



HAL
open science

Multi-scale investigation of the consequences of hydrogen on the mechanical response of cyclically strained nickel single crystal

Guillaume Hachet

► **To cite this version:**

Guillaume Hachet. Multi-scale investigation of the consequences of hydrogen on the mechanical response of cyclically strained nickel single crystal. Materials. Université de La Rochelle, 2018. English. NNT : 2018LAROS022 . tel-02129284

HAL Id: tel-02129284

<https://theses.hal.science/tel-02129284>

Submitted on 14 May 2019

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.



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour
l'Environnement, UMR CNRS 7356

Université de La Rochelle
Ecole doctorale Euclide

THESE DE DOCTORAT

présentée par **Guillaume HACHET**

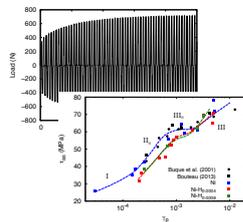
Soutenue le **13 décembre 2018**

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de La Rochelle

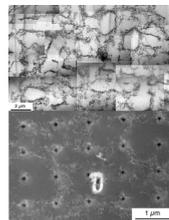
Discipline : **Génie des matériaux**

**Multi-scale investigation of the consequences of hydrogen on the mechanical
response of cyclically strained nickel single crystal**

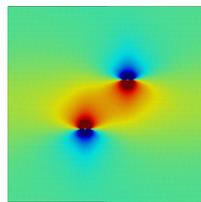
Etude multi-échelle de l'influence de l'hydrogène sur la réponse mécanique du nickel
monocristallin déformé en fatigue



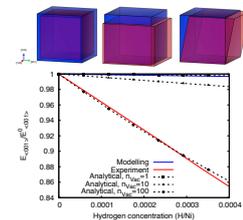
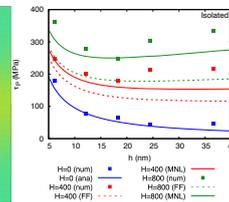
Essais mécaniques



Microstructures
de dislocations



Interactions
hydrogène-défauts



Comportement de
nature élastique

Composition du Jury:

Rapporteurs:

Pr. Jaroslav POLAK
Dr. François WILLAIME

Professor, CEITEC, Czech Republic
Directeur de Recherche, DMN, CEA

Examineurs:

Pr. Afrooz BARNOUSH
Pr. Jaafar EL-AWADY
Dr. Abdelali OUDRISS
Pr. Marion RISBET

Professor, NTNU, Norway
Associate Professor, JHU, USA
Maître de conférences, LaSIE, ULR
Professeur, Laboratoire Roberval, UTC

Directeurs:

Pr. Xavier FEAUGAS
Dr. Arnaud METSUE

Professeur, LaSIE, ULR
Maître de conférences, LaSIE, ULR

Acknowledgments

First, I would like to acknowledge the Poitou-Charentes region for its financial support, the University of La Rochelle and the Laboratory of Engineering Science for Environment (LaSIE) where I worked during three years on this PhD.

Furthermore, I would like to thank my three supervisors: Arnaud METSUE, Xavier FEAUGAS and Abdelali OUDRISS for their enormous effort to improve this work, advise me through those three years and also their endless support. I could not have presented this manuscript without their help and guidance.

Many thanks to Rémy MILET who provided results, which were presented and analysed in this manuscript, it was a pleasure working with you.

During this PhD thesis, I went three months at the Norwegian University of Science and Technology (Trondheim). I particularly thank Afrooz BARNOUSH who welcomed me and allowed me to work with his team. With his advice and also the effort of Di WAN, Dong WANG and Tarlan HAJILOU, we were able to provide results for this PhD, thank you everybody.

I would like to thank the PhD graduate committee members: Pr. Jaroslav POLAK, Dr. François WILLAIME, Pr. Afrooz BARNOUSH, Pr. Jaafar EL-AWADY and Pr. Marion RISBET who accepted and took time to review and examine my work. Thanks to them, I was able to have an international committee and I am truly grateful.

In addition, I spent a wonderful time in La Rochelle and in Trondheim thanks to all the colleagues, past and present PhD students and friends. Thank you everyone, including Bruno, Stephane, Christelle, Cyril, Catherine, Stephanie, Juan, Fernando, Jamaa, Céline(s), Martine, Nadine, Camille, Tom (from Ghent University), Germain, Benjamin, Mat(t)hieu, Jiaqui, Julien, Claire, Caroline, Romain, Dewis, Malo, Alexandre, Pierre(s), Jan-Inge, Xu, and the others I forgot to mention (sorry).

Moreover, I would like to thank my friends and family. Their presence and support helped me to successfully finish this PhD. My sincerest thanks to Sylvain, Diane, Eric, Louise, Vincent, Benjamin, Joël, Guillaume for coming from the North and East part of France to La Rochelle during or after the Defence to enjoy together the end of this story. I would like especially thanks my mother and my sister for their heart-warming love and encouragement throughout all of my university studies.

Finally, thank you Clémence for supporting me, even if I am always complaining about everything.

Contents

Introduction	1
1 Background	1
2 Manuscript organisation	3
I State of the art on the interactions between hydrogen and defects in FCC crystals during cyclic loading	7
I.1 Introduction	7
I.2 Hardening mechanisms of FCC metals induced by cyclic loadings	8
I.2.A Classification of the deformation stages in FCC metals	9
I.2.B Behaviour of single crystals oriented for single slip	11
I.2.C Mechanical behaviour of multi-slip oriented single crystals	12
I.2.D Mechanical behaviour of cyclically strained polycrystals	14
I.3 Defects induced by fatigue in FCC crystals	18
I.3.A Generalities about isolated dislocations	19
I.3.B Cross-slip movement of screw dislocations	23
I.3.C Edge dislocation dipoles	24
<i>I.3.C.a Edge dislocation dipoles formation</i>	24
<i>I.3.C.b Stability of edge dislocation dipoles</i>	28
I.3.D Formation of vacancy during fatigue	31
I.4 Hydrogen in strained FCC crystals	33
I.4.A Hydrogen embrittlement mechanisms	33
I.4.B Insertion and diffusion of hydrogen in bulk nickel	35
I.4.C Enhancement of vacancy formation with hydrogen	37
I.4.D Hydrogen in the vicinity of dislocations	38
I.4.E Influence of hydrogen on strained structures in nickel single crystal	42
I.5 Conclusion	47

II Consequences of pre-charged hydrogen on the cyclic response of nickel single crystal at the macroscopic scale	49
II.1 Introduction	49
II.2 Methods	50
II.2.A Material	50
II.2.B Hydrogen incorporation	51
II.2.C Mechanical tests	53
II.3 Results	55
II.4 Discussion	59
II.4.A Influence of pre-charged hydrogen on the cyclic hardening of nickel single crystal	59
II.4.B Effect of hydrogen on the internal stress during cyclic hardening	61
II.5 Conclusion	63
III Investigating the defects induced by fatigue and the mechanical properties of nickel and nickel-hydrogen systems at microscopic scale	65
III.1 Introduction	65
III.2 Methods	66
III.2.A Microscopic characterisation	66
<i>III.2.A.a Sample preparation for TEM</i>	67
<i>III.2.A.b Dislocation densities measurements</i>	67
III.2.B Mechanical characterisation	69
<i>III.2.B.a Sample preparation</i>	69
<i>III.2.B.b In-situ electrochemical nanoindentation</i>	72
<i>III.2.B.c Nanoindentation details</i>	72
<i>III.2.B.d Contact Mechanism</i>	76
III.2.C Point defects characterisation	77
III.3 Results	79
III.3.A Observation and analysis of cyclically strained nickel and nickel-hydrogen systems within TEM	79
III.3.B Impact of the microstructure and the solute incorporation on the local mechanical properties of nickel single crystal by nanoindentation	83
<i>III.3.B.a Hardness and reduced Young's modulus of <001> oriented nickel single crystal at different indent depths</i>	83

III.3.B.b	<i>Mechanical properties of cyclically pre-strained nickel and aged nickel-hydrogen systems</i>	85
III.3.B.c	<i>Evolution of the hardness on cyclically pre-strained nickel during in-situ hydrogen charging</i>	86
III.3.C	Evolution of the maximum resolved shear stress of cyclically pre-strained pure nickel and aged nickel-hydrogen systems	88
III.3.C.a	<i>Nanoindentation linked with SEM-ECCI</i>	88
III.3.C.b	<i>Statistical study on the maximum resolved shear stress of wall and channel structures</i>	90
III.3.D	Determination of the vacancy concentration induced by hydrogen incorporation and fatigue loading	93
III.3.D.a	<i>Evolution of the vacancy concentration with the incorporation of hydrogen</i>	93
III.3.D.b	<i>Impact of the plastic strain on the vacancy formation in pure nickel and nickel-hydrogen systems</i>	94
III.4	Discussion	98
III.4.A	Impact of hydrogen on the evolution of heterogeneities induced by fatigue	98
III.4.B	Competition between softening and hardening due to the solute on the dislocation structures in nickel with hydrogen	101
III.4.C	Variation of the maximum resolved shear stress due to the heterogeneities in nickel and aged nickel-hydrogen systems	103
III.4.D	Evolution of the vacancy concentration with hydrogen in cyclically strained nickel single crystal	106
III.5	Conclusion	108
IV	Impact of hydrogen on the elastic properties of nickel single crystals	111
IV.1	Introduction	111
IV.2	Methods	112
IV.2.A	<i>Ab initio</i> calculations	112
IV.2.A.a	<i>Technical details of ab initio calculations</i>	115
IV.2.A.b	<i>Finite temperature calculations</i>	119
IV.2.B	Elastic Theory	121
IV.2.C	Uniaxial tensile tests	124
IV.3	Results	125
IV.3.A	Elastic constants of nickel derived from <i>ab initio</i> calculations	125

IV.3.B Elastic constants of nickel-hydrogen systems	132
IV.3.C Experiments and comparison with <i>ab initio</i> calculations	135
IV.4 Discussion	137
IV.4.A Limits of the models and the finite temperature calculations	137
IV.4.B Confronting both approaches: the influence of defects	139
IV.5 Conclusion	145
V Stability of edge dislocation dipoles in nickel with hydrogen and crystalline defects	147
V.1 Introduction	147
V.2 Methods	148
V.2.A Calculation details	148
<i>V.2.A.a Molecular dynamics principles</i>	148
<i>V.2.A.b Interatomic potentials</i>	149
<i>V.2.A.c Simulation boxes</i>	151
V.2.B Elastic theory	154
<i>V.2.B.a Dissociation effect on the stability of edge dislocation dipoles</i>	154
<i>V.2.B.b Stability of multipole configurations</i>	157
V.3 Results	160
V.3.A Behaviour of edge dislocation dipoles in pure nickel: comparison between EAM and MEAM potentials at 0 K	160
V.3.B Effect of hydrogen on edge dislocation dipole structures	165
<i>V.3.B.a Difference between global and local hydrogen concentration</i>	165
<i>V.3.B.b Effect of the solute at 0 K</i>	167
<i>V.3.B.c Evolution of the passing stress at 1 K</i>	169
V.3.C Effect of vacancy and vacancy clusters induced by hydrogen on edge dislocation dipoles stability	171
V.4 Discussion	177
V.4.A Changes in the stacking fault energy with hydrogen and crystalline defects	179
V.4.B Solid solution strengthening	182
V.5 Conclusion	192
VI Multi-scale analysis of the hydrogen-fatigue interactions in nickel single crystal	193

VI.1 Implication of hydrogen on the mechanical response of nickel single crystals under cyclic sollicitation at different length scales	193
VI.2 Dislocation densities prediction from plasticity models for cyclically strained nickel and nickel-hydrogen systems	199
Conclusion	205
1 Conclusions	205
2 Perspectives	207
References	211

Introduction

1 Background

Hydrogen is the most abundant element in the universe and it is composed of one proton and one electron [1]. It is present mostly in water and hydrocarbons in Earth, which are the main sources of industrial hydrogen, produced largely by chemical and petroleum refining industries. This element is also considered to be one of the energy carriers for the future by virtue of its clean combustion [1].

In order to extract, store or transport hydrogen, transitional metals and their alloys are widely used. However, since the pioneering work of Graham [2] and Johnson [3], it is well known that hydrogen diffuses in metal and can lead to irreversible damages on engineering structures (*i.e.*: pipelines, bridges, containers... [4]). This phenomenon called hydrogen embrittlement (HE) results on the interactions between three factors, which are the metallurgical states of the material, its surrounding environment and the mechanical forces acting on it as illustrated in figure 1.1. Therefore, the characterisation of those three factors is fundamental in order to predict and to prevent this phenomenon in metallurgical engineering structures.

The small size of the hydrogen atom allows the element to segregate easily in metal, but different behaviour of diffusion arise depending on the crystal structure of the host metal, which make its characterisation more difficult. For instance, hydrogen has a large diffusion coefficient but a low solubility in body centred cubic (BCC) crystals whereas it has a large solubility and a low diffusion coefficient in face centred cubic (FCC) crystals [5, 6].

Nowadays, several models have already been proposed to explain the mechanisms inducing hydrogen assisted crack initiation from the critical state of a metal, which have been reviewed in the following articles [7–9]. However, when the metal is subjected to mechanical forces, different types of heterogeneities are developed. These heterogeneities interact also with hydrogen (which is in solute form) and make HE characterisation more difficult. Figure 1.2 summarises the different heterogeneities interacting with the solute and presents some experimental and numerical

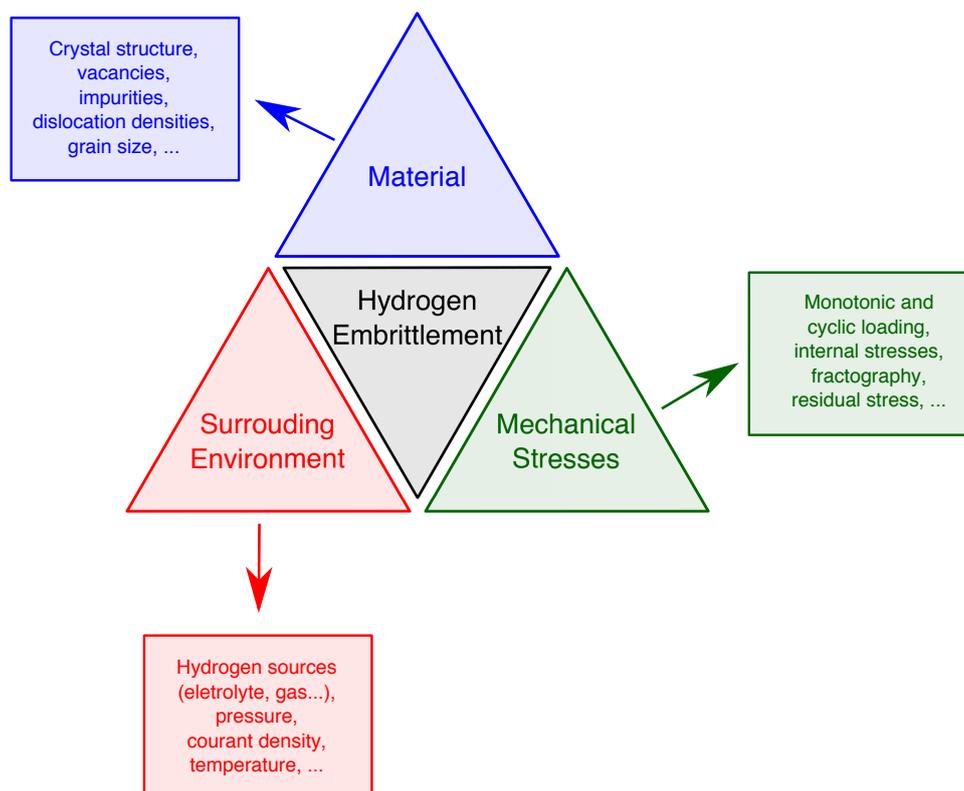


Figure 1.1: *General representation of the different interactions inducing HE.*

methods available to study HE at different scales [10, 11].

Hence, HE may be analysed numerically and experimentally from macroscopic scale down to atomic scale. The combination of these techniques at different length scales can explain the effects of the solute on the mechanical properties of metals and alloys. In particular, the link between the elementary processes acting on HE remains unclear from the grain scale down to the atomic scale.

