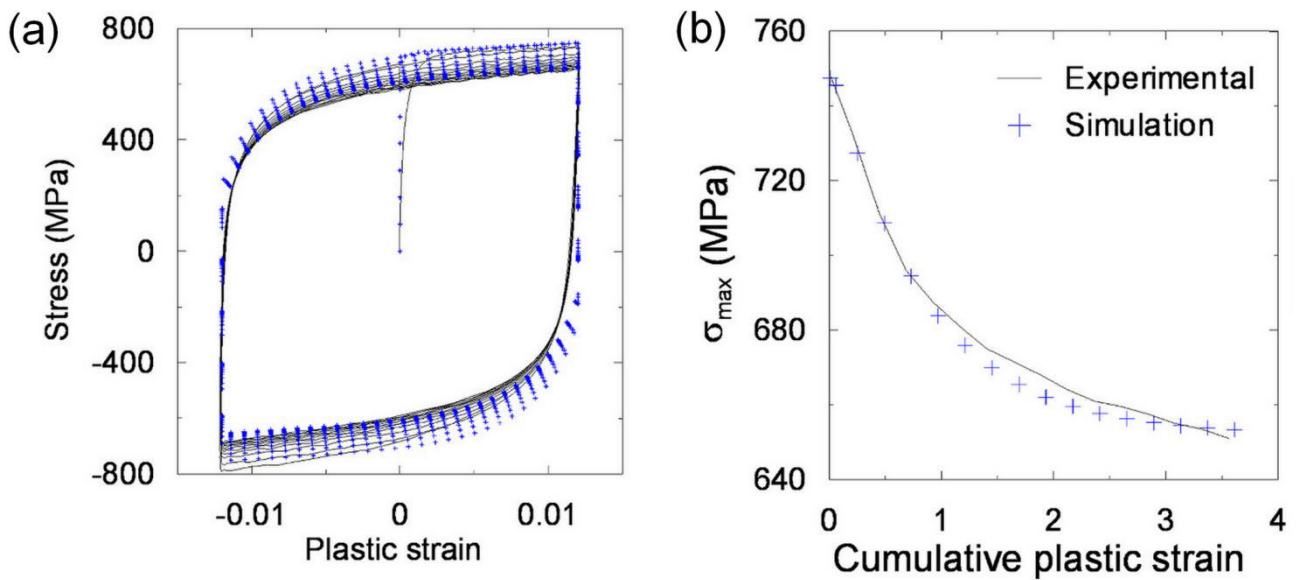


Fig. 4. Comparison between experimental data and results of the simulation for plastic strain controlled cycle fatigue tests at $\Delta\varepsilon_p/2 = 1.2\%$

II.4. Calculation on notched specimens

FE calculations are also performed on notched specimens for tensile fatigue tests.

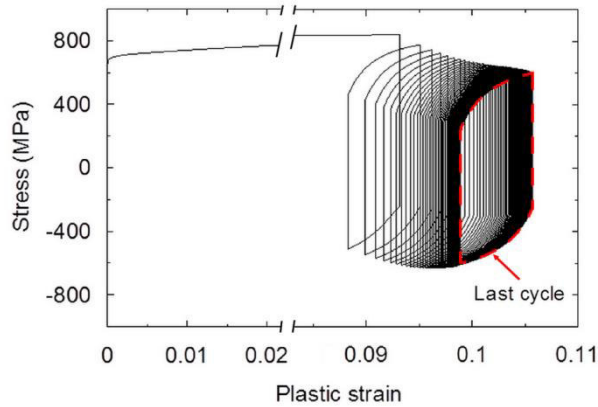


Fig. 5. Simulation of the mechanical behavior at notch-tip of the TTL-03 test with R-ratio equal to 0.5, up to 100 cycles

Fig. 5 displays the stress *vs.* plastic strain hysteresis loops at the notch tip of a simulated test with a load ratio $R= 0.5$ and an applied stress of 690 MPa. An asymmetric loading during the first cycles is obtained from calculation. This behavior is related to the kinematic hardening. This asymmetry leads to a ratcheting effect, i.e. a plastic strain accumulation until saturation, resulting from combination of kinematic and isotropic hardenings. Then, the relaxation of the average stress from a positive value down to zero contributes to the reduction of the load asymmetry, which finally removes the ratcheting effect on strain. In parallel, due to cyclic softening of the material from the isotropic hardening, the stress amplitude decreases with the number of cycles and the plastic strain amplitude slightly increases.

III. Material and experimental procedure for hydrogen-assisted cracking tests

III.1. Material

The chemical composition of high strength steel S690QL is given in table 3. It is quenched and tempered martensitic steel. Austenitization was performed at 920°C before water quenching. The duration and temperature of the tempering were two hours at 550°C. Prior austenite grain size is ranging from 10 up to 20 μm . The material exhibits a martensitic microstructure (Fig. 6a) consisting of thin 200 nm wide laths, with low quantities of cementite distributed within and along lath boundaries and along prior austenite grain boundaries (Fig. 6b).

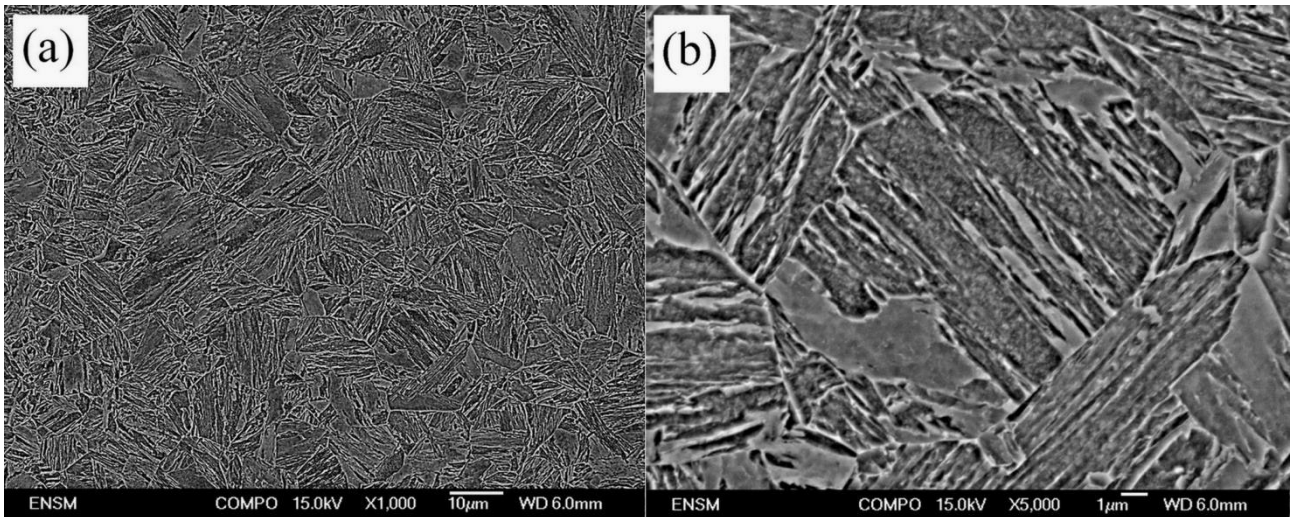


Fig. 6. Microstructure of steel S690QL at low (a) and high (b) magnification

No retained austenite was revealed by X-ray analysis. The corresponding mechanical properties are shown in table 4.

Table 3: Chemical composition of steel S690QL (weight %)

C	Si	Mn	Mo	Nb	Ni	S	P	V	B	Cr	Fe
0.16	0.35	1.35	0,4	≤ 0.1	0.77	0.0015	≤ 0.02	≤ 0.01	≤ 0.004	0.84	Bal.

Table 4: Mechanical properties of steel S690QL

	YS (MPa) at $\epsilon_p=0.2\%$	UTS (MPa)	Elongation (%)
Steel S690QL	726	900	21.8

III.2. Micro-notched specimen geometry

The used specimen geometry is shown on Fig. 7a. Specimens have a gauge length of 12 mm and a 4 mm wide square section. A micro-notch is machined on one side of the specimen, halfway along the gauge

length, with a constant notch root radius of 40 μm and a depth set between 170 μm and 300 μm (Fig. 7b), depending on the applied loading conditions. Micro-notch machining is conducted slowly, using a precision saw wire, in order to avoid any local strain hardening at the notch root. The aim is to provide a localized plastic zone that may trigger local hydrogen–deformation interactions mechanisms and cause early crack initiation under various loading and stress triaxiality conditions.

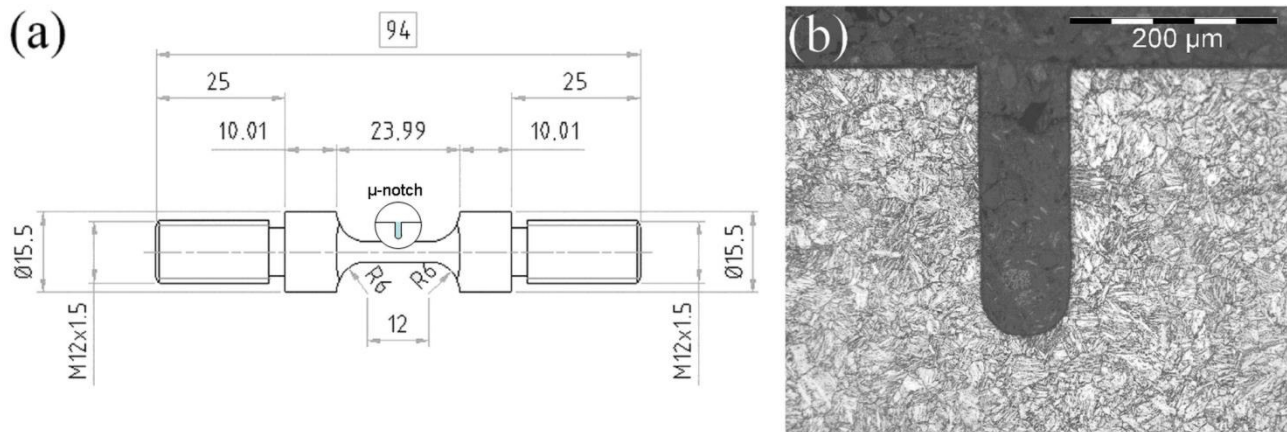


Fig. 7. (a) Geometry of square section specimens and (b) example of micro-notch on metallographic section

III.3. Monotonic and cyclic tensile tests in hydrogenating environment

Hydrogen charging of the specimens is achieved by cathodic polarization in a 30 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution at $E_c = -1200\text{mV}/\text{SCE}$. The solution is de-aerated and buffered at $\text{pH}=4.5$ by bubbling a gas mixture of N_2 -7% CO_2 . Cathodic polarization is applied to the specimens 12 hours before the start of mechanical testing and maintained throughout.

The amount of plastic strain and the strain hardening/softening are controlled by using two modes of loading. A first set of tests is conducted under constant load at values corresponding to 690 MPa (95%YS) and 726 MPa (100%YS) in the un-notched cross section. These tests lead to a constant monotonic hardening at the micro-notch tip. A second set of tests is conducted under alternate tensile fatigue loading with a maximum stress value equal to 95%YS and load ratios R in the 0.5 - 0.8 range. The frequency is 10^{-3}Hz . These tests lead to a gradual cyclic softening, where the cumulated plastic strain at the micro-notch tip depends on the load ratio and the number of cycles performed. Table 5 summarizes the set of investigated experimental conditions. The von Mises equivalent stress at the notch-tip $\sigma_{\text{notch-tip}}$ and the plastic strain are also reported in the table. It results from FE calculations at the maximum applied stress for the first cycle (Initial $\sigma_{\text{notch-tip}}$ and plastic strain) and for the cycle corresponding to crack initiation. For constant load tests, initial value and the one at crack initiation are the same as there is no evolution of applied stress in these tests. The integration point used for calculations is presented on Fig.8b.

Table 5: Experimental conditions and results of constant load tests (CL) and tensile fatigue load (TFL) tests:

Test	Notch depth (μm)	Max stress (MPa)	Load ratio	Test duration (h)	Initiation time (h)	Brittle crack depth (μm)	CGR (m/s)	Initial $\sigma_{\text{notch-tip}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{notch-tip}}$ at crack initiation (MPa)	Initial plastic strain	Plastic strain at crack initiation
TFL-01	270	640	0.5	67	2	266	1.85×10^{-9}	831	604	6.61×10^{-2}	6.40×10^{-1}
TFL-02	300	635	0.8	480	-	-	-	831	-	7.32×10^{-2}	-
TFL-03	270	690	0.5	7	0.62	191	12.1×10^{-9}	841	645	9.32×10^{-2}	3.02×10^{-1}
TFL-04	280		0.6	32.5	1.45	271	2.95×10^{-9}	842	589	9.83×10^{-2}	3.83×10^{-1}
TFL-05	270		0.7	113	2.3	356	1.06×10^{-9}	841	531	9.32×10^{-2}	2.10×10^{-1}
TFL-06	290		0.8	90	2.8	283	0.97×10^{-9}	843	843	10.36×10^{-2}	10.36×10^{-2}
TFL-07 ^a	270		0.5	140	-	-	-	841	-	9.32×10^{-2}	-
CL-01	196		726	-	480	~15	180	1.04×10^{-10}	838		8.46×10^{-2}
CL-02	179	527			181		0.95×10^{-10}	834		7.51×10^{-2}	
CL-03	180	513			214		1.16×10^{-10}	834		7.56×10^{-2}	
CL-04	198	111			60		1.50×10^{-10}	838		8.57×10^{-2}	
CL-05	172.5	29.5			14		1.32×10^{-10}	832		7.17×10^{-2}	
CL-06	175.5	690	501	-	-	-	820		5.44×10^{-2}		
CL-07 ^a	180	726	500	-	-	-	834		7.56×10^{-2}		

^a Reference test in air

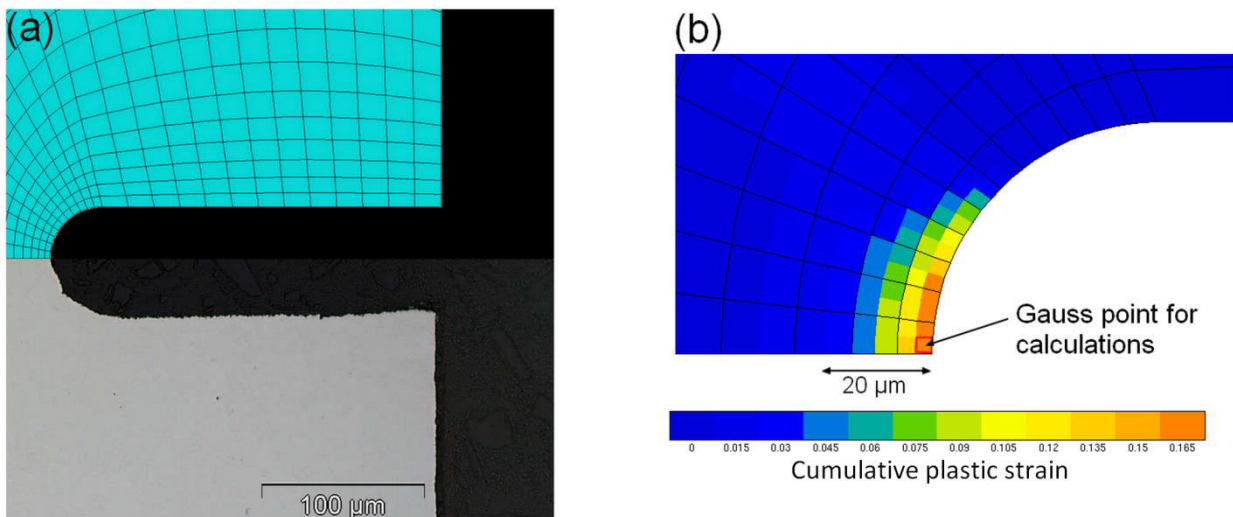


Fig. 8. (a) Mesh around the notch-tip for FE calculations and (b) calculated cumulative plastic strain for R-ratio=0.5 and $\sigma_{\text{max}} = 640 \text{ MPa}$ (test TTL-01)

III.4. Tests analysis

The analysis of hydrogen assisted cracking (HAC) tests is twofold. First, the cyclic elastic-plastic response of micro-notched specimens is modeled with FE code ZeBuLon to provide the distribution of mechanical variables in the vicinity of the notch tip. For these simulations, a structured mesh is constructed with 2D 8-nodes and reduced integration elements, i.e. with 4 Gauss points (Fig. 8a). Plane

strain conditions are assumed. Plastic strain, cumulative plastic strain and von Mises equivalent stress are calculated at the integration point closest to the notch-tip, as shown on Fig. 8b.

Then, a direct current potential drop method (DCPD) is used to monitor crack initiation and growth (see an example on Fig. 9) in the case of cyclic loading. V_{act} is the active potential around the notch and V_{ref} is the reference potential far from it, typically on the opposite side of the notch.

Crack initiation time is estimated as the one required for the signal to reach a plateau. The average CGR is the ratio of the brittle crack length measured on the fracture surface (see an example on Fig. 10) over the duration of the steady stage.

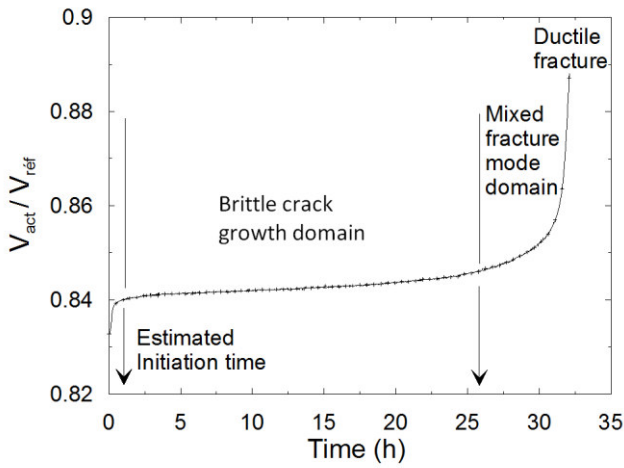


Fig. 9. In situ monitoring of crack growth rate by DCPD method (test TTL-04)

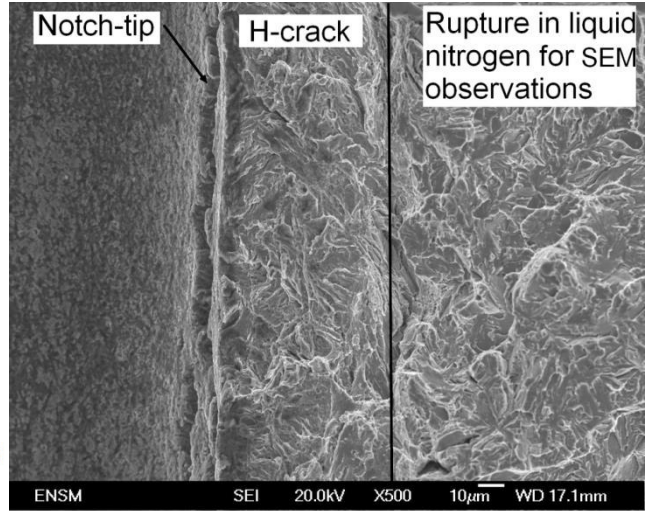


Fig. 10. Fracture surface SEM analysis for crack growth rate evaluation (test CL-04 at constant load)

The stress intensity factor corresponding to the estimated crack depth, after crack initiation at the notch tip, is calculated using the semi-analytical polynomial expression given by Eq.13 [25]:

$$K_I = \left[1,122 - 0,231 \left(\frac{a}{w} \right) + 10,550 \left(\frac{a}{w} \right)^2 - 21,710 \left(\frac{a}{w} \right)^3 + 30,382 \left(\frac{a}{w} \right)^4 \right] \sigma \sqrt{\pi a}$$

Eq.13

with “a” the crack depth and “w” the width of the sample. For fracture mechanics, the depth of a crack which initiates at a notch tip is the crack depth plus the notch depth.

Fractographic analyses are performed on each sample tested in hydrogenating environment.

IV. Results

IV.1. Constant load tests

After 500 hours, constant load tests on micro-notched specimens in hydrogenating environment lead to crack initiation only for those performed at 100% YS (726 MPa). No crack initiation occurred for those loaded at 95%YS (690 MPa) even after 500 hours, which corresponds to the maximum investigated test duration (see Table 5). Testing in air does not lead to crack initiation at either load level. Fracture surface

analyses on samples reveals quasi-cleavage facets with some ductile ligaments. No trace of dissolution is observed. These features are evidences of the sensitivity of the S690QL steel to HAC in these experimental conditions with a phenomenon of delayed fracture.

Fig. 11a displays the brittle cracks depth of specimens loaded at 100% YS *vs.* the test duration. It shows a constant CGR about 10^{-10} m.s⁻¹. Crack initiation occurs with an incubation time estimated about 15 hours.

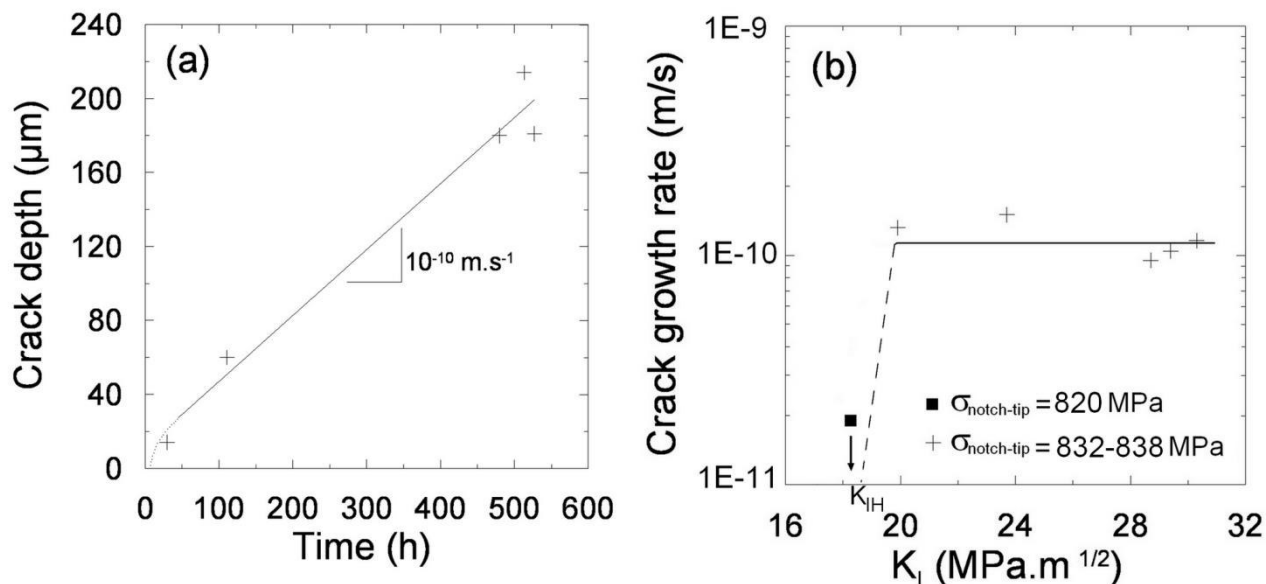


Fig. 11. (a) Depth of brittle cracks as a function of test duration (CL tests at 100% YS on S690QL steel) and (b) CGRs *vs.* stress intensity factor for constant load tests of S690QL steel in hydrogenating environment

The K dependence of da/dt is plotted on Fig. 10b. It displays a classical behavior for HAC in a wide variety of high strength steels [26]. The crack growth behavior is defined by a threshold K_{IH} of about 18 MPa√m, below which stable crack growth is not resolved, and by a stage where CGR is independent of K , due to cathodic reaction rate and/or H diffusion control. For the S690QL steel, the K_{IC} at room temperature exceeds 100 MPa√m, while HAC in our environmental conditions is estimated at 18 MPa√m. This estimation is done with the strong hypothesis that the notch behave as a crack in the presence of hydrogen.

FE calculations of the mechanical notch tip fields provide values of the initial stress $\sigma_{\text{notch-tip}}$ and plastic strain $\epsilon_{p \text{ notch-tip}}$ at the notch-tip (Table 5). For constant load tests loaded at 100% YS, they are respectively in the range 832 MPa to 838 MPa and 7.2% to 8.6%. This scattering is due to different average notch depth after the cutting process. For specimens loaded at 95% YS, they are equal to 820 MPa and 5.5% for a 175.5μm deep notch (specimen CL-06, table 5). These values are reported on Fig.11b.

IV.2. Cyclic fatigue tests – Crack initiation stage

The crack initiation times measured by DCPD are reported on Fig. 12 vs. the applied load ratio. These tests were performed at load ratios from 0.5 up to 0.8, and maximum stresses of 635 MPa and 690 MPa, corresponding to an initial notch-tip stress $\sigma_{\text{notch-tip}}$ of 831 MPa and 843 MPa respectively.

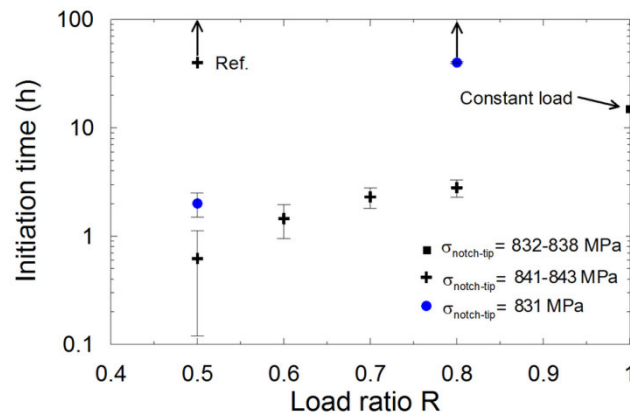


Fig. 12. Crack initiation time vs. load ratio as a function of maximum applied stress for tensile-tensile fatigue tests

For a given maximum applied stress, the larger the load ratio, the longer the initiation time, while for a given load ratio, the initiation time increases with decreasing applied stress (see R=0.5 and 0.8). For the higher load ratio R=0.8, no crack initiation occurred at the lowest value of $\sigma_{\text{notch-tip}}$ (solid circle dot with an arrow on Fig.12). Similarly, the test performed in air did not display crack initiation, even in the most severe mechanical conditions, i.e. when crack initiation time in the presence of hydrogen is the shortest (R=0.5 at $\sigma_{\text{notch-tip}}$ =841-843 MPa). The longest initiation time is reached for the constant load tensile test, considered here as a test performed at R-ratio equal to 1 (see square dot on Fig. 12).

FE calculations of the evolution of plastic strain and the mean value with number of cycles are plotted on Fig. 13.

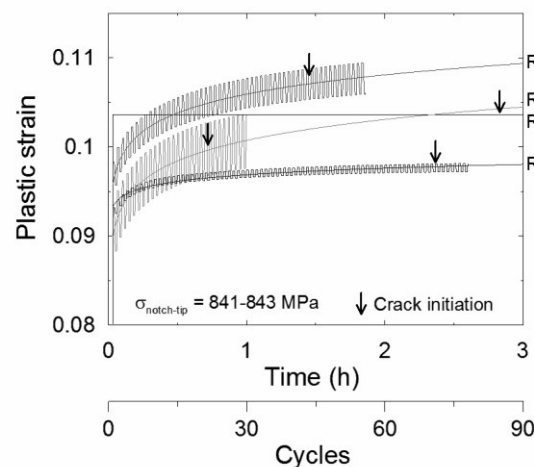


Fig. 13. Evolution of plastic strain vs. number of cycles as a function of R-ratios, for specimens tested at initial $\sigma_{\text{notch-tip}}$ of 841-843 MPa

The cumulative plastic strain at the notch tip is obviously more important for low load ratios (see Fig.14). Consequently, increasing load ratios diminishes the strain amplitude until no extra plastic strain accumulates after the first quarter of cycle. The situation is reached at $R = 0.8$ (Fig. 13 and 14), which leads to cyclic straining inside the elastic domain. The cumulative plastic strain remains constant after the first cycle. Overall, the amount of mean plastic strain depends on the loading conditions and the notch depth (refer to data on table 5).