This study focused on the interactions between hydrogen and crystalline defects in nickel single crystals under fatigue. Here, we have used single crystals to avoid any influence from the grain boundary distribution and the grain size [12, 13], which has been investigated for nickel in previous studies in our laboratory [10, 11, 14]. Moreover, the choice of this metal is related to its simple FCC crystal structure and it is considered as reference material in the laboratory. Indeed, from the years of investigation of this metal, a wide range of data are already available on its mechanical behaviour and the effects of hydrogen incorporation. In addition, nickel is mostly used as an alloying element in industry to make coins, renewable batteries and also stainless steels (more than 60 % of the nickel production is dedicated to manufacture these alloys), which are widely used in chemical and petroleum refining industries [15, 16]. Therefore, the present work has been performed to question the impact of the inserted hydrogen on the mechanical

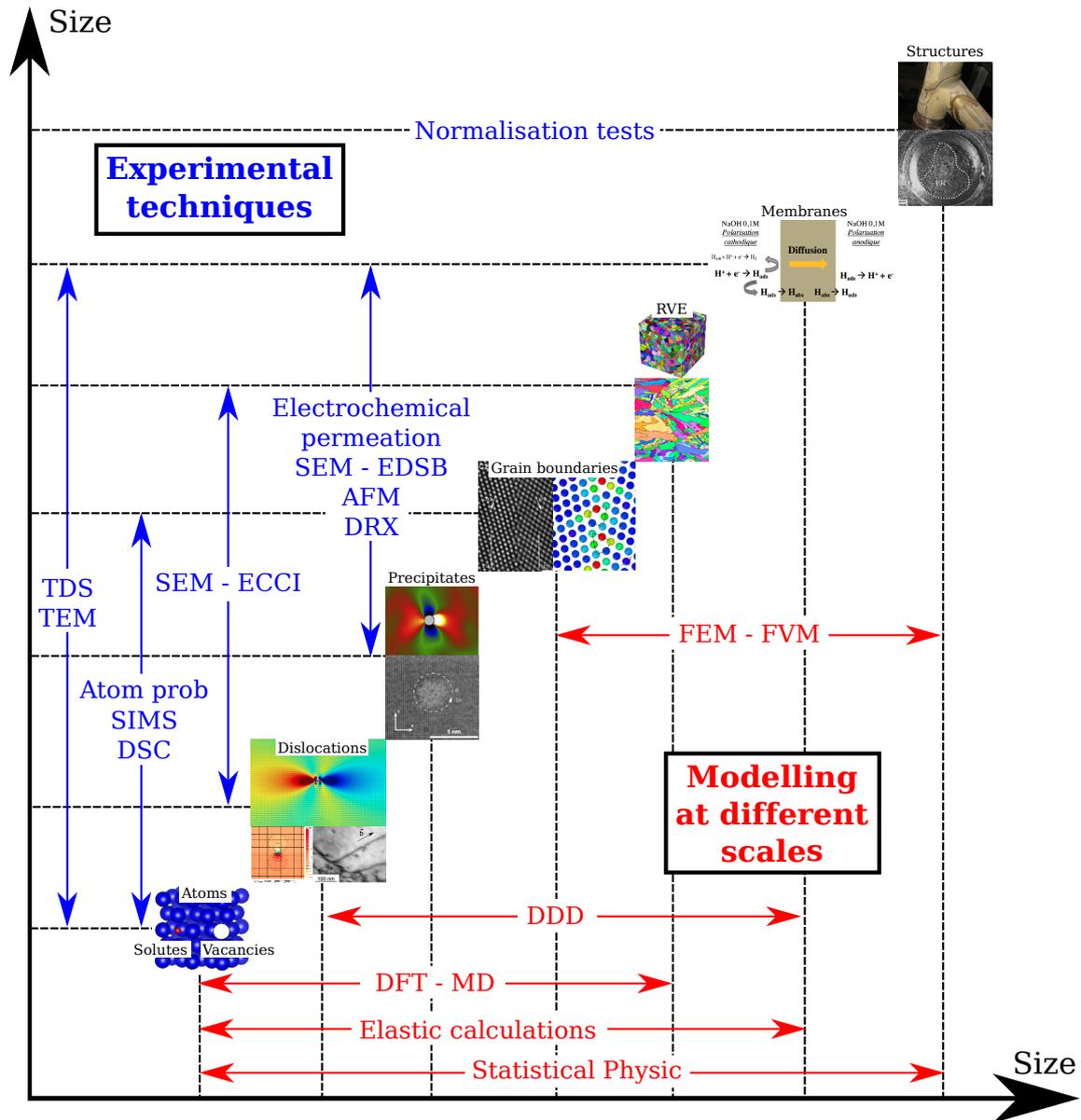


Figure 1.2: Representation of the different metallurgical heterogeneities interacting with hydrogen. Possible experimental and numerical techniques used at different length scales to investigate the hydrogen-metal interactions (adapted from [10, 11]).

response induced by cyclic solicitations in nickel single crystal at different length scales.

2 Manuscript organisation

In this manuscript, we present a multi-scale study, with both experimental and numerical techniques, on the influence of hydrogen on the mechanical response of nickel single crystals solicited by fatigue. We have investigated the aspects of the hydrogen-fatigue interactions, from the macroscopic scale to the defects induced by cyclic loadings at the atomic scale in order to obtain an overall view of the influence of the solute across the length scales implied in the

different plasticity mechanisms.

A literature review related to the impact of hydrogen on cyclically strained nickel single crystal is proposed in **chapter I**. The behaviour of single slip and multi-slip oriented FCC crystals strained by fatigue is firstly detailed, presenting the metallurgical states of the material with the plastic strain. Then, the state of the art focused on the different types of defects induced by cyclic loadings, which can interact with the solute is discussed. Finally, the impact of hydrogen on the crystalline defects induced by different mechanical tests at several length scales are discussed, highlighting the lack of information on the impact of the solute on cyclically strained multi-slip oriented nickel single crystals but also on the hydrogen-microstructures interactions.

Chapter II focus on the incorporation of hydrogen and the fatigue tests performed on the metal at macroscopic scale. Here, only experimental results are presented, such as the saturated shear stress. The latter is decomposed in terms of short-range and long-range dislocation interactions depending on the plastic strain. The impact of the solute is evaluated for the different internal stresses in order to quantify its consequences on the cyclic mechanical response.

The consequences of cyclic loadings on the samples at the microscopic scale are presented in **chapter III**. The deformed microstructures were analysed using transmission electron microscopy and the mechanical response of the heterogeneities induced by fatigue has been quantified using nanoindentation tests. Additional differential scanning calorimetry measurements of vacancy concentrations have been conducted on cyclically strained nickel and nickel-hydrogen systems. The combination of these experimental techniques aims to question the interactions between the dislocation structures, point defects and solutes at microscopic scale.

Finally, atomic scale calculations are conducted to clarify the interactions of hydrogen with crystalline defects with a special interest on the stability of edge dislocation dipole structure. The latter is mainly governed by the elastic properties of the metal, which can be altered by the presence of the solute. Therefore, the consequence of hydrogen incorporation on the elastic properties of nickel is firstly investigated. In **chapter IV**, we combine a theoretical formalism based on atomic scale calculations using the density functional theory (DFT) and uniaxial tensile tests on $\langle 001 \rangle$ oriented nickel single crystal to achieve this goal. The confrontation of both numerical and experimental approaches put in forward the role of hydrogen on the elastic properties of metals and highlights the contribution of defects, such as vacancies and vacancy clusters, induced by the incorporation of the solute. We finish the study by evaluating the influence of hydrogen on the edge dislocation dipole structures and the critical passing stress required to break the dipole using molecular dynamics (MD) simulations combined with analytical elastic models in **chapter V**. Additional calculations taking into account the presence of vacancies and

vacancy clusters have been conducted to determine the effects of such defects on the stability of dipole structures.

The obtained results at different length scales are discussed in **chapter VI**. The first section highlights the pertinence to conduct a multi-scale approach to get a global understanding of the mechanical response of nickel single crystals deformed by fatigue in the presence of hydrogen. In particular, we present the connections between the techniques and the obtained data across the length scales. The connections are used to conclude on the role of hydrogen and hydrogen-induced defects on the softening or hardening of the metal cyclically deformed. Dislocation models to predict the evolution of the dislocation densities with the incorporation of hydrogen is presented in the second section. This model permits to quantify the emission of dislocations in each wall and channel phases and the modification of the microstructures from the coupling between the hydrogen concentration and the stress state.

The manuscript concludes with a summary of the work dedicated to the interactions between hydrogen and fatigue in nickel single crystals at all length scales and some perspectives associated with kinetic processes are presented.

State of the art on the interactions between hydrogen and defects in FCC crystals during cyclic loading

I.1 Introduction

The work presented in this manuscript is dedicated to a deep understanding of the interactions hydrogen-defects induced by cyclic solicitations in nickel single crystals. A particular interest is made on the stress state and the solute implied on the hydrogen embrittlement processes. Therefore, we conduct a global approach from the macroscopic scale down to the atomic scale to study the interactions between the stress state and hydrogen during fatigue inspired by previous works, which are detailed in this chapter.

First, we review the common features on the response of FCC metals to cyclic loadings. The description of the stress-strain curves and the saturation stress are given and used to put in forward the different deformation stages observed during fatigue. These deformation stages are associated with characteristic microstructures including wall and channel dislocation structures, which may be understood from the analysis of the internal stresses developed during the solicitation. Then, we present the crystalline defects induced during fatigue tests and their relations to the observed microstructures. A special focus is made on the formation of vacancies and edge dislocation dipoles. For the latter, we review the mechanisms implied in the development of such dislocations arrangements but also the stability using the elastic theory of dislocations.

The final part of this chapter is dedicated to the hydrogen-metal interactions. A brief

description of the hydrogen embrittlement processes proposed in the literature is given. These processes can be unified through the diminution of the energy associated with each processes. Next, we present the hydrogen incorporation and diffusion mechanisms in FCC metals and the interactions between the solute and crystalline defects in single crystals. These interactions can lead to the trapping of the solute by these defects but also to the formation of superabundant vacancies. We conclude this chapter by the presentation of previous works on the influence of hydrogen on strained microstructures. In particular, we highlight a miss of information in the literature on the mechanical response of nickel single crystal in presence of hydrogen during multi-slip solicitations. We attempt to show clearly that a multi-scale investigation from a combination of experimental and numerical techniques is required to clarify the effects of the solute on the mechanical response of nickel under cyclic solicitations.

I.2 Hardening mechanisms of FCC metals induced by cyclic loadings

Les essais de fatigue consistent à étudier la tenue d'un métal sous l'action d'une sollicitation cyclique. La figure I.1(a) illustre des exemples de courbe contrainte-déformation obtenue pour un métal cubique face centrée (CFC) jusqu'à saturation (qui sont des boucles d'hystérésis) lors de ces essais. Lorsque le nombre de cycle augmente pour une amplitude de déformation donnée, la contrainte va augmenter jusqu'à une limite correspondant à la contrainte à saturation τ_{as} . Il est alors possible de superposer les boucles d'hysteresis pour différentes amplitudes de déformation afin de construire la courbe d'écrouissage cyclique du matériau (voir figure I.1(b)).

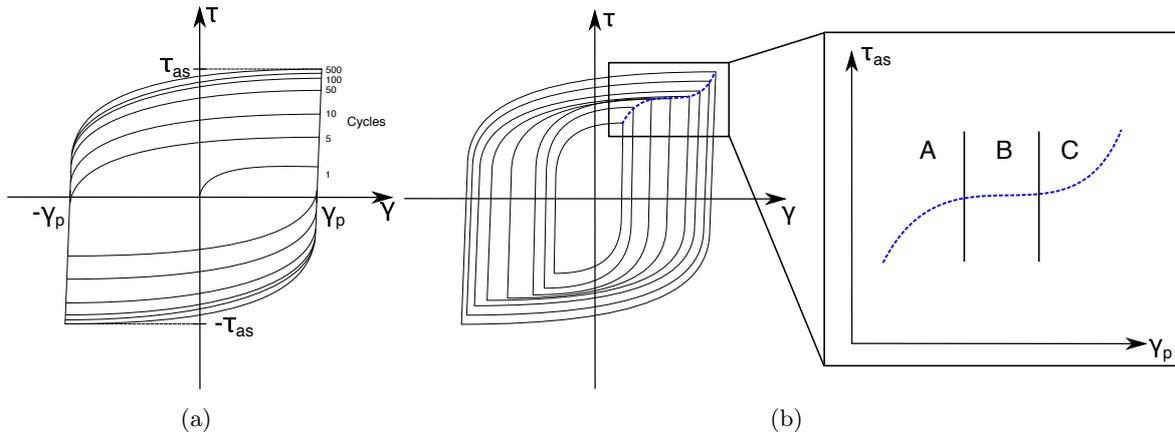


Figure I.1: Typical stress-strain curve obtained from fatigue tests on FCC single crystals at constant strain amplitude (a). Superposition of several hysteresis loops with different plastic strains, the blue dotted curve highlights the cyclic stress-strain curve of one material (b) (adapted from [17]).

La courbe d'érouissage cyclique d'un métal met en évidence les différents stades de déformation et elle dépend de l'orientation cristalline (*e.g.*: glissement simple, multiple) du monocristal considéré. Par conséquent, une présentation des différents stades de déformation des métaux CFC est d'abord réalisée dans cette section. Ensuite, le comportement des monocristaux sollicités en fatigue, orientés en glissement simple et en glissement multiple est détaillé dans un second temps. Enfin, la dernière partie détaille les études liées au comportement en fatigue des polycristaux et des contraintes internes liées aux efforts cycliques dans le métal.

I.2.A Classification of the deformation stages in FCC metals

Un matériau développe des hétérogénéités lors de sollicitations cycliques à une amplitude de déformation donnée. Ces hétérogénéités font augmenter la contrainte au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente jusqu'à la contrainte à saturation (σ_{as} , τ_{as} ou encore τ_s). Différents "régimes" de déformation peuvent être alors mis en évidence lorsque l'évolution de l'érouissage cyclique d'un matériau est examinée (A, B, C de la figure I.1(b)). Ces régimes correspondent à des stades de déformation qui représentent la prédominance de structures de dislocations particulières [10, 18–20]. Pedersen a proposé une description pour les métaux CFC sous forme de carte, représentant les microstructures prédominantes pour une déformation plastique et un nombre de cycles donnés [18]. La figure I.2 illustre la carte de Pedersen pour le cuivre polycristallin (a) et monocristallin (b) où six stades de déformation différents sont mis en évidence (0, I, II, III, II₀ et III₀) quelque soit la nature de la sollicitation (statique, dynamique).

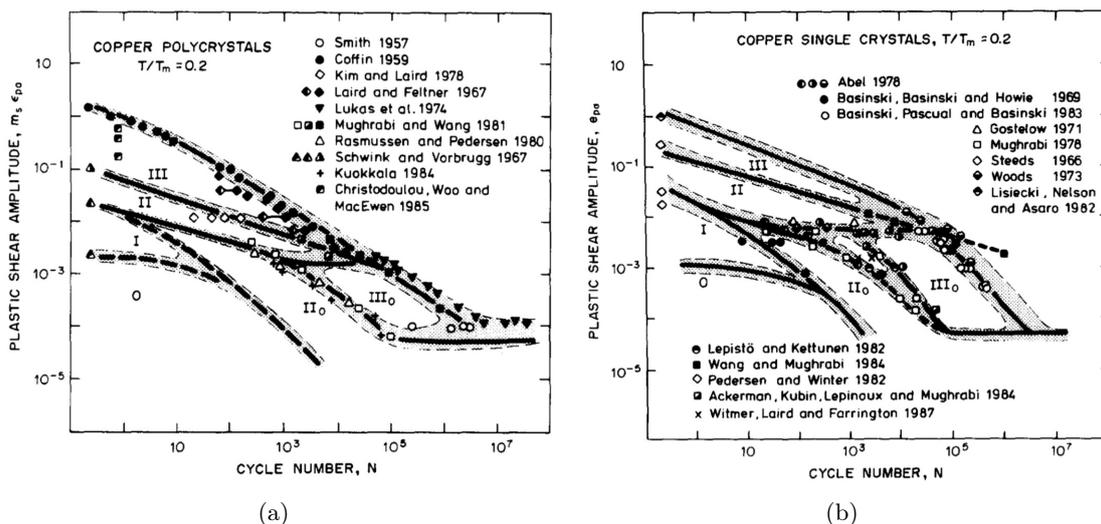


Figure I.2: Fatigue mechanism map for polycrystalline (a) and single slip oriented copper single crystals (b) at room temperature [18]. The deformation stage are highlighted in both figures.

Les stades de déformation 0, I, II et III sont des régimes initialement identifiés sur des

courbes d'écrouissage en traction alors que les stades II_0 et III_0 ne sont obtenus que lors d'une sollicitation cyclique (figure I.2). Bien que Pedersen ait établi des cartes associant les mécanismes d'écrouissage et les structures de déformation des métaux, la notion et la définition de chaque stade d'écrouissage est plus ancienne [21]. Le lecteur pourra se référer par exemple à la synthèse proposée par Argon pour des informations complémentaires sur chacun de ces régimes de déformation [22]. Le premier stade, présent aux premiers cycles et pour de faibles amplitudes de déformation, est le stade 0 qui est caractérisé par des interactions entre dislocations à courtes distances. Ensuite, pour de plus grande déformation plastique, des interactions longues distances se développent et caractérisent le début du stade I. Durant ce stade, la densité de dislocations augmente ainsi que la fréquence de glissement dévié, induisant la formation des dipôles voire des multipôles de dislocations. Lorsque le métal est déformé en traction simple à une déformation plastique plus élevée, il atteint le stade II, où le taux d'écrouissage reste constant. Dans ce régime, des amas de dislocations denses se développent et donnent lieu à la formation de murs de dislocations. Enfin, le métal atteint le stade III pour des déformations plus élevées et lorsque que le taux d'écrouissage diminue au-delà du stade II. A ce niveau, le métal est sévèrement déformé et possède une structure dite "composite" contenant des murs et des cellules de dislocations de différentes natures. Les murs de dislocations sont polarisés car ils contiennent un excès de dislocations de vecteur de Burgers de même signe pouvant conduire à une rotation du réseau cristallin. Dans la littérature, trois types de cellules de dislocations sont référencés qui dépendent de l'orientation de l'axe de traction [23, 24].

Si le matériau est sollicité cycliquement, la microstructure présente une structure dipolaire de dislocations coins qui sont d'abord sous forme de veines au stade II_0 [18, 25–27]. Le stade de déformation III_0 est atteint pour des amplitudes de déformations plus importantes. A ce stade, les structures de dislocations en veines se réorganisent pour former des structures dipolaires en échelle telles que des bandes de glissements persistantes (PSB de l'anglais "persistent slip bands") ou des structures en labyrinthe. Ces dernières possèdent des murs de dislocations très denses et plus fins que les structures en veines avec des chenaux contenant des dislocations vis [10, 28]. Ce stade est souvent caractérisé par une contrainte à saturation qui reste constante lorsque l'amplitude de déformation plastique augmente.[10, 20, 27, 28].

Notons que les cartes de Pedersen ont aussi été utilisées pour décrire les modes de déformation d'autres métaux CFC tels que l'aluminium monocristallin [18] et l'acier austénitique polycristallin [29–31]. Les microstructures de déformation induites étant similaires pour tous les métaux de mêmes structures cristallographiques, cette description peut alors être appliquée pour le nickel.

I.2.B Behaviour of single crystals oriented for single slip

Un monocristal orienté en glissement simple indique qu'un système de glissement est à 45° de la direction parallèle à l'axe de la sollicitation mécanique. L'étude de monocristaux en glissement simple est particulièrement intéressante car elle permet de comprendre le comportement en cisaillement d'un métal lorsque l'effort est répété sur un même système de glissement. La figure I.3(a) présente les différentes contraintes à saturation de monocristaux CFC orientés en glissement simple pour activer un seul système de glissement de la famille $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle \{111\}$ [17].

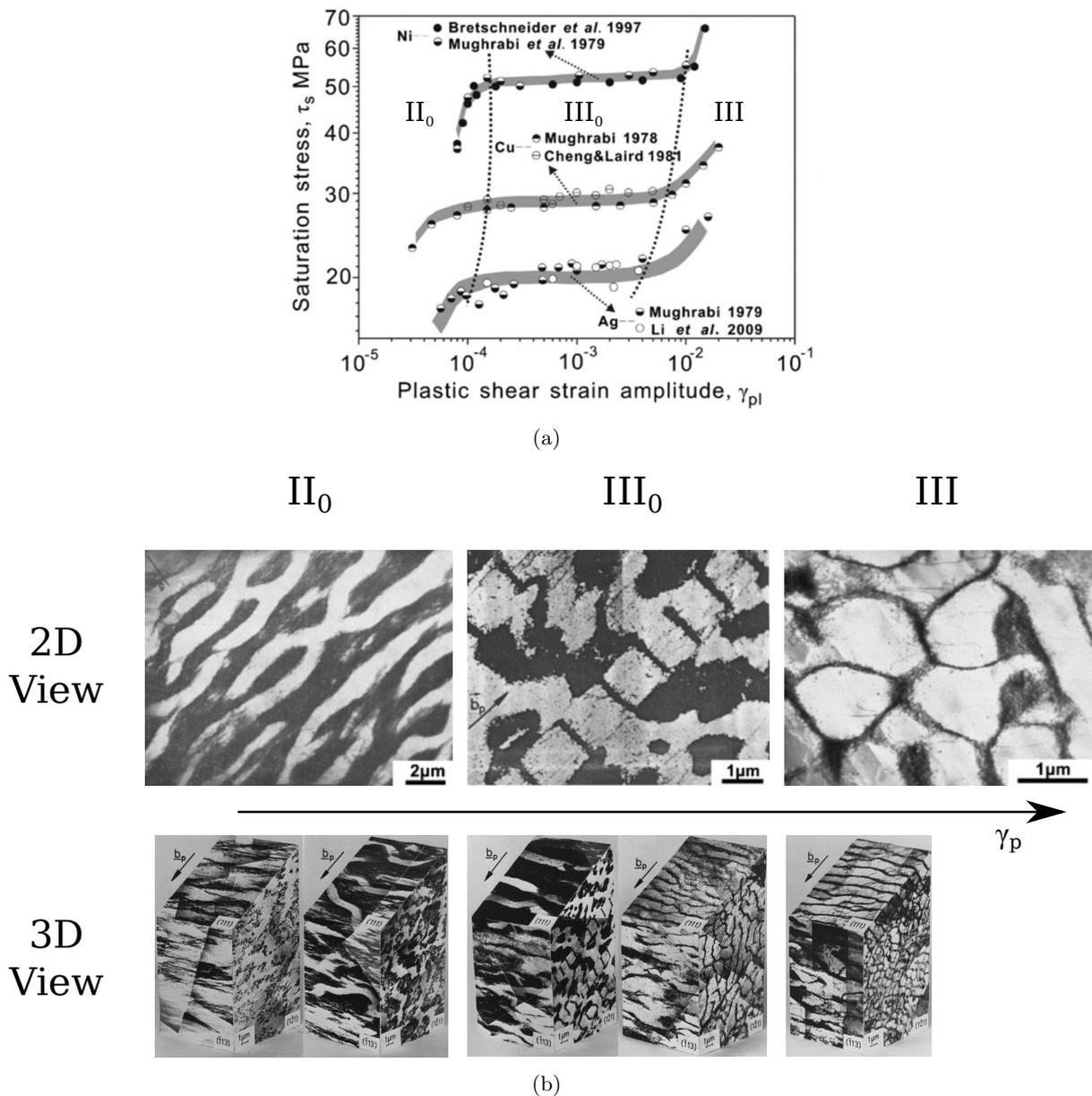


Figure I.3: Cyclic stress-strain curves of different single slip oriented FCC metals (a) [17]. 2D and 3D views of strained microstructures developed during the three different stages II_0 , III_0 and III for single slip oriented copper single crystals (b). The 2D view are adapted from [17] and the 3D pictures are from the courtesy of Mughrabi (2001).

Les courbes présentées sur la figure I.3(a) montrent l'évolution de la contrainte à saturation en fonction de l'amplitude de déformation plastique du nickel, du cuivre et de l'argent. Ici, ces trois métaux CFC ont un comportement similaire en fatigue lorsqu'ils sont sollicités en glissement simple. La figure I.3(b) résume les microstructures prédominantes pour les trois stades de déformation II₀, III₀ et III [32]. Lors du stade II₀, les dislocations vis balayent les dipôles de dislocations coins conduisant à la formation d'amas dont le nombre augmente avec la contrainte à saturation [33, 34]. Le début du stade III₀ est marqué par la formation des premiers murs de type PSB apparents [25, 26]. La quantité de ces murs augmente avec l'amplitude de déformation plastique formant ainsi des structures dites en échelle [28]. De plus, la contrainte à saturation se maintient aux environs de 30 MPa pour $1.10^{-5} < \gamma_p < 2.10^{-2}$ lors de la formation de ces murs dans le cas du cuivre [28, 35]. Cette contrainte augmente de nouveau pendant le stade III avec la transformation progressive des murs dipolaires en cellules de dislocations [28]. Ce comportement, observé pour le cuivre dans les travaux de Mughrabi [28], a aussi été observé pour le nickel et l'argent [32, 36] et a pu être généralisé pour les métaux CFC [17].

I.2.C Mechanical behaviour of multi-slip oriented single crystals

Les comportements observés précédemment sont obtenus exclusivement pour des métaux sollicités en glissement simple. Les mêmes travaux ont été conduits pour des monocristaux de cuivre orientés parallèlement aux directions $\langle 001 \rangle$ [37, 38], $\langle 011 \rangle$ [39] et $\langle 111 \rangle$ [40–42] qui possèdent respectivement huit, quatre et six systèmes de glissement de la famille $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle \{111\}$ [32]. Lepistö *et al.* ont étudié le comportement en fatigue de monocristaux de cuivre orientés dans la direction $\langle 111 \rangle$ et ont observé au microscope électronique à transmission (MET) des structures de dislocations similaires à un monocristal sollicité en glissement simple [40]. Ici, lorsque le métal orienté en glissement multiple se déforme irréversiblement, des structures d'amas de dislocation, ainsi que des structures PSB sont obtenues. En revanche, ils ont aussi observé que l'évolution de la contrainte à saturation en fonction du niveau de déformation possède deux régimes au lieu de trois pour le cuivre monocristallin orienté en glissement simple [41, 42]. D'autre part, lorsque ce matériau est sollicité dans une direction parallèle à la direction $\langle 001 \rangle$, Gong *et al.* ont aussi constaté que la contrainte à saturation ne présentait pas de plateau distinct lorsqu'elle était représentée en fonction de la déformation plastique [37, 38]. De plus, lorsque le monocristal est sollicité dans une direction parallèle à la direction $\langle 001 \rangle$, les auteurs ont aussi noté que les dislocations induites forment une structure en labyrinthe qui n'est pas observable pour d'autres orientations de sollicitations [38]. A partir de ces résultats, Li *et al.* ont rassemblé les différentes courbes d'écrouissage du matériau et ont analysé le comportement

du plateau pour le cuivre monocristallin en fonction de l'orientation de la sollicitation cyclique (figure I.4(a)) [17, 32].

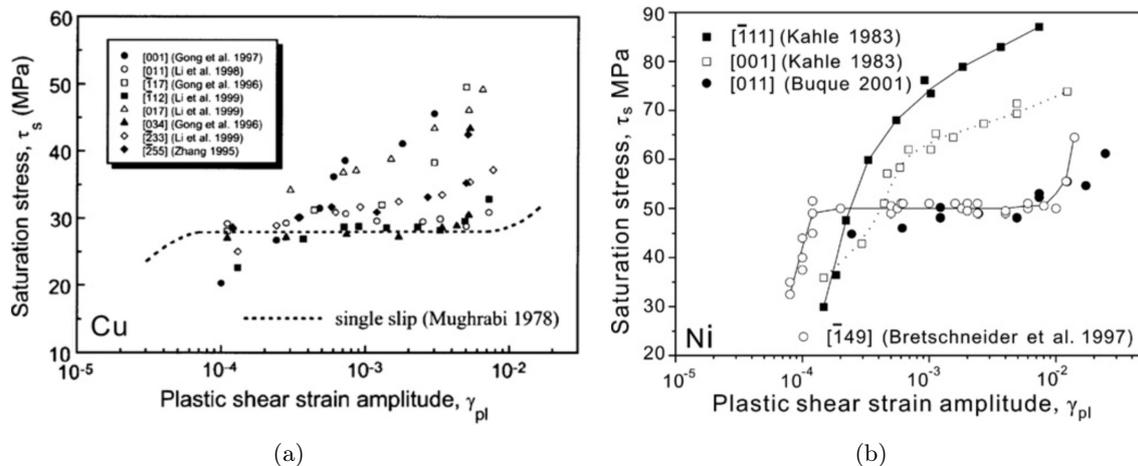


Figure I.4: Cyclic stress-strain curves of copper (a) and nickel (b) single crystal with different orientations for the axis sollicitations [17].

Des études ont aussi été réalisées dans le cas du nickel où des résultats similaires ont été obtenus [36, 43–48]. La figure I.4(b) présente l'effet de l'orientation sur la contrainte à saturation en fonction de la déformation plastique. Ici, le plateau du stade III₀ est aussi réduit lorsque le métal est sollicité cycliquement en glissement multiple voire inexistant lorsque le métal est orienté dans la direction $\bar{1}11$ (figure I.4(b)). Ce comportement est très similaire au cuivre. Par conséquent, beaucoup de travaux ont conclu qu'un métal CFC sollicité dans les directions parallèles à $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ ne présente pas de plateau sur la courbe d'écroutissage [37–39, 41, 42, 46, 49]. Ainsi, certaines études ont aussi corrélié la présence du plateau avec la quantité de structures PSB en échelle qui sont tous les deux dépendantes de l'amplitude de déformation plastique [17, 32]. La figure I.5 présente le comportement du plateau de la courbe d'écroutissage des métaux CFC *via* une figure de pôle inverse (figure I.5) [17, 32]. Sur cette figure, l'intervalle de déformation plastique est donné dans le cas du cuivre monocristallin lorsqu'il y a la présence d'un plateau.

Schwab et Holste ont adapté des modèles de Taylor sur les courbes contrainte-déformation pour les monocristaux de nickel (figure I.6) [48]. Ici, la présence d'un quasi-plateau (Q.P.) est mis en avant pour des monocristaux orienté parallèlement aux directions $\bar{1}11$ et 001 , montrant que la présence ou non d'un plateau reste toujours questionnable.

La prédominance d'une organisation des dislocations dans le métal a pu être regroupée par orientation pour une déformation plastique de 5×10^{-4} et de 5×10^{-3} dans les travaux de Buque *et al.* et Schwab et Holste [46–48]. Ces structures sont illustrées sur la figure I.7.

Ici, le nickel monocristallin sollicité cycliquement parallèlement à la direction $\langle 001 \rangle$ développe

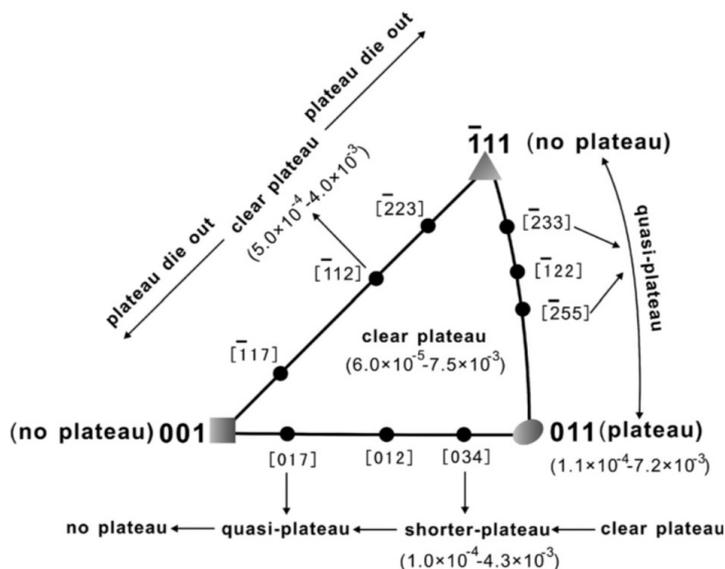


Figure I.5: *Effect of orientation on the cyclic stress-strain curves of copper single crystals [17]. The values in brackets refer to the plastic strain amplitudes where the plateau behaviour occurred.*

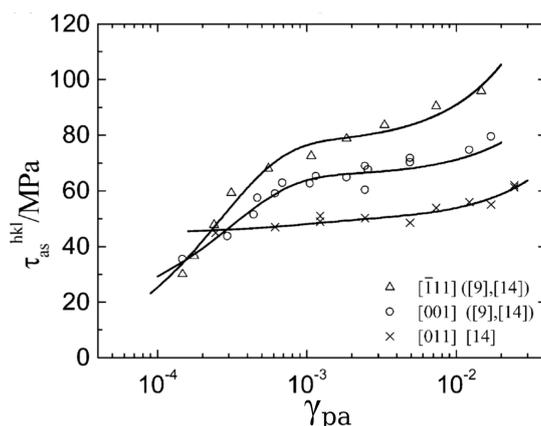


Figure I.6: *Cyclic stress-strain curves of different multi-slip oriented nickel single crystals (b) [48]. The experimental data points are taken from Blochwitz and Veitz and Buque [43, 46].*

une structure caractéristique dite en labyrinthe comme pour le cuivre. Cette structure, obtenue à des déformations plastiques assez élevées (fin du stade III₀), contient des murs de dislocations plus ou moins condensés dans les plans {001} [50]. Lorsque le monocristal est sollicité dans la direction <111>, des murs fragmentés de dislocations, qui sont parallèles entre eux, se développent (figure I.7). Enfin, si l'essai est conduit dans la direction <011> des paquets de dislocations se rassemblent pour former des cellules de dislocations [44, 46–48].