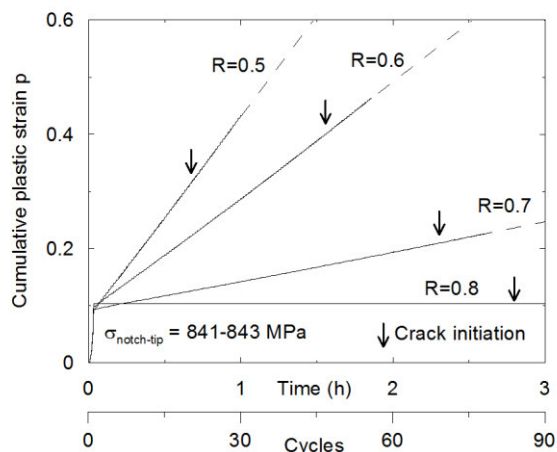


Fig. 14. Cumulative plastic strain vs. number of cycles as a function of R-ratios, for specimens tested at initial $\sigma_{\text{notch-tip}}$ of 841-843 MPa

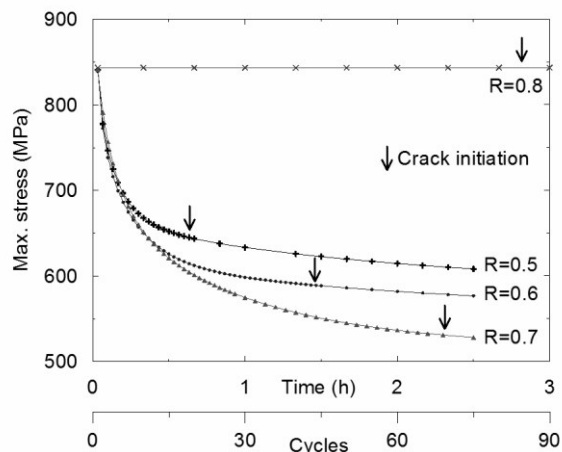


Fig. 15. Von Mises equivalent stress at notch-tip vs. number of cycles as a function of R-ratios for specimens tested at initial $\sigma_{\text{notch-tip}}$ of 841-843 MPa

Fig. 15 shows the evolution of the maximum stress at the notch-tip during the first cycles, as a function of the load ratio. For all tests performed at $R < 0.8$, cyclic softening of the material is observed. It proceeds in three stages:

- (i) an initial stage with a rate of softening identical for all the loading conditions explored,
- (ii) a second stage where the softening increases as a function of R,
- (iii) a final stage where the rate of softening remains low and constant, denoted as “saturation”.

This last stage corresponds to a near-zero mean stress value at the notch-tip. For $R=0.8$, the maximum stress at notch-tip remains constant throughout the duration of the test, without any softening.

At $R=0.5$, the second stage is short. Saturation begins at about 20 cycles. This indicates that increasing the stress and the plastic strain amplitudes contributes to reach saturation quicker. As the mean stress is smaller in these conditions, the plastic strain accommodation to the applied stress is faster. The number of cycle to reach saturation is increased increasing the R-ratio. Tests at $R=0.6$ and 0.7 display saturation at about 45 and 70 cycles respectively. Crack initiation occurs at the beginning of the saturation stage. In other words, for $R < 0.8$, crack initiation time decreases with increasing maximum stress at the notch-tip.

FE calculations of the evolution of cumulative plastic and maximum stress at an initial $\sigma_{\text{notch-tip}} = 831 \text{ MPa}$ are presented on Fig. 16 and Fig.17. As above, at $R=0.8$ there is no additional plastic strain after the first 1/4 cycle, while for $R=0.5$, an increment of cyclic plastic strain occurs at each cycle and the cumulative

plastic strain increases with time (Fig. 16). Compared to previous results for tests at higher values of $\sigma_{\text{notch-tip}}$, the plastic strain accumulation rate is smaller. As a consequence, for a given number of cycles, the cumulative plastic strain is lower in the case of test at $\sigma_{\text{notch-tip}} = 831\text{MPa}$ than that at $\sigma_{\text{notch-tip}} = 841\text{MPa}$. On Fig. 17, the evolution of the maximum stress at the notch-tip *vs.* time is represented as a function of R-ratios. As previously, the test at R=0.8 shows no variation of the maximum stress at the notch-tip, while test at R=0.5 shows cyclic softening with a slightly more extended second stage than the test at $\sigma_{\text{notch-tip}} = 841\text{MPa}$.

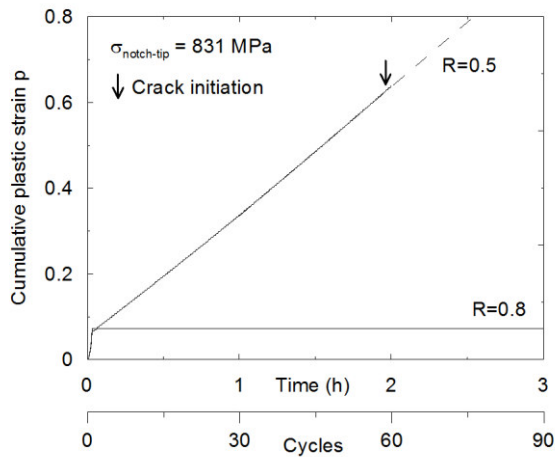


Fig. 16. Cumulative plastic strain vs. number of cycles as a function of R-ratios, for specimens tested at initial $\sigma_{\text{notch-tip}}$ of 831 MPa

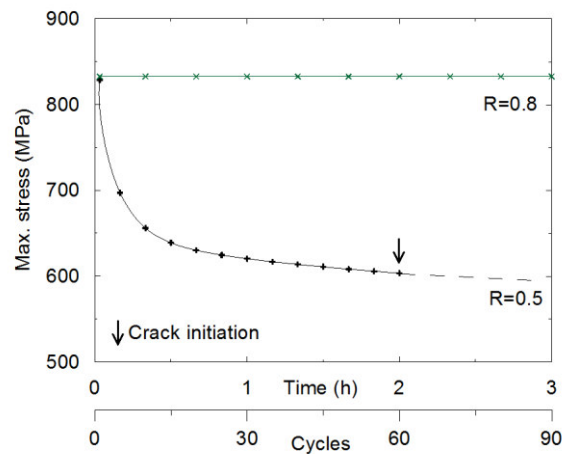


Fig. 17. Von Mises equivalent stress at notch-tip vs. number of cycles as a function of R-ratio for specimens tested at initial $\sigma_{\text{notch-tip}}$ of 831 MPa

Crack initiation occurred only for test at R=0.5 at this level of loading. Compared to previous results at the same load ratio, crack initiation time is delayed by a factor three at least, which leads to nearly doubling the cumulative plastic strain.

IV.3. Cyclic fatigue tests – Crack growth stage

Fig. 18 shows typical fracture surface features for the tensile fatigue tests at R-ratios between 0.5 and 0.8. They reveal a quasi-cleavage mode of fracture with some ductile ligaments, and some intergranular facets along the prior austenite grain boundaries. No trace of dissolution is observed. These observations demonstrate HAC of steel S690QL in these experimental conditions. No crack initiation is observed in air for the same loading conditions.

The R dependence of the average CGR, da/dt , is plotted on Fig. 19 as a function of the initial stress at the notch-tip. CGR at constant load is also reported on the graph. As expected, for a given initial applied $\sigma_{\text{notch-tip}}$, CGR increases when R decreases. For R-ratios of 0.5 and 0.8, CGR increases with $\sigma_{\text{notch-tip}}$ increasing. CGR during constant load test (square dot at R=1 on Fig. 19), displays the lowest value. This clearly shows an effect of cyclic loading on the kinetic of HAC damage.

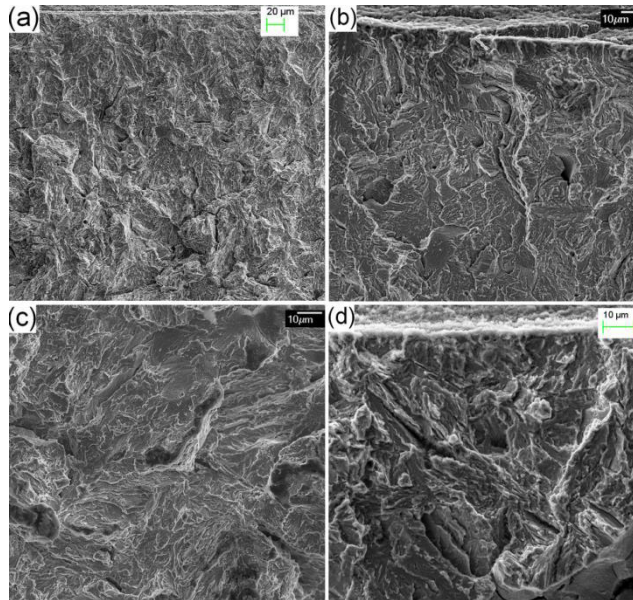


Fig. 18. Fracture surfaces of tensile-tensile fatigue tests at load ratios of (a) 0.5, (b) 0.6, (c) 0.7 and (d) 0.8 (the notch-tip line is along the top edge of the micrographs)

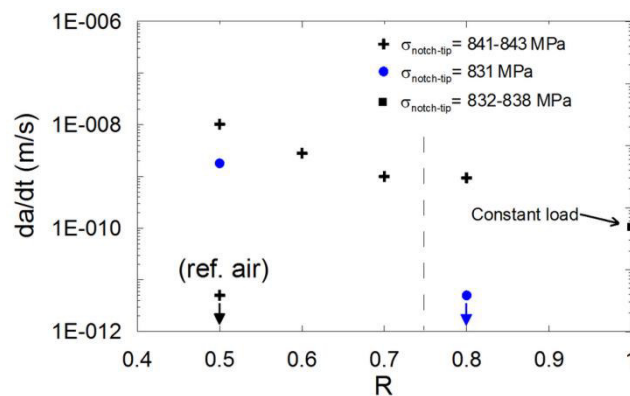


Fig. 19. R dependence of crack growth rate as a function of initial $\sigma_{\text{notch-tip}}$ applied

V. Discussion

The existence of a threshold stress to initiate HAC on notched specimens, at applied load between 95 and 100% of the yield strength of the steel, is shown by constant load tests. This threshold corresponds to a local stress above 820 MPa and a local plastic strain larger than 5.5% at the tip of the micro-notch. Above this threshold, a crack initiation time of about 15 hours is estimated, which shows behavior akin the phenomenon of delayed fracture. This corresponds to a local stress of 832 MPa and a local plastic strain of 7.2%. The amount of hydrogen accumulation in the specimen is often claimed to be a criterion for hydrogen-related failure, typically in terms of some critical hydrogen concentration [27–30]. However, the lattice solubility of hydrogen in steels is extremely low according to Sievert's law [2], and most hydrogen is trapped at various defects. One of the causes of trapping is claimed to be the effect of

tensile hydrostatic stress at the micro-notch / crack tip, which lowers the chemical potential of hydrogen in solid solution and favors a local increase of the hydrogen content [12–14], [31]. Some authors also suggested that the strain-induced formation and accumulation of vacancies with the aid of hydrogen play an essential role in the mechanism of hydrogen-related failure, rather than the hydrogen concentration [32]. But dislocations are probably the main trap sites in this kind of steel. Indeed, quenched and tempered martensitic steel exhibits high dislocation density, particularly near lath boundaries [33]. Moreover, trapping in Cottrell's atmosphere or dislocations cores can increase local hydrogen concentration and lead to critical concentrations. In this study, a critical plastic strain value of about 7% is necessary to initiate HAC damage. Furthermore, these conditions at the notch-tip lead to a delayed fracture of 15 hours, which is quite important regarding cyclic tests.

As shown by tensile fatigue tests, the increase of cumulated plastic strain with cycle is coupled with the cyclic softening of the steel at the micro-notch tip. Thus, while the mechanical severity in terms of local stress decreases, the cumulative plastic strain increases. The softening of the steel is associated with microstructural changes. Ultimately, these changes lead to modify both the distribution and content of hydrogen with cumulative plastic strain. Indeed, at the micro-notch tip, hydrogen is heterogeneously distributed due to trapping in dislocations cell walls, which are developed during cyclic straining [16], [34]. In addition, cyclic loading during cathodic hydrogen charging may increase the point defects density, presumably vacancies, which may in turn enhance the susceptibility to HAC [32].

As reported recently by Nanninga [11], hydrogen assisted fatigue crack initiation is probably due to irreversible plastic strain localization. Indeed, results of crack initiation (see fig. 12 and 14) show an increase of the sensitivity to crack initiation for higher plastic strain accumulation rate at the notch tip. Moreover, below the stress threshold from constant load testing, crack initiation is induced by cyclic strain accumulation (see fig. 16). Crack initiation does not occur without hydrogen in all these conditions, which could mean that plastic strain localization is intensified by hydrogen, or that critical hydrogen concentration is reached at the notch tip due to trapping phenomenon. In both cases, local hydrogen concentration and cumulative plastic strain are two relevant parameters to predict fatigue crack initiation directly linked to fatigue lifetime.

Concerning fatigue crack growth, a dependence upon ΔK , the stress-intensity range, through the load ratio R is shown in figure 19. At higher ΔK , i.e. lower R , the crack growth rate increases. No comparison with test in air is available as no crack initiates in our conditions.

Conclusions

The sensitivity to hydrogen assisted cracking of high strength steel S690QL is investigated based on a local approach of fracture. Monotonic and cyclic behavior of steel is modeled by finite element using a

combined nonlinear isotropic-kinematic hardening constitutive law. A cyclic softening is evidenced, which is correlated with changes in dislocations structures and martensite laths distribution [16], [34]. Constant load tests and tensile fatigue load tests at various levels of stress and plastic strain are performed on micro-notched specimens under cathodic hydrogen charging. Crack initiation times and crack growth rates are measured using direct current potential drop. Finite element calculation simulates the cyclic behavior of the steel at a micro-notch tip and calculations of local mechanical variables were used to analyze the initiation step of hydrogen assisted cracking tests.

An expected strain hardening at the micro-notch tip is shown by constant load tests, while both a cyclic softening of the steel and a ratcheting effect on strain at the micro-notch tip appear during cyclic testing. Hydrogen assisted cracking damage in constant load conditions initiates above a threshold stress value, which corresponds to a local plastic strain of about 7% at the notch tip. Delayed cracking occurred after 15 hours, while crack growth rate remained constant for stress intensity factor ranging from 20 up to 30 MPa \sqrt{m} .

For cyclic load tests, the crack initiation time is obviously dependent on local plastic strain and local hydrogen concentration. For tests with R-ratio less than 0.8, plastic strain is incremented at each cycle. This contributes to decrease crack initiation time even when the local stress decreases.

Crack growth rate under cyclic loading increased with decreasing R-ratio. Further investigations should focus on the dynamic trapping of hydrogen in the notch / crack tip cycling plastic zone.

References

- [1] G. Sandoz, "Unified theory for some effects of hydrogen source, alloying elements, and potential on crack growth in martensitic aisi 4340 steel," *Metallurgical Transactions*, vol. 3, no. 5, pp. 1169–1176, 1972.
- [2] J. P. Hirth, "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 11, no. June, pp. 861–890, 1980.
- [3] N. E. Nanninga, Y. S. Levy, E. S. Drexler, R. T. Condon, A. E. Stevenson, and A. J. Slifka, "Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments," *Corrosion Science*, vol. 59, pp. 1–9, Jun. 2012.
- [4] D. Hardie, E. A. Charles, and A. H. Lopez, "Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 12, pp. 4378–4385, Dec. 2006.
- [5] N. Nanninga, J. Grochowski, L. Heldt, and K. Rundman, "Role of microstructure, composition and hardness in resisting hydrogen embrittlement of fastener grade steels," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 4, pp. 1237–1246, Apr. 2010.
- [6] H. Matsui, H. Kimura, and S. Moriya, "The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation," *Materials Science and Engineering*, vol. 40, no. 2, pp. 207–216, Oct. 1979.
- [7] G. Biggiero, A. Borruto, and F. Gaudino, "Embrittlement due to hydrogen in ferritic and martensitic structural steels," *International journal of hydrogen energy*, vol. 20, no. 2, pp. 133–139, 1995.
- [8] A.-M. Brass and J. Chêne, "Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequences on the tensile properties," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 10, pp. 3222–3242, Oct. 2006.
- [9] B. Huneau and J. Mendez, "Evaluation of environmental effects on fatigue crack growth behaviour of a high strength steel in a saline solution with cathodic protection," *International Journal of Fatigue*, vol. 28, no. 2, pp. 124–131, Feb. 2006.
- [10] Y. Murakami and S. Matsuoka, "Effect of hydrogen on fatigue crack growth of metals," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 77, no. 11, pp. 1926–1940, Jul. 2010.
- [11] N. E. Nanninga, "Fatigue crack initiation and fatigue life of metals exposed to hydrogen," in *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*, R. P. Gangloff and B. P. Somerday, Eds. Cambridge: , 2012, pp. 347–378.
- [12] P. Sofronis and R. M. McMeeking, "Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 37, no. 3, pp. 317–350, Jan. 1989.
- [13] Y. Liang, P. Sofronis, and R. H. Dodds, "Interaction of hydrogen with crack-tip plasticity: effects of constraint on void growth," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 366, no. 2, pp. 397–411, Feb. 2004.
- [14] H. Gao, W. Cao, C. Fang, and E. R. Rios, "Analysis of crack tip hydrogen distribution under I/II mixed mode loads," *Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures*, vol. 17, no. 10, pp. 1213–1220, Oct. 1994.
- [15] S. Suresh, *Fatigue of Materials*. Cambridge: University Press, 1991, p. 617.
- [16] S. D. Antolovich and R. W. Armstrong, "Plastic strain localization in metals: origins and consequences," *Progress in Materials Science*, vol. 59, no. March 2013, pp. 1–160, Jan. 2014.
- [17] Y. Takeda and C. McMahan, "Strain controlled vs stress controlled hydrogen induced fracture in a quenched and tempered steel," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 12, no. July, pp. 1255–1266, 1981.
- [18] N. Bandyopadhyay, J. Kameda, and C. J. McMahan, "Hydrogen-induced cracking in 4340-type steel: Effects of composition, yield strength, and H₂ pressure," *Metallurgical Transactions A*, vol. 14, no. 4, pp. 881–888, Apr. 1983.

- [19] C. J. McMahon, "Effects of Hydrogen on Plastic Flow and Fracture in Iron and Steel," in *Hydrogen Effects in Metals*, I. M. Bernstein and A. W. Thompson, Eds. New-York: TMS AIME, 1981, p. 219.
- [20] L. Tau, S. L. I. Chan, and C. S. Shin, "Hydrogen enhanced fatigue crack propagation of bainitic and tempered martensitic steels," *Corrosion Science*, vol. 38, no. 11, pp. 2049–2060, Nov. 1996.
- [21] C. Bosch and D. Delafosse, "Effects of strain and trapping on hydrogen-induced cracking in high strength low alloy steels," in *EUROCORR*, 2010, pp. 13–17.
- [22] P. J. Armstrong and C. O. Frederick, "A Mathematical Representation of the Multiaxial Bauschinger Effect," in *CEGB Report, RD/B/N731*, Berkeley Nuclear Laboratories, 1966.
- [23] J. L. Chaboche, "On some modifications of kinematic hardening to improve the description of ratchetting effects," *International Journal of Plasticity*, vol. 7, no. 7, pp. 661–678, Jan. 1991.
- [24] ZeBuLon, "User Manual," EMP/LMR/NWNM/ONERA, 1997. [Online]. Available: <http://www.nwnumerics.com/Zebulon/>.
- [25] H. Tada, *The stress analysis of cracks handbook*, Del Resear. 1973.
- [26] R. Gangloff, "Critical issues in hydrogen assisted cracking of structural alloys," in *Environment induced Cracking of Metals (EICM-2)*, S. Shipilov, Ed. Oxford, UK: Elsevier Science, 2006, pp. 1–24.
- [27] W. W. Gerberich, R. G. Marsh, and J. W. Hoehn, "Hydrogen induced cracking mechanisms - are there critical experiments?," in *Hydrogen Effects in Materials*, A. W. Thompson and N. R. Moody, Eds. Warrendale, PA: TMS, 1996, pp. 539–551.
- [28] R. Sowerby, D. K. Uko, and Y. Tomita, "A review of certain aspects of the Bauschinger effect in metals," *Materials Science and Engineering*, vol. 41, no. 1, pp. 43–58, Nov. 1979.
- [29] G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein, "A kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking," *Acta Metallurgica*, vol. 27, no. 1, pp. 89–100, Jan. 1979.
- [30] G. P. Tiwari, a. Bose, J. K. Chakravartty, S. L. Wadekar, M. K. Totlani, R. N. Arya, and R. K. Fotedar, "A study of internal hydrogen embrittlement of steels," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 286, no. 2, pp. 269–281, Jul. 2000.
- [31] J. Lufrano and P. Sofronis, "Enhanced hydrogen concentrations ahead of rounded notches and cracks—Competition between plastic strain and hydrostatic stress," *Acta materialia*, vol. 46, no. 5, pp. 1519–1526, 1998.
- [32] M. Nagumo, S. Sekiguchi, H. Hayashi, and K. Takai, "Enhanced susceptibility to delayed fracture in pre-fatigued martensitic steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 344, no. 1–2, pp. 86–91, Mar. 2003.
- [33] S. Takebayashi, T. Kunieda, N. Yoshinaga, K. Ushioda, and S. Ogata, "Comparison of the Dislocation Density in Martensitic Steels Evaluated by Some X-ray Diffraction Methods," *ISIJ International*, vol. 50, no. 6, pp. 875–882, 2010.
- [34] J. Kratochvil, "Dislocation pattern formation in metals," *Revue de Physique Appliquée*, vol. 23, no. 4, pp. 419–429, 1988.

Partie II. Fatigue

Ce chapitre est composé d'un article publié dans *Materials Science and Engineering A* :

Vucko F, Bosch C, Delafosse D. Experimental investigations of internal and effective stresses during fatigue loading of high-strength steel. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 597 (2014) pp. 381-386.

Cet article présente les propriétés en fatigue d'un acier à haute résistance et relie les composantes de la contrainte d'écoulement aux évolutions de la microstructure.

Experimental investigations of internal and effective stresses during fatigue loading of high-strength steel

Etude expérimentale des contraintes internes et effectives dans un acier à haute résistance sollicité en fatigue

Résumé

Des essais de fatigue oligocyclique ont été effectués à différentes amplitudes de déformation plastique et à température ambiante, sur un acier à haute résistance, martensitique trempé et revenu. Les composantes internes et effectives de la contrainte d'écoulement ont été analysées par la méthode de Handfield et Dickson. La contrainte interne est affectée par l'amplitude de déformation plastique. Au contraire, l'évolution de la composante athermique de la contrainte effective est indépendante de cette amplitude. La composante thermiquement activée augmente avec l'amplitude de déformation plastique mais reste constante en fonction de la déformation plastique cumulée. Les évolutions microstructurales dans le matériau déformé en fatigue ont été étudiées par microscopie électronique à transmission et par diffraction de rayons X. Les évolutions des contraintes internes et effectives sont alors discutées en fonction de ces observations.

Abstract

Low cycle fatigue tests are performed on a high strength tempered martensitic steel at different plastic strain amplitudes at room temperature. Internal and effective components of the flow stress are analyzed using Handfield and Dickson's method. The internal stress is affected by the plastic strain amplitude. Conversely, the evolution of the athermal component of the effective stress with the number of cycles is independent of the plastic strain amplitude. The thermal part of the effective stress increases with the plastic strain amplitude, but remains constant with plastic strain accumulation. Microstructural changes in the cyclically deformed material are investigated by means of transmission electronic microscopy and X-Ray characterizations. Internal and effective stress evolutions are discussed based on these observations.

Table of content

I. Introduction	138
II. Material and experimental procedure.....	138
II.1. Material	138
II.2. Low cycle fatigue tests	139
II.3. Hysteresis loop analysis	139
II.4. X-Ray diffraction	140
II.5. Additional characterization	141
III. Results	141
III.1. Cyclic stress evolution	141
III.2. Dislocation density.....	144
III.3. Dislocation cells.....	145
IV. Discussion	146
Conclusion.....	147

I. Introduction

The fatigue lifetime of materials is mainly controlled by initiation of a crack from microstructural or surface defects [1]. Without pre-existent critical defects, as porosity or coarse precipitates, initiation is induced by emergent persistent slip bands (PSB) or dislocation cells, depending on materials composition and crystallography [1]. The rearrangement of dislocations is directly linked to strain and stress state in the material. The aim of this study is to use a mechanical approach which could be correlated to the evolution of the microstructure leading to the crack initiation.

The cyclic behavior of high-strength steel is characterized by the shape and the evolution of the cyclic stress-strain hysteresis loops [2–9]. At room temperature, the cyclic plastic strain is fully controlled by the mobility and the arrangement of dislocations [10], [11]. Following Cottrell's analysis [2], the resolved shear stress experienced by dislocations during cyclic straining split in two components: the internal (X) and the effective (Σ_{ef}) stress. The former is related to long-range interactions between dislocations and obstacles and to local strain incompatibilities. The latter is due to short-range interactions. The effective stress is partially affected by thermal activation. As such, it can be further decomposed into two additive components Σ^* and $\Sigma\mu$ which are respectively the thermally activated part and the athermal part of the effective stress. In order to evaluate these components of the uniaxial flow stress, methods based on relaxation tests [12], [13], strain rate or temperature change tests [14], [15], successive discharges [16] and hysteresis loop analysis [3–5] have been developed.

Handfield and Dickson [5] analyzed the hysteresis loops based on Cottrell's framework to separate the effective and internal components of the stress. This method is applied on the high-strength steel S690QL (EN 10137-2) which is quenched-tempered martensitic steel. Low-cycle fatigue (LCF) tests are performed at room temperature and each cycle is analyzed. Results are discussed using additional techniques such as transmission electron microscopy (TEM), X-Ray diffraction and tensile tests at different temperatures [17–19].

II. Material and experimental procedure

II.1. Material

The material of the study is a high strength steel S690QL (EN 10137-2). It exhibits a tempered martensitic microstructure consisting of laths of about 200 nm width. Laths are gathered in blocks and packets which are contained in prior austenite grain with a cluster size ranging from 10 to 20 μm . The steel chemical composition is given in table 1. Tempering consisted in two hours at 550 °C after austenitization at 920 °C and water quenching. No retained austenite was revealed by X-ray analysis. The mechanical properties are shown in table 2.

Table 1: Chemical composition of steel S690QL (weight %)

Elements	C	Si	Mn	Mo	Nb	Ni	Ti	S
wt.%	0.16	0.33	1.22	0.25	≤0.10	0.11	≤0.05	≤0.001
Elements	P	V	Zr	N	B	Cr	Cu	Fe
wt.%	≤0.02	≤0.1	≤0.1	≤0.015	≤0.005	0.29	≤0.1	Bal.