I.2.D Mechanical behaviour of cyclically strained polycrystals

Des études ont été conduites par Buque *et al.* et Haddou *et al.* afin d'étudier l'effet de la taille de grain sur le comportement du plateau représentant le stade III₀ et l'organisation des

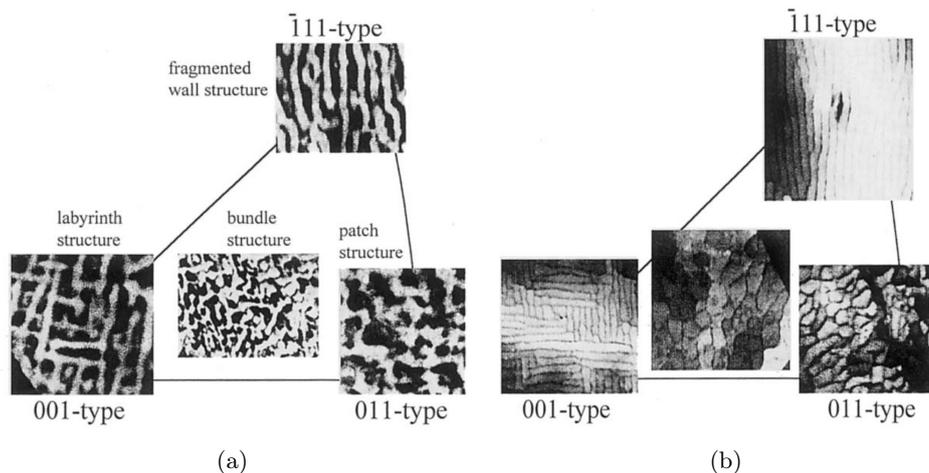


Figure I.7: Characteristic dislocation organisations depending on the axial orientation on nickel after a plastic deformation of 5×10^{-4} (a) and 5×10^{-3} (b) [44].

structures de dislocations dans le nickel (figure I.8) [27, 47].

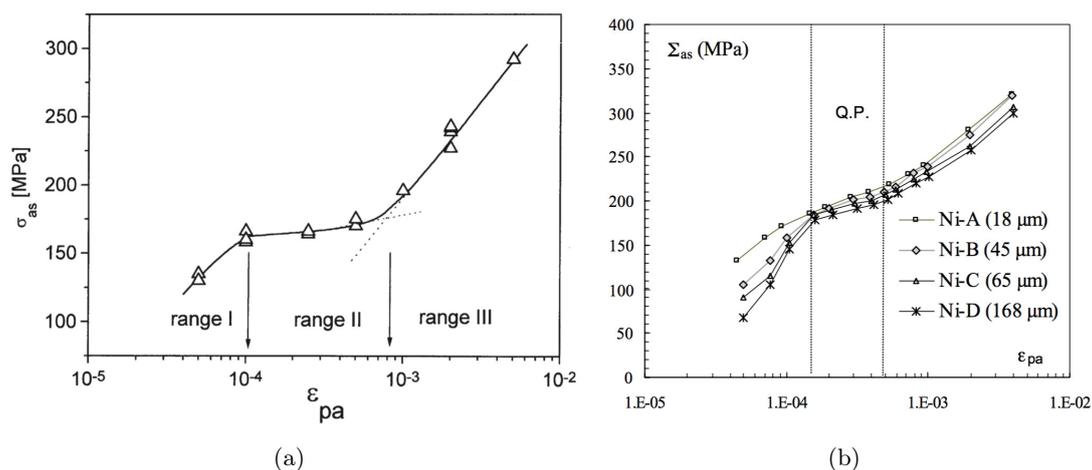


Figure I.8: Cyclic stress-strain curves of polycrystalline nickel. Fine grained ($> 50 \mu\text{m}$) (a) [45] and evolution of the curves with different grain sizes (b) [27] Q.P. stands for quasi-plateau.

Haddou *et al.* ont montré que la taille de grain a un effet significatif sur la courbe d'érouissage du nickel polycristallin seulement pour de faibles amplitudes de déformation (voir la figure I.8(b)) [27]. D'autre part, Schwab et Holste ont décrit analytiquement le comportement du nickel polycristallin en modifiant le modèle développé par Taylor (équation (I.1)) [48]. Ce modèle consiste à exprimer la contrainte à saturation σ_{as} en une moyenne volumique pondérée des contraintes à saturation pour chaque grain.

$$\sigma_{as}(\epsilon_{pa}) = \frac{1}{V} \int_V \sigma_{as}^{h'k'l'}(M_T^{h'k'l'} \epsilon_{pa}) M_T^{h'k'l'} dV \quad (\text{I.1})$$

Avec $h'k'l'$ l'orientation du grain et $M_T^{h'k'l'}$ le facteur de Taylor. L'équation (I.1) suppose

qu'il n'y aura qu'un type de durcissement par axe de sollicitation $\langle hkl \rangle$, lorsqu'elle est adaptée aux courbes de contrainte-déformation du nickel polycristallin. Or, il a été vu dans des travaux précédents que chaque grain se déforme de la même manière que le monocristal de même orientation [18, 44, 47, 48]. Par conséquent, l'équation (I.1) a été modifiée de manière à prendre en compte les différentes structures de dislocations développées de types (001, 011, $\bar{1}11$ et MO) et les cinq gammes de facteur de Taylor¹ (figure I.9).

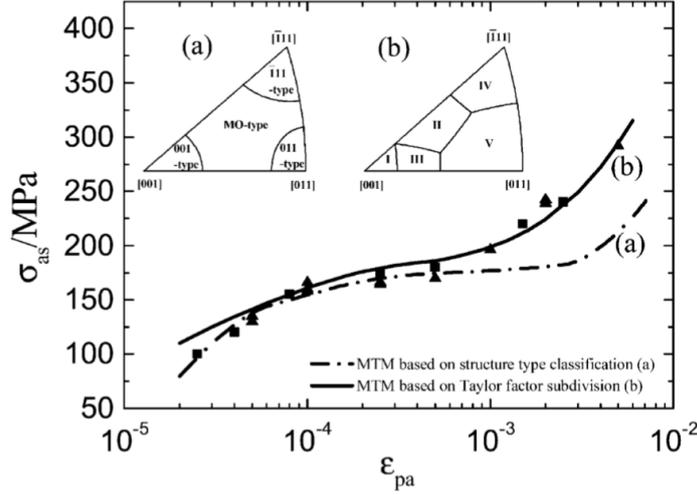


Figure I.9: *Cyclic stress-strain curves predicted with different modified Taylor models [48]. The experimental points are taken from Buque et al. [45].*

Pour des faibles amplitudes de déformation plastique ($\epsilon_{pa} < 5 \cdot 10^{-4}$), le modèle analytique prenant en compte le durcissement induit par les structures de dislocations suit les points obtenus expérimentalement sur la figure I.9. Pour des déformations plastiques plus élevées, c'est le modèle prenant en compte les facteurs de Taylor qui suit au mieux les points obtenus expérimentalement et qui s'écrit:

$$\begin{aligned} \sigma_{as}(\epsilon_{pa}) = & f^{-111} \sigma_{as}^{-111} (\bar{M}_T^{-111} \epsilon_{pa}) \frac{\bar{M}_T^{-111}}{M_s^{-111}} + f^{001} \sigma_{as}^{001} (\bar{M}_T^{001} \epsilon_{pa}) \frac{\bar{M}_T^{001}}{M_s^{001}} \\ & + f^{011} \sigma_{as}^{011} (\bar{M}_T^{011} \epsilon_{pa}) \frac{\bar{M}_T^{011}}{M_s^{011}} + f^{-149} \sigma_{as}^{-149} (\bar{M}_T^{-149} \epsilon_{pa}) \frac{\bar{M}_T^{-149}}{M_s^{-149}} \end{aligned} \quad (\text{I.2})$$

Avec f^{hkl} et M_s^{hkl} représentant respectivement la fraction volumique et le facteur de Schmid inverse du grain dans le groupe hkl . L'expression de \bar{M}_T^{hkl} , quant à elle, s'écrit:

$$\bar{M}_T^{hkl} = \frac{1}{V^{hkl}} \int_{V^{hkl}} M_T^{h'k'l'} dV \quad (\text{I.3})$$

Les écarts observés sur la figure I.9 entre les points expérimentaux et les deux modèles développés dans les travaux de Schwab et Holste [48] peuvent être dus à des incompatibilités

¹Ces facteurs sont caractérisés par l'activation de systèmes de glissement dans chaque grain [48].

intergranulaires. Par conséquent, Haddou *et al.* ont aussi analysé l'effet de la taille de grain sur les contraintes internes du nickel en terme de contrainte effective τ_{eff} et de contrainte à longues portées τ_X [27]. En effet, depuis les travaux de Cottrell, il est admis que la contrainte appliquée sur un matériau cristallin peut se décomposer en deux types de contraintes internes [51]. La première est la contrainte effective (τ_{eff}) qui représente les interactions à courtes distances entre les dislocations. Elle caractérise les forces de friction de réseau ainsi que les interactions attractives et répulsives nécessaires à une dislocation pour se déplacer localement [52]. Autrement dit, τ_{eff} est la force critique permettant à une dislocation de se déplacer dans une direction cristallographique (voir figure I.10(a)). La seconde contrainte interne est la contrainte à longue portée (τ_X), représentant les interactions à longues distances entre les dislocations et qui génèrent des champs élastiques qui impactent la mobilité des dislocations [52].

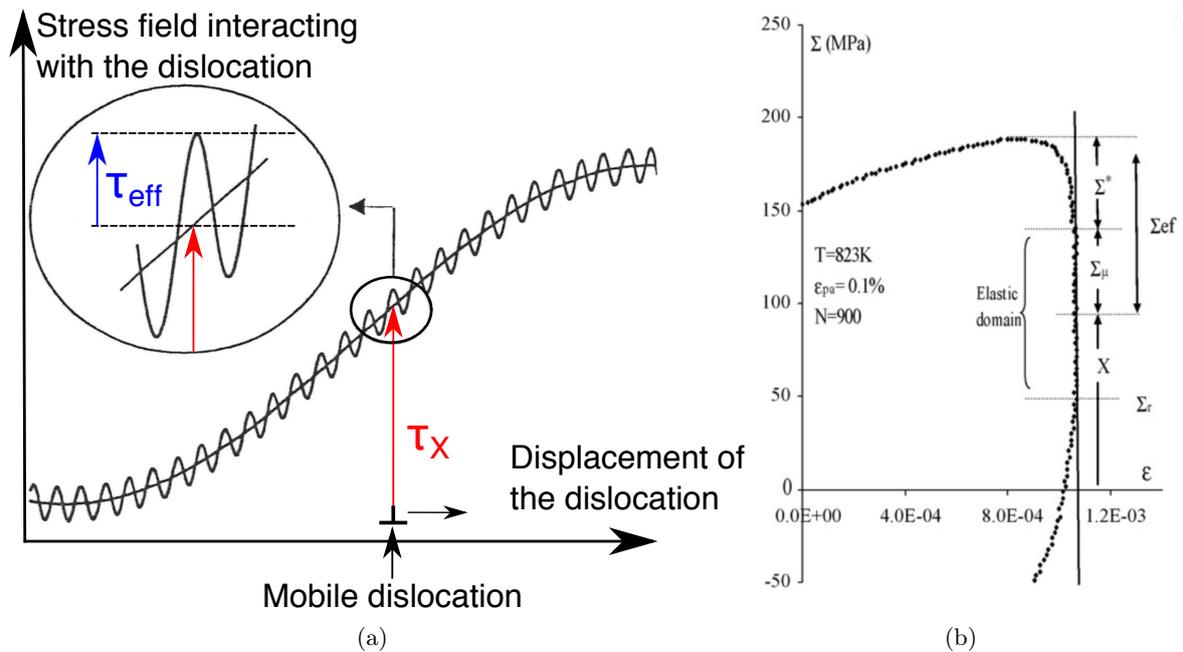


Figure I.10: Illustration of short range and long range stress fields (effective stress τ_{eff} and back stress τ_X , respectively) which affect the mobility of dislocations (adapted from [29]) (a). Flow stress partition in terms of effective τ_{eff} and back τ_X stresses on hysteresis loop identified with the method developed by Dickson *et al.* [53–55] (b).

Ces deux grandeurs sont estimées selon la méthode proposée par Dickson *et al.* [53, 54] et présentées sur la figure I.10(b) dans le cas d'une boucle d'hystérésis obtenue pour un acier austénitique déformé cycliquement [55]. L'étude de ces contraintes internes a permis de mieux comprendre le comportement du plateau du stade de déformation III₀ du nickel monocristallin [27]. En effet, les auteurs ont montré que ce comportement pouvait être associé à une compétition entre la contrainte à longue portée inter- et intra-granulaire plutôt qu'à la formation de murs

PSB en échelle, comportement questionnable pour des polycristaux présentant des petites tailles de grains.

I.3 Defects induced by fatigue in FCC crystals

Dans la section précédente, nous avons rappelé les différentes microstructures qu'un métal peut développer lorsqu'il est sollicité en fatigue (murs PSB, structures en labyrinthe, murs fragmentés de cellules de dislocations...). Bien que ces microstructures soient organisées différemment, elles contiennent toutes principalement deux phases, appelées murs et chenaux, et sont illustrées sur la figure I.11(a) dans le cas du cuivre.

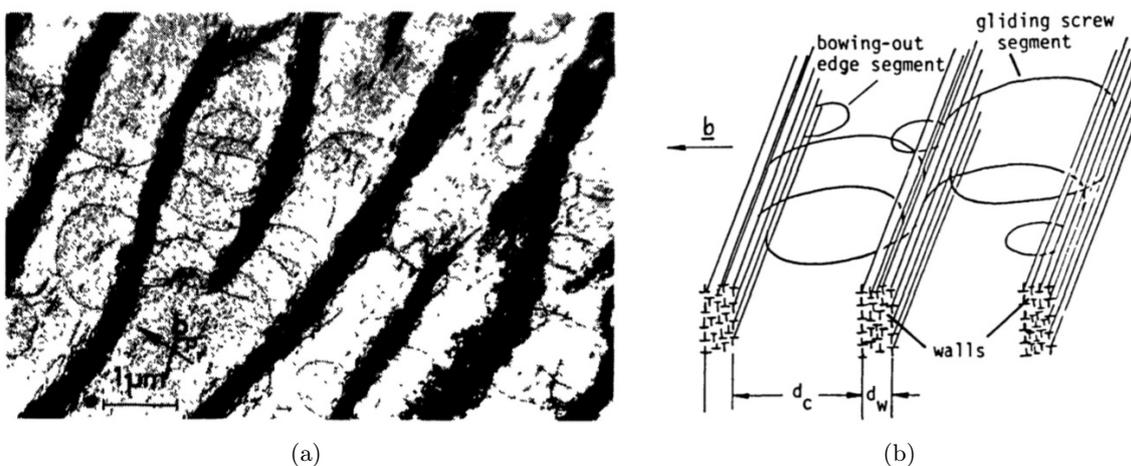


Figure I.11: *Dislocation arrangements in cyclically strained copper single crystals observed by TEM (a) and schematic illustration of dislocation behaviour in the wall and channel structures (b) [56].*

La phase mur, avec une forte densité de dislocations, contient principalement des dipôles de dislocations coins et la seconde phase contient principalement des dislocations vis avec une densité de dislocations relativement faible (figure I.11(b)). Par conséquent, un modèle "composite" a été développé pour représenter les contraintes internes induites par ces structures dans les métaux CFC déformés cycliquement en glissement simple et multiple [56, 57]. La figure I.12(a) représente schématiquement les contraintes internes du cuivre monocristallin qui a été sollicité cycliquement avec $\gamma_p=5.10^{-3}$.

Dans cette configuration, la contrainte interne totale τ peut être assimilée à la somme des contraintes induites par les murs τ_w et les chenaux τ_c via une loi des mélanges [56-58]:

$$\tau = f_w \times \tau_w + (1 - f_w) \times \tau_c \quad (\text{I.4})$$

Avec f_w la fraction volumique des murs. Cette approche a été utilisée dans ces travaux car

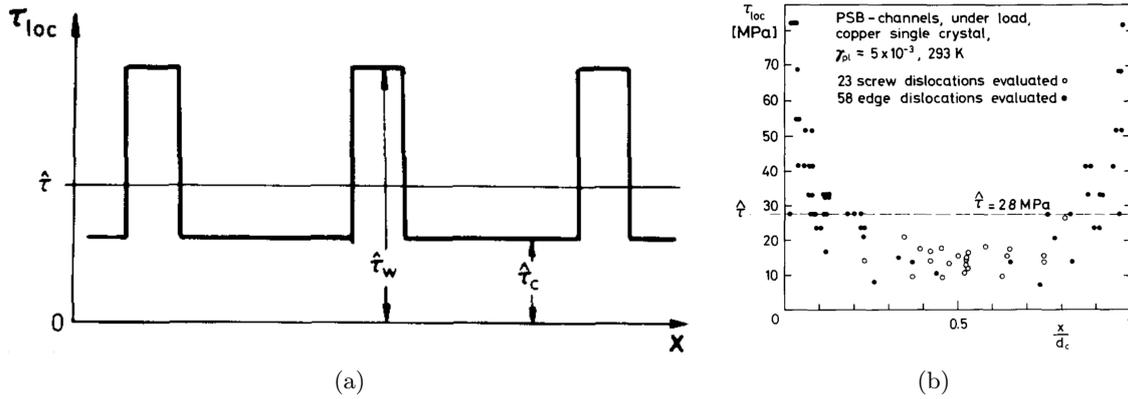


Figure I.12: *Local stress distribution in channels and walls (a) and local stresses τ_{loc} in channels between walls evaluated in cyclically strained copper single crystal with a shear plastic strain of $\gamma_p = 5.10^{-3}$ (b). x is the position of the dislocation and d_c is the length of the channel [58].*

elle permet de séparer les propriétés mécaniques induites par les différentes phases.

Afin de mieux comprendre les contraintes locales développées par les dislocations coins et vis, une présentation succincte de ces défauts est conduite dans cette section. L'objectif n'étant pas d'expliquer le comportement des dislocations, le lecteur pourra se référer aux livres de Friedel, Hirth et Lothe, Nabarro, Caillard et Martin, Bulatov et Cai, Hull et Bacon, Cai et Nix, Fressengeas pour une description plus complète du sujet [59–66]. Ici, l'objectif est seulement de rappeler les éléments nécessaires pour cette étude. Par conséquent, la première partie décrit quelques généralités sur les dislocations sans interactions avec d'autres défauts. La seconde partie de cette section est consacrée à la formation et à la stabilité des dipôles de dislocations coins présents dans les murs de dislocations des métaux CFC déformés cycliquement. Enfin la dernière partie se concentre sur la formation des défauts ponctuels due aux essais de fatigue et qui sont étroitement liés aux structures de dislocations.

I.3.A Generalities about isolated dislocations

Lorsqu'un métal subit un effort mécanique de manière irréversible, il se déforme principalement par la formation et le déplacement de boucles de dislocations qui sont constituées de composantes coins et vis. Ces dislocations sont caractérisées notamment par le vecteur de Burgers \vec{b} et la ligne de dislocation présentés sur la figure I.13.

Lorsqu'une boucle de dislocations s'étend, le défaut se déplace en formant des crans et des marches (respectivement "kinks" et "jogs" en anglais) illustrés sur les figures I.14(a) - (d) dans la plupart des cristaux. En effet, une ligne de dislocation passe d'un puit énergétique à un autre (appelé "vallée de Peierls") pour se déplacer et si la ligne passe partiellement cette vallée alors un écrantage (ou une discontinuité) est induit. Cette discontinuité est appelée un cran et reste

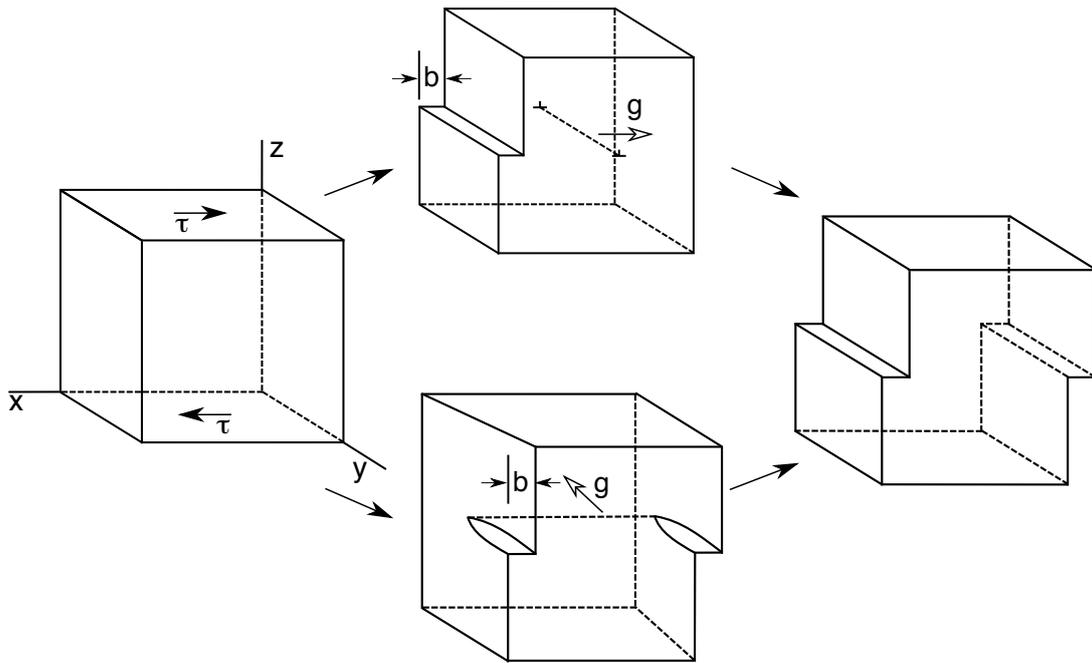


Figure I.13: *Deformation of a crystal by glide movement of edge or screw dislocation under an applied shear stress τ . \vec{b} and g are the Burgers vector and the glide direction of the edge and screw dislocations. The dashed lines represent the dislocation lines (adapted from [60]).*

dans le plan de glissement de la dislocation.

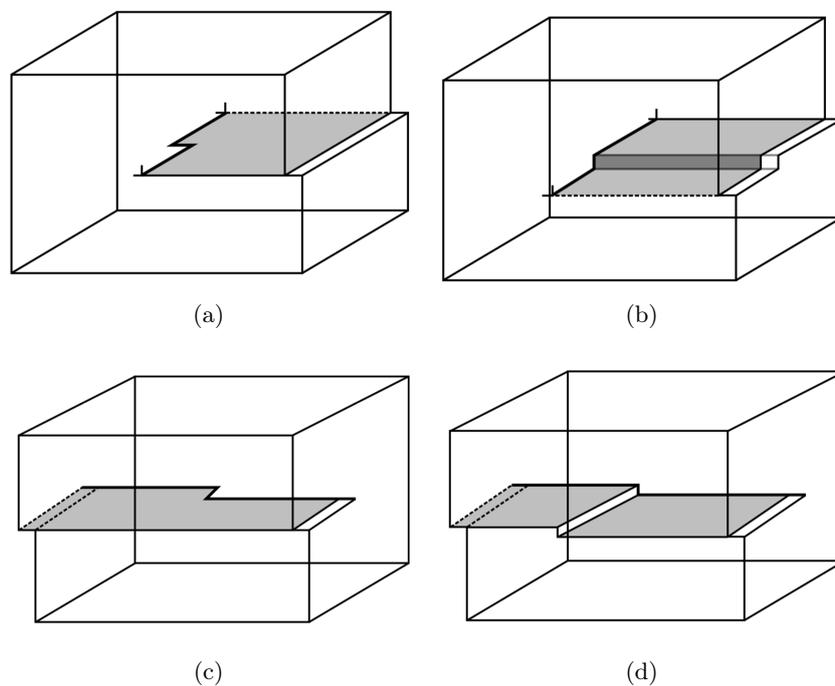


Figure I.14: *Illustrations of kinks and jogs in edge (a), (b) and screw (c), (d) dislocations, respectively [64].*

La formation de marches apparaît surtout à cause de phénomènes de montée des dislocations qui sont observés seulement pour la dislocation coin. Cependant, des marches peuvent aussi se

former en croisant d'autres dislocations et c'est pour cela que des dislocations vis peuvent aussi contenir des marches (voir figure I.14(d)). Enfin, il faut noter que le déplacement non conservatif de ces marches induit une augmentation de la concentration de lacunes [67–69], phénomène détaillé dans la section I.3.D de ce manuscrit.

Les dislocations induisent des champs de contraintes dans le matériau et d'autres défauts (dislocations, lacunes, solutés...) peuvent être attirés ou repoussés en fonction de sa position dans le champ élastique généré par la dislocation. Les champs de contraintes générés par une dislocation vis dans un matériau isotrope sont donnés par les équations suivantes [60]:

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \tau_{xy} = 0 \\ \tau_{xz} &= -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \tau_{yz} &= \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2}\end{aligned}\tag{I.5}$$

Avec μ la module de cisaillement du matériau, b la norme du vecteur de Burgers. Les champs de contraintes élastiques générés par une dislocation coin dans un matériau isotrope sont donnés par [60]:

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \tau_{xy} &= \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \tau_{xz} &= \tau_{yz} = 0\end{aligned}\tag{I.6}$$

La figure I.15 représente les champs de contraintes induits par une dislocation coin [60]. Ces illustrations permettent notamment de mieux localiser les zones de dilatation et de compression autour du défaut.

Dans le cas d'un cristal CFC, les systèmes de glissement des dislocations sont de la famille $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle \{111\}$. De plus, la norme du vecteur de Burgers est égale à $a\sqrt{2}/2$, avec a le paramètre de maille du cristal, ce qui correspond à l'insertion/suppression de deux plans $\{111\}$ comme il est représenté sur la figure I.16(a).

Heidenreich et Schockley ont proposé de dissocier ce défaut en deux dislocations partielles avec une faute d'empilement entre les deux pour des raisons de géométrie [70, 71]. Ainsi, nous

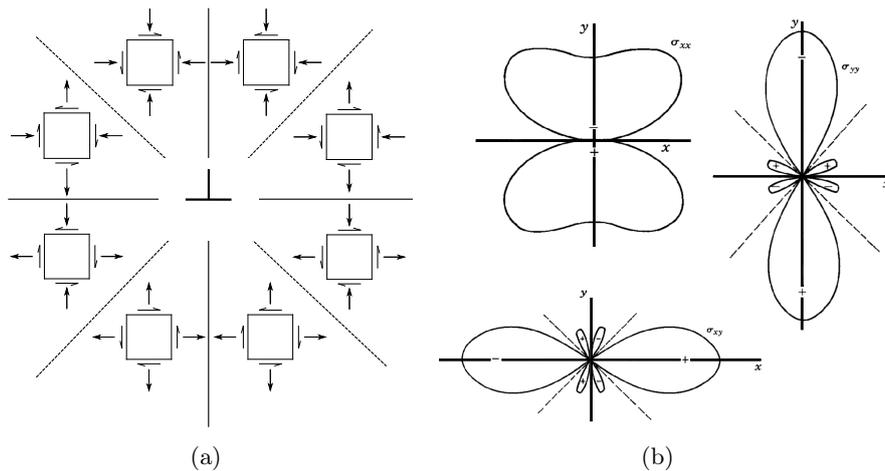


Figure I.15: Schematic representation of the stress field (a) and graphs showing constant stress contours (b) around an edge dislocation [60].

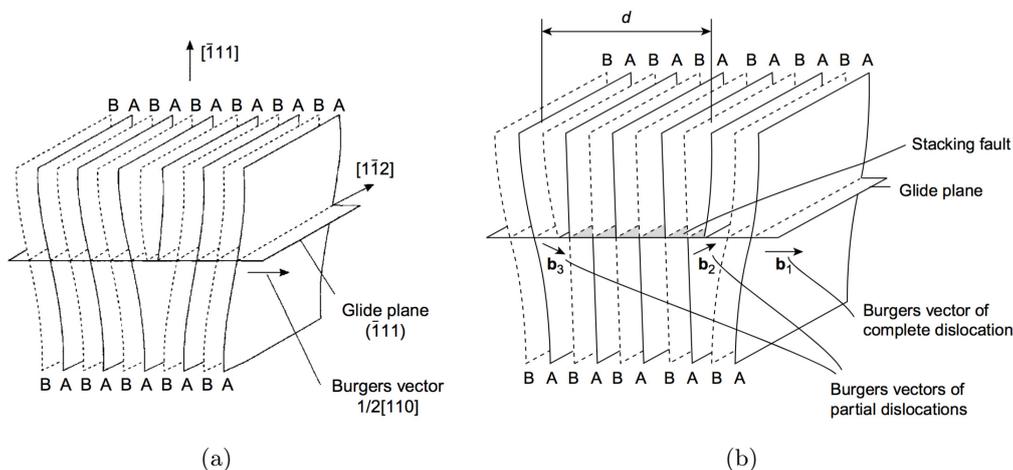


Figure I.16: Unit edge dislocation $1/2[110]$ in FCC crystal (a). Split of an edge dislocation into two Shockley partial dislocations of Burgers vectors \vec{b}_2 and \vec{b}_3 separated by a stacking fault (b) [64].

observons sur la figure I.16(b) que

$$\vec{b}_1 \rightarrow \vec{b}_2 + \vec{b}_3$$

$$\frac{1}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{2}11] + \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}] \quad (\text{I.7})$$

Avec

$$b_2^{edge} = b_3^{edge} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

$$b_2^{screw} = b_3^{screw} = \frac{a}{2\sqrt{6}} \quad (\text{I.8})$$

Sachant que l'énergie d'une dislocation est proportionnelle au carré de la norme de son

vecteur de Burgers, la 2ème loi de Franck est vérifiée grâce à l'inégalité suivante

$$\|\vec{b}_1\|^2 > \|\vec{b}_2\|^2 + \|\vec{b}_3\|^2 \quad (\text{I.9})$$

Par conséquent, une dislocation parfaite dans un métal CFC avec un vecteur de Burgers \vec{b}_1 se dissocie en deux dislocations partielles (aussi appelées partielles de Shockley) \vec{b}_2 et \vec{b}_3 qui sont séparées d'une distance appelée d ou d_{diss} (représentée sur la figure I.16(b)). Cette distance de dissociation peut être déterminée en écrivant une condition de force nulle entre les forces des deux partielles de Shockley (qui sont répulsives avec leurs composantes coins de même signe) et la force du ruban de faute qui est attractive [59, 72]. Il faut noter que les forces représentées dans l'équation (I.10) sont données par unité de ligne de dislocations et deviennent, par conséquent, homogènes à des énergies.

$$\begin{aligned} \vec{F} &= \vec{F}^{Shockley} + \vec{F}^{ribbon} = \vec{0} \\ \|\vec{F}^{Shockley}\| &= -\frac{\mu}{2\pi d_{diss}} \left(\frac{(b_2^{edge})^2}{1-\nu} - (b_2^{screw})^2 \right) \\ \|\vec{F}^{ribbon}\| &= \gamma_{SFE} \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

Avec γ_{SFE} l'énergie de faute d'empilement qui est inversement proportionnelle à la distance de dissociation et peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante:

$$\gamma_{SFE} = \frac{\mu}{2\pi d_{diss}} \left(\frac{(b_2^{edge})^2}{1-\nu} - (b_2^{screw})^2 \right) \quad (\text{I.11})$$

Dans le cas du nickel, Carter et Ray ont évalué, à partir d'expériences et de données déjà disponibles dans la littérature, une énergie de faute d'empilement aux alentours de 125 mJ.m^{-2} [73].

I.3.B Cross-slip movement of screw dislocations

Lorsqu'une boucle de dislocations s'étend dans un plan cristallin, la composante vis de cette boucle peut changer de plan et ce phénomène s'appelle le glissement dévié (figure I.17). Sur cette figure, le plan $(1\bar{1}1)$ est aussi un plan compact du cristal, par conséquent la dislocation vis peut aussi se propager dans ce plan.

Ici, l'énergie d'activation E_a de ce mécanisme² va dépendre de la distance de dissociation de

²Dans le cas où $\tau b \ll \gamma_{SFE}$, avec τ la contrainte de cisaillement appliquée sur la dislocation vis pour qu'elle se propage

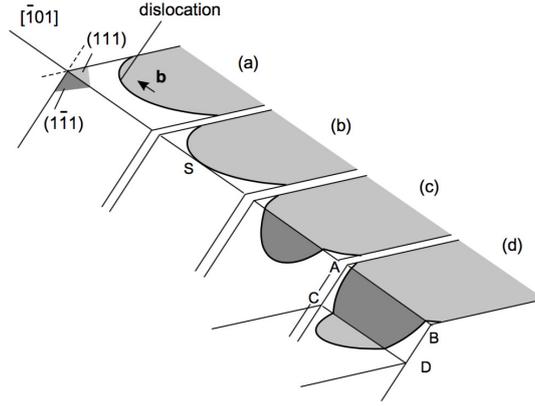


Figure I.17: *Sequence of events (a), (b) and (c) in cross-slip in a FCC metal. The screw dislocation is moving through the (111) compact crystallographic plan until the S point (b). At this point, the dislocation can move along the (1 $\bar{1}$ 1) and (111) plan. The cross-slip event occurs when the defect changes of plan (c). (d) double cross slip phenomenon [64].*

la dislocation vis dans le cristal CFC et est donné par l'équation [74, 75]:

$$E_a = \left(0.92 \sqrt{\ln\left(\frac{\mu b}{15\gamma_{SFE}}\right)} \right) \frac{\mu b^2}{4\pi} d_{diss} \left(\left(1 - \frac{b}{d_{diss}}\right)^2 - \alpha \frac{\tau b}{\gamma_{SFE}} \right) \quad (\text{I.12})$$

Avec α un facteur d'orientation variant entre 1.5 et 3. En deviant plusieurs fois, la boucle de dislocation peut former des structures particulières. En fatigue, ces mouvement conduisent à la formation des dipôles de dislocations coins, qui sont développés dans la section suivante de ce chapitre.