Table 2: Mechanical properties of steel S690QL at room temperature

	YS (MPa) at $\epsilon_p = 0.2$ %	UTS (MPa)	Elongation (%)
Steel S690QL	726	940	35

II.2. Low cycle fatigue tests

LCF tests controlled by plastic strain are carried out at a plastic strain rate $d\epsilon_p/dt=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and plastic strain amplitudes between $\Delta\epsilon_p/2 = +/-0.2$ % and $+/-1$ %. They are conducted with a control waveform triangular and symmetrical (i.e.: constant plastic strain rate and load ratio equal to -1). Cylindrical specimens with a 10 mm gauge length and 8 mm diameter are used. Strain is controlled by an extensometer of 7 mm $+/-1$ mm gauge length. A cross-compensation is applied to the extensometer signal to cancel the elastic strain.

II.3. Hysteresis loop analysis

Each hysteresis cycle is analyzed using Handfield and Dickson's method (Fig.1). Frontiers of the elastic domain ($\sigma_{e \text{ max}}$ and $\sigma_{e \text{ min}}$) are determined with a plastic strain offset of 5.10^{-5} . This offset is chosen to match with the sensitivity of the extensometer and is the same for all plastic strain amplitudes. Increasing the offset leads to increase the estimated value of the athermal component of the effective stress and decrease the thermal part, but the estimated internal stress is not affected. The internal stress X , the thermal effective stress Σ^* and the athermal effective stress Σ_μ are calculated with equations summarized in table 3.

Table 3: Internal stress, thermal and athermal effective stress equations (symbols of defined in figure 2)

$X = \frac{\sigma_{e \text{ max}} + \sigma_{e \text{ min}}}{2}$	$\Sigma_\mu = \frac{\sigma_{e \text{ max}} - \sigma_{e \text{ min}}}{2}$	$\Sigma^* = \sigma_{\text{ max}} - \sigma_{e \text{ max}}$
---	--	--

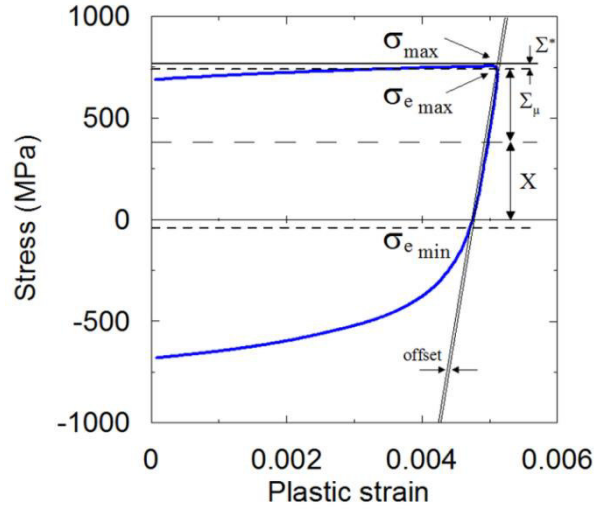


Fig. 1: Handfield and Dickson's method for hysteresis loop analysis

II.4. X-Ray diffraction

The dislocation density is investigated by X-Ray diffraction line profile analysis [20]. As presented in figure 2, peak broadening is influenced by the dislocation density. The momentum method [21–23] is applied to determine the dislocation density evolution during cyclic loading. The second and fourth restricted moments of the measured intensity distribution are linked to the dislocation density and the coherent domain size, as given by equations 1 and 2, respectively:

$$M_2(q) = \frac{1}{\pi^2 \varepsilon_F} q - \frac{L}{4\pi^2 K^2 \varepsilon_F^2} + \frac{\Lambda \langle \rho \rangle \ln(q/q_0)}{2\pi^2} \quad \text{Eq.1}$$

$$\frac{M_4(q)}{q^2} = \frac{1}{3\pi^2 \varepsilon_F} q + \frac{\Lambda \langle \rho \rangle}{4\pi^2} + \frac{3\Lambda \langle \rho \rangle}{(2\pi)^4 q \varepsilon_F} \ln(q/q_1) + \frac{3\Lambda^2 \langle \rho^2 \rangle}{4\pi^4 q^2} \ln^2(q/q_2) \quad \text{Eq.2}$$

with $q=2(\sin(\theta)-\sin(\theta_0))/\lambda$ and $\Lambda=\pi/2g^2b^2C$. θ and θ_0 are the diffraction and the Bragg angles. λ is the wavelength of the illuminating X-Ray. C is the contrast factor evaluated by texture analysis [21]. $\langle \rho \rangle$ is the average dislocation density. g is the magnitude of the diffraction vector. b is the magnitude of the Burgers vector. ε_F is the coherent domain size. In equation 2, the third and fourth terms are negligible in our case since size broadening is the dominant contribution [23].

Data are recorded using a Panalytical MRD diffractometer with Co K_α radiation (1.790 Å) and optics equipped with a slit of $1/8^\circ$.

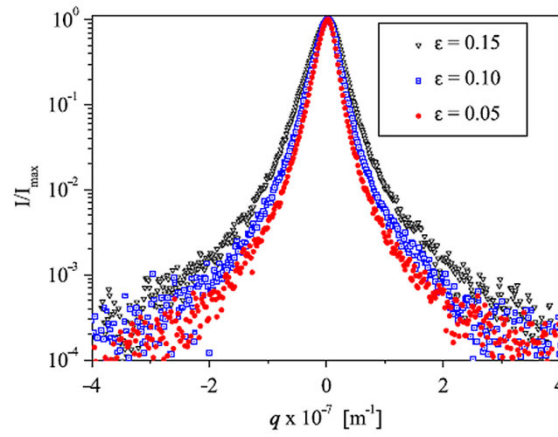


Fig.2: Lines profiles of plane strain compressed Al-0.3%Mn single crystals, after Borbély [22]

II.5. Additional characterization

Microstructural investigation by TEM on fatigue specimens is performed using a PHILIPS FEI CM 200 microscope operating at 200 kV. Thin samples with a diameter of 3 mm and a thickness of 100 μm are machined from fatigue specimens by saw-wire cutting. Final thickness (< 200 nm) is obtained by electropolishing in a solution of 10%-perchloric acid and ethanol at 15 V for about 40 s.

The temperature-dependence of the macroscopic stress is studied with tensile tests at temperatures from 150 up to 420 K [14], [17–19]. Tests are performed at constant strain rate $d\epsilon/dt=5.10^{-4}$ s^{-1} . Two series of experiments are carried out on specimens with or without cyclic pre-hardening, which consists in cycling at constant plastic strain amplitude $\Delta\epsilon_p/2 = +/-0.5$ % and constant plastic strain rate $d\epsilon_p/dt=5.10^{-4}$ s^{-1} for 120 cycles.

III. Results

III.1. Cyclic stress evolution

An example LCF test at a plastic strain amplitude $\Delta\epsilon_p/2=0.5\%$ is given in figure 3a. The evolution of the half stress amplitude with cycle number is presented in figure 3b. The cumulative plastic strain p , for a LCF tests, is defined by $p=2\times N\times\Delta\epsilon_p$, with N the number of cycles and $\Delta\epsilon_p$ the plastic strain amplitude for each cycle. The stress amplitude is an increasing function of the applied strain amplitude. The evolution of the stress amplitude is qualitatively comparable across all investigated strain amplitudes: the steel exhibits a cyclic softening down to linear regime.

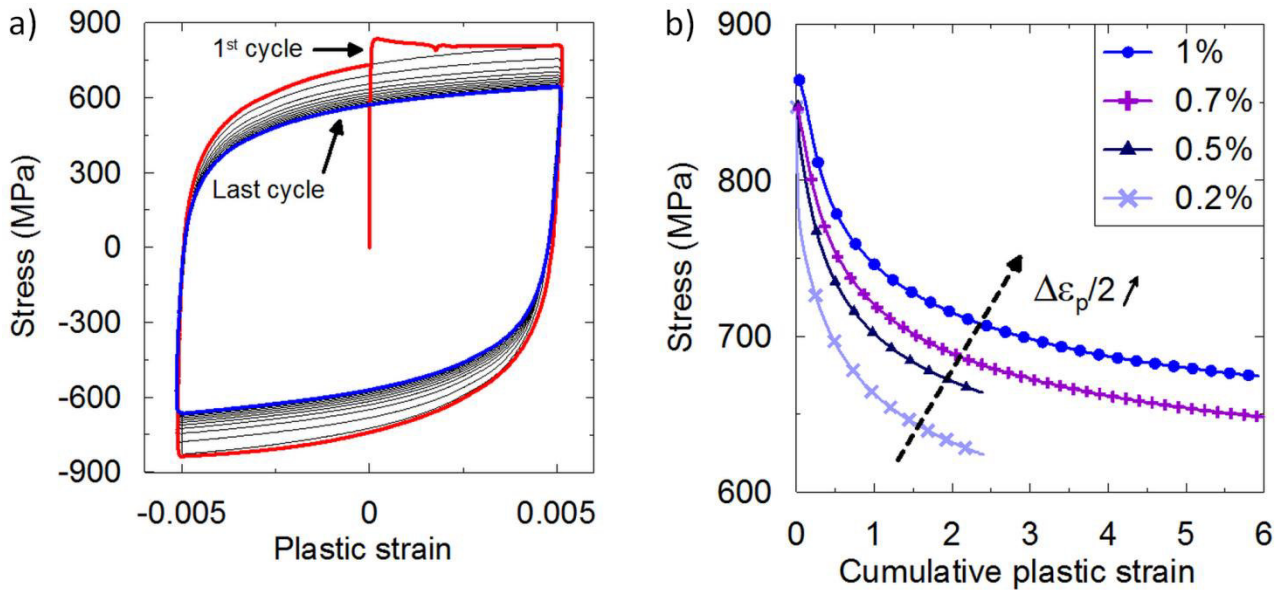


Fig.3: (a) example of hysteresis loops at a plastic strain amplitude $\Delta\varepsilon_p/2 = +/-0.5\%$ and (b) evolution of the half stress amplitude with cumulative plastic strain for imposed plastic strain amplitudes between $\Delta\varepsilon_p/2 = 0.2\%$ and 1%

The effective stress is divided into a thermally activated component Σ^* and an athermal component Σ_μ . Their evolutions are presented in figure 4. The thermally activated part of the effective stress is greater when the applied strain amplitude is increased, but does not evolve with the number of cycles.

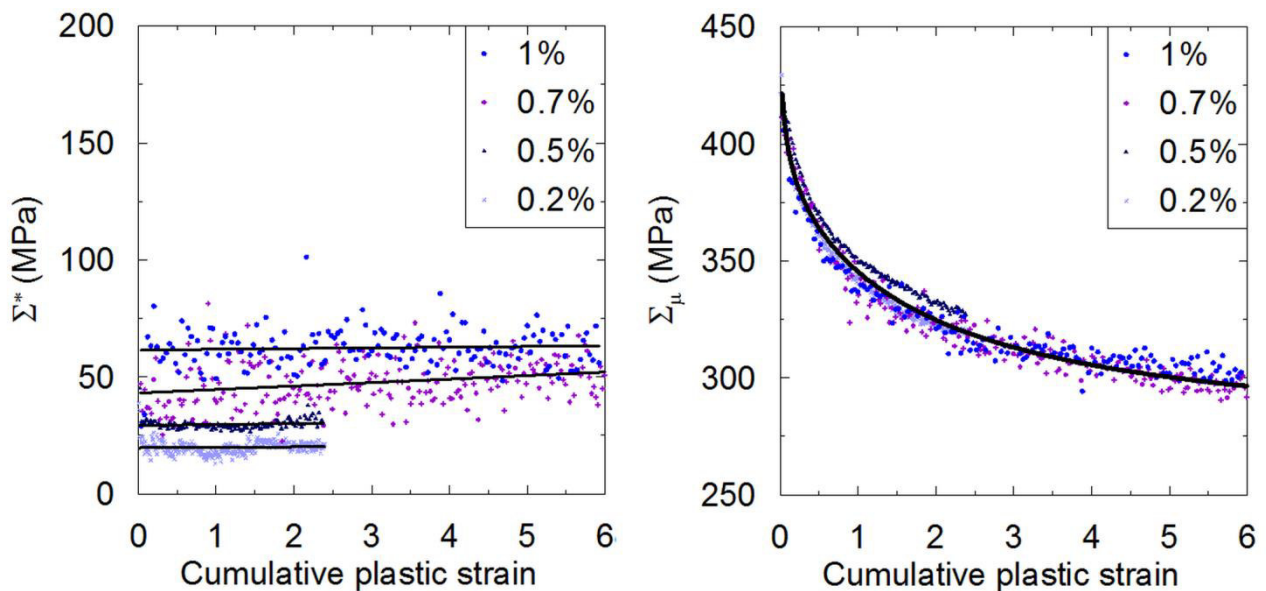


Fig.4: Evolution of the thermal (left) and athermal (right) components of the effective stress for plastic strain amplitudes between $\Delta\varepsilon_p/2 = 0.2\%$ and 1%

Conversely, the evolution of the athermal component is identical at all investigated plastic strain amplitudes. It exhibits a strong softening for $p < 2$ and then, a slower quasi-linear softening.

The internal stress is plotted in figure 5 as a function of the cumulative plastic strain. It increases with the applied strain amplitude. The evolution is similar across all strain amplitudes and consists in a steep

softening for a cumulative plastic strain $p < 2$ and followed by a quasi-linear evolution at higher accumulated plastic strains.

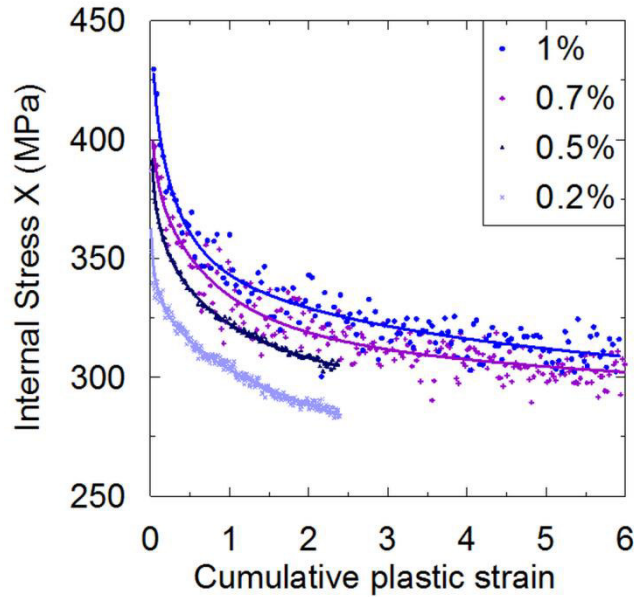


Fig.5: Evolution of the internal stress for plastic strain amplitudes between $\Delta\varepsilon_p/2 = 0.2\%$ and 1%

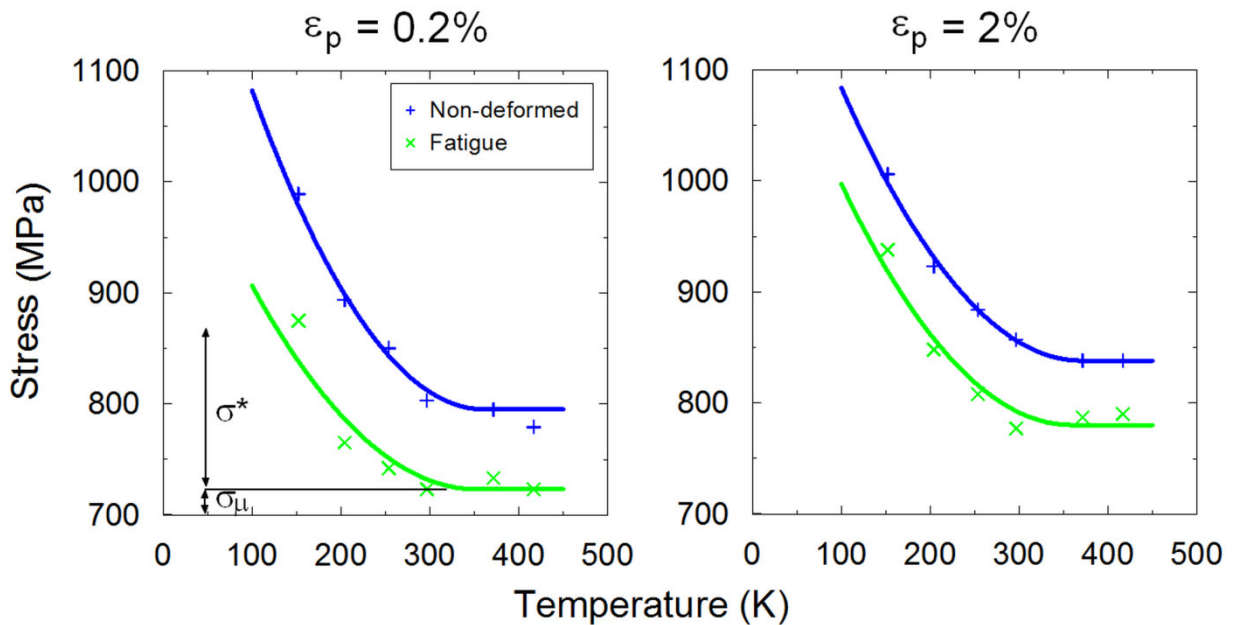


Fig.6: Temperature-dependence of the tensile flow stress at 0.2% (left) and 2% (right) plastic strain

The thermally activated part of the stress is measured by tensile tests at different temperatures. Values of the flow stress at 0.2% and 2% plastic strain for each temperature are reported in figure 6. As expected from the cyclic stress-strain data (Fig.3), the athermal part of the stress decreases after cyclic prestraining (72 MPa at 0.2% and 58 MPa at 2%). At room temperature, the thermal part of the stress, σ^* , is not affected by cyclic pre-hardening.

III.2. Dislocation density

The momentum method to estimate the dislocation density is used for two peaks for each sample: (110) and (211). To accurately estimate the average dislocation density, the contrast factor has to be determined using texture analysis [21]. X-Ray analyses are performed on a normal-transverse plane; the rolling direction is perpendicular to the surface. Pole figures are centro-symmetric with a maximum intensity at 0° and 60° for (110) planes, 45° for (200) planes and 30° for (211) planes. These results show that [110] lies along the rolling direction. Schmid factors calculation show that only 4 systems are activated: (011) [11-1], (101) [11-1], (01-1) [111] and (10-1) [111]. For this calculation, {110} <111> systems only are considered. We assume no gliding along {211} <111> systems as observed in pure iron [24], [25] and confirmed by atomistic simulations in bcc tungsten [26]. {211} planes analyzed by X-Ray diffraction are (211), (121), (12-1) and (21-1) because they all have the same angle with [110], which is the smallest angle among all the {211} planes. The contrast factors of dislocations are calculated with iron contrast factors [21]. Results are summarized in table 4.

Table 4: Dislocations contrast factors of iron [20]

C	(110)	(211)	(121)	(12-1)	(21-1)
(011) [11-1]	0.2996	0.1057	0.198	0.2946	0.2505
(101) [11-1]	0.2996	0.198	0.1057	0.2505	0.2946
(01-1) [111]	0.2996	0.2505	0.2946	0.198	0.1057
(10-1) [111]	0.2996	0.2946	0.2505	0.1057	0.198
\bar{C}	0.2996		0.2122		

Dislocation densities in samples after monotonic and cyclic straining are presented in figure 7. These densities are the means of the results obtained from (110) and (211) diffraction peaks. Data scattering is represented by errors bars. The initial dislocation density is $7.2 \pm 0.6 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. It increases rapidly during tensile straining, reaching $2.0 \pm 0.1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ at 6% and $2.1 \pm 0.1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ at 10% of total deformation. During cyclic straining, the dislocation density initially increases slightly during the first few cycles; at $p = 0.04$, $\rho_{0.5\%} = 8.05 \pm 0.9 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ and $\rho_{0.2\%} = 7.6 \pm 0.8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ for plastic strain amplitudes $\Delta \epsilon_p / 2$ of 0.5 % and 0.2 % respectively. Then, the dislocation density decreases with the cumulative plastic strain. The decrease is comparable for both plastic strain amplitudes investigated; at $p=2.4$, $\rho = 5.7 \pm 0.7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$.

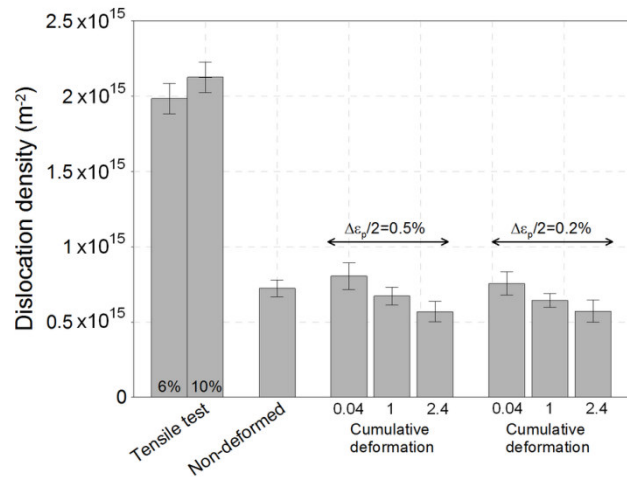


Fig.7: Dislocation density measured by momentum analysis of X-Ray line profiles, for tensile and cyclic straining, at two plastic strain amplitudes (+/- 0.2 and +/- 0.5%)

III.3. Dislocation cells

TEM observations are performed on non-deformed and cyclically deformed samples (120 cycles at constant plastic strain amplitude $\Delta\epsilon_p/2 = +/-0.5\%$ and constant plastic strain rate $d\epsilon_p/dt = 5.10^{-4} s^{-1}$). Dislocations cells are observed after cycling as shown in figure 8.

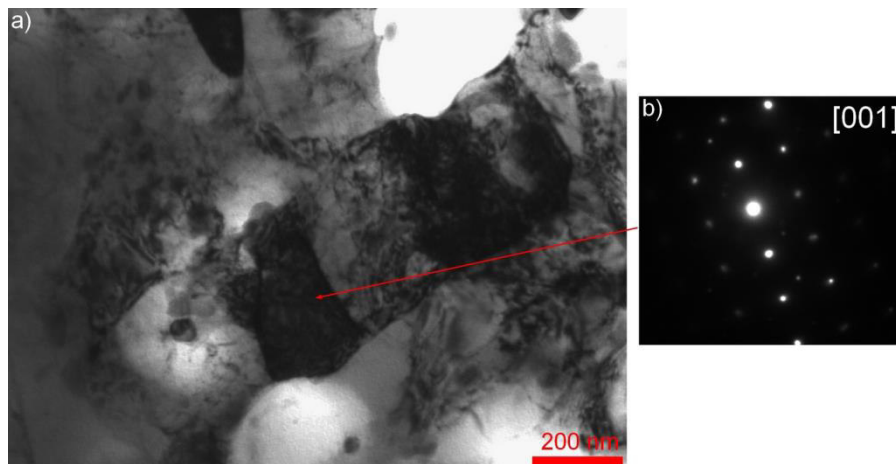


Fig.13: a) TEM observation of sample after cyclic straining (magnification 65000) and b) diffraction diagram

Many precipitates are also detected with TEM observations. Some small coherent precipitates, about 50 nm, are present inside martensite laths, and larger non coherent precipitates with a diameter of about 150 nm are located on lath and grain boundaries.

IV. Discussion

The cyclic softening is achieved by a decrease of the athermal effective stress and internal stress for all investigated strain amplitudes. Conversely, the thermal part of the effective stress remains constant during the plastic strain accumulation. These different contributions to the flow stress are due to the interactions of mobile dislocation with microstructural obstacles [27]. The internal stress can be linked to interactions with long-range obstacles such as dislocation pile-ups, precipitates, dislocation walls, grain boundaries, and other local strain incompatibilities [28–31]. The athermal component of the effective stress results mainly from interactions with forest dislocations [32] and precipitate strengthening [33] (Orowan by-passing [34] or shearing mechanisms). Finally, the thermal part of the effective stress is caused by lattice friction [35–38], double-kink formation [39–41], edge dipole formation, cross-slip [42], [43] and solid solution interactions [44].

In the case of fatigue loading, the dislocation density decreases with plastic strain accumulation. Cyclic strain induces a rearrangement of dislocations in cells. These cells are formed in metals with medium and high stacking fault energies in order to reduce the elastic energy stored in the material and to accommodate more plastic strain [45]. To develop such patterns, dislocation generation and annihilation processes have to operate. The cross-slip of screw dislocation is obviously a very important mechanism in the production of specific fatigue sub-structures [43], [46], [47]. Cross-slip allows screw dislocations of opposite sign gliding in neighboring parallel planes to meet and annihilate each other, leaving trailing edge dipole debris [42]. Their clustering results in the formation of cell walls. Consequently, cell formation by cyclic straining is accounts for both dislocation density decreases inside the cell and accumulation in cell walls, with possible recovery. It also reduces the size of coherent domain in crystals and so modifies the distribution of long range obstacles for gliding dislocations.

The internal stress increases with the plastic strain amplitude, which means that interactions are stronger at higher plastic strain level. Dislocation pile-ups are wiped out by cyclic straining, which decreases the internal stress. Recovery processes in cell walls also reduce this stress. The evolution of the cyclic softening with plastic strain is independent of the applied plastic strain amplitude within the investigated range, meaning that the controlling parameter is indeed the cumulative plastic strain provided to the material.

The decrease of the athermal effective stress can be related to the decrease of dislocation density inside cells. Forest interactions are reduced due to dislocation annihilation by cross-slip inside cells. The rate of decrease is identical at all investigated plastic strain amplitudes, meaning that generation and annihilation processes are mainly dependent of plastic strain accumulation. X-Ray diffraction results also show a comparable decrease for plastic strain amplitudes $\Delta\varepsilon_p / 2$ of 0.5 % and 0.2 %. Finally, fatigue straining

may lead to the dissolution by shearing of coherent precipitates inside martensite laths, which would also cause a decrease of the athermal effective stress.

Concerning the thermal part of the effective stress, all previously quoted mechanisms can be active. All of them are affected by the level of stress/strain. But, edge dipole formation and cross-slip are linked to the forest dislocation density. So lattice friction, double-kink formation and solid solution interactions may be the main mechanisms. For double-kink formation, as shown in figure 6, room temperature is close to athermal regime where edge and screw dislocations have the same mobility, so where the line tension mechanism prevails on the double-kink one.

Conclusion

A detailed analysis of the evolution of the cyclic stress, dislocation density and dislocation patterns were carried out in the complex nano-scale microstructure of a high strength tempered martensitic steel. Internal and effective components of the stress were extracted from hysteresis cycles of low cycle fatigue tests at different strain amplitudes. Both the internal stress and the athermal part of the effective stress are dependent on the cumulative plastic strain, which is related to the mechanical energy provided to the material. The thermal part of the effective stress depends only on the applied strain amplitude.

Combined TEM observations and quantitative analysis of X-Ray diffraction peaks showed that cyclic softening is linked to microstructural modifications during cyclic straining. The decrease of the internal stress is due to cell formation and that of the athermal effective stress is caused by the reduction of dislocation density inside cells. Other mechanisms might operate, but the above two are the most consistent with TEM observations and X-Ray measurements performed in our material for the investigated cyclic strain amplitudes.