I.3.C Edge dislocation dipoles

I.3.C.a Edge dislocation dipoles formation

A partir des doubles mouvements déviés des dislocations, des boucles de dislocations coins peuvent être formées (représentées sur la figure I.18). Un dipôle de dislocations coins est l'arrangement de deux dislocations coins de vecteurs de Burgers opposés sur des plans cristallins parallèles. Cette configuration de dislocations est créée à l'aide d'une dislocation possédant initialement une marche et dévie pour induire une seconde marche qui forme alors la boucle dipolaire par un autre mouvement de glissement dévié [76]. D'autre part, si la boucle formée n'est pas dans le plan, elle sera alors une boucle prismatique [77]. La figure I.18 présente différents mécanismes proposés pour créer un dipôle de dislocations coins [78]. Il faut aussi noter que des dipôles de dislocations coins peuvent être formés à partir de phénomènes de montée [79]. Cependant, des dipôles de dislocations ont été observés dans le cuivre sollicité à basse température (53 K), où ces phénomènes sont très peu probables [80].

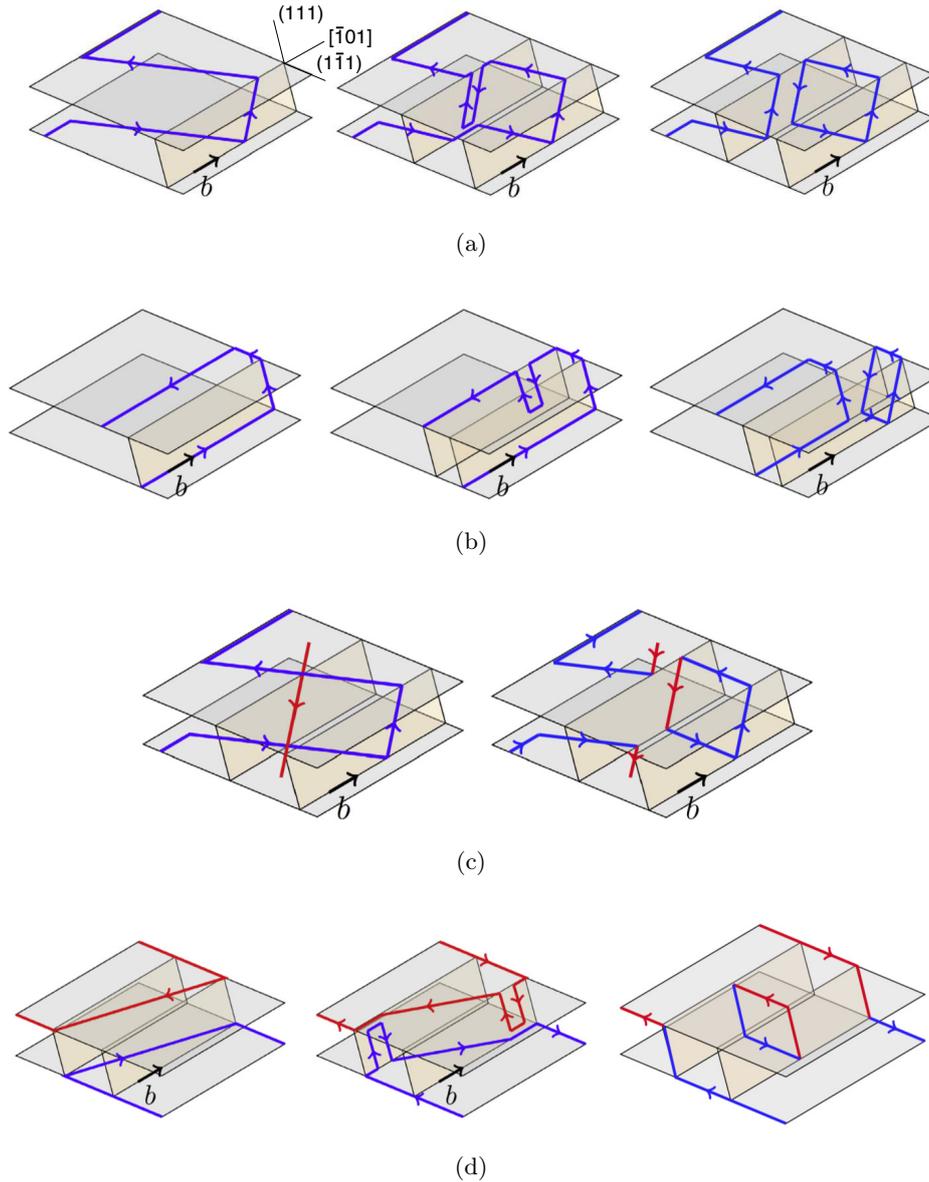


Figure I.18: *Different mechanisms proposed to describe the formation of dislocation dipole [78]. The superjog drag-truncation (SJDT) mechanism, with truncation by cross slip proposed in [81] (a). The SJDT mechanism with truncation proposed in [82] (b). The SJDT mechanism, with truncation by forest dislocations proposed in [83] (c). The Offset double cross-slip (ODCS) mechanisms proposed in [84] (d).*

Dans les travaux de Erel *et al.*, les mécanismes proposés pour décrire la formation des dipôles ont été regroupés en deux familles [78]. La première, appelée mécanisme SJDT (pour "superjogs drag truncation"), où le dipôle de dislocations se forme par l'amputation d'une marche relativement longue ("superjog") (voir les figures I.18(a) - (c)). Le second, appelé mécanisme ODCS (signifie "offset double cross-slip"), où les deux dislocations se déplacent dans leurs plans de glissement respectifs et forment un dipôle par deux glissement déviés des dislocations (figure I.18(b)) Ces structures ont été observées dans un premier temps à température ambiante sur

différents cristaux tels que LiF (CFC) [81], des alliages fer-silicium (BCC) [85] et du cuivre [80, 86].

Ces dipôles de dislocations coins sont formés et interagissent entre eux lorsqu'ils sont à une certaine hauteur h . Si elles sont non dissociées dans un matériau isotrope, elles se situent à 45° l'une de l'autre (voir figure I.19). Si elles sont très loins l'une de l'autre ($h > h_{max}$), l'interaction élastique entre elles est trop faible et le dipôle ne se forme pas [20].

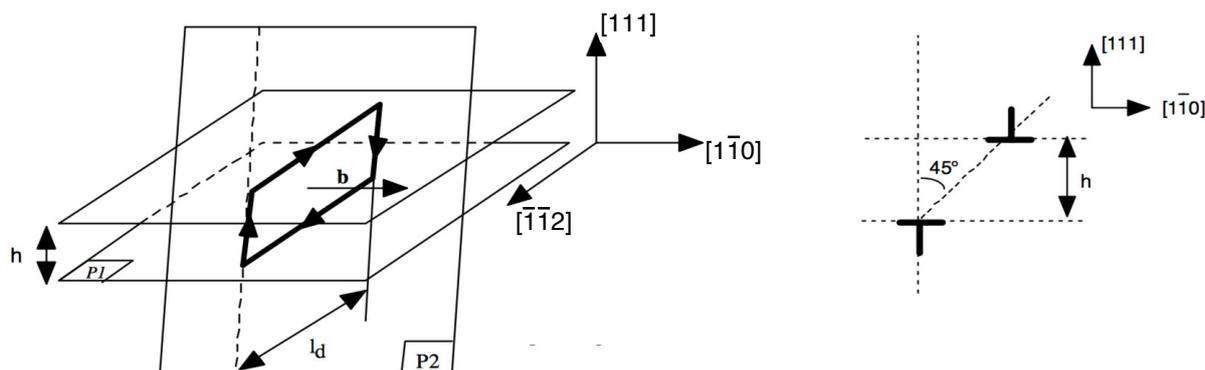


Figure I.19: *Conventional representation of an edge dislocation dipole configuration in FCC crystal [20].*

Kroupa a aussi remarqué que d'un point de vue élastique, l'interaction dipolaire ne se produit que si la hauteur du dipôle est suffisamment élevée ($h > 3b$) [77]. En dessous de cette limite (h_{min}), les dipôles peuvent être assimilés à des lignes de défauts ponctuels [77]. La figure I.20 présente un résumé des principales études conduites sur les métaux CFC permettant de déterminer cette hauteur minimale [87]

Dans les travaux de Essmann *et al.*, les auteurs ont proposés qu'en dessous de h_{min} , les dislocations s'annihilent pour former des débris de l'ordre de quelques atomes [88, 89]. En adaptant des modèles à des données expérimentales, ils ont déterminé une hauteur minimale de 1.6 nm ($\sim 6b$) pour le cuivre [89]. Dans une autre étude, Tippelt *et al.* ont mesuré à partir d'observations en microscope électronique à transmission (MET) une hauteur minimale critique similaire (1.6 nm) pour le nickel à 77 K et 293 K, montrant que la nature du matériau a un effet mineur sur h_{min} [90]. Catalao *et al.* ont dimensionné les hauteurs minimales et maximales de dipôles présents dans l'acier austénitique inoxydable AISI 316L polycristallin [91]. Ils ont observé que la hauteur maximale dépend de la vitesse et du niveau de déformation du métal alors que la hauteur minimale se maintient à 4 nm quelque soit l'amplitude et la vitesse de déformation (figure I.21(a)). Enfin, ces auteurs ont aussi remarqué que les gammes de hauteurs dans un acier austénitique varient en fonction de la population de dislocations avoisinant le dipôle (figure I.21(b)) [91].

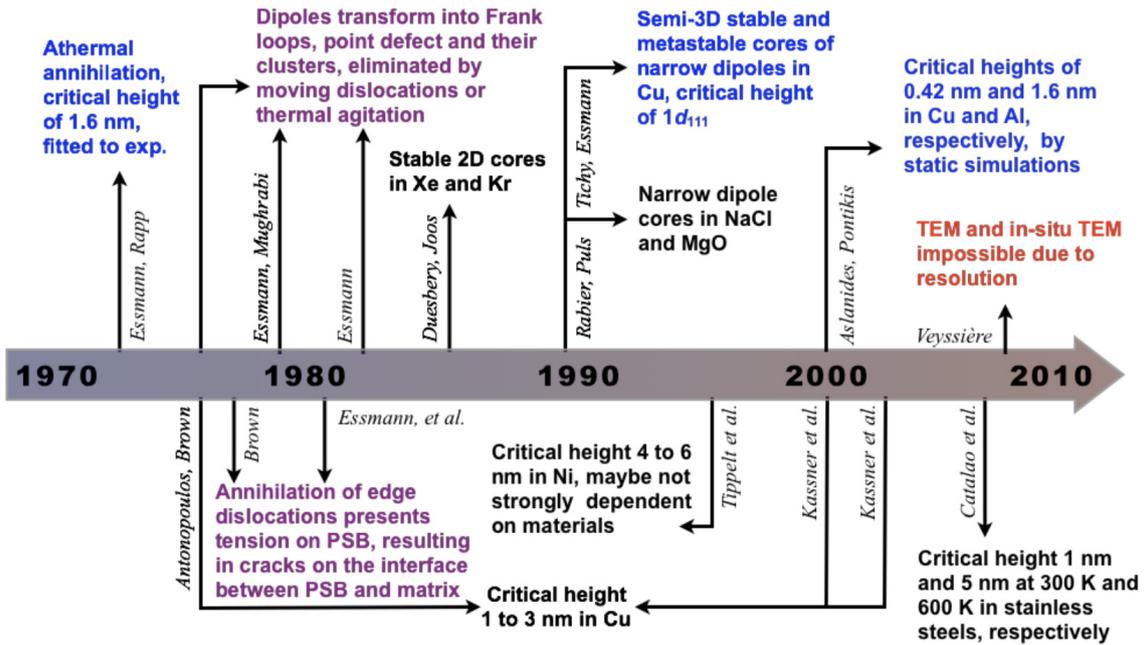


Figure I.20: *Chronicle of the early investigations on dislocation annihilation [87]*

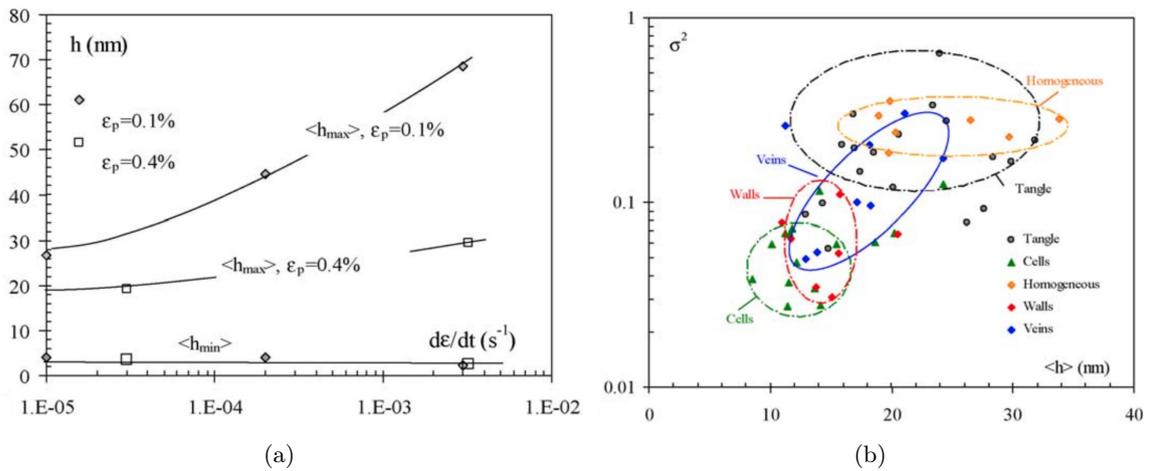


Figure I.21: *Mean values of h_{min} and h_{max} as a function of strain rate (a) and the variance σ^2 as a function of the mean dipole height $\langle h \rangle$ (b) ($T=823K$) [91].*

Cependant, les valeurs de h_{min} du nickel et de l'acier austénitique inoxydable peuvent être discutables car d'autres travaux ont montré qu'il est difficile d'obtenir une bonne résolution en dessous de 5 nm en MET pour mesurer des hauteurs dipôles de dislocations [92, 93]. Numériquement, l'étude des débris formés pour de faibles hauteurs de dipôles a été réalisée dans l'aluminium [93], puis dans le cuivre, le nickel et l'alliage TiAl [94]. Les auteurs ont observé que ces débris ressemblent principalement à des lacunes, des dipôles fautes et des tétraèdres de fautes d'empilement. En effet, en plus des mouvements non conservatifs des marches formées dans un matériau sollicité cycliquement, il est possible aussi de créer des lacunes par annihila-

tions des dipôles de dislocations coins [67–69] Ainsi, lorsque la hauteur de dipôle se situe entre ces deux hauteurs critiques, h_{min} et h_{max} , le dipôle possède une configuration stable qui augmente l'énergie élastique du cristal par rapport à une configuration avec deux dislocations coins isolées [95].

I.3.C.b Stability of edge dislocation dipoles

La stabilité d'une telle configuration peut être possible en étudiant le comportement élastique du dipôle. Supposons deux dislocations formant cette configuration (notées 1 et 2), la force due à la dislocation 1 sur la dislocation 2, $\vec{f}_{(1 \rightarrow 2)}$ (figure I.22(a)) est déterminée à l'aide de la formule de Peach-Koehler [59, 65]:

$$\vec{f}_{(1 \rightarrow 2)} = (\bar{\sigma}_{(1)} \cdot \vec{b}_{(2)} \wedge \vec{l}_{(2)}) \quad (\text{I.13})$$

Avec $\vec{b}_{(2)}$ le vecteur de Burgers de la dislocation 2, $\bar{\sigma}_{(1)}$ le tenseur de contraintes de la dislocation 1 agissant sur la dislocation 2 (dont les composantes sont les équations (I.6)) et $\vec{l}_{(2)}$ un vecteur parallèle à la ligne de la dislocation 2.

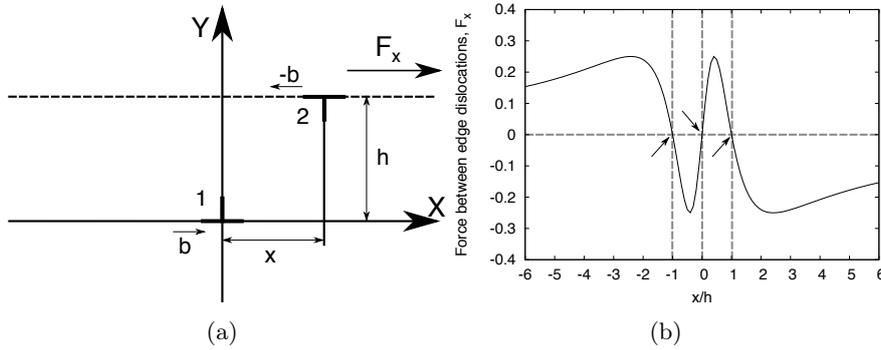


Figure I.22: Edge dislocation dipole configuration (a) (adapted from [77]). Glide force F_x of dislocation 1 acting on dislocation 2 (b). The unit force of F_x is $\mu b^2 / (2\pi(1-\nu)h)$ (adapted from [64]).