References

- [1] S. Suresh, *Fatigue of Materials*. Cambridge: University Press, 1991, p. 617.
- [2] A. H. Cottrell, *Dislocations and plastic flow in crystals*, Oxford Uni. London: , 1953.
- [3] D. Kuhlmann-Wilsdorf and C. Laird, “Dislocation Behavior in Fatigue,” *Materials Science and Engineering*, vol. 27, pp. 137–156, 1977.
- [4] J. Polak, M. Klesnil, and J. Helesic, “The hysteresis loop. 2. Analysis of the loop shape,” *Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures*, vol. 5, no. 1, pp. 33–44, Jan. 1982.
- [5] J. I. Dickson, J. Boutin, and L. Handfield, “A comparison of two simple methods for measuring cyclic internal and effective stresses,” *Materials Science and Engineering*, vol. 64, no. 1, pp. L7–L11, May 1984.
- [6] C. Guillemer-Neel, V. Bobet, and M. Clavel, “Cyclic deformation behaviour and Bauschinger effect in ductile cast iron,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 272, no. 2, pp. 431–442, Nov. 1999.
- [7] J. Polák, F. Fardoun, and S. Degallaix, “Analysis of the hysteresis loop in stainless steels I. Austenitic and ferritic steels,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 297, pp. 144–153, 2001.
- [8] C. Gaudin, C. Guillemer-Neel, and X. Feaugas, “Hardening rate under reverse loading in 316 L : Back stress and effective stress evolutions,” *Journal de physique. IV*, vol. 11, no. PR5, pp. 285–292, 2001.
- [9] B. Fournier, M. Sauzay, C. Caës, M. Noblecourt, and M. Mottot, “Analysis of the hysteresis loops of a martensitic steel,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 437, no. 2, pp. 183–196, Nov. 2006.
- [10] H.-F. Chai and C. Laird, “Mechanisms of cyclic softening and cyclic creep in low carbon steel,” *Materials Science and Engineering*, vol. 93, pp. 159–174, Sep. 1987.
- [11] M. F. Giordana, P.-F. Giroux, I. Alvarez-Armas, M. Sauzay, a. Armas, and T. Kruml, “Microstructure evolution during cyclic tests on EUROFER 97 at room temperature. TEM observation and modelling,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 550, pp. 103–111, Jul. 2012.
- [12] E. Krempl, “Relaxation behavior and modeling,” *International Journal of Plasticity*, vol. 17, no. 10, pp. 1419–1436, Oct. 2001.
- [13] Z. Trojanová, K. Máthis, P. Lukáč, G. Németh, and F. Chmelík, “Internal stress and thermally activated dislocation motion in an AZ63 magnesium alloy,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 130, no. 3, pp. 1146–1150, Nov. 2011.
- [14] F. A. Smidt, “An analysis of thermally activated flow in alpha iron based on T - τ^* considerations,” *Acta Metallurgica*, vol. 17, pp. 381–392, 1969.
- [15] P. Braillon, L. Kubin, and J. Serughetti, “Plastic deformation of calcite single crystals deformed in compression parallel to [111],” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 45, no. 2, pp. 453–462, Feb. 1978.
- [16] J. Polak, M. Klesnil, and J. Helesic, “The hysteresis loop. 3. Stress-dip experiment,” *Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures*, vol. 5, no. 1, pp. 45–56, Jan. 1982.
- [17] N. Brown and R. A. Ekvall, “Temperature dependence of the yield points in iron,” *Acta Metallurgica*, vol. 10, pp. 1101–1107, 1962.
- [18] P. Chomel and J. P. Cottu, “Influence of substitutional elements on flow stress in iron at low temperature,” *Acta Metallurgica*, vol. 30, no. 8, pp. 1481–1491, Aug. 1982.
- [19] L. Hollang, D. Brunner, and A. Seeger, “Work hardening and flow stress of ultrapure molybdenum single crystals,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 319–321, pp. 233–236, Dec. 2001.
- [20] P. Gay, P. . Hirsch, and A. Kelly, “The estimation of dislocation densities in metals from X-ray data,” *Acta Metallurgica*, vol. 1, no. 3, pp. 315–319, May 1953.
- [21] A. Borbély, J. H. Driver, and T. Ungár, “An X-ray method for the determination of stored energies in texture components of deformed metals; application to cold worked ultra high purity iron,” *Acta Materialia*, vol. 48, no. 8, pp. 2005–2016, May 2000.

- [22] A. Borbély, A. Révész, and I. Groma, "Momentum method applied to evaluation of size and strain in ball-milled iron," *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, vol. 2006, no. suppl_23_2006, pp. 87–92, Jun. 2006.
- [23] A. Borbély and T. Ungár, "X-ray line profiles analysis of plastically deformed metals," *Comptes Rendus Physique*, vol. 13, no. 3, pp. 293–306, Apr. 2012.
- [24] D. Caillard, "Kinetics of dislocations in pure Fe. Part I. In situ straining experiments at room temperature," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 9, pp. 3493–3503, May 2010.
- [25] D. Caillard, "Kinetics of dislocations in pure Fe. Part II. In situ straining experiments at low temperature," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 9, pp. 3504–3515, May 2010.
- [26] K. Srivastava, R. Gröger, D. Weygand, and P. Gumbsch, "Dislocation motion in tungsten: Atomistic input to discrete dislocation simulations," *International Journal of Plasticity*, vol. 47, pp. 126–142, Aug. 2013.
- [27] J. Friedel, *Les Dislocations*. Paris: , 1956, p. 314.
- [28] M. F. Ashby, "The deformation of plastically non-homogeneous materials," *Philosophical Magazine*, vol. 21, no. 170, pp. 399–424, Feb. 1970.
- [29] H. Mughrabi, "Dislocation wall and cell structures and long-range internal stresses in deformed metal crystals," *Acta Metallurgica*, vol. 31, no. 9, pp. 1367–1379, Sep. 1983.
- [30] I. Aubert and M. Berveiller, "Constrained and unstable expansion of dislocation loops using an invariant formulation of the free energy," *Mechanics of Materials*, vol. 26, no. 2, pp. 127–137, Sep. 1997.
- [31] E. M. Viatkina, W. A. M. Brekelmans, and M. G. D. Geers, "Modelling of the internal stress in dislocation cell structures," *European Journal of Mechanics - A/Solids*, vol. 26, no. 6, pp. 982–998, Nov. 2007.
- [32] E. Rauch, "The Relation Between Forest Dislocations and Stress in BCC Metals," in *KEY ENGINEERING MATERIALS*, 1994, vol. 97, no. 9, pp. 371–376.
- [33] B. Reppich, "Particle strengthening," in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Plastic deformation and fracture of materials.*, vol. 6, H. Mughrabi, Ed. 1993, p. 19.
- [34] S. Queyreau, G. Monnet, and B. Devincere, "Orowan strengthening and forest hardening superposition examined by dislocation dynamics simulations," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 17, pp. 5586–5595, Oct. 2010.
- [35] M. S. Duesbery, "The influence of core structure on dislocation mobility," *Philosophical Magazine*, vol. 19, no. 159, pp. 501–526, Mar. 1969.
- [36] W. A. Spitzig and A. S. Keh, "Orientation dependence of the strain-rate sensitivity and thermally activated flow in iron single crystals," *Acta Metallurgica*, vol. 18, no. 9, pp. 1021–1033, Sep. 1970.
- [37] W. A. Spitzig, "Analysis of thermally-activated flow in iron single crystals," *Acta Metallurgica*, vol. 18, no. 12, pp. 1275–1284, Dec. 1970.
- [38] S. Takeuchi, T. Hashimoto, and K. Maeda, "Motion of dislocations in BCC metals at low temperature," in *The structure and properties of crystal defects: proceedings of the Symposium on the Structure and Properties of Crystal Defects 1983, 1984*, pp. 167–174.
- [39] A. Seeger, "Structure and diffusion of kinks in monatomic crystals," in *Colloque International du C.N.R.S. Dislocations*, 1984, pp. 141–178.
- [40] A. Couret and D. Caillard, "Dissociations and friction forces in metals and alloys," *Journal de Physique III*, vol. 1, no. 6, pp. 885–907, Jun. 1991.
- [41] K. Edagawa, T. Suzuki, and S. Takeuchi, "Motion of a screw dislocation in a two-dimensional Peierls potential," *Physical Review B*, vol. 55, no. 10, pp. 6180–6187, Mar. 1997.
- [42] P. J. Jackson, "The role of cross-slip in the plastic deformation of crystals," *Materials Science and Engineering*, vol. 57, no. 1, pp. 39–47, Jan. 1983.
- [43] W. Püschl, "Models for dislocation cross-slip in close-packed crystal structures: a critical review," *Progress in Materials Science*, vol. 47, no. 4, pp. 415–461, Jan. 2002.

- [44] P. Haasen, "Chapter 23 – Mechanical Properties of Solid Solutions," in *Physical Metallurgy* (Fourth Edition), R. W. Cahn and P. Haasen, Eds. 1996, pp. 2009–2073.
- [45] D. Kuhlmann-Wilsdorf and J. H. Van Der Merwe, "Theory of dislocation cell sizes in deformed metals," *Materials Science and Engineering*, vol. 55, no. 1, pp. 79–83, Aug. 1982.
- [46] J. Kratochvil, "Dislocation pattern formation in metals," *Revue de Physique Appliquée*, vol. 23, no. 4, pp. 419–429, 1988.
- [47] P. Hähner, "A theory of dislocation cell formation based on stochastic dislocation dynamics," *Acta Materialia*, vol. 44, no. 6, pp. 2345–2352, Jun. 1996.

Partie III. Piégeage de l'hydrogène/Hydrogen trapping

Ce chapitre est composé de trois articles. Le premier est un rapport de recherche, disponible en ligne : <http://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00951142>. Il est intitulé « Palladium coating on quenched-tempered martensitic steel for hydrogen electrochemical permeation tests ». Le deuxième article a été publié dans les actes de la conférence EUROCORR 2013 : « Mobility and trapping of hydrogen in high-strength steel ». Enfin le troisième n'a pas encore été soumis à la date de la rédaction de ce mémoire de thèse.

Le premier article détaille la méthode de dépôt d'une couche de palladium pour réaliser des essais de perméation électrochimique de l'hydrogène. Le deuxième article présente la mobilité et le piégeage de l'hydrogène dans l'acier, ainsi qu'une partie du modèle numérique utilisé pour simuler la diffusion de l'hydrogène. Enfin, le dernier article présente l'évolution en fatigue du nombre de sites de piégeage de l'hydrogène. Ces pièges sont reliés aux évolutions de la microstructure en fatigue.

Palladium coating on quenched-tempered martensitic steel for hydrogen electrochemical permeation tests

Revêtement de palladium sur un acier martensitique trempé et revenu pour des tests de perméation électrochimique de l'hydrogène

Résumé

Un procédé de dépôt d'une fine couche de palladium sur de l'acier à haute résistance est proposé. La qualité de la couche déposée est vérifiée par observation au microscope électronique à balayage. Des courbes intensité-potentiel sont réalisées pour s'assurer que de l'hydrogène n'est pas produit au cours du procédé. Des essais de perméation électrochimique de l'hydrogène sont ensuite réalisés sur des membranes d'acier nu et revêtu. L'analyse des résultats de perméation et les conditions limites du test sont discutés en se basant sur des simulations 1D de la diffusion.

Abstract

A coating process is proposed to obtain a thin palladium layer on high-strength steel. The quality of the layer is investigated by scanning electron microscopy observation. Potentiokinetic curves are performed to ensure no hydrogen formation during the coating process. Coated samples are tested by hydrogen permeation test and compared to non-coated samples. Permeation data analysis and boundary conditions are discussed based on permeation results and 1D simulations.

Table of content

I. Introduction	154
II. Material and experimental procedure.....	154
II.1 Material	154
II.2 Coating process	155
II.3 Hull cell tests.....	155
II.4 Potentiokinetic curves.....	156
II.5 Electrochemical permeation test.....	156
II.6 Modelling.....	156
III. Palladium coating.....	157
III.1 Electrochemical conditions for coating.....	157
III.2 Analysis of the coating	158
IV. Electrochemical permeation tests.....	159
Conclusions.....	161

I. Introduction

Hydrogen mobility and trapping in metals can be studied by electrochemical permeation (EP) of hydrogen. This method was firstly developed by Devanathan and Stachurski in 1962 [1] and it has been widely used on several metals [2–15]. It is very accurate [16] as long as boundary conditions are perfectly known. Indeed, hydrogen entry and detection are modified by surface processes. For steels, the oxide layer on the detection side acts as a barrier and limits the stabilised hydrogen flux [2, 3, 17]. But the stability of this oxide layer is a proof that hydrogen oxidation takes place at the oxide/metal interface [17, 18]. So there is a modification of the diffusion of hydrogen in the metal by the hydrogen ion in the oxide layer [19]. In addition to this, complete oxidation of the hydrogen flux at the detection side is not fulfilled on iron or steel surfaces [4].

Moreover, during the desorption transient, due to the oxide barrier at the detection side, hydrogen desorption by the charging side increases, and detected hydrogen decreases. On the charging side, the oxide layer spontaneously formed before EP test is reduced during hydrogen charging [17]. As hydrogen absorption rate is strongly related to the coverage of hydrogen adsorbed on the surface, any modifications of this surface change hydrogen flux.

A solution to ensure boundary conditions during EP test is to use a palladium coating [20]. This metal is totally stable in solutions of permeation cells (NaOH 0.1M) and the diffusion coefficient of hydrogen is close to the one of steels [16]. Many coating methods exist, but sometimes require a heating step during the process. As the microstructure of the steel is metastable, this kind of heat treatment is prohibited, to keep the original microstructure, i.e. the same hydrogen traps sites distribution.

An electrochemical process to obtain a thin palladium coating on high-strength steel is presented. The best coating conditions are determined thanks to Hull cell tests and potentiokinetic curves. The quality of the coating is investigated by scanning electron microscopy (SEM) observations. Finally, EP tests are performed to compare the results with or without the coating on the detection side. A diffusion model is used to determine the hydrogen concentration profile in both cases.

II. Material and experimental procedure

II.1 Material

The material of the study is a high strength steel S690QL (EN 10137-2). It exhibits a tempered martensitic microstructure consisting of laths of about 200 nm width. Laths are gathered in blocks and packets which are contained in prior austenite grain with a cluster size ranging from 10 to 20 μm . The steel chemical composition is given in table 1. The tempering consisted in two hours at 550°C after austenitization at 920°C and water quenching. No retained austenite was revealed by X-ray analysis.

Table 1: Chemical composition of steel S690QL (wt. %)

Elements	C	Si	Mn	Mo	Nb	Ni	Ti	S
wt. %	0,16	0,33	1,22	0,25	≤0,10	0,11	≤0,05	≤0,001
Elements	P	V	Zr	N	B	Cr	Cu	Fe
wt. %	≤0,02	≤0,1	≤0,1	≤0,015	≤0,005	0,29	≤0,1	Bal.

This low-alloyed steel is susceptible to general corrosion in aqueous or acid environment. It exhibits a passivity state in alkaline media.

II.2 Coating process

An electroplating bath for plating a coating of palladium is prepared with PdCl_2 salt (5 g.L^{-1}), ammonia (4.2M) and water. Some millilitres of commercial surface active agent are added to improve the wettability of the solution on the steel surface and quality of the coating. Final solution pH is 12.1. This high pH is needed to displace the water reduction reaction (hydrogen formation) to more negative potentials, necessary condition to ensure no hydrogen formation during the process.

For the coating process, a Platinum electrode and saturated calomel electrode (SCE) are used as the counter and the reference electrodes. The working electrode is a cylindrical sample of 8mm of diameter encased in polyester. The contact surface is about 0.5 cm^2 .

Surface preparation consists in mechanical polishing with SiC paper up to 4000 grade, degrease in ethanol and in some cases anodic pickling in H_2SO_4 (30%) solution.

II.3 Hull cell tests

Electrochemical conditions for the coating process can be investigated with Hull cell tests. The cell, presented on figure 1, has a specific geometry to obtain a variation of the current density along the sample. It depends on the applied current and is given by an abacus.



Fig.1. Normalized Hull cell

An applied current of 200 mA is chosen to obtain a current density from 2 to 8 mA/cm^2 . The time of deposition varies from 1 to 3 minutes. X-Ray Fluorescence (XRF) is used to evaluate the palladium

thickness along the sample considering homogeneous palladium coating on iron-based substrate. SEM observations are performed to analyze the quality of the coating.

II.4 Potentiokinetic curves

In addition to tests in Hull cell, potentiokinetic curves are made to determine the potential of hydrogen formation. Indeed, absorption of hydrogen during the coating process could modify the permeation curve and lead to a misinterpretation of the results.

Potentiokinetic curves are performed in the electroplating bath with the same sample geometry and electrodes as for the coating process. A scan rate of 5 mV.s^{-1} is chosen, starting from the free potential to more negative potentials.

II.5 Electrochemical permeation test

EP tests are performed in a two-compartmental set-up consisting of a charging cell and an oxidation (or detection) cell. Both cells are filled with 0.1M sodium chloride solution deoxygenated by nitrogen. The steel sample is a thin cylindrical membrane with a thickness l_s of about 0.6 mm and a diameter of 40 mm. The same surface preparation as for coating process is performed (mechanical polishing up to 4000 grade SiC paper). The membrane is mounted in a holder which reduces the contact surface to a circular area of 1cm^2 on both faces. This holder can be independently attached to each cell. Platinum counter electrode and saturated calomel electrode are used in both cells and the steel sample is the common working electrode. A floating ground galvanostat is plugged to the charging cell and a potentiostat to the detection side.

The detection side is continuously polarized at -400 mV/SCE for non-coated samples and -100 mV/SCE for palladium coated surfaces. The potential is lower without the coating to limit the oxide growth at the detection side. In the first case, stabilization of the current at about $0.1 \mu\text{A.cm}^{-2}$ is attended after almost 12 hours. When the steady-state is established, instantaneously with palladium coating, the charging cell is connected to the holder and the charging side of the sample is subjected to a cathodic current (-5 to -60 mA/cm^2). The recorded anodic current on the detection side is the permeation rate of hydrogen through the membrane.

II.6 Modelling

The mathematical modelling of hydrogen diffusion through a layer composed of steel with thickness $l_s = 0.6 \text{ mm}$ and a thin layer based on the 1st and 2nd Fick's laws is analysed. Two kinds of layer are investigated. The first one is palladium coating with thickness of 230 nm and a diffusion coefficient $7.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [5], the second one is an oxide layer of 2.6 nm thick with a diffusion coefficient of $1.4.10^{-22} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [19].

Hydrogen diffusion in steel as proposed by Sofronis [21] is expressed by a nonlinear diffusion equation (Eq.1) presented below, where Ω_L is the lattice (steel) domain.

$$\forall x \in \Omega_L: \quad \left(1 + \frac{C_T(x,t)}{C_L(x,t)} \left(1 - \frac{C_T(x,t)}{N_T}\right)\right) \frac{\partial C_L}{\partial t}(x,t) = \nabla \cdot (D_L \nabla C_L(x,t)) \quad \text{Eq.1}$$

C_T and C_L are respectively the trapped and lattice hydrogen concentration. N_T is the number of trapping sites. The apparent lattice diffusion coefficient D_{eff} is calculated from Eq.2:

$$D_{eff}(C_L(x,t), C_T(x,t)) = \frac{D_L}{1 + \frac{C_T(x,t)}{C_L(x,t)} \left(1 - \frac{C_T(x,t)}{N_T}\right)} \quad \text{Eq.2}$$

D_L is the true lattice diffusion coefficient without effects of trapping. The diffusion coefficient is constant in the coating and no trapping occurs.

The boundary condition at entry side is constant hydrogen concentration $C_0 = 15 \text{ mol.m}^{-3}$ (1.9 wppm) and $C=0$ at exit side. The trapping is simulated with a trap density $N_T = 50 \text{ mol.m}^{-3}$ and a trapping energy $\Delta E_T = 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Fully implicit 1D conservative finite volume numerical simulation is performed over 2000 seconds (50 increments) with our numerical software written from the ground in C++. At each time-step the algebraic nonlinear system that takes into account the coupling between hydrogen concentration in the lattice and coating layer is iteratively solved by a fixed point method which converges in less than 5 iterations. Influence of the mesh size and time-step over the computed solution is investigated in order to ensure that the retained numerical solution is grid independent. 1000 elements are finally used for the steel domain and 100 for the layer.

III. Palladium coating

III.1 Electrochemical conditions for coating

Two examples of SEM observations of sample tested in Hull cell are presented on figures 2a and 2b.

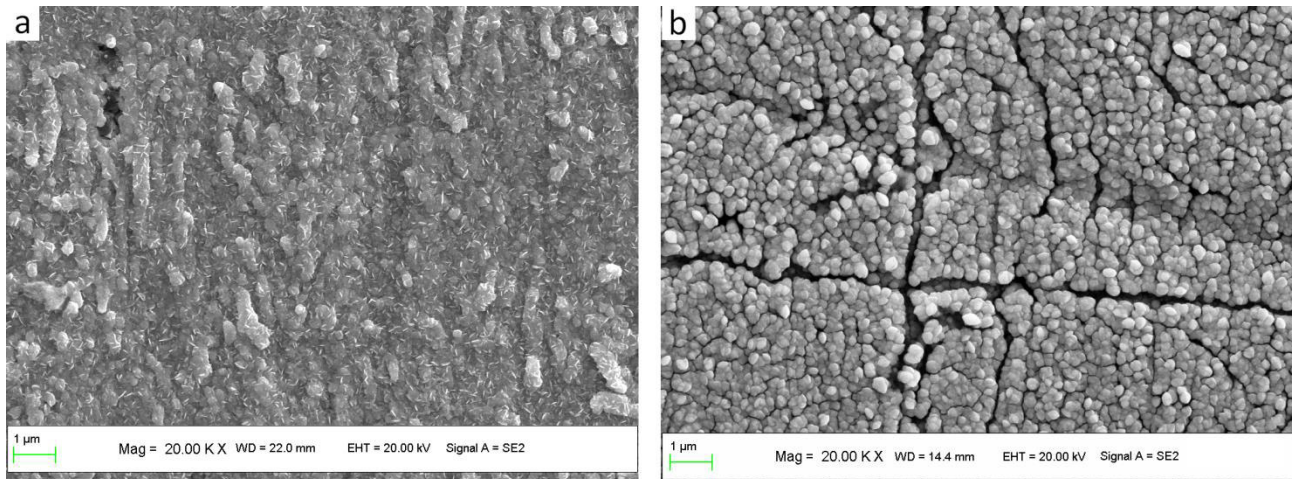


Fig.2. SEM observations of steel surface plated with palladium coating at (a) 2 mA.cm^{-2} during 2 minutes (thickness $\approx 0.2 \text{ }\mu\text{m}$) and (b) 8 mA.cm^{-2} during 2 minutes (thickness $\approx 0.3 \text{ }\mu\text{m}$)

For a current density of $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 3 minutes are required to cover the entire surface. On the contrary, at $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ the surface is entirely coated after 1 minute. But cracks appear as the thickness of the coating grows and the current density increases.

A potentiokinetic curve, presented on figure 3, shows the formation of hydrogen by water reduction at a potential of about -950 mV/SCE . It corresponds to a current density of $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

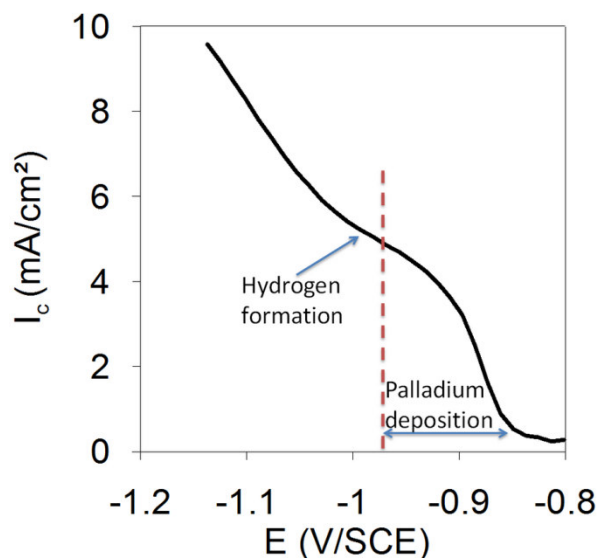


Fig.3. Potentiokinetic curve in palladium electroplating bath at a scan rate of 5 mV/s

To conclude, the best electrochemical conditions to coat a thin palladium layer are from 2 to $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ during 1 to 4 minutes.

III.2 Analysis of the coating

Steel samples were coated with palladium at a current density $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ during 2 minutes. Both cross-section and surface observations were performed by SEM (see fig. 4).

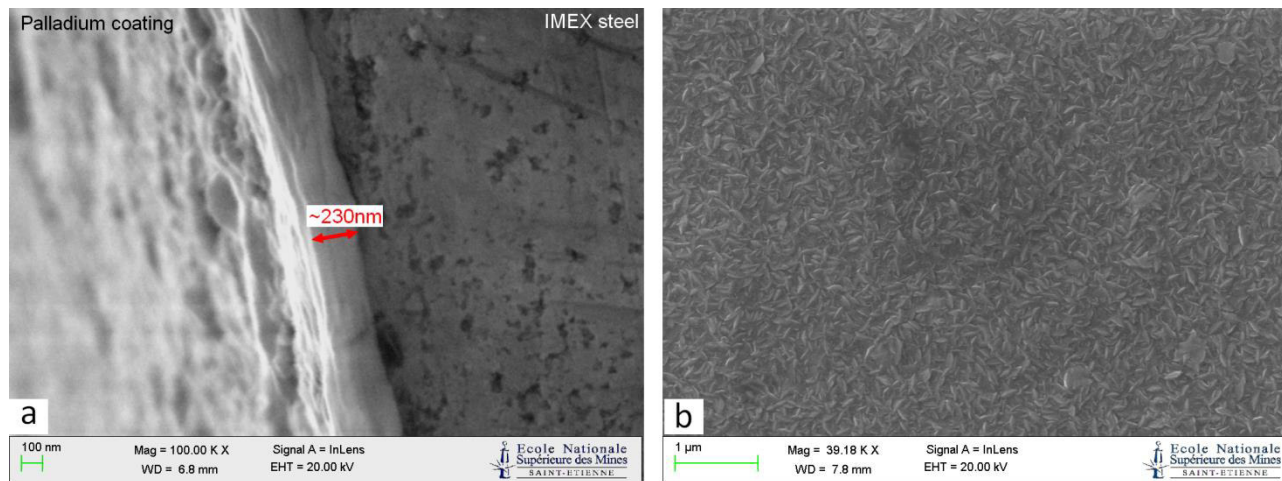


Fig.4. (a) cross-section observation and (b) surface observation of the palladium coating by SEM

The thickness was determined by XRF and image analysis. The average value determined from both techniques is identical and equal to 230 nm in these coating conditions. Adherence is tested with an adhesive tape. It could be improve for thicker coating with a heat treatment, but it has been excluded for this steel. The coating is homogeneous, dense and adhesive, so perfectly adapted for hydrogen permeation applications.

IV. Electrochemical permeation tests

Permeation tests were performed on coated and non-coated specimens. The first rise transients and last decay transients are compared on figures 5 and 6 respectively.