En développant l'équation (I.13), nous obtenons:

$$\vec{f}_{(1 \rightarrow 2)} = \left[\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{(2)} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right] \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ l_{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{(2)}\tau_{xy}l_{(2)} \\ -b_{(2)}\sigma_{xx}l_{(2)} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.14})$$

Dans l'équation (I.14), deux composantes de $\vec{f}_{(1 \rightarrow 2)}$ sont non nulles: $f_x = b_{(2)}\tau_{xy}l_{(2)}$ et $f_y = -b_{(2)}\sigma_{xx}l_{(2)}$. Le premier terme f_x illustre la force de glissement de la dislocation 1 sur la dislocation 2 et le second terme f_y correspond à la force de montée de la dislocation 1 sur la

dislocation 2. Ainsi, l'équation (I.15) représente la force de glissement par unité de ligne.

$$\frac{f_x}{l_{(2)}} = b_{(2)}\tau_{xy} = \frac{\mu b_{(1)}b_{(2)} x(x^2 - h^2)}{2\pi(1 - \nu)(x^2 + h^2)^2} \quad (\text{I.15})$$

La stabilité d'un dipôle de dislocations coins³ est déterminée en introduisant une contrainte τ_{xy}^{app} qui est une contrainte appliquée à la dislocation 2. Soit une force de cisaillement appliquée à un dipôle de dislocations coins:

$$\frac{f_x^{app}}{l_{(2)}} = b_{(2)}\tau_{xy}^{app} \quad (\text{I.16})$$

Une telle configuration est à l'équilibre lorsque la condition $f_x^{app} + f_x = 0$ est remplie, ainsi à partir de l'équation (I.15), nous obtenons:

$$\tau_{xy}^{app} = \frac{-\mu b_{(1)} x(x^2 - h^2)}{2\pi(1 - \nu)(x^2 + h^2)^2} = -\frac{\mu b}{2\pi(1 - \nu)h} \frac{\beta(\beta^2 - 1)}{(\beta^2 + 1)^2} \quad (\text{I.17})$$

Avec $\beta = x/h$. La figure I.22(b) représente l'évolution de la contrainte à appliquer (τ_{xy}^{app}) pour une position et une hauteur données d'un dipôle de dislocations [65, 77]. Ici, la contrainte est égale à 0 lorsque $x=0$ (la dislocation 2 est au dessus de la dislocation 1) et $x=h$ (l'angle entre les deux dislocations est de 45°). Enfin, pour déterminer la contrainte critique à appliquer τ_P pour rompre l'équilibre la configuration de dipôle de dislocations à une distance x , il faut dériver l'équation (I.17) en fonction de τ_{xy} afin de connaître ses extremums dont le développement est disponible dans les travaux de Cai et Nix [65]:

$$\frac{\partial \tau_{xy}^{app}}{\partial x} = -\frac{\mu b}{2\pi(1 - \nu)h} \frac{(3\beta^2 - 1)(\beta^2 + 1) - 4\beta^2(\beta^2 - 1)}{(\beta^2 + 1)^3} = 0 \quad (\text{I.18})$$

Soit

$$-(3\beta^2 - 1)(\beta^2 + 1) + 4\beta^2(\beta^2 - 1)(\beta^2 + 1)^3 = 0 \quad (\text{I.19})$$

Les racines de cette expression sont [65]:

$$\begin{aligned} \beta &= \pm\sqrt{3 + \sqrt{8}} \\ \beta &= \pm\sqrt{3 - \sqrt{8}} \end{aligned} \quad (\text{I.20})$$

En utilisant ces quatre racines dans l'équation (I.18), la contrainte à appliquer pour rompre

³En supposant que la température du système est suffisamment basse pour ne pas observer de phénomènes de montées de dislocations

l'équilibre d'un dipôle de dislocations coins τ_P est égale à [65, 77, 93]:

$$(\tau_{xy}^{app})_{max} = \tau_P = \frac{\mu b}{8\pi(1-\nu)h} \quad (\text{I.21})$$

Ainsi, lorsque la contrainte appliquée est supérieure à cette contrainte, le dipôle est décomposé, le champ τ_{xy} appliqué par la dislocation 1 sur la dislocation 2 n'est plus assez élevé pour la retenir.

La contrainte τ_P dépend des propriétés élastiques du métal (μ et ν) et de la hauteur h du dipôle. Dans une structure de mur dipolaire développée par la fatigue, il est possible de déterminer une hauteur de dipôle moyenne en fonction de la densité de dislocations présentes dans cette phase. En effet, si les dipôles dans ce mur sont équidistants et s'ils forment un angle de 45° entre eux, la densité de dislocations ρ , qui est le nombre de dislocations par unité d'aire, est égale à $1/(2h^2)$ (voir figure I.23(a)), soit $h = 1/\sqrt{2\rho}$ [65].

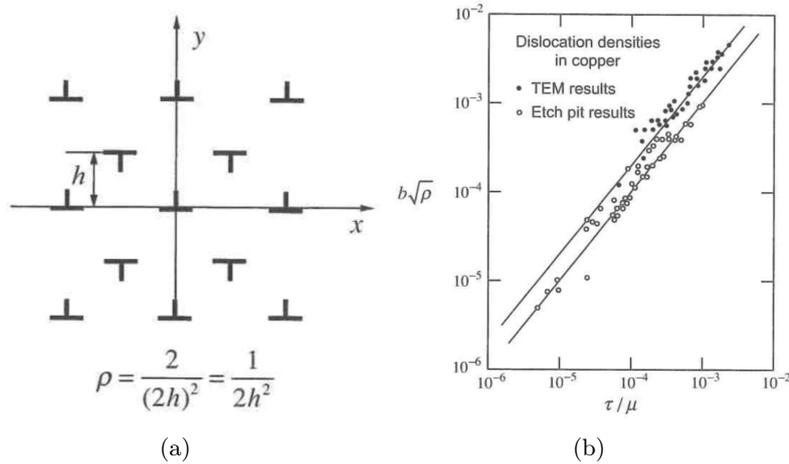


Figure I.23: *Oppositely signed edge dislocations in an array (Taylor lattice) (a) [65]. Relationship between the dislocation density and flow stress in copper showing the validity of the Taylor relation (b) [65, 96].*

En utilisation cette relation dans l'équation (I.19), la contrainte critique devient l'équation suivante, aussi appelée relation de Taylor:

$$\tau_P = \frac{\mu b_{(1)}}{8\pi(1-\nu)h} = \frac{\mu b_{(1)}\sqrt{2\rho}}{8\pi(1-\nu)} = \alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (\text{I.22})$$

Avec $\alpha = \sqrt{2}/(8\pi(1-\nu)) \sim 0.1$ aussi appelé le facteur de Taylor qui représente un coefficient de durcissement du matériau [19, 58, 97–100]. Expérimentalement, Mecking et Kocks ont montré que la contrainte d'écoulement plastique du cuivre pure est proportionnelle à la racine carré de la densité de dislocations avec un $\alpha_{exp} \sim 0.5 - 1$ pour une traction simple (voir la figure I.23(b)) [96]. Cette valeur de α_{exp} est du même ordre de grandeur que le résultat obtenu par l'équation

(I.22), ce qui valide la relation de Taylor, même si le matériau est déformé en traction. α représente l'interaction entre les dislocations dans différentes microstructures et peut alors être différent selon les stades de déformation du métal, mais reste toujours principalement entre 0.2 et 1 [19, 100].

I.3.D Formation of vacancy during fatigue

En plus des dislocations, des défauts ponctuels tels que les lacunes sont continuellement produits avec la déformation plastique lors des essais de fatigue sur des métaux CFC. Le lecteur peut lire les travaux de Man *et al.* pour une revue plus détaillée des phénomènes induisant la formation de ces défauts ponctuels [101]. Ces derniers sont induits par différents phénomènes tels que l'annihilation de dislocations coins ou le mouvement non conservatif des marches de dislocations (voir la figure I.24) [60, 64].

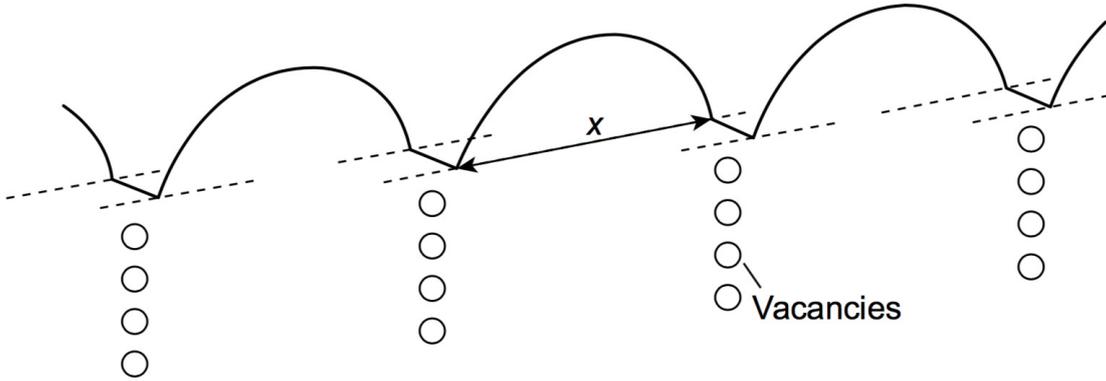


Figure I.24: *Glide of a jogged dislocation producing trails of point defects* [64].

Dans les travaux d'Essmann *et al.*, les auteurs ont développé des modèles décrivant l'évolution de la densité de défauts ponctuels C_V en fonction de la déformation γ à l'aide de l'équation suivante [67, 89]:

$$\frac{dC_V}{d\gamma} = \left(\frac{Zh^2\rho}{2} - \frac{2y_p}{b} C_V \right) c_e \quad (\text{I.23})$$

Avec Z the nombre d'atome par unité du volume, la h hauteur moyenne entre chaque dislocation coins, ρ la densité de dislocation, c_e la fraction de déformation γ porté par les dislocations coins et la distance y_p vient de l'hypothèse qu'une lacune est balayée par une dislocation mobile au-dessus ou en-dessous du plan de glissement d'une dislocation. Lorsque la densité de dislocations atteint sa valeur à saturation (ρ^{sat}) avec le niveau de déformation, la densité de lacunes

sature aussi et cette limite s'écrit [67, 89]:

$$C_V^{sat} = \frac{Zh^2b}{4y_p} \rho^{sat} \quad (\text{I.24})$$

Cependant, ces modèles décrivent seulement la formation de défauts ponctuels. Dans les travaux de Polák *et al.* [68, 69, 101, 102], les auteurs ont montré que la production de lacunes $p(\varepsilon_{ap})$ peut être atténuée par différents mécanismes. Ces mécanismes sont l'annihilation de lacunes par le balayage des boucles de dislocations et la migration de lacunes d'une microstructure à une autre. Ainsi, la formation de lacunes est décrite par [101, 102]:

$$\frac{dC_{Vac}}{N} = p(\varepsilon_{pa}) - (A + M(T))C_{Vac} \quad (\text{I.25})$$

Avec $p(\varepsilon_{pa})$, la vitesse de production de lacunes dépendante de l'amplitude de déformation plastique locale ε_{pa} , A la vitesse d'annihilation des lacunes due aux balayages des boucles de dislocations et $M(T)$ la vitesse de migration des lacunes se déplaçant d'une microstructure à une autre, qui est très dépendante de la température. Afin de vérifier ce modèle, Polák et Sauzay ont adapté l'équation (I.25) sans le terme $M(T)$ pour des concentrations de lacunes mesurées par résistivité dans le cuivre monocristallin [69]. La figure I.25(a) présente l'évolution de la concentration de lacunes mesurée à basse température (~ 77 K) et déterminée analytiquement à partir de l'équation (I.25) dans le cas où le terme $M(T)$ est nul. La figure I.25(b) présente l'évolution de la solution de cette même équation et présente la concentration de lacunes dans du cuivre recuit pendant 20 min à 363 K avant la mesure.

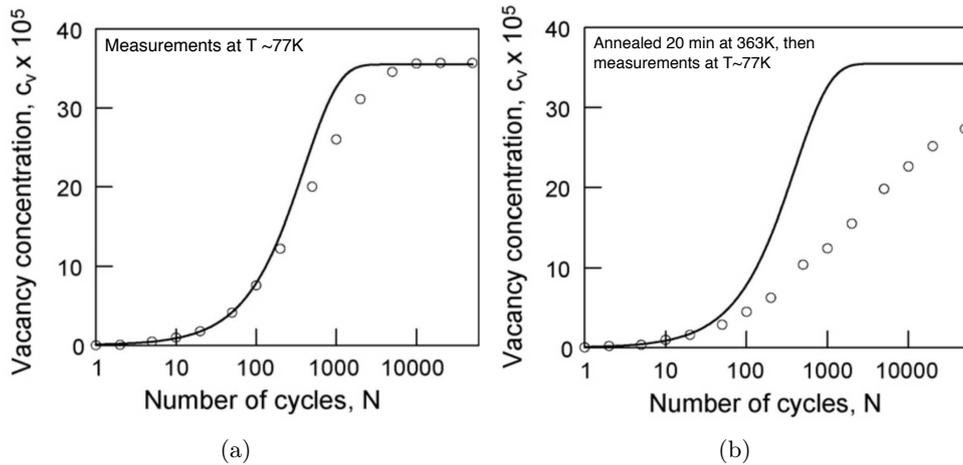


Figure I.25: Vacancy concentration as a function of the number of cycles derived from resistivity measurement at liquid nitrogen temperature (open circles) (a) and after an intermediate annealing at 363 K for 20 min (b) [69]. The black lines are a fitted equation in the case of immobile vacancy.

Dans ce cas, le cuivre a été recuit et une baisse de la concentration en lacunes est observée,

mettant en avant l'importance de la température sur la mobilité et l'annihilation de ces défauts. Ainsi, l'augmentation de la température rend les lacunes plus mobiles et lorsque la température atteint des valeurs plus élevées, ces défauts vont s'annihiler, libérant une énergie qui pourra être mesurée par calorimétrie [103–105].

En conclusion, les essais cycliques génèrent des microstructures et des hétérogénéités dans le nickel monocristallin qui sont basées principalement sur la présence de dislocations et de lacunes. Dans ces travaux de thèse, nous nous intéressons entre autres à l'évolution de la concentration de lacunes dans le nickel avec et sans soluté en fonction de la déformation plastique. Par conséquent, nous présentons dans la suite de cet état de l'art l'effet de l'hydrogène sur le nickel monocristallin et son interaction avec les défauts induits par la fatigue.

I.4 Hydrogen in strained FCC crystals

I.4.A Hydrogen embrittlement mechanisms

Depuis les premiers travaux de Johnson qui mettent en évidence la fragilisation par l'hydrogène des métaux, plusieurs modèles ont été proposés pour décrire ce phénomène [3]. Le lecteur peut se référer aux travaux de Hirth, Lynch ou encore Robertson pour une revue plus détaillée de ces mécanismes [7–9]. Tous ces modèles sont proposés afin d'expliquer la fissuration favorisée par l'incorporation du soluté dans différents métaux. La revue réalisée par Lynch décrit les différents scénarii envisagés et sont présentés sur la figure I.26 [106].

Les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène sont basés sur des mécanismes élémentaires de diminution de différents types d'énergie. Ces mécanismes peuvent être assimilés à la réduction de [107, 108]:

- l'énergie de cohésion des interfaces⁴ due à la ségrégation de l'hydrogène (appelé "hydrogen enhanced decohesion/HEDE") [109–113] et de surface [114, 115].
- l'énergie de formation de défauts tels que les lacunes, amas de lacunes (appelé "superabundant vacancies formation/SAV") [116–120] ou encore des hydrures (souvent appelé "hydride formation and cleavage") [121–123].
- l'énergie associée à l'émission de dislocations (appelé "hydrogen enhanced localisation plasticity/HELP") [124–127] qui propose que le soluté favorise la localisation de la plasticité à travers un écrantage élastique et/ou électronique.

⁴Réseau cristallin, joint de grain, interphase, etc...