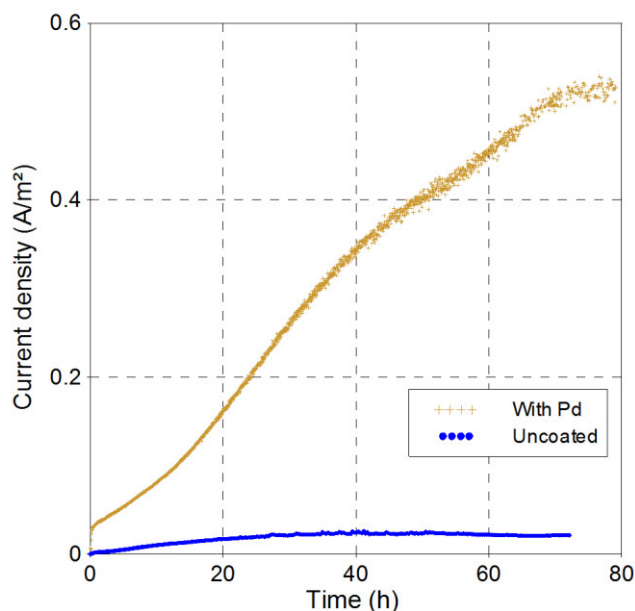


Fig.5. First rise transient of permeation test for uncoated and palladium coated samples

The current density at steady-state is quite more important with the palladium coating (0.53 A.m^{-2}) than for uncoated sample (0.024 A.m^{-2}). In the one hand, the oxide layer seems to act as a barrier [19]. In the other hand, the hydrogen flux oxidation seems to be more complete with palladium for two main reasons: the hydrogen oxidation reaction is easily on palladium than on iron surface [4], and an higher oxidation potential is applied on palladium coating due to its higher stability than the raw steel.

The rise transient (fig.5) differs from the Fick model in both cases. Indeed, stable charging conditions are not fulfilled at the beginning of the test. Native oxide on charging side is progressively reduced by cathodic current and there is a direct relation between the permeation current and this oxidation state [17]. Palladium coating on the charging side was tested with the same deposition process to remove this phenomenon. But the coating is deteriorated quite rapidly by hydrogen bubbling. A thicker coating is necessary by probably another coating process.

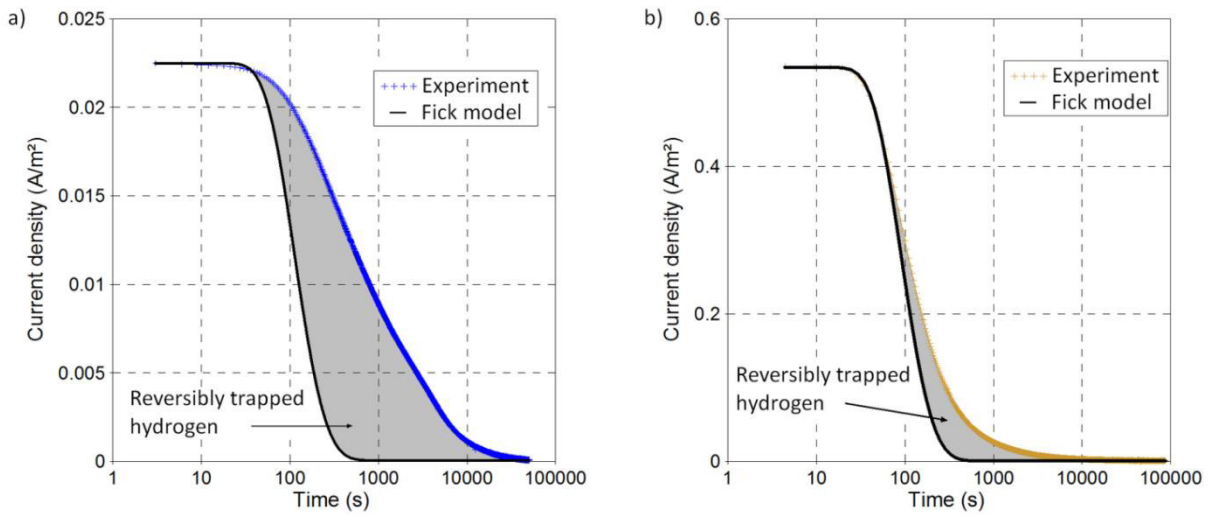


Fig.6. Last decay transients for a) uncoated and b) palladium coated specimens

The concentration of reversibly trapped hydrogen is determined as proposed by Zakroczyński [7] (see fig. 6). The apparent lattice diffusion coefficient, used for the Fick model, is determined by partial decays and build-ups (see fig. 7). The applied current density varies from 2 to 60 mA.cm⁻². Results are similar for all investigated transients.

The apparent lattice diffusion coefficient is quite similar with or without the palladium coating $\bar{D}_L \approx 5 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and is consistent with literature for various ferritic steels [7, 8, 10, 13]. As a result, the concentration of hydrogen reversibly trapped in the uncoated and palladium coated specimens are 0.115 wppm and 0.34 wppm respectively, with the assumption that no desorption occurs on the charging side. This condition is probably not fulfilled here, and desorption on both faces should be more consistent. But to evaluate the ratio of desorbed hydrogen through each side, the hydrogen concentration profile before desorption have to be known.

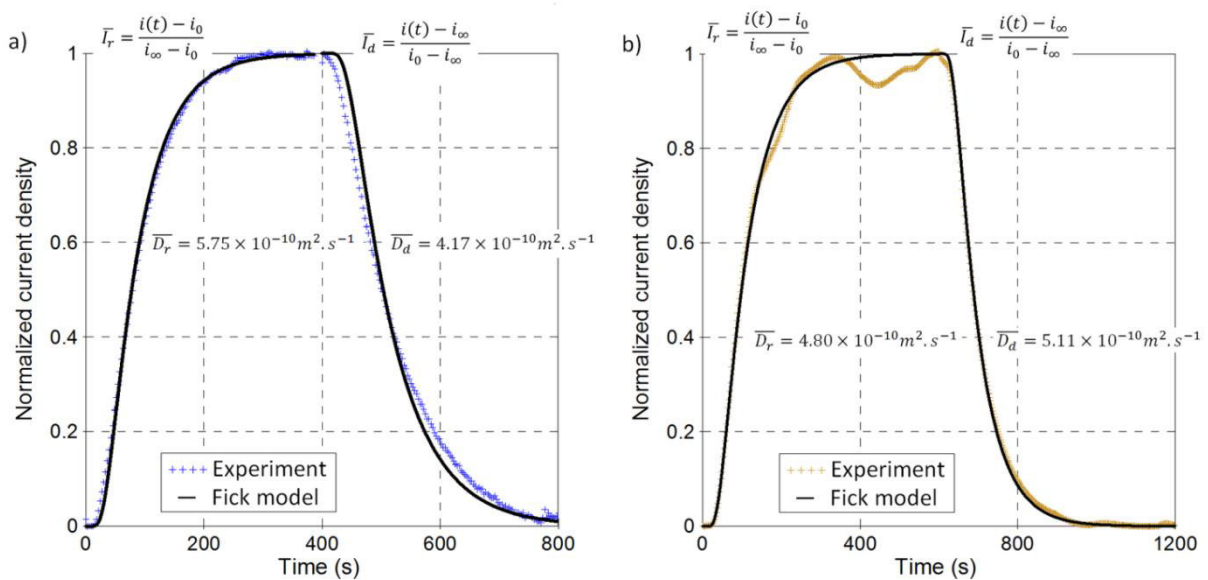


Fig.7. Representative permeation partial transients for a) uncoated and b) palladium plated specimens

This profile is evaluated in both cases by 1D finite elements simulation. Results are presented in figure 8. As expected, with an oxide layer, the concentration is quite homogeneous at steady-state, whereas the profile is linear with the palladium coating. The lattice concentration for the uncoated specimen is equal to the concentration at the entry side, while it is the half for the palladium coated one. The concentration at entry side subsurface can be evaluated with permeation test thanks to the equation [7]: $C_{H,0} = i_{\infty} \cdot l_s / F \cdot D_L$ with i_{∞} the steady-state permeation current density, l_s the thickness of the steel membrane, F the Faraday constant and D_L the apparent lattice diffusion coefficient. As a result, the lattice hydrogen concentration in the uncoated and palladium plated specimens are respectively about 0.04 wppm and 0.41 wppm.

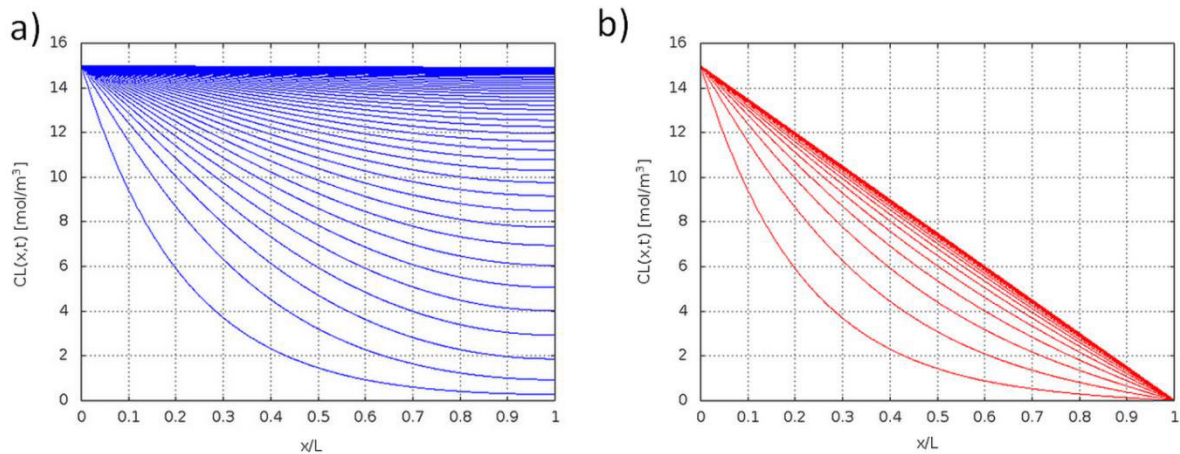


Fig.8. Simulations of the hydrogen concentration in steel membrane during charging in a) uncoated and b) palladium plated specimens

If hydrogen is considered to desorb similarly from entry and exit side during desorption, only 1/3 of the hydrogen amount will escape from the exit side with the palladium coating, while 1/2 will desorb for the uncoated specimen. So, the concentration of hydrogen reversibly trapped in the uncoated and palladium coated specimens are respectively 0.23 wppm and 1.02 wppm. Ratios of hydrogen reversibly trapped over lattice hydrogen are 5.2 and 2.5 respectively for uncoated and palladium plated specimens. Over estimation of reversibly trapped hydrogen is attended with an oxide layer.

Conclusions

Conditions for an electrochemical palladium coating process are determined to plate a low carbon steel with a thin layer of palladium. The quality of the coating is investigated by SEM observations. Optimal conditions are determined to obtain homogeneous, dense and adhesive layer, without producing any hydrogen during the process. Electrochemical permeation tests are compared with uncoated and palladium plated specimens. The ratio of reversibly trapped hydrogen over lattice hydrogen is evaluated, using simulation. This ratio looks overestimated without palladium coating.

References

- [1] Devanathan, MAV, Stachurski, Z, “The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium”. *Proc. Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 270, 90–102 (1962)
- [2] Manolatos, P, Jerome, M, Duret-Thual, C, Le Coze, J, “The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part I: Interpretation difficulties”. *Cor. Sci.*, 37, 1773–1783 (1995)
- [3] Manolatos, P, Duret-Thual, C, Le Coze, J, Jerome, M, Bollinger, E, “The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part II: Study of the influence of microstructure on hydrogen diffusion”. *Cor. Sci.* 37, 1785–1796 (1995)
- [4] Manolatos, P, Jerome, M, Galland, J, “Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron”. *Electrochim. Acta*, 40, 867–871 (1995)
- [5] Manolatos, P, Duret-Thual, C, Le Coze, J, Jerome, M, “The electrochemical permeation of hydrogen in palladium: Boundary conditions during a galvanostatic charging under low charging current densities”. *Cor. Sci.*, 37, 1797–1807 (1995)
- [6] Zakroczymski, T, “Electrochemical determination of hydrogen in metals”. *J. Electroanal. Chem.* 475, 82–88 (1999)
- [7] Zakroczymski, T, “Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals”. *Electrochim. Acta*, 51, 2261–2266 (2006)
- [8] Hadam, U, Zakroczymski, T, “Absorption of hydrogen in tensile strained iron and high-carbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques”. *Int. J. Hydrogen Energ.* 34, 2449–2459 (2009)
- [9] Frappart, S, Feaugas, X, Creus, J, Thebault, F, Delattre, L, Marchebois, H, “Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test”. *J. Phys. Chem. Solids*, 71, 1467–1479 (2010)
- [10] Frappart, S, Feaugas, X, Creus, J, Thebault, F, Delattre, L, Marchebois, H, “Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe–C–Cr martensitic steel under various mechanical stress states”. *Mat. Sci. Eng. A* 534, 384–393 (2012)
- [11] Parvathavarthini, N, Saroja, S, Dayal, R, “Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9% Cr–1% Mo ferritic steel”. *J. Nucl. Mater.* 264, 35–47 (1999)
- [12] Ramunni, VP, Coelho, TDP, De Miranda, PEV, “Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel”. *Mat. Sci. Eng. A* 435–436, 504–514 (2006)
- [13] Serna, S, Martinez, H, Lopez, S, Gonzalezrodriguez, J, Albarran, J, “Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels”. *Int. J. Hydrogen Energ.* 30, 1333–1338 (2005)
- [14] Hurtado Noreña, C, Bruzzoni, P, “Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%Cr–1%Mo steel”. *Mat. Sci. Eng. A* 527, 410–416 (2010)
- [15] Castaño Rivera, P, Ramunni, VP, Bruzzoni, P, “Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel”. *Cor. Sci.* 54, 106–118 (2012)
- [16] Coudreuse, L, Chêne, J, Brass, AM, “Fragilisation des aciers par l’hydrogène: étude et prevention”. *Techniques de l’Ingénieur M175* (2008)
- [17] Casanova, T, Crousier, J, “The influence of an oxide layer on hydrogen permeation through steel”. *Cor. Sci.*, 38, 1535–1544 (1996)
- [18] Ruetschi, P, Giovanoli, R, “Cation Vacancies in MnO₂ and their influence on electrochemical reactivity”. *J. Electrochem. Soc.* 135, 2663–2669. (1988)
- [19] Song, R-H, Pyun II, S, Oriani, RA, “Hydrogen Permeation Through the Passivation Film on Iron by Time-Lag Method”. *J. Electrochem. Soc.* 137, 1703 (1990)
- [20] Manolatos, P, Jerome, M, “A thin palladium coating on iron for hydrogen permeation studies”. *Electrochim. Acta*, 41, 359–365 (1996)

[21] Sofronis, P, McMeeking, RM, “Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip”.
J. Mech. Phys. Sol., 37, 317–350 (1989)

Mobility and trapping of hydrogen in high-strength steel

Mobilité et piégeage de l'hydrogène dans un acier à haute résistance

Résumé

Des tests de perméation électrochimique et de désorption thermique sont réalisés pour évaluer la mobilité de l'hydrogène dans un acier à haute résistance. Les paramètres expérimentaux sont utilisés dans un modèle phénoménologique de la diffusion basé sur celui de Krom. Ce modèle a été développé pour simuler la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans une zone d'une éprouvette soumise à des sollicitations de fatigue.

Abstract

Electrochemical permeation and thermo-desorption tests are performed to evaluate hydrogen mobility in high strength steel. Experimental parameters are used in a Krom like phenomenological diffusion model. This model is developed to simulate hydrogen diffusion and trapping in processing zones of specimens subjected to fatigue loadings.

Table of content

I. Introduction	166
II. Material and experimental procedures	166
II.1. Material	166
II.2. Electrochemical permeation	167
II.3. Thermal desorption spectrometry	167
II.4. Additional analyses	168
III. Diffusion model	168
IV. Finite elements simulations	169
IV.1. Two traps model.....	169
IV.2. Mechanical loading.....	170
Conclusion.....	171

I. Introduction

Hydrogen is known to be very detrimental to the mechanical properties of steels [1], [2]. The sensitivity to hydrogen embrittlement increases with the strength of the material [3]. Many premature failures of high-strength steels in industrial applications are due to the presence of hydrogen.

Hydrogen embrittlement mechanisms are closely linked to the mobility and the segregation of hydrogen in the material. Microstructural defects, as trapping sites, are particularly involved in these mechanisms as reservoirs for diffusible hydrogen (reversible traps) or as promoters of its mobility (mobile traps like mobile dislocations [4]). A phenomenological model was proposed by Krom [5] to simulate hydrogen diffusion and trapping. The model is well established for monotonic mechanical loading, but needs further development in cyclic strain conditions. Electrochemical permeation (EP) and thermal desorption spectroscopy (TDS) are two interesting techniques to study hydrogen mobility and trapping [6–9]. The first one informs us about the diffusion coefficient and the content of trapped hydrogen, and the second one gives access to the trapping energy. These methods are applied to a quenched-tempered martensitic steel S690QL in order to develop a model of diffusion/trapping during fatigue loading. Additional analyses are used to establish evolution laws for trapping sites.

This paper is divided into three parts. The first part is related to the material and experimental procedures. The second part focuses on the diffusion model laws constructed from experimental data. Finite element simulations are described in the third part.

II. Material and experimental procedures

II.1. Material

The material of the study is a high strength steel S690QL (EN 10137-2). It exhibits a tempered martensitic microstructure consisting of laths of about 200 nm wide. Laths are gathered in blocks and packets which are included in prior austenite grain with a size ranging from 10 to 20 μm . The steel chemical composition is given in table 1. The tempering duration and temperature were two hours at 550°C after austenitization at 920°C. No retained austenite was revealed by X-ray analysis. This kind of microstructure exhibits many heterogeneities which are hydrogen trapping sites (see fig. 1) with characteristic energies.

Table 1: Chemical composition of steel S690QL (weight %)

Elements	C	Si	Mn	Mo	Nb	Ni	Ti	S
wt.%	0.16	0.33	1.22	0.25	≤ 0.10	0.11	≤ 0.05	≤ 0.001
Elements	P	V	Zr	N	B	Cr	Cu	Fe
wt.%	≤ 0.02	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.015	≤ 0.005	0.29	≤ 0.1	Bal.

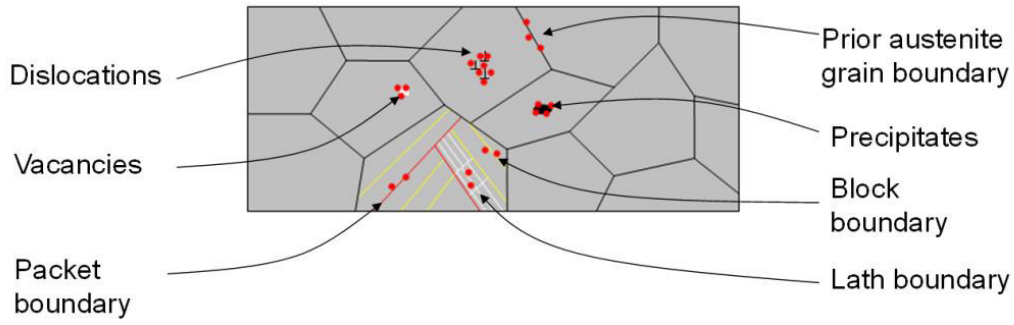


Fig. 1: Trapping sites in quenched-tempered microstructure

II.2. Electrochemical permeation

EP tests are performed in Devanathan and Stachurski [8] link device consisting of a charging cell and an oxidation (or detection) cell. Both cells are filled with 0.1 M sodium chloride solution deoxygenated by nitrogen. The steel sample is cylindrical membrane with a thickness of 0.6 mm and a diameter of 40 mm. Mechanical polishing with SiC paper is performed on both faces up to grade 4000. A thin palladium coating (230 nm) is deposited on detection side by an electrochemical process. The membrane is mounted in a holder which reduces the contact surface to a circular area of 1 cm² on both faces. Platinum counter electrode and saturated calomel electrode are used in each cell and the steel sample is the common working electrode. A floating ground galvanostat is plugged to the charging cell and a potentiostat to the detection side. The detection side is continuously polarized at -100mV/ECS. The charging side of the sample is subjected to a cathodic current (-5 to -30 mA/cm²). The recorded anodic current on the detection side is the permeation rate of hydrogen through the membrane.

II.3. Thermal desorption spectrometry

TDS experiments are widely used to study hydrogen trapping in metals [7], [10], [11]. This technique consists in heating a metal sample at a determined rate in vacuum (<10⁻⁵ mbar) and recording the amount of gas desorbed with a mass spectrometer. Hydrogen pre-charging is performed by cathodic polarization in a 30 g.L⁻¹ NaCl solution at E_c=-1200 mV/SCE for 64 hours. The solution was de-aerated and buffered at pH 4.5 by bubbling a gas mixture of N₂-7%CO₂. Cylindrical samples are machined from tensile or fatigue specimens.

As demonstrated in literature [10], [12], analytical models based on Kissinger equilibrium [13] are quite accurate for low hydrogen concentration and low trapping site occupancy, i.e. low trapping energy. Choo and al. [7] demonstrated that detrapping energy E_{TL} can be related to the temperature at the maximum desorption peak T_p, i.e. the maximum hydrogen desorption rate, with the equation (Eq.1):

$$\partial \ln(a/T_p^2) / \partial (1/T_p) = \frac{-E_{TL}}{R} \quad \text{Eq.1}$$

where *a* is the heating rate of the thermal desorption test.

As a consequence, trapping energies are determined by testing samples at different heating rates. But spectrum deconvolution is necessary to separate each peak.

II.4. Additional analyses

Plastic strain controlled low cycle fatigue tests are analysed using Handfield and Dickson's method [14]. The internal stress X , the thermal effective stress Σ^* and the athermal effective stress Σ_μ are determined for each hysteresis cycle. These stresses are related to microstructural defects evolution.

Dislocation density is investigated by X-Ray line profile analysis [15]. Indeed, peak broadening is related to dislocation density. The momentum method [16–18] is applied to determine the dislocation density evolution during cyclic loading. Data are recorded using Panalytical MRD device with Co K_α radiation (1.790 Å) and optics equipped with a slit of 1/8°.

Microstructural investigation by transmission electron microscopy (TEM) on fatigue specimens is performed using a PHILIPS FEI CM 200 device operating at 200 kV. Thin samples with a diameter of 3 mm and a thickness of 100 μm are machined from fatigue specimens by saw-wire cutting. Final thickness (< 200 nm) is obtained by electropolishing in 10%-perchloric acid with ethanol at 15 V for about 40 s.

III. Diffusion model

The diffusion equation of the model is given by Krom [5]:

$$\left(1 + \frac{c_T}{c_L} \left(1 - \frac{c_T}{N_T}\right)\right) \frac{\partial c_L}{\partial t} = \nabla \cdot (D_L \nabla c_L) - \nabla \cdot \left(\frac{D_L V_H}{RT} c_L \nabla(\sigma_H)\right) - \theta_T \frac{\partial N_T}{\partial \varepsilon_p} \dot{\varepsilon}_p \quad \text{Eq.2}$$

For cyclic loading, the number of traps N_T is a function of both the plastic strain ε_p and the cumulative plastic strain p . Evolution laws are determined for each kind of trap.

Five different traps are detected by TDS analyses. Their trapping energies are reported in table 2. Total hydrogen concentration is also determined by katharometry and its concentration in each trap is given by TDS peak area ratios. With the assumption that the steel lattice is filled with hydrogen in our charging conditions, the number of traps can be directly extracted from this data.

Table 2: Trapping sites energies from TDS

TDS peak	1	2	3	4	5
Energy (eV)	0.14+/-0.05	0.11+/-0.02	0.23+/-0.05	0.70+/-0.10	0.64+/-0.09

Traps are attributed to possible microstructural defects. Some of them are strongly influenced by plastic strain (peaks 2 and 3) and probably related to dislocation density and cells formation respectively. The model is mainly focused on these defects.

Dislocation density is determined by X-Ray diffraction and cell walls developed during fatigue loading are measured by both TEM and X-Ray diffraction. Their evolutions are modeled using equations similar to those used by Kumnick and Johnson [19] to fit experimental data:

$$\log(N_{T1}) = A - B \cdot e^{-C \cdot |\varepsilon_p|} + D \cdot e^{-E \cdot p} \quad \text{Eq.3}$$

$$\log(N_{T2}) = A' - B' \cdot e^{-C' \cdot p} \quad \text{Eq.4}$$

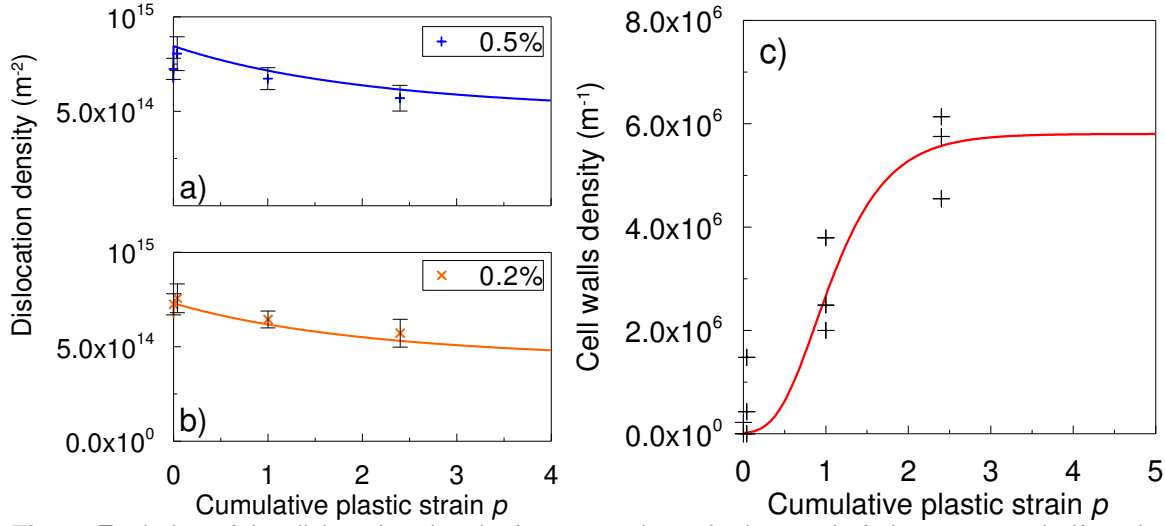


Fig. 2: Evolution of the dislocation density from equation 3 for low cycle fatigue tests at half strain amplitude of a) 0.5% and b) 0.2%. c) Evolution of the cell walls density from equation 4.

As shown in figure 2, the global dislocation density decreases with plastic strain accumulation, whereas cell walls density increases until saturation state.

IV. Finite elements simulations

IV.1. Two traps model

One-dimensional model is developed to compute diffusion and trapping of hydrogen with two different trapping energies. The geometry is constructed to simulate electrochemical permeation test with a main part ($\Omega_L=[0, e_L]$) of $e_L=600 \mu\text{m}$ and a thin layer, called “coating”, ($\Omega_c=[e_L, e_L+e_c]$) of $e_c=0.23 \mu\text{m}$.

Hydrogen diffusion is nonlinear in the main part as proposed by Sofronis [20]. Equation is presented below.

$$\forall x \in \Omega_L: \quad \left(1 + \sum_i \frac{C_{T_i}(x,t)}{C_L(x,t)} \left(1 - \frac{C_{T_i}(x,t)}{N_{T_i}} \right) \right) \frac{\partial C_L}{\partial t}(x,t) = \nabla \cdot (D_L \nabla C_L(x,t)) \quad \text{Eq.5}$$

C_T and C_L are respectively the trapped and lattice hydrogen concentration. N_T is the number of trapping sites. The apparent lattice diffusion coefficient D_{eff} is calculated from Eq.6:

$$D_{eff} \left(C_L(x,t), C_{T_1}(x,t), C_{T_2}(x,t) \right) = \frac{D_L}{1 + \sum_{i=1}^2 \frac{C_{T_i}(x,t)}{C_L(x,t)} \left(1 - \frac{C_{T_i}(x,t)}{N_{T_i}} \right)} \quad \text{Eq.6}$$

D_L is the true lattice diffusion coefficient without any trapping.

The diffusion coefficient is constant in the coating and no trapping occurs. Diffusion respects the 2nd Fick’s law.

Different boundary conditions are tested at the entrance and at the exit sides to match experimental data.

At the interface $x=e_L$, flux continuity with or without concentration continuity is tested.

Concentration and diffusion coefficient profiles are presented in figure 3. These simulations are computed with two trapping energies 0.11 and 0.23 eV. As shown in figure 3b, the diffusion coefficient is weakly affected by trapped hydrogen, and concentration profiles are quite similar, except the maximum value. These profiles are strongly changed for higher trapping energies.

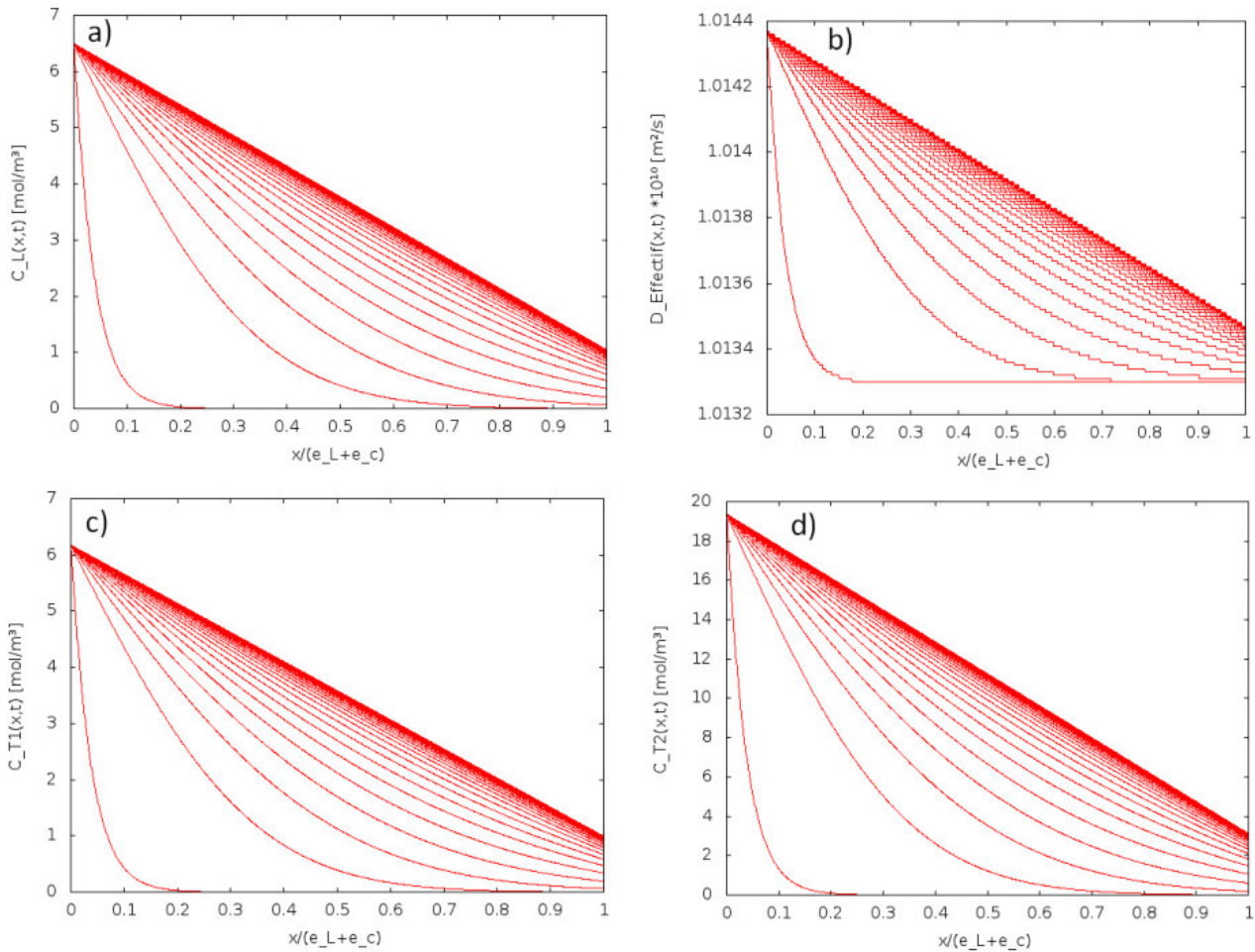


Fig. 3: a) Concentration profiles of lattice hydrogen. b) Evolution of the apparent diffusion coefficient in the steel. c) and d) Concentration profiles of trapped hydrogen.

IV.2. Mechanical loading

Hydrogen diffusion is affected by the elasticity and the plasticity. A two-dimensional model is currently developed to take into account mechanics in the model. The geometry is representative of hydrogen assisted cracking test specimens, with micro-notch as presented in figure 4. Hydrogen concentration at the notch-tip is expected during cyclic loading.

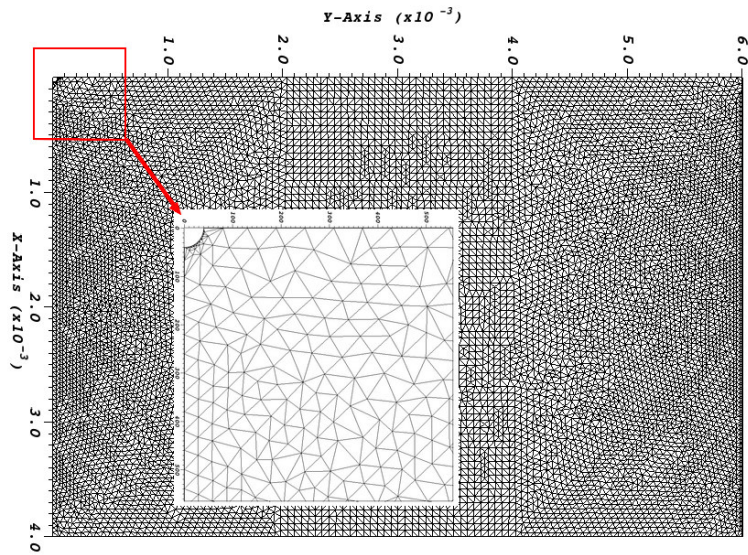


Fig. 4: Geometry of notched specimens

Conclusion

Hydrogen mobility and trapping in high-strength steel is studied by electrochemical permeation and thermal desorption spectrometry. Five different trapping energies are detected and related to microstructural defects. An analytical relationship between plastic strain and trap density is used for the mechanical/diffusion coupling. The diffusion coefficient is weakly affected by trapped hydrogen in low trapping energy sites.

Finite element analysis is under investigation to fully simulate hydrogen assisted cracking tests.

References

- [1] G. Sandoz, “Unified theory for some effects of hydrogen source, alloying elements, and potential on crack growth in martensitic aisi 4340 steel,” *Metallurgical Transactions*, vol. 3, no. 5, pp. 1169–1176, 1972.
- [2] D. Hardie, E. A. Charles, and A. H. Lopez, “Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels,” *Corrosion Science*, vol. 48, no. 12, pp. 4378–4385, Dec. 2006.
- [3] N. E. Nanninga, Y. S. Levy, E. S. Drexler, R. T. Condon, A. E. Stevenson, and A. J. Slifka, “Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments,” *Corrosion Science*, vol. 59, pp. 1–9, Jun. 2012.
- [4] J. A. Donovan, “Accelerated evolution of hydrogen from metals during plastic deformation,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 7, no. 11, pp. 1677–1683, Nov. 1976.
- [5] A. Krom, R. Koers, and A. Bakker, “Hydrogen transport near a blunting crack tip,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, pp. 860–881, 1999.
- [6] P. A. Redhead, “Thermal desorption of gases,” *Vacuum*, vol. 12, no. 4, pp. 203–211, Jul. 1962.
- [7] W. Choo and J. Lee, “Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 13, no. January, pp. 135–140, 1982.
- [8] M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, “The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 270, no. 1340, pp. 90–102, Oct. 1962.
- [9] T. Zakroczymski, “Electrochemical determination of hydrogen in metals,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 475, no. 1, pp. 82–88, Oct. 1999.
- [10] A. Turnbull, R. . Hutchings, and D. . Ferriss, “Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 238, no. 2, pp. 317–328, Nov. 1997.
- [11] S. Frappart, a. Oudriss, X. Feaugas, J. Creus, J. Bouhattate, F. Thébault, L. Delattre, and H. Marchebois, “Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy,” *Scripta Materialia*, vol. 65, no. 10, pp. 859–862, Nov. 2011.
- [12] L. Cheng, M. Enomoto, and F.-G. Wei, “Further Assessment of the Kissinger Formula in Simulation of Thermal Desorption Spectrum of Hydrogen,” *ISIJ International*, vol. 53, no. 2, pp. 250–256, 2013.
- [13] H. E. Kissinger, “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis,” *Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, Nov. 1957.
- [14] J. I. Dickson, J. Boutin, and L. Handfield, “A comparison of two simple methods for measuring cyclic internal and effective stresses,” *Materials Science and Engineering*, vol. 64, no. 1, pp. L7–L11, May 1984.
- [15] P. Gay, P. . Hirsch, and A. Kelly, “The estimation of dislocation densities in metals from X-ray data,” *Acta Metallurgica*, vol. 1, no. 3, pp. 315–319, May 1953.
- [16] A. Borbély, J. H. Driver, and T. Ungár, “An X-ray method for the determination of stored energies in texture components of deformed metals; application to cold worked ultra high purity iron,” *Acta Materialia*, vol. 48, no. 8, pp. 2005–2016, May 2000.
- [17] A. Borbély, A. Révész, and I. Groma, “Momentum method applied to evaluation of size and strain in ball-milled iron,” *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, vol. 2006, no. suppl_23_2006, pp. 87–92, Jun. 2006.
- [18] A. Borbély and T. Ungár, “X-ray line profiles analysis of plastically deformed metals,” *Comptes Rendus Physique*, vol. 13, no. 3, pp. 293–306, Apr. 2012.
- [19] A. J. Kumnick and H. H. Johnson, “Deep trapping states for hydrogen in deformed iron,” *Acta Metallurgica*, vol. 28, no. 1, pp. 33–39, Jan. 1980.
- [20] P. Sofronis and R. M. McMeeking, “Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 37, no. 3, pp. 317–350, Jan. 1989.

Hydrogen trapping sites evolution during fatigue loading of high-strength steel

Evolution de la densité de pièges pour l'hydrogène au cours de la déformation en fatigue d'un acier à haute résistance

Résumé

Les défauts microstructuraux et le phénomène de piégeage de l'hydrogène sont étudiés dans un acier à haute résistance soumis à des chargements cycliques. La perméation électrochimique, la spectrométrie de désorption thermique, les essais mécaniques et des caractérisations complémentaires de la microstructure sont utilisées pour relier les sites de piégeage de l'hydrogène aux défauts microstructuraux. Le piégeage de l'hydrogène dans les murs de cellules de dislocations est supposé être le phénomène principal pour expliquer la fragilisation par l'hydrogène pour des sollicitations de fatigue de cet acier.

Abstract

Microstructural defects and hydrogen trapping phenomena are studied in high-strength steel deformed by cyclic loading. Electrochemical permeation, thermal desorption spectrometry, mechanical testing and additional characterization of the microstructure are used to link hydrogen trapping sites to microstructural defects. Hydrogen trapping in dislocation cell walls is supposed to be the main phenomenon which explains hydrogen embrittlement during fatigue loading of this steel.

Table of content

I. Introduction	176
II. Material and experimental procedure.....	176
II.1. Material	176
II.2. Electrochemical permeation test.....	177
II.3. Thermal desorption spectrometry	178
II.4. Fatigue tests	178
II.5. Additional analyses	179
III. Data analysis	179
III.1. Hydrogen diffusion coefficient from EP.....	179
III.2. Hydrogen trapping energy from TDS.....	180
IV. Results	181
IV.1. Fatigue tests.....	181
IV.2. Diffusion coefficient.....	182
IV.3. Trapping energies	183
IV.4. Trapping sites.....	184
V. Discussion.....	185
V.1. Fatigue behavior with hydrogen.....	185
V.2. Hydrogen trapping in fatigue	186
Conclusion.....	186

I. Introduction

Hydrogen is known to be very detrimental to the mechanical characteristics of high strength steels [1–4], particularly concerning the fatigue behavior [5–7]. Many embrittlement mechanisms have been developed to explain observed phenomena on various metallic alloys: hydride formation [2], [8], internal pressure increasing [9], cohesive force lowering [10], vacancies stabilization [11], [12], adsorption induced dislocation emission [13] and hydrogen enhanced localized plasticity (HELP) [14–16]. But, none of them is able to explain the whole diversity of reported cracks or failures, highly dependent of the material, mechanical loading conditions and the composition of the surrounding medium.

For high strength steel, hydrogen embrittlement mechanisms are closely linked to the mobility and the segregation of hydrogen into the material. In the case of HELP mechanism, hydrogen-dislocations interactions are particularly pointed out [17–19]. These microstructural defects are involved as reservoirs for diffusible hydrogen (reversible traps) or promoters of its mobility (mobile traps like mobile dislocations [20]). Some models have been proposed in the literature to investigate hydrogen distribution inside the material. This study is based on that of Oriani framework [21] which have been completed by other researchers [22–24]. Hydrogen is supposed to be in an equilibrium state inside the microstructure between trapping sites and diffusible sites. This trapping is controlled by activation energy and density of traps.

Electrochemical permeation (EP) and thermal desorption spectroscopy (TDS) are two interesting techniques to study hydrogen mobility and trapping [25–28]. The first one informs us about the diffusion coefficient and the content of trapped hydrogen and the second one gives access to the trapping energy. These parameters are really useful to construct a phenomenological model of diffusion and trapping as the one proposed by Krom [24]. These methods are applied on a quenched-tempered martensitic steel S690QL, which is submitted to fatigue loading.

The paper is divided into four parts. The first is related to the material and experimental procedures. The second part describes data analysis methods for EP and TDS. Then, the fatigue behavior is analysed, reversible and irreversible trapped hydrogen is quantified and trapping energies are determined for different mechanical loading conditions. Finally, results are discussed to understand hydrogen embrittlement mechanism during the fatigue loading of this steel.

II. Material and experimental procedure

II.1. Material

The material of the study is a high strength steel S690QL (EN 10137-2). It exhibits a tempered martensitic microstructure consisting of laths of about 200 nm width. Laths are gathered in blocks and packets which are contained in prior austenite grain with a cluster size ranging from 10 to 20 μm . The

steel chemical composition is given in table 1. The tempering consisted in two hours at 550°C after austenitization at 920°C and water quenching. No retained austenite was revealed by X-ray analysis. The mechanical properties are shown in table 2.

Table 1

Chemical composition of steel S690QL (weight %)

Elements	C	Si	Mn	Mo	Nb	Ni	Ti	S
wt.%	0.16	0.33	1.22	0.25	≤0.10	0.11	≤0.05	≤0.001
Elements	P	V	Zr	N	B	Cr	Cu	Fe
wt.%	≤0.02	≤0.1	≤0.1	≤0.015	≤0.005	0.29	≤0.1	Bal.

Table 2

Mechanical properties of steel S690QL

	YS (MPa) at $\epsilon_p = 0.2 \%$	UTS (MPa)	Elongation (%)
Steel S690QL	726	940	35

This kind of microstructure exhibits many metallurgical heterogeneities which provide trapping sites for hydrogen (see Fig.1) with characteristic energies (Fig.2). The study is particularly focused on trap sites such as dislocations, precipitates and various boundaries with low (<0.5 eV) or high trapping energy (>0.5 eV). This definition is related to the occupancy rate of traps, which is almost one when exchange between trapped and lattice hydrogen is low, so for high trapping energies.

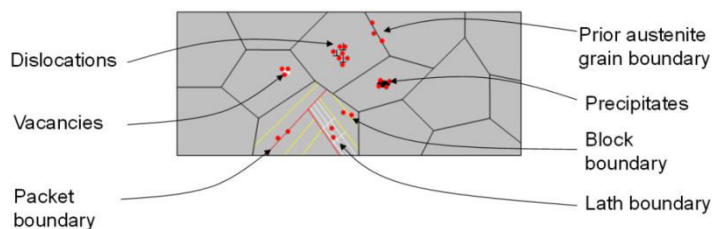


Fig. 1: Hydrogen trapping sites in quenched-tempered martensite

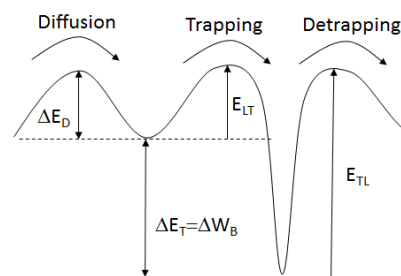


Fig. 2: Schematic representation of trapping energy

II.2. Electrochemical permeation test

EP test was developed by Devanathan and Stachurski [27] to study diffusion of hydrogen in palladium. Many investigations have been performed on other metals afterwards and particularly steels [29–33]. This method is very accurate as long as boundary conditions of the test are perfectly known [34–36]. Tests are performed in a two-compartmental set-up consisting of a charging cell and an oxidation (or detection) cell. Both cells are filled with 0.1 M sodium chloride solution deoxygenated by nitrogen. The steel sample is a thin cylindrical membrane of about $l=0.6$ mm thick and a diameter of 40 mm. Surface preparation consists in mechanical polishing with SiC paper up to 4000 grade and degrease in ethanol.

The membrane is mounted in a holder which reduces the contact surface to a circular area of 1 cm² on both faces. This holder can be independently attached to cells. Platinum counter electrode and saturated calomel electrode are used in both cells and the steel sample is the common working electrode. A floating ground galvanostat is plugged to the charging cell and a potentiostat to the detection side.

The detection side is continuously polarized at -100 mV/SCE, giving a residual current of 0.1 μA/cm². Then the charging cell is connected to the holder and the charging side of the sample is exposed to a cathodic current (-5 to -30 mA/cm²). The recorded anodic current on the detection side is the permeation rate of hydrogen through the membrane. A steady-state is established after few days of charging and then successive changes of the cathodic current density are conducted to obtain partial build-ups and decays transients. The final decay is also recorded.

II.3. Thermal desorption spectrometry

This method was developed in surface science to study adsorption of molecules [25], but it had been successfully adapted to evaluate hydrogen desorption kinetics of hydrides [37]. Nowadays, TDS experiments are widely used to study hydrogen trapping in metals [26], [38–44].

This technique consists in heating a metal sample at a determined rate in vacuum (<10⁻⁵ mbar) and recording the amount of gas desorbed with a mass spectrometer. In this study, hydrogen pre-charging is performed by cathodic polarization in a 30 g.L⁻¹ NaCl solution at $E_c = -1200$ mV/SCE for 64 hours. The solution is continuously de-aerated and buffered at pH 4.5 by bubbling a gas mixture of N-7%CO₂. Cylindrical samples are used machined from tensile or fatigue specimens. Three different mechanical states are studied:

- Non-deformed specimens considered as the reference state,
- Tensile specimens with a plastic strain of 8% (plastic strain rate of 5.10⁻⁴ s⁻¹),
- Fatigue specimens deformed 120 cycles at constant plastic strain amplitude of 1% and at same plastic strain rate as tensile specimens.

Different temperature ramp rates are investigated to study the binding energy of hydrogen in traps of pre-deformed specimens. The method is developed in the next part.

II.4. Fatigue tests

Low cycle fatigue tests controlled by plastic strain are carried out on high strength steel. Both the plastic strain rate and the plastic strain amplitude are constant. Values are $d\epsilon_p/dt=5.10^{-4}$ s⁻¹ and $\Delta\epsilon_p/2 = 0.5$ % respectively. They are conducted with a control waveform triangular and symmetrical. Cylindrical specimens with a 10 mm gauge length and 8 mm diameter are used. Strain is controlled by an extensometer of 7 mm +/-1 mm gauge length and cross-compensation is applied on the extensometer signal to cancel elastic strain. Tests are performed in air and in saline solution (NaCl 30 g/L) with cathodic protection (- 1200 mV/SCE) to fill the specimen with hydrogen. A Platinum electrode and

saturated calomel electrode (SCE) are used as the counter and the reference electrodes. Charging is applied 24 hours before the mechanical cyclic loading and maintained throughout.

Tests in air are conducted ten times to ensure repeatability of measurements, then only twice in hydrogenating environment due to the complexity of the test. Scattering on half stress amplitude remains below 15 MPa. This is quite accurate considering that the specimens are extracted from industrial rolled sheet steel with some heterogeneity due to the mass production process. Tests are also stopped after 120 cycles due to crack initiation on specimens tested in hydrogenating environment.

Each cycle is analysed using Handfield and Dickson's method [45]. Details of the method have been recently published [46]. Equations to calculate the internal stress X , the thermal effective stress Σ^* and the athermal effective stress Σ_μ from the frontiers of the elastic domain (σ_e max and σ_e min) are summarized in table 3.

Table 3

Internal stress, thermal and athermal effective stresses

$X = \frac{\sigma_{e \max} + \sigma_{e \min}}{2}$	$\Sigma_\mu = \frac{\sigma_{e \max} - \sigma_{e \min}}{2}$	$\Sigma^* = \sigma_{\max} - \sigma_{e \max}$
---	--	--

II.5. Additional analyses

Dislocation density is investigated by X-Ray line profile analysis [47]. Indeed, peak broadening is related to dislocation density. The momentum method [48–50] is applied to determine the dislocation density evolution during cyclic loading. Data are recorded using Panalytical MRD device with Co $K\alpha$ radiation (1.790 Å) and optics equipped with a slit of 1/8°.

Microstructural investigation by transmission electron microscopy (TEM) on fatigue specimens is performed using a PHILIPS FEI CM 200 device operating at 200 kV. Thin samples with a diameter of 3 mm and a thickness of 100 µm are machined from fatigue specimens by saw-wire cutting. Final thickness (< 200 nm) is obtained by electropolishing in 10%-perchloric acid with ethanol at 15 V for about 40 s.

III. Data analysis

III.1. Hydrogen diffusion coefficient from EP

EP is a convenient technique to determine the flux of hydrogen through a metal membrane as a function of time. Data analysis is based on the presumption that hydrogen entry is controlled by well-defined conditions. During galvanostatic charging of iron or low-alloyed steels, the hydrogen concentration in sub-surface is assumed to be imposed [51]. To determine the hydrogen diffusion coefficient, many techniques are proposed as the time-lag method or fitting an analytical diffusion equation. It has been chosen to fit partial transients (see Fig.3) with analytical equations. It is expected to obtain the lattice

diffusion coefficient, but the result is still influenced by low trapping energy sites. So the true lattice diffusion coefficient should be a bit higher than the result.

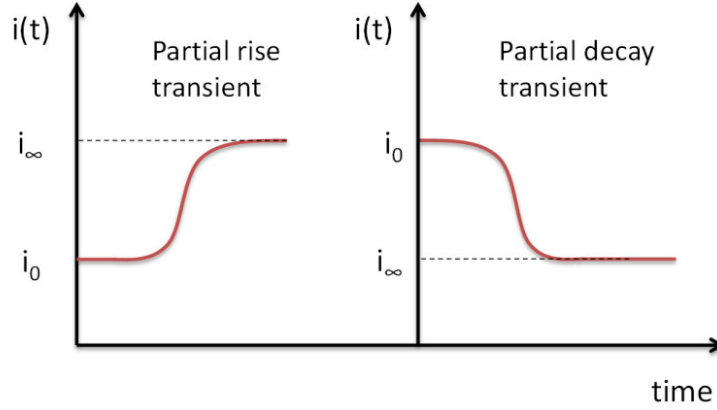


Fig. 3: Partial transients of EP test

Equation is obtained for imposed concentration $C=C_0$ at entry side and concentration $C=0$ at exit side. Two resolution methods of Fick's laws might be used: the separation of variables and the Laplace transform [52]. Results are similar and Laplace transform method is preferred.

Finally for imposed concentration at entry side at $t=0$ on a steel membrane of a thickness l , the evolution of the permeation current is given by equation 1 for a partial rise or decay transient:

$$\frac{i(t)-i_0}{i_\infty-i_0} = \frac{2l}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 l^2}{4Dt}\right) \quad \text{Eq.1}$$

The diffusion coefficient is obtained by fitting experimental curves with this equation using the method of least squares.

III.2. Hydrogen trapping energy from TDS

TDS data analysis depends on the development of appropriate models that account temperature, hydrogen diffusion in the lattice and hydrogen capture and release in each type of trap site. An example of desorption spectrum is shown in figure 4. Several peaks are observed corresponding to different traps. The fitting model has to extract relevant trapping energies from such data.

As demonstrate in literature [39], [53], analytical model based on Kissinger equilibrium [54] are quite accurate for low hydrogen concentration and low trapping site occupancy, i.e. low trapping energy. The escape rate of hydrogen (Eq.2) from a specific trapping site is assumed to be:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = A(1-x) \exp\left(\frac{-E_{TL}}{RT}\right) \quad \text{Eq. 2}$$

with $x = (N_0-N)/N_0$; where N_0 and N are respectively the initial amount and the remain amount at $t \neq 0$ of hydrogen in trapping sites. Choo and al. [26] demonstrated that detrapping energy E_{TL} can be related to the temperature at the maximum the desorption peak, i.e. the maximum hydrogen desorption rate, with the equation (Eq.3):

$$\frac{\partial \ln\left(\frac{a}{T_p^2}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{-E_{TL}}{R} \quad \text{Eq. 3}$$

where a is the heating rate of the test.

As a consequence, trapping energies are determined by testing samples at different heating rates. But spectrum deconvolution is necessary to separate each peak.

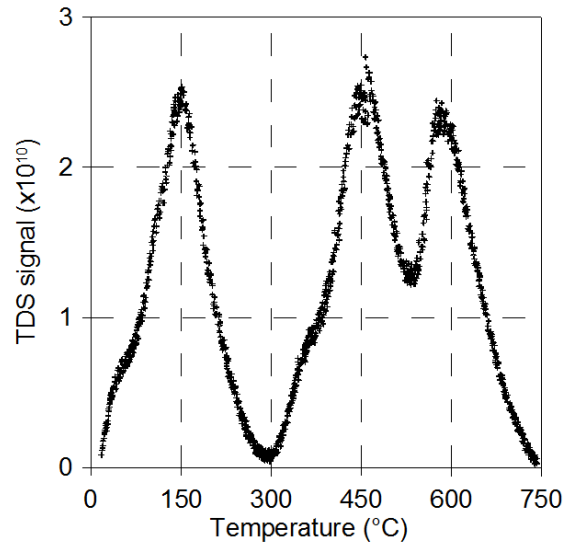


Fig. 4: example of TDS spectrum at 5°C/min on pre-charged specimen

IV. Results

IV.1. Fatigue tests

An example of LCF test in air is given in figure 5. The fatigue life-time with hydrogen is reduced at least by a factor of five in these conditions.