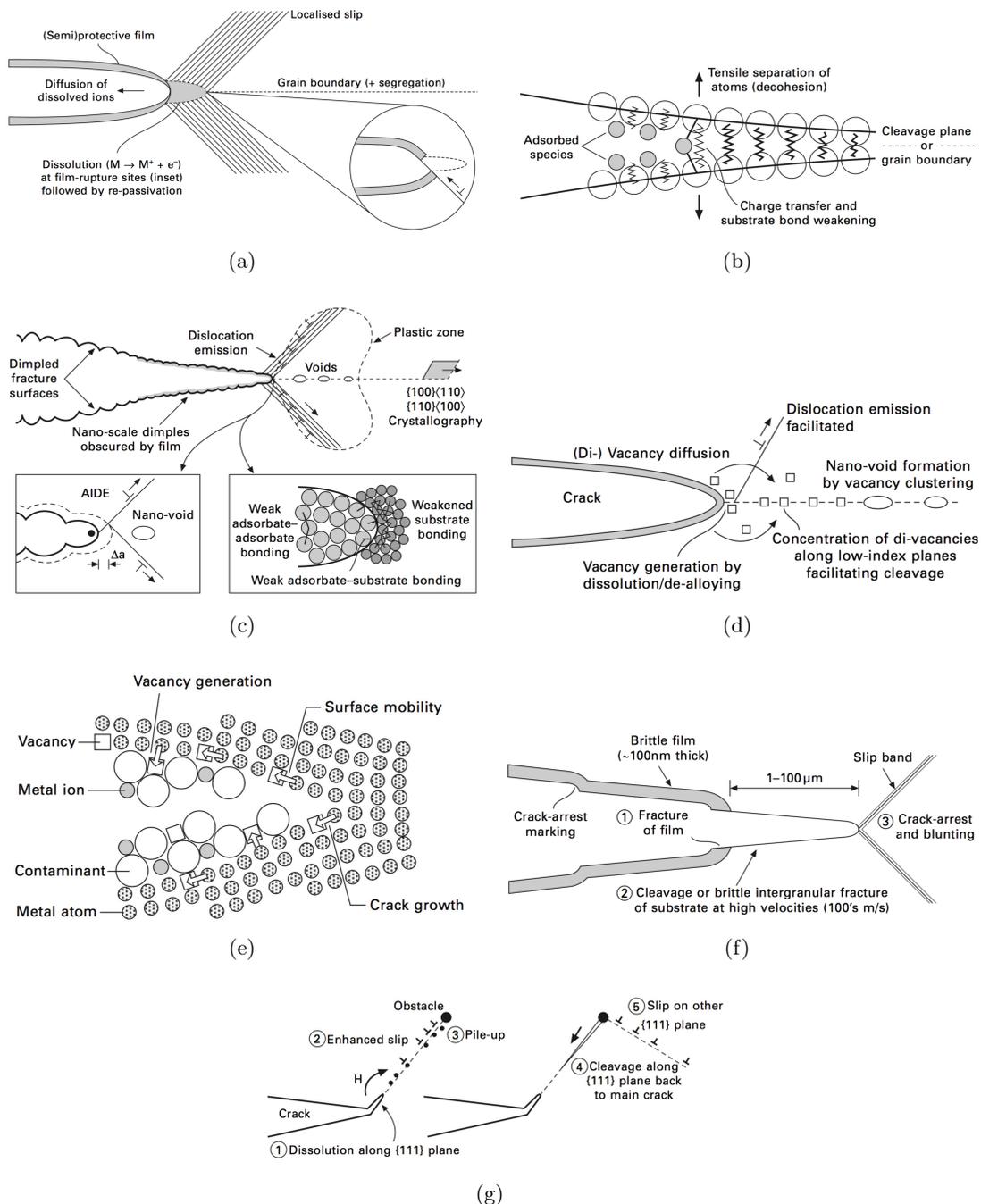


Figure I.26: Different sketches illustrating the different stress corrosion cracking (SCC) induced by hydrogen [106]. Slip-dissolution mechanism for SCC involving rupture of oxide films at crack tips due to localised slip and then repassivation behind crack tips (a). Adsorption-induced decohesion mechanism (b). Adsorption-induced dislocation-emission (AIDE) mechanism for trans-granular SCC involving coalescence of cracks with nano-voids (or microvoids) in the plastic zone ahead of crack tips (c). Various vacancy-based mechanisms for SCC (d). Surface mobility mechanism of SCC, involving surface-diffusion of atoms away from an atomically sharp, elastic stressed crack tip (e). Film-induced cleavage mechanism (f). Corrosion-enhanced localised plasticity mechanism of SCC (g).

Naturellement, il est aussi possible que la fragilisation par l'hydrogène des métaux se produit par la combinaison de ces mécanismes élémentaires, comme illustré dans les travaux de Lynch [8].

Par conséquent, Kirchheim a développé un modèle en utilisant l'énergie d'adsorption isotherme de Gibbs (qui a été initialement utilisé par Petch et Stables pour l'hydrogène [114, 115]), à l'aide de l'équation (I.26). Ensuite, il a adapté cette équation pour des atomes se déplaçant vers des défauts cristallins tels que des lacunes, dislocations et fautes d'empilement en utilisant le terme "defactants" (pour "defect acting agents") [128].

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A \text{ ou } \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_A} \right|_{n_B, T, a} = -\Gamma_A \quad (\text{I.26})$$

Avec $d\gamma$ l'énergie de surface réduit par la ségrégation du soluté A , μ_A le potentiel chimique de A dissout dans le matériau B contenant n_B atomes. En utilisant la surface d'aire a constante et l'excès de soluté A dans le voisinage d'un défaut par rapport au cristal parfait Γ_A peut être déterminé [128, 129]. Ainsi, les modèles de fragilisation par l'hydrogène proposés basés sur l'adoucissement par solution solide, la plasticité localisée, la fragilisation du métal due aux précipités ou à la formation de lacunes ont pu être explicités à l'aide de la thermodynamique [129].

I.4.B Insertion and diffusion of hydrogen in bulk nickel

De part sa petite taille, l'hydrogène peut se déplacer dans un matériau de différentes manières (diffusion interstitielle, par la mobilité des dislocations, joints de grains,...)⁵. En utilisant un matériau monocristallin présentant une densité de dislocations faible, le principal mécanisme de diffusion est la diffusion interstitielle. Dans un cristal CFC, il existe deux types de sites interstitiels: les sites tétraédriques et octaédriques, qui sont représentés sur la figure I.27.

Il a été observé par diffraction de neutrons que le soluté occupe préférentiellement les sites octaédriques [130]. Cela s'explique assez facilement car dans un cristal CFC, le volume d'excès de ces sites est plus élevé que pour les sites tétraédriques. Des calculs *ab initio* ont confirmé que l'énergie d'insertion d'hydrogène dans le nickel (E_{ins}) est plus élevée lorsque le soluté est dans un site tétraédrique par rapport à un site octaédrique (tableau I.1).

Ainsi, l'atome d'hydrogène diffuse de site octaédrique en site octaédrique dans le nickel monocristallin. Cependant, le coût énergétique pour ce chemin de diffusion directe est relativement élevé (point M de la figure I.28).

Wimmer *et al.* ont montré numériquement que la diffusion du soluté entre deux sites octaédriques se faisait indirectement *via* un site tétraédrique dans lequel le soluté est métastable

⁵Le lecteur peut se référer aux travaux de Oudriss pour plus d'informations sur les autres de diffusion de l'hydrogène [10].

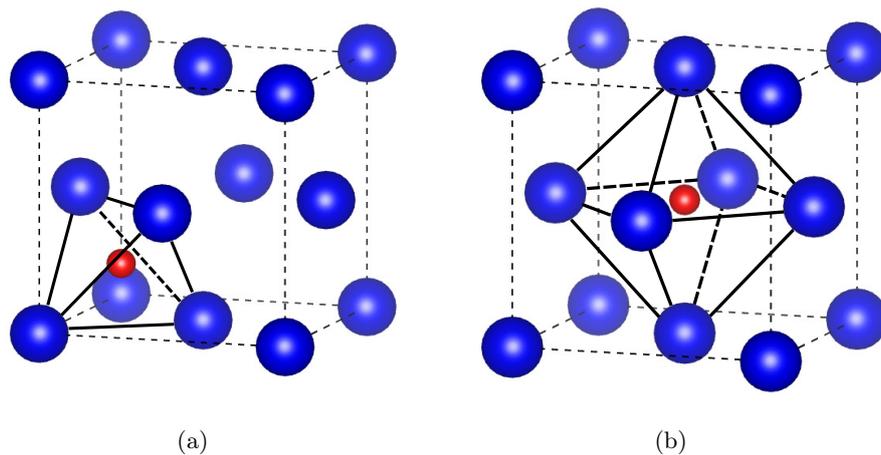
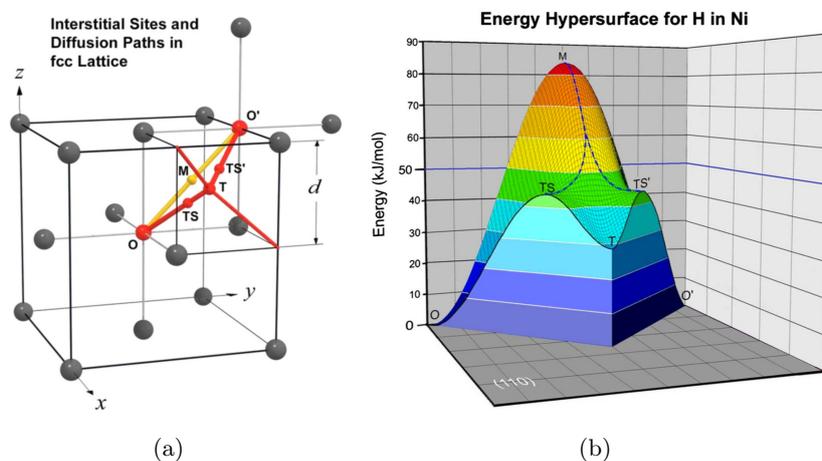


Figure I.27: Tetrahedral (a) and octahedral (b) interstitial sites in FCC crystal.

Table I.1: Hydrogen insertion energy in nickel at 0 K in tetrahedral and octahedral interstitial sites from DFT calculations [131].

Reference	Conditions	E_{ins} (eV) tetra	E_{ins} (eV) octa
Wimmer <i>et al.</i> (2008) [132]	DFT-GGA	0.40	0.08
You <i>et al.</i> (2013) [133]	DFT-GGA	0.40	0.09
Nazarov <i>et al.</i> (2014) [134]	DFT-GGA	0.29	0.05
Connétable <i>et al.</i> (2014) [135]	DFT-PW91	0.31	0.09
Matsumoto <i>et al.</i> (2014) [136]	DFT-GGA	0.30	0.09
Metsue <i>et al.</i> (2016) [131]	DFT-GGA	0.37	0.11


 Figure I.28: Conventional FCC unit cell with an interstitial atom diffusing from an octahedral site O to a nearest-neighbour octahedral site O' located at a distance d in the z direction. M is the midpoint between O and O' along the $[100]$ direction and T denotes a tetrahedral interstitial site. The equivalent transition states are labeled TS and TS' (a). Energy hypersurface of hydrogen in the $(0\bar{1}1)$ plan. Note the pronounced local minimum at the tetrahedral site T and two transition states TS and TS' along the path from O to O' (b) [132].

(figure I.28) [132]. Il faut noter que ce processus de diffusion a lieu dans des cristaux CFC parfaits (où il n'y a ni lacunes, ni impuretés, ni dislocations...). En présence de défauts, l'hydrogène

peut diffuser plus rapidement ou être piégé localement.

I.4.C Enhancement of vacancy formation with hydrogen

Il est admis dans la littérature que l'hydrogène favorise la formation des lacunes dans les métaux dont le nickel [104, 119, 137–140]. L'une des évidences expérimentales est présentée dans les travaux de Fukai *et al.* où les auteurs ont mesuré la variation temporelle du paramètre de maille du nickel à hautes températures ($T > 600^\circ\text{C}$) et sous hautes pressions d'hydrogène ($P_{H_2} > 3 \text{ GPa}$) par diffraction des rayons X (voir figure I.29(a)) [137]. Cette diminution du paramètre de maille en fonction du temps a été attribuée à la présence d'une quantité conséquente de lacunes qui est formée au fur et à mesure que le soluté diffuse dans le matériau. Une façon d'expliquer comment l'hydrogène favorise la formation de lacunes est de supposer qu'une lacune en présence du soluté prend la forme d'un amas d'hydrogène, l'énergie de formation de cet amas e_f^{cl} s'écrit [6]:

$$e_f^{cl} \approx e_f^{Vac} - \sum_i e_{b,i} \quad (\text{I.27})$$

Avec e_f^{Vac} l'énergie de formation d'une lacune dans un cristal sans hydrogène et $\sum_i e_{b,i}$ la somme des énergies de liaisons hydrogène-lacunes pour amas d'hydrogène d'ordre i . Par conséquent, une augmentation de la concentration de lacunes en présence d'hydrogène peut être noté suite à la diminution de l'énergie de formation de ce défaut.

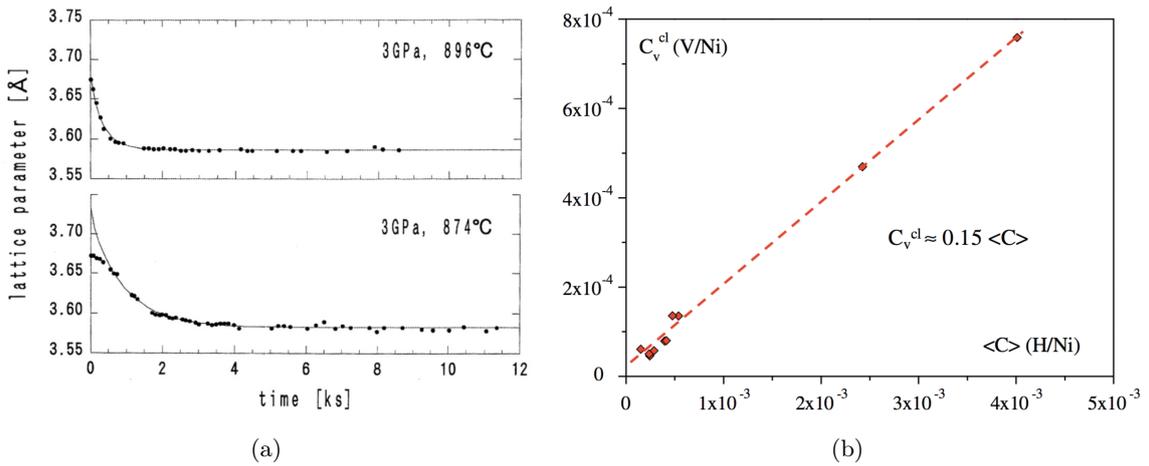


Figure I.29: Temporal variation of the lattice parameter measured under a hydrogen pressure of 3 GPa, at 1170 K and 1150 K [137]. Average vacancy concentration measured by DSC as function of the hydrogen concentration [104].

D'autre part, en réalisant des essais mesurés par calorimétrie, Oudriss *et al.* ont pu quantifier la concentration de lacunes en fonction de la concentration d'hydrogène dans du nickel

polycristallin qui est présenté sur la figure I.29(b) [10, 104]. Dans ces travaux, les auteurs ont incorporé le soluté par polarisation cathodique et ont observé une augmentation linéaire de la concentration de lacunes avec la concentration d'hydrogène avec un coefficient linéaire égal à 0.15. Ce coefficient est plus faible que celui déterminé dans les travaux de Harada *et al.* [138] mettant en évidence la dépendance de ce coefficient en fonction de l'état cristallographique du matériau et des conditions de chargement.

L'étude de l'interaction entre le soluté et ce défaut ponctuel dans le nickel a aussi été conduite à l'échelle atomique à l'aide de calculs *ab initio* [131, 134, 135]. Dans les travaux de Nazarov *et al.*, la solubilité de l'hydrogène a été étudiée dans le nickel (et dans d'autres métaux CFC) contenant des mono- et bilacunes [134]. D'autre part, Metsue *et al.* ont calculé la solubilité de l'hydrogène et la concentration de lacunes du nickel monocristallin à température finie [131]. Ici, les auteurs ont notamment montré que les vibrations du réseau ont un effet important sur la solubilité et l'énergie libre du système hydrogène-lacune. Cette interaction est d'autant plus importante lorsque le soluté est localisé dans le coeur de la lacune.

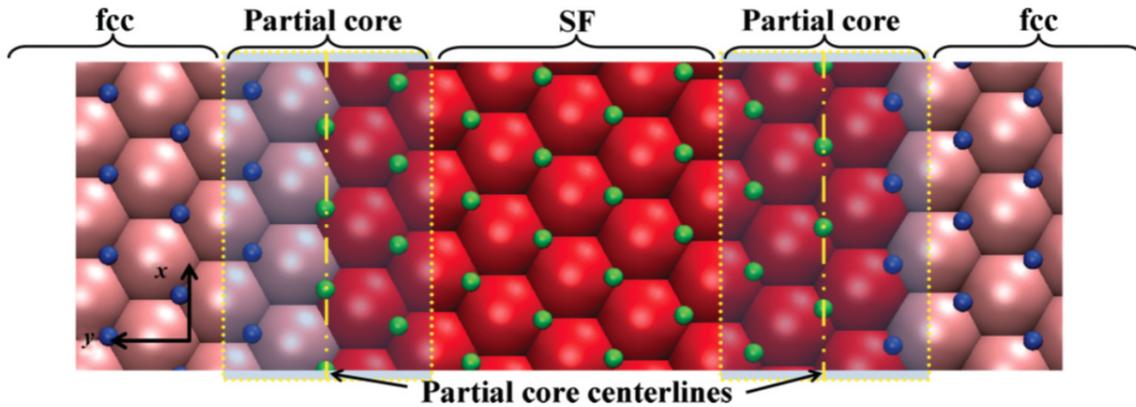
I.4.D Hydrogen in the vicinity