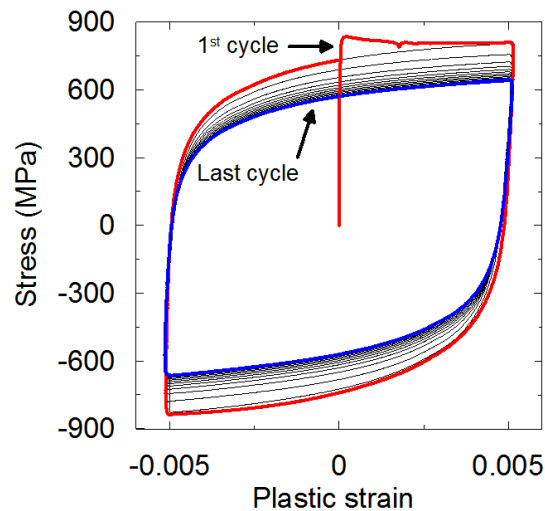


Fig.5: Example of cyclic stress-strain hysteresis loops for a plastic strain amplitude $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 0.5\%$.

The steel exhibits a typical cyclic softening as shown in figure 6. The evolution of the half stress amplitude with cycle number consists in a steep decrease to a quasi-linear regime. The decrease is identical with or without hydrogen. Indeed, the difference (5 MPa) is smaller than the data scattering (15 MPa). At this point, hydrogen has no effect on the flow stress. The total hydrogen concentration measured at the end of the fatigue test is estimated at about 3.9 ± 0.5 wppm.

Conversely, as shown in figure 7, the athermal and thermal components of the effective stress became different with hydrogen: the former decreases with hydrogen (about 75 MPa), when the latter increases proportionally. The evolution of the athermal effective stress with or without hydrogen is the same decreasing function of the number of cycles, while the thermal component remains constant. The internal stress is not affected by hydrogen.

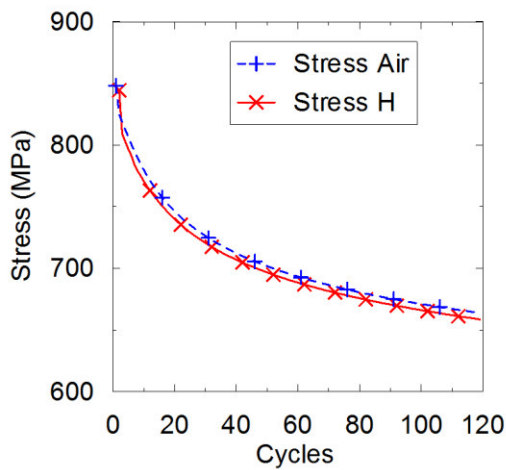


Fig.6: Evolution of the half stress amplitude with cycle number. H index is for the hydrogenating specimens

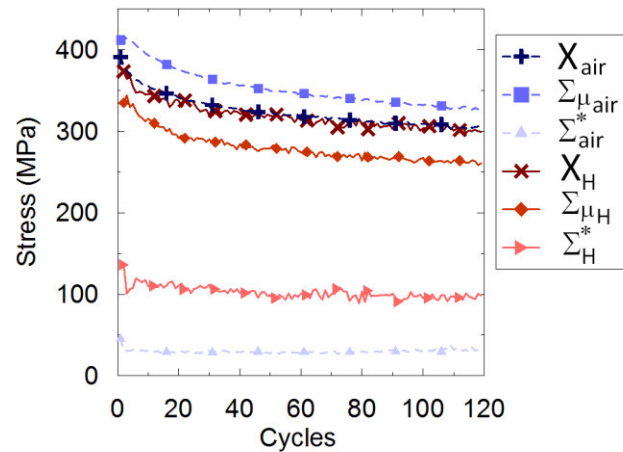


Fig.7: Evolution of the internal stress, the thermal and athermal components of the effective stress, with and without hydrogen. H index is for hydrogenating specimens

IV.2. Diffusion coefficient

Hydrogen diffusion coefficient is obtained by successive partial transients, as presented in figure 8. At all investigated current densities, the diffusion coefficient is around $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. This result is consistent with literature for various ferritic steels [31], [33], [55], [56].

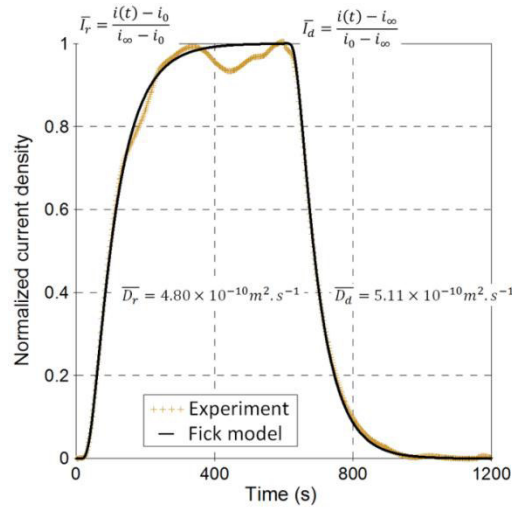


Fig. 8: Permeation partial transients

IV.3. Trapping energies

Different temperature rates are investigated to obtain trapping energies, from 5 to 30 °C/mn. An example of spectrum deconvolution is presented in figure 9, with the corresponding trapping energies.

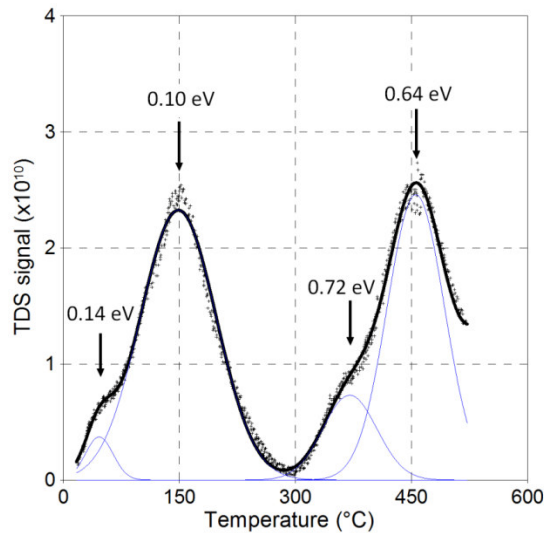


Fig. 9 : Deconvolution of the spectrum from test at 5°C/min.

The peak at about 600°C, presented previously in figure 4, is not analyzed because it is related to sample preparation before TDS analysis and not to hydrogen trapping. Finally, three low trapping energies and two high trapping energies were detected. They are attributed to microstructural defects considering their evolutions with plastic strain:

- Dislocation core: $\Delta W_B \approx 0.70 \text{ eV} \pm 0.10 \text{ eV}$
- Dislocation elastic field: $\Delta W_B \approx 0.11 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$
- Sub-grains / cell walls: $\Delta W_B \approx 0.23 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$
- Coherent precipitates: $\Delta W_B \approx 0.14 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$
- Grain boundaries and/or incoherent precipitates: $\Delta W_B \approx 0.64 \text{ eV} \pm 0.09 \text{ eV}$

Only trapping energies of 0.11 and 0.23, in dislocation elastic field and cell walls, are investigated as their evolutions are significant with plastic stain, and trapping sites are considered as reversible ($\Delta W_B < 0.5$).

IV.4. Trapping sites

Dislocation density and cell wall density were investigated by DRX and TEM analysis. Their evolutions with cyclic plastic strain were obtained from the analysis of specimens subjected to fatigue loading. Results are presented in figure 10.

The dislocation density decreases with plastic strain accumulation in fatigue, whereas it increases with tensile loading. This decrease follows stress evolution as presented previously. On the contrary, the density of cell wall increases with plastic strain accumulation, which is related to the rearrangement of dislocation into cells to accommodate cumulative plastic strain.

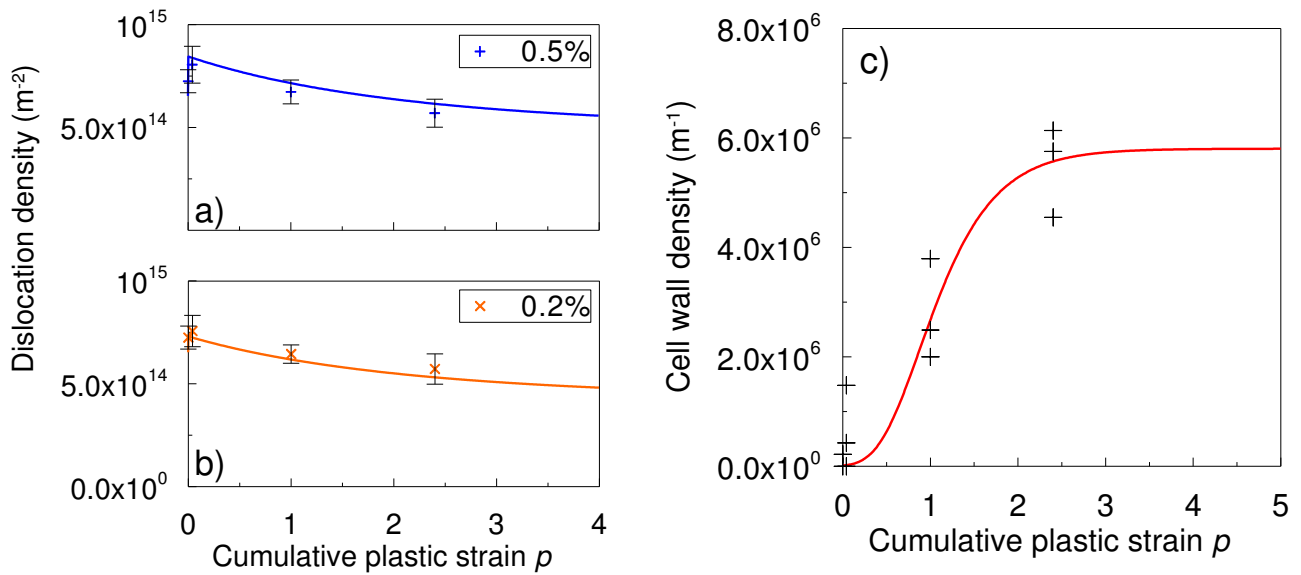


Fig. 10: Dislocation densities at two plastic strain half-amplitudes ($\Delta \epsilon_p/2=0.2$ and 0.5%) and cell wall density with cumulative plastic strain at a plastic strain half-amplitude of 0.5%

The hydrogen trapping on dislocation walls can be directly deduced from the evolution of cell wall density (Fig. 10). Thanks to hydrogen measurement by katharometry of few samples and TDS analysis, trapping sites concentrations can be estimated. Indeed, total hydrogen concentration is obtained by the first one, and relative concentration of hydrogen in each site is estimated with the second one. With the assumption that the occupancy of lattice sites is very low ($\theta_L=10^{-7}$), the trap density is deduced from Oriani's equilibrium [21] (see Eq. 5).

$$C_T = \frac{N_T}{1 + \frac{1}{K_T \theta_L}} \quad \text{Eq. 5}$$

Evolution law results from the formulation of Sofronis and McMeeking [23]. It is adapted to account cumulative plastic strain (p):

$$N_T = 1,3 \cdot 10^{-9} \times 10^{(6,76 - 2,76 \times \exp(-2,1 \times p))} \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}] \quad \text{Eq.6}$$

The same method is used on dislocation density to estimate hydrogen trapping in dislocation elastic field. The evolution law is adapted to account both the plastic strain (ϵ_p) and the cumulative plastic strain (p). Trap density evolution is given by equation 7.

$$N_T = 4,0 \cdot 10^{-3} \times 10^{(15,09 - 0,511 \times \exp(-49,44 \times |\epsilon_p|) + 0,235 \times \exp(-0,368 \times p))} [\text{mol.m}^{-3}] \quad \text{Eq.7}$$

To obtain these laws, trap density is supposed to be proportional to the corresponding microstructural defect density which is supported by our hydrogen measurements.

V. Discussion

V.1. Fatigue behavior with hydrogen

The softening of the internal stress is due to the rearrangement of dislocations into cells with plastic strain accumulation [46], [57], [58]. No hydrogen effect has been detected, which is supported by few TEM observations of the microstructure: cells size and shape seem comparable after cycling with and without hydrogen. As a consequence, hydrogen is not involved in cell formation and evolution with plastic strain accumulation.

The athermal effective stress is related to interactions with forest dislocations [59] and precipitate strengthening [60]. The decrease of this stress is caused by the reduction of the dislocation density inside cells with plastic strain accumulation, and probably precipitation dissolution by shearing mechanism. The softening effect of hydrogen might be linked to the shielding effect on pair interactions of neighboring dislocations, or to some modifications of the precipitate interactions. About the former, even if hydrogen concentrations are very low in bcc structures, hydrogen trapping around dislocations [26], [61] (mainly in the Cottrell's atmosphere, but also in shear stress area [62]) may provide enough hydrogen to interact with the dislocation elastic field. On precipitation interactions, hydrogen could modify the Orowan by-passing mechanism. Indeed, the precipitate elastic field could also be shielded by hydrogen.

In body cubic centered structured at low temperature, the screw dislocations mobility is considered as the limiting thermally activated mechanism for plasticity. The screw dislocation velocity v [63] is a function of the temperature T and the double-kink activation enthalpy $\Delta H(\tau^*)$, with τ^* the thermal component of the effective stress. b is the magnitude of the Burgers vector, a_0 is distance between two glide planes, L is the dislocation length, l_c is the critical length of stable double-kink, ν_D is Debye frequency and k_B is the Boltzmann constant:

$$v = \frac{b \times a_0 \times L}{l_c^2} \nu_D \times \exp\left(\frac{-\Delta H(\tau^*)}{k_B \times T}\right) \quad \text{Eq.8}$$

The evolution of the thermal effective stress with hydrogen could be a result of the modification of the critical length l_c and/or a change of the activation enthalpy, which are related to some modifications of the dislocation cores by hydrogen. Moreover, at room temperature, near the transition between

thermally activated and athermal domains [64], thermally activated mechanisms of mobile dislocations interactions with forest dislocations are more significant. Hydrogen could modify these interactions.

V.2. Hydrogen trapping in fatigue

As mentioned previously, reversible traps act as reservoirs for diffusible hydrogen. Consequently, hydrogen embrittlement phenomenon is more susceptible to occur with reversible trapping.

Two types of traps have been selected, as their evolutions with cyclic plastic strain are significant. But, considering this evolution, only trapping in cell walls is interesting to explain hydrogen embrittlement mechanism. Indeed, hydrogen trapping in dislocation elastic field decreases with the accumulation of plastic strain, whereas it greatly increases in the case of traps from cell walls. Thus, a critical hydrogen concentration in a fatigue loaded specimen could be calculated with a phenomenological equation.

Conclusion

Hydrogen trapping have been studied by thermal desorption spectrometry and electrochemical permeation. The microstructure has been fully characterized by TEM and XRD. Thus, evolutions laws for trap density were obtained.

Hydrogen trapping in dislocation cell walls is probably a relevant parameter to explain the reduction of fatigue life of this steel in the presence of hydrogen. A critical hydrogen concentration could be estimated with this law, by implemented it in a finite element code for instance.

References

- [1] G. Sandoz, “Unified theory for some effects of hydrogen source, alloying elements, and potential on crack growth in martensitic aisi 4340 steel,” *Metallurgical Transactions*, vol. 3, no. 5, pp. 1169–1176, 1972.
- [2] J. P. Hirth, “Effects of hydrogen on the properties of iron and steel,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 11, no. June, pp. 861–890, 1980.
- [3] H. Matsui, H. Kimura, and S. Moriya, “The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation,” *Materials Science and Engineering*, vol. 40, no. 2, pp. 207–216, Oct. 1979.
- [4] G. Biggiero, A. Borruto, and F. Gaudino, “Embrittlement due to hydrogen in ferritic and martensitic structural steels,” *International journal of hydrogen energy*, vol. 20, no. 2, pp. 133–139, 1995.
- [5] B. Huneau and J. Mendez, “Evaluation of environmental effects on fatigue crack growth behaviour of a high strength steel in a saline solution with cathodic protection,” *International Journal of Fatigue*, vol. 28, no. 2, pp. 124–131, Feb. 2006.
- [6] Y. Murakami and S. Matsuoka, “Effect of hydrogen on fatigue crack growth of metals,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 77, no. 11, pp. 1926–1940, Jul. 2010.
- [7] N. E. Nanninga, “Fatigue crack initiation and fatigue life of metals exposed to hydrogen,” in *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*, R. P. Gangloff and B. P. Somerday, Eds. Cambridge: , 2012, pp. 347–378.
- [8] J. Lufrano, P. Sofronis, and H. K. Birnbaum, “Modeling of hydrogen transport and elastically accommodated hydride formation near a crack tip,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 44, no. 2, pp. 179–205, Feb. 1996.
- [9] R. A. Oriani and P. H. Josephic, “Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels,” *Acta Metallurgica*, vol. 22, no. 9, pp. 1065–1074, Sep. 1974.
- [10] N. J. Petch and P. Stables, “Delayed Fracture of Metals under Static Load,” *Nature*, vol. 169, no. 4307, pp. 842–843, May 1952.
- [11] M. Nagumo, “Hydrogen related failure of steels – a new aspect,” *Materials Science and Technology*, vol. 20, no. 8, pp. 940–950, Aug. 2004.
- [12] N. Z. Carr and R. B. McLellan, “The thermodynamic and kinetic behavior of metal–vacancy–hydrogen systems,” *Acta Materialia*, vol. 52, no. 11, pp. 3273–3293, Jun. 2004.
- [13] S. P. Lynch, “Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process,” *Acta Metallurgica*, vol. 36, no. 10, pp. 2639–2661, Oct. 1988.
- [14] C. D. Beachem, “A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen ‘embrittlement’),” *Metallurgical Transactions*, vol. 3, no. 2, pp. 441–455, Feb. 1972.
- [15] H. K. Birnbaum and P. Sofronis, “Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 176, no. 1–2, pp. 191–202, Mar. 1994.
- [16] T. Magnin, C. Bosch, K. Wolski, and D. Delafosse, “Cyclic plastic deformation behaviour of Ni single crystals oriented for single slip as a function of hydrogen content,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 314, no. 1–2, pp. 7–11, Sep. 2001.
- [17] I. M. Robertson, “The effect of hydrogen on dislocation dynamics,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 68, no. 6, pp. 671–692, Apr. 2001.
- [18] G. Girardin and D. Delafosse, “Solute-dislocation interactions: modelling and experiments in hydrogenated nickel and nickel base alloys,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 387–389, pp. 51–54, Dec. 2004.
- [19] D. Delafosse, “Hydrogen effects on the plasticity of face centred cubic (fcc) crystals,” in *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*, R. P. Gangloff and B. P. Somerday, Eds. Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 247–285.
- [20] J. A. Donovan, “Accelerated evolution of hydrogen from metals during plastic deformation,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 7, no. 11, pp. 1677–1683, Nov. 1976.

- [21] R. . Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel," *Acta Metallurgica*, vol. 18, no. 1, pp. 147–157, Jan. 1970.
- [22] J. Lufrano and P. Sofronis, "Enhanced hydrogen concentrations ahead of rounded notches and cracks—Competition between plastic strain and hydrostatic stress," *Acta materialia*, vol. 46, no. 5, pp. 1519–1526, 1998.
- [23] P. Sofronis and R. M. McMeeking, "Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 37, no. 3, pp. 317–350, Jan. 1989.
- [24] A. Krom, R. Koers, and A. Bakker, "Hydrogen transport near a blunting crack tip," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, pp. 860–881, 1999.
- [25] P. A. Redhead, "Thermal desorption of gases," *Vacuum*, vol. 12, no. 4, pp. 203–211, Jul. 1962.
- [26] W. Choo and J. Lee, "Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 13, no. January, pp. 135–140, 1982.
- [27] M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, "The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 270, no. 1340, pp. 90–102, Oct. 1962.
- [28] T. Zakroczymski, "Electrochemical determination of hydrogen in metals," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 475, no. 1, pp. 82–88, Oct. 1999.
- [29] P. Manolatos, C. Duret-Thual, J. Le Coze, M. Jerome, and E. Bollinger, "The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part II: Study of the influence of microstructure on hydrogen diffusion," *Corrosion Science*, vol. 37, no. 11, pp. 1785–1796, Nov. 1995.
- [30] N. Parvathavarthini, S. Saroja, R. . Dayal, and H. . Khatak, "Studies on hydrogen permeability of 2.25% Cr–1% Mo ferritic steel: correlation with microstructure," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 288, no. 2–3, pp. 187–196, Feb. 2001.
- [31] U. Hadam and T. Zakroczymski, "Absorption of hydrogen in tensile strained iron and high-carbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 5, pp. 2449–2459, 2009.
- [32] S. Frappart, X. Feugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, and H. Marchebois, "Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, no. 10, pp. 1467–1479, Oct. 2010.
- [33] S. Frappart, X. Feugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, and H. Marchebois, "Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe–C–Cr martensitic steel under various mechanical stress states," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 534, pp. 384–393, Feb. 2012.
- [34] P. Manolatos, M. Jerome, and J. Galland, "Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron," *Electrochimica acta*, vol. 40, no. 7, pp. 867–871, 1995.
- [35] T. Casanova and J. Crousier, "The influence of an oxide layer on hydrogen permeation through steel," *Corrosion Science*, vol. 38, no. 9, pp. 1535–1544, Sep. 1996.
- [36] P. Manolatos and M. Jerome, "A thin palladium coating on iron for hydrogen permeation studies," *Electrochimica acta*, vol. 41, no. 3, pp. 359–365, 1996.
- [37] M. H. Mendelsohn and D. M. Gruen, "Temperature-programmed desorption (TPD) studies of ZrV1.6Fe0.4Hy and ZrV1.2Cr0.8Hy," *Materials Research Bulletin*, vol. 16, no. 8, pp. 1027–1034, Aug. 1981.
- [38] K. Ono and M. Meshii, "Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron," *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 40, no. 6, pp. 1357–1364, Jun. 1992.
- [39] A. Turnbull, R. . Hutchings, and D. . Ferriss, "Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 238, no. 2, pp. 317–328, Nov. 1997.
- [40] F. J. Castro and G. Meyer, "Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization (I): theoretical aspects," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 330–332, pp. 59–63, Jan. 2002.
- [41] V. P. Ramunni, T. D. P. Coelho, and P. E. V. de Miranda, "Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 435–436, pp. 504–514, Nov. 2006.

- [42] E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer, and E. Abramov, "Thermal desorption spectroscopy (TDS)—Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 445–446, pp. 625–631, Feb. 2007.
- [43] S. Frappart, a. Oudriss, X. Feaugas, J. Creus, J. Bouhattate, F. Thébault, L. Delattre, and H. Marchebois, "Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy," *Scripta Materialia*, vol. 65, no. 10, pp. 859–862, Nov. 2011.
- [44] D. Pérez Escobar, K. Verbeken, L. Duprez, and M. Verhaege, "On the Methodology of Thermal Desorption Spectroscopy to Evaluate Hydrogen Embrittlement," *Materials Science Forum*, vol. 706–709, pp. 2354–2359, Jan. 2012.
- [45] J. I. Dickson, J. Boutin, and L. Handfield, "A comparison of two simple methods for measuring cyclic internal and effective stresses," *Materials Science and Engineering*, vol. 64, no. 1, pp. L7–L11, May 1984.
- [46] F. Vucko, C. Bosch, and D. Delafosse, "Experimental investigations of internal and effective stresses during fatigue loading of high-strength steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 597, pp. 381–386, Mar. 2014.
- [47] P. Gay, P. . Hirsch, and A. Kelly, "The estimation of dislocation densities in metals from X-ray data," *Acta Metallurgica*, vol. 1, no. 3, pp. 315–319, May 1953.
- [48] A. Borbély, J. H. Driver, and T. Ungár, "An X-ray method for the determination of stored energies in texture components of deformed metals; application to cold worked ultra high purity iron," *Acta Materialia*, vol. 48, no. 8, pp. 2005–2016, May 2000.
- [49] A. Borbély, A. Révész, and I. Groma, "Momentum method applied to evaluation of size and strain in ball-milled iron," *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, vol. 2006, no. suppl_23_2006, pp. 87–92, Jun. 2006.
- [50] A. Borbély and T. Ungár, "X-ray line profiles analysis of plastically deformed metals," *Comptes Rendus Physique*, vol. 13, no. 3, pp. 293–306, Apr. 2012.
- [51] P. Manolatos, M. Jerome, C. Duret-Thual, and J. Le Coze, "The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part I: Interpretation difficulties," *Corrosion Science*, vol. 37, no. 11, pp. 1773–1783, Nov. 1995.
- [52] J. Crank, *The mathematics of diffusion - Second Edition*. Oxford, UK: , 1975, p. 414.
- [53] L. Cheng, M. Enomoto, and F.-G. Wei, "Further Assessment of the Kissinger Formula in Simulation of Thermal Desorption Spectrum of Hydrogen," *ISIJ International*, vol. 53, no. 2, pp. 250–256, 2013.
- [54] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, Nov. 1957.
- [55] S. Serna, H. Martinez, S. Lopez, J. Gonzalezrodriguez, and J. Albarran, "Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 12, pp. 1333–1338, Sep. 2005.
- [56] T. Zakroczymski, "Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 11, pp. 2261–2266, Feb. 2006.
- [57] H. Mughrabi, "Dislocation wall and cell structures and long-range internal stresses in deformed metal crystals," *Acta Metallurgica*, vol. 31, no. 9, pp. 1367–1379, Sep. 1983.
- [58] E. M. Viatkina, W. A. M. Brekelmans, and M. G. D. Geers, "Modelling of the internal stress in dislocation cell structures," *European Journal of Mechanics - A/Solids*, vol. 26, no. 6, pp. 982–998, Nov. 2007.
- [59] E. Rauch, "The Relation Between Forest Dislocations and Stress in BCC Metals," in *KEY ENGINEERING MATERIALS*, 1994, vol. 97, no. 9, pp. 371–376.
- [60] B. Reppich, "Particle strengthening," in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Plastic deformation and fracture of materials.*, vol. 6, H. Mughrabi, Ed. 1993, p. 19.
- [61] R. L. S. Thomas, D. Li, R. P. Gangloff, and J. R. Scully, "Trap-governed hydrogen diffusivity and uptake capacity in ultrahigh-strength AERMET 100 steel," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 33, no. 7, pp. 1991–2004, Jul. 2002.

- [62] S. Taketomi, R. Matsumoto, and N. Miyazaki, "Atomistic study of hydrogen distribution and diffusion around a $\{112\}\langle 111\rangle$ edge dislocation in alpha iron," *Acta Materialia*, vol. 56, no. 15, pp. 3761–3769, Sep. 2008.
- [63] P. Guyot and J. E. Dorn, "A critical review of the peierls mechanism," *Canadian Journal of Physics*, vol. 45, no. 2, pp. 983–1016, Feb. 1967.
- [64] J. P. Cottu, J. P. Peyrade, P. Chomel, and P. Groh, "Etude en traction de l'adoucissement du fer de haute purete par le carbone a basse temperature," *Acta Metallurgica*, vol. 26, no. 8, pp. 1179–1188, Aug. 1978.

Conclusion

Conclusion générale

Plusieurs aspects des interactions de l'hydrogène avec la microstructure d'un acier martensitique trempé et revenu ont été étudiés. Dans un premier temps, le piégeage de l'hydrogène a été examiné avec les techniques de spectrométrie de désorption thermique et de perméation électrochimique. Ces méthodes donnent des informations sur la quantité d'hydrogène piégé et la force de liaison des pièges. Des analyses complémentaires par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission ont permis de corréliser le piégeage de l'hydrogène avec les défauts dans les microstructures de déformation. Le piégeage dans le champ élastique des dislocations et dans les murs de dislocations sont certainement les paramètres importants vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène de cette classe d'acier.

Les mécanismes de déformation ont été étudiés dans un deuxième temps à l'aide de l'analyse des cycles de fatigue par la méthode de Handfield et Dickson. Cette technique permet de suivre l'évolution des composantes de la contrainte, elles-mêmes liées aux évolutions microstructurales en fatigue. L'ajout d'hydrogène pendant les essais de fatigue oligocyclique conduit à une modification de ces composantes, ce qui renseigne sur les interactions dynamiques de l'hydrogène avec la microstructure en fatigue. Toutefois la microstructure complexe de l'acier ne permet pas d'étudier séparément les mécanismes élémentaires mis en jeu.

Le phénomène de fissuration assistée par l'hydrogène a été étudié sur des éprouvettes déformées en fatigue. Les essais ont été réalisés sous protection cathodique pour saturer la microstructure en hydrogène. Une micro-entaille localise et amplifie les interactions entre l'hydrogène et la plasticité. Les conditions d'amorçage ont été particulièrement étudiées, en s'appuyant notamment sur un modèle de plasticité avec une loi d'érouissage non linéaire. Celle-ci reproduit avec précision le comportement mécanique de l'acier et permet éventuellement de prendre en compte les effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques en modifiant les paramètres des lois d'érouissage isotrope et cinématique.

Enfin, les données de piégeage ont été utilisées pour développer des lois d'évolution du nombre de sites de piégeage en fatigue. Ces lois ont été implémentées dans un code éléments finis basé sur le modèle de Krom. Ce dernier permet alors une estimation de la quantité d'hydrogène en fond de défaut au moment de l'amorçage de la fissure en fatigue. Ce modèle est applicable pour des régimes stationnaires où l'équilibre entre hydrogène réticulaire et hydrogène piégé est atteint. Ceci est le cas, par exemple, pour des structures immergées prévues pour fonctionner sous protection cathodique, avec des durées de vie permettant cet équilibre.

Ainsi, les simulations réalisées pour étudier l'influence de la déformation plastique et de la contrainte sur l'amorçage d'une fissure en fatigue peuvent être reprises pour déterminer maintenant une concentration critique en hydrogène à l'amorçage. Pour cela, le piégeage dans les murs de cellules de dislocations et dans le champ élastique des dislocations sont considérés, avec une concentration d'hydrogène imposée et

constante sur les bords de l'éprouvette. Les lois d'évolution du nombre de sites de piégeages déterminées précédemment sont utilisées successivement pour déterminer une concentration d'hydrogène dans le champ élastique des dislocations (triangles rouges sur la figure I) et une concentration d'hydrogène dans les sous-grains (ronds bleus sur la figure I). Une quantité d'hydrogène dite « mobile » est alors calculée en sommant les deux concentrations obtenues avec la concentration d'hydrogène diffusible (losanges noirs sur la figure I). Cet hydrogène est en effet capable de diffuser pour interagir avec la microstructure.

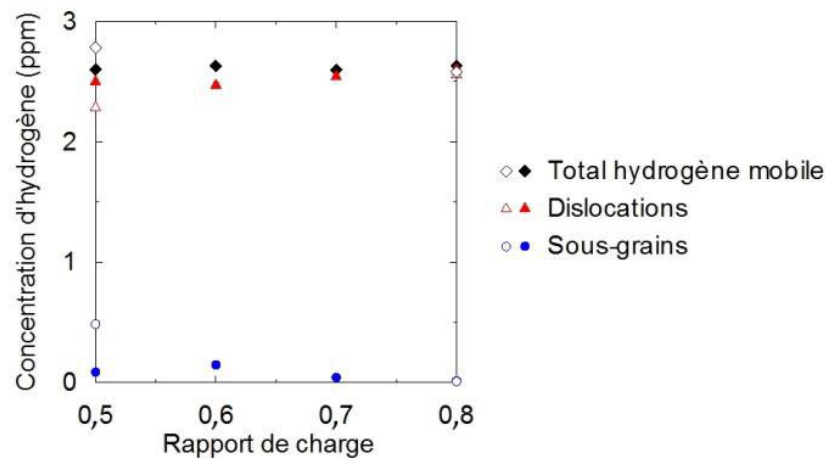


Figure I : Concentration d'hydrogène au moment de l'amorçage de la fissure, pour différents chargements mécaniques. Les marqueurs pleins correspondent au niveau de charge le plus élevé, et les marqueurs vides à celui le plus faible, respectivement de 690 et 640 MPa (cf article II – tableau 5). L'éprouvette sollicitée à $R=0,8$ et $\sigma_{max}=640\text{MPa}$ n'a pas fissuré.

Deux niveaux de charge ont été étudiés. Ils induisent une contrainte maximale sur le fond d'entaille de 842 MPa pour la charge maximale et 831 MPa pour l'autre. Ainsi, on peut constater que pour la contrainte la plus élevée, une concentration critique d'hydrogène mobile d'environ 2,6 ppm est atteinte à l'amorçage de la fissure. La contribution de l'hydrogène piégé dans le champ élastique des dislocations est la plus importante. A ce niveau de charge, la sollicitation cyclique ne produit pas plus de pièges, la déformation plastique cumulée n'est pas suffisante pour générer des structures de dislocations. Par contre, l'accélération de l'amorçage par rapport à un essai statique, présentant une concentration en hydrogène similaire, peut s'expliquer par la modification des mécanismes de plasticité en présence d'hydrogène. Les composantes de la contrainte d'écoulement sont en effet modifiées avec l'hydrogène, ce qui se traduit par une augmentation de la plasticité locale comme le montre les simulations présentées dans la figure II. En effet, ces modifications par l'hydrogène des propriétés mécaniques en fatigue de l'acier peuvent être prises en compte dans le modèle en modifiant les paramètres des lois d'écrouissage. Par contre, à la différence du modèle de Handfield et Dickson qui décompose la contrainte en une composante interne, une composante effective activée thermique et une composante effective non activée thermiquement, le modèle numérique ne prend en compte que deux composantes, cinématique

et isotrope. La composante cinématique est alors assimilée à la partie non activée thermiquement et la composante isotrope à la partie activée thermiquement.

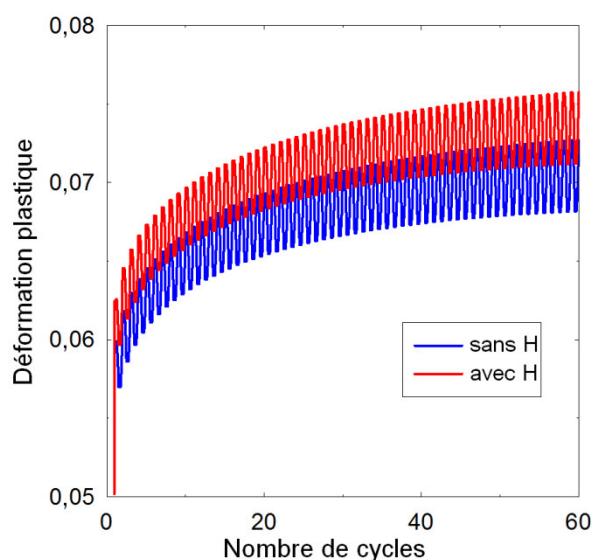


Figure II : Simulation de la déformation plastique en fond d'entaille ($R=0,5$ et $\sigma_{max}=650\text{MPa}$) en tenant compte des modifications des contraintes cinématiques et isotropes en présence d'hydrogène.

Au niveau de charge le plus faible, 640MPa, l'amorçage d'une fissure apparaît uniquement au rapport de charge de 0,5, lorsque de la déformation plastique s'accumule sur le fond d'entaille. La figure I montre que le piégeage dans les sous-grains apporte une contribution non négligeable permettant d'attendre une concentration totale d'hydrogène mobile de 2,8 ppm. Dans ce cas, le mécanisme de fragilisation pourrait être lié à la formation d'un nouveau défaut critique dans la microstructure, les murs de cellules de dislocations. Ce même mécanisme pourrait expliquer la réduction de la durée de vie des éprouvettes lisses sollicitées en fatigue oligocyclique. En effet, la déformation plastique cumulée est très importante et l'essentiel de l'hydrogène se situe dans les murs de cellules de dislocations.

Pour conclure, les méthodes utilisées dans cette étude permettent de détecter le défaut critique responsable de la fragilisation par l'hydrogène dans des conditions de fatigue. Les techniques de caractérisation microstructurale comme la microscopie électronique à transmission ou la diffraction des rayons X, couplées à l'analyse du piégeage, en particulier avec la spectrométrie de désorption thermique, sont particulièrement intéressantes pour étudier le mécanisme de fragilisation. Le modèle numérique utilisé, bien que limité à l'étude des régimes stationnaires, permet de mieux comprendre la répartition de l'hydrogène sur des géométries complexes. En particulier lorsque les mesures expérimentales directes sont compliquées à mettre en œuvre.

En perspective pour ces travaux, deux points essentiels ressortent :

- Le couplage entre l'hydrogène et la plasticité est dans les deux sens. Or, le modèle actuel est un couplage faible qui modifie la diffusion et le piégeage de l'hydrogène en fonction des paramètres mécaniques. Pour reproduire totalement les conditions expérimentales, il est donc nécessaire de continuer à développer le modèle pour intégrer la modification des propriétés mécaniques en fonction de la concentration locale d'hydrogène.
- Le chemin de fissuration et les sites d'amorçage n'ont pas été observés directement. Des observations locales du fond de fissure pourraient être réalisées par microscopie électronique à transmission en prélevant par la technique de faisceau d'ions focalisés la zone d'intérêt. Ainsi il serait peut-être possible de visualiser le chemin de fissuration dans la microstructure très fine de cet acier.

Annexes

Annexe I : Détermination du flux sortant lors d'un essai de perméation par la méthode de transformée de Laplace

Les problèmes simples de diffusion de matière peuvent être résolues analytiquement à l'aide de la méthode de transformée de Laplace.

Une transformée de Laplace de la fonction $v(t)$ se définit ainsi :

$$\mathcal{L}\{v(t)\} : v^*(p) = \int_0^{\infty} \exp(-pt)v(t)dt \quad \text{Eq.1}$$

La transformée inverse est alors :

$$\mathcal{L}^{-1}\{v^*(p)\} : v(t) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{\text{Re}(p)-iT}^{\text{Re}(p)+iT} \exp(pt)v^*(p)dp \quad \text{Eq.2}$$

Des tables existent avec les transformées de fonctions usuelles et en particulier celles rencontrées dans les problèmes de diffusion [1].

Cette méthode est appliquée ici pour différentes conditions initiales aux bords d'un modèle 1D de perméation électrochimique présenté sur la figure 1. La diffusion est en effet supposée unidirectionnelle sur une membrane dont l'épaisseur est petite par rapport à son diamètre. Expérimentalement, les membranes ont une épaisseur d'environ 0,6 mm pour un diamètre utile de 10 mm (zone en contact avec la solution).

$J_{\text{next}} = \phi_0$ (normale extérieure au point 0)

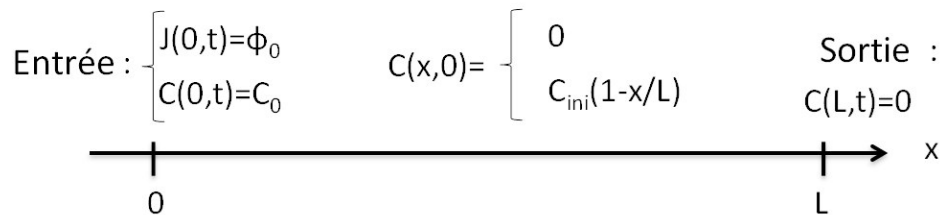


Figure 65 : Conditions initiales et limites d'une simulation d'un modèle d'essai de perméation en une dimension

Le coefficient de diffusion D est supposé constant, indépendant de la concentration d'hydrogène. Le flux J et la concentration C sont ainsi reliés par la 1^{ère} loi de Fick dans un problème à une dimension :

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad \text{Eq.3}$$

La seconde loi de Fick permet alors d'obtenir :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{Eq.4}$$

Différents cas vont être détaillés en prenant une condition de flux ou de concentration imposée en entrée et une concentration initiale nulle ou correspondant à un pré-chargement dans le volume de l'échantillon : $C(x, 0) = C_{ini}(1 - x/L)$. La concentration en sortie est imposée nulle et le flux sortant est déterminé dans chaque cas.

Cas 1 : Flux imposé (Neumann), concentration initiale nulle

Les conditions initiales sont : $C(x, 0) = 0$; $C(x = L, t) = 0$; $J(0, t) = \phi_0$

Sachant que $\vec{J} \cdot \vec{n}_{ext} = -\phi_0$, la 1^{ère} loi de Fick (Eq.1) permet d'écrire la condition de concentration en entrée :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\phi_0}{D} \quad \text{Eq.5}$$

La transformée de Laplace de la concentration, notée $C^*(x, p)$, est :

$$C^*(x, p) = \int_0^\infty \exp(-pt) C(x, t) dt \quad \text{Eq.6}$$

Ainsi les transformées de Laplace de $\partial C(x, t)/\partial t$ et $\partial^2 C(x, t)/\partial x^2$ sont :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \right)^* &= \int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} dt = \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t} (e^{-pt} C(x, t)) dt - \int_0^\infty (-pe^{-pt}) C(x, t) dt \\ \left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \right)^* &= pC^*(x, p) - C(x, 0) = pC^*(x, p) \end{aligned} \quad \text{Eq.7}$$

$$\left(\frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right)^* = \frac{\partial^2 C^*(x, p)}{\partial x^2} \quad \text{Eq.8}$$

En utilisant l'équation 4, on obtient l'équation différentielle :

$$pC^* - D \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} = 0 \quad \text{Eq.9}$$

Cette équation est résolue avec une solution de type :

$$C^*(x, p) = Ae^{qx} + Be^{-qx} \quad \text{Eq.10}$$

En notant $q = \sqrt{p/D}$.

La dérivée spatiale est alors :

$$\frac{\partial C^*(x, p)}{\partial x} = Aqe^{qx} - Bqe^{-qx} \quad \text{Eq.11}$$

La condition initiale (Eq .5) se traduit dans l'espace de Laplace par :

$$\frac{\partial C^*(x, p)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\phi_0}{Dp} \quad \text{Eq.12}$$

Ce qui permet d'écrire avec la condition aux limites $C^*(x = L, p) = 0$:

$$Aq - Bq = \frac{\phi_0}{Dp} \quad \text{Eq.13}$$

$$Ae^{qL} + Be^{-qL} = 0 \quad \text{Eq.14}$$

A partir de ce système d'équations, les coefficients A et B peuvent être déterminés :

$$A = \frac{\phi_0}{Dpq} \times \frac{e^{-qL}}{e^{qL} + e^{-qL}} \quad \text{Eq.15}$$

$$B = -\frac{\phi_0}{Dpq} \times \frac{e^{qL}}{e^{qL} + e^{-qL}} \quad \text{Eq.16}$$

On obtient alors l'expression de $C^*(x, p)$:

$$C^*(x, p) = -\frac{\phi_0}{Dpq} \times \frac{(e^{q(L-x)} - e^{-q(L-x)})}{e^{qL} + e^{-qL}} \quad \text{Eq.17}$$

D'où :

$$\frac{\partial C^*(x, p)}{\partial x} = -\frac{\phi_0}{Dp} \times \frac{e^{q(L-x)} + e^{-q(L-x)}}{e^{qL} + e^{-qL}} \quad \text{Eq.18}$$

Donc en $x = L$:

$$J^*(L, p) = -D \frac{\partial C^*(x, p)}{\partial x} \Big|_{x=L} = \frac{2\phi_0}{p} \times \frac{e^{-qL}}{1 + e^{-2qL}} = \frac{2\phi_0}{p} \times \sum_{n=0}^{\infty} [(-1)^n e^{-(2n+1)qL}] \quad \text{Eq.19}$$

Or la transformée de Laplace inverse de $f^*(p) = e^{-qx}/p$ est la fonction $f(t) = \text{erfc}(x/2\sqrt{Dt})$ [1], ce qui permet d'écrire :

$$J(L, t) = 2\phi_0 \times \sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n \text{erfc} \left(\frac{L}{2} \times \frac{2n+1}{\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \text{Eq.20}$$

Soit, avec la notation $J_\infty = J(L, \infty) = \phi_0$:

$$\frac{J(L, t)}{J_\infty} = 2 \times \sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n \text{erfc} \left(\frac{L}{2} \times \frac{2n+1}{\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \text{Eq.21}$$

Cas 2 : Flux imposé (Neumann), concentration initiale non nulle

La concentration initiale peut s'exprimer en fonction du flux sur la face d'entrée ϕ_{ini} : $C(x, 0) = \frac{\phi_{ini}}{D}(1 - x/L)$, ou de la concentration initiale C_{ini} sur cette face : $C(x, 0) = C_{ini}(1 - x/L)$. Les autres conditions initiales sont : $C(x = L, t) = 0$; $J(0, t) = \phi$.

Ces nouvelles conditions reviennent donc à ajouter un second membre dans l'équation 9 :

$$pC^* - D \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} = C(x, 0) = \alpha x + \beta \quad \text{Eq.22}$$

La solution est donc la somme de la solution précédente (Eq.17) et d'un polynôme de degré 1 : $f(x) = \alpha x + b$. Cette fonction vérifie donc l'équation 22 :

$$p\alpha x + pb = \alpha x + \beta \quad \text{Eq.23}$$

L'identification est immédiate et permet de donner la solution générale, combinaison linéaire de la solution particulière et de la solution sans second membre (Eq.17) :

$$C^*(x, p) = \gamma_1 \left(-\frac{\phi}{Dpq} \times \frac{(e^{q(L-x)} - e^{-q(L-x)})}{e^{qL} + e^{-qL}} \right) + \gamma_2 \left(\frac{\alpha}{p}x + \frac{\beta}{p} \right) \quad \text{Eq.24}$$

Dans le cas particulier d'un préchargement avec un flux imposé, cette équation s'écrit alors :

$$C^*(x, p) = \gamma_1 \left(-\frac{\phi}{Dpq} \times \frac{(e^{q(L-x)} - e^{-q(L-x)})}{e^{qL} + e^{-qL}} \right) + \gamma_2 \left(\frac{\phi_{ini}}{Dp}(1 - x/L) \right) \quad \text{Eq.25}$$

D'où, en $x = L$:

$$J^*(L, p) = \gamma_1 \left(\frac{2\phi}{p} \times \sum_{n=0}^{\infty} [(-1)^n e^{-(2n+1)qL}] \right) + \gamma_2 \left(\frac{\phi_{ini}}{p} \right) \quad \text{Eq.26}$$

Sachant que la transformée de Laplace inverse de la fonction $f^*(p) = \phi_{ini}/p$ est la fonction constante $f(t) = \phi_{ini}$ [1], on obtient l'équation suivante :

$$J(L, t) = \gamma_1 \left(2\phi \times \sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{L}{2} \times \frac{2n+1}{\sqrt{Dt}} \right) \right] \right) + \gamma_2 \phi_{ini} \quad \text{Eq.27}$$

Les coefficients γ_1 et γ_2 sont déterminés à partir des conditions limites $J(L, \infty) = \phi$ et $J(L, 0) = \phi_{ini}$.

On obtient ainsi $\gamma_1 = \frac{\phi - \phi_{ini}}{\phi}$ et $\gamma_2 = 1$. En notant $J_{\infty} = \phi$ et $J_0 = \phi_{ini}$, le flux sortant est :

$$\frac{J(L, t) - J_0}{J_{\infty} - J_0} = 2 \times \sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{L}{2} \times \frac{2n+1}{\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \text{Eq.28}$$

Cette équation est valable pour des cas de chargement ($\phi > \phi_{ini}$) ou de désorption ($\phi < \phi_{ini}$).

Cas 3 : Concentration imposée (Dirichlet), concentration initiale nulle

Les conditions initiales sont : $C(x, 0) = 0$; $C(x = L, t) = 0$; $C(0, t) = C_0$.

L'équation 9 est à nouveau valable dans ces conditions avec les nouvelles conditions limites dans l'espace de Laplace respectivement en $x = 0$ et $x = L$:

$$A + B = \frac{C_0}{p} \quad \text{Eq.29}$$

$$Ae^{qL} + Be^{-qL} = 0 \quad \text{Eq.30}$$

On obtient alors :

$$A = -\frac{C_0}{p} \times \frac{e^{-qL}}{e^{qL} - e^{-qL}} \quad \text{Eq.31}$$

$$B = \frac{C_0}{p} \times \frac{e^{qL}}{e^{qL} - e^{-qL}} \quad \text{Eq.32}$$

La solution est donc :

$$C^*(x, p) = \frac{C_0}{p} \times \frac{(e^{q(L-x)} - e^{-q(L-x)})}{e^{qL} - e^{-qL}} \quad \text{Eq.33}$$

D'où :

$$\frac{\partial C^*(x, p)}{\partial x} = -\frac{qC_0}{p} \times \frac{e^{q(L-x)} + e^{-q(L-x)}}{e^{qL} - e^{-qL}} \quad \text{Eq.34}$$

Donc en $x = L$:

$$J^*(L, p) = D \frac{2qC_0}{p} \times \frac{e^{-qL}}{1 - e^{-2qL}} = \frac{2C_0}{q} \times \sum_{n=0}^{\infty} [e^{-(2n+1)qL}] \quad \text{Eq.35}$$

Or la transformée de Laplace inverse de $f^*(p) = e^{-qx}/q$ est la fonction $f(t) = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$ [1], ce qui permet d'écrire :

$$J(L, t) = \frac{2C_0 D}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(\frac{-(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \right] \quad \text{Eq.36}$$

Avec la notation $J_{\infty} = J(L, \infty) = \frac{DC_0}{L}$ on obtient :

$$\frac{J(L, t)}{J_{\infty}} = \frac{2L}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(\frac{-(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \right] \quad \text{Eq.37}$$

Cas 4 : Concentration imposée (Dirichlet), concentration initiale non nulle

La condition initiale de concentration d'hydrogène après préchargement correspond à l'état stationnaire : $C(x, 0) = C_{ini}(1 - x/L)$. Les autres conditions sont : $C(x = L, t) = 0$; $C(0, t) = C_0$. La même démarche que le cas 2 est donc utilisable, ce qui permet d'écrire directement la solution générale de l'équation différentielle 22 à partir de l'équation 33 :

$$C^*(x, p) = \gamma_1 \left(\frac{C_0}{p} \times \frac{(e^{q(L-x)} - e^{-q(L-x)})}{e^{qL} - e^{-qL}} \right) + \gamma_2 \left(\frac{C_{ini}}{p} (1 - x/L) \right) \quad \text{Eq.38}$$

D'où, en $x = L$:

$$J^*(L, p) = \gamma_1 \left(\frac{2C_0}{q} \times \sum_{n=0}^{\infty} [e^{-(2n+1)qL}] \right) - \gamma_2 \left(\frac{DC_{ini}}{pL} \right) \quad \text{Eq.39}$$

La transformée de Laplace inverse de cette fonction est alors :

$$J(L, t) = \gamma_1 \left(\frac{C_0 D}{L} \frac{2L}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp \left(\frac{-(2n+1)^2 L^2}{4Dt} \right) \right] \right) - \gamma_2 \left(\frac{DC_{ini}}{L} \right) \quad \text{Eq.40}$$

Les coefficients γ_1 et γ_2 sont déterminés à partir des conditions limites $J_{\infty} = J(L, \infty) = \frac{DC_0}{L}$ et $J_0 = J(L, 0) = \frac{DC_{ini}}{L}$. On obtient $\gamma_1 = \frac{J_{\infty} - J_0}{J_{\infty}}$ et $\gamma_2 = -1$ et le flux sortant est :

$$\frac{J(L, t) - J_0}{J_{\infty} - J_0} = \frac{2L}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp \left(\frac{-(2n+1)^2 L^2}{4Dt} \right) \right] \quad \text{Eq.41}$$

A nouveau, cette expression est valable dans le cas d'une augmentation ou d'une diminution de la concentration en entrée. En particulier, elle peut être utilisée pour le cas de désorption totale lorsque la concentration en entrée est nulle. L'expression est alors :

$$J(L, t) = J_0 \left(1 - \frac{2L}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp \left(\frac{-(2n+1)^2 L^2}{4Dt} \right) \right] \right) \quad \text{Eq.42}$$

Référence

- [1] J. Crank, The mathematics of diffusion - Second Edition, Oxford, UK, 1975.

NNT : 2014 EMSE 0741

Flavien VUCKO

EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATIONS OF HYDROGEN EFFECTS
ON MECHANICAL PROPERTIES AND FATIGUE BEHAVIOR OF HIGH STRENGTH
STEEL

Speciality : Materials Science and Engineering

Keywords : Hydrogen, Fatigue, Steel, Trapping

Abstract :

The sensitivity to hydrogen embrittlement of S690QL steels is studied by local approach to fracture. Fatigue tests in air and in saline solution under cathodic protection are performed on micro-notched specimens. Crack is monitored by direct current potential drop method. The mechanical response of the material at the notch-tip is simulated by finite elements calculations.

Fatigue mechanisms are investigated by a decomposition method of the flow stress to extract internal stress and the thermal and athermal components of the effective stress. Hydrogen effects on these stresses are also studied.

Hydrogen trapping in the microstructure is investigated using electrochemical permeation tests and thermal desorption spectrometry. A phenomenological model is developed thanks to experimental results. This model is able to simulate the local hydrogen concentration in samples with complex geometry.

Our results show that crack initiation is highly dependent on the plastic strain accumulation. For fatigue tests on micro-notched specimens, hydrogen trapping in dislocations elastic field is the predominant phenomena in the embrittlement mechanism. For smooth specimens under low cycle fatigue testing, hydrogen trapping in dislocations cells walls is significant and crack initiation is probably localized in this microstructural defect. Both components of the effective stress are also influenced by hydrogen.

NNT : 2014 EMSE 0741

Flavien VUCKO

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES EFFETS DE L'HYDROGENE
SUR LES PROPRIETES MECANQUES ET LE COMPORTEMENT EN FATIGUE D'UN
ACIER A HAUTE LIMITE D'ELASTICITE

Spécialité: Sciences et Génie des Matériaux

Mots clefs : Hydrogène, Fatigue, Acier, Piégeage

Résumé :

La sensibilité à l'hydrogène d'un acier de type S690QL a été étudiée par une approche locale de la rupture. Des essais de fatigue ont été réalisés à l'air et en milieu salin sous protection cathodique sur des éprouvettes micro-entaillées. La fissure a été contrôlée en cours d'essai par une méthode de suivi électrique. La réponse mécanique du matériau en avant de l'entaille a été simulée par calculs par éléments finis.

Les mécanismes de fatigue ont été étudiés par une méthode permettant d'isoler une contrainte interne et deux composantes de la contrainte effective, activée et non-activée thermiquement. L'effet de l'hydrogène sur ces contraintes a également été étudié.

Pour comprendre le phénomène de piégeage de l'hydrogène dans la microstructure de cet acier, des tests de perméation électrochimique et de désorption thermique ont été réalisés. Les paramètres expérimentaux ainsi déterminés sont utilisés dans un modèle phénoménologique de la diffusion. Il a été développé pour simuler la répartition locale de l'hydrogène sur des géométries complexes.

Les résultats montrent une forte dépendance de l'amorçage de la fissure avec l'accumulation de déformation plastique. Pour les essais de fatigue réalisés sur les éprouvettes entaillées, il ressort que le piégeage dans le champ élastique des dislocations est le phénomène prépondérant dans le mécanisme de fragilisation. Dans le cas d'éprouvettes lisses sollicitées en fatigue oligocyclique, le piégeage dans les murs de cellules de dislocations est majoritaire et l'amorçage de la fissure est certainement localisé sur ces défauts. L'hydrogène affecte également les deux composantes, thermique et athermique, de la contrainte effective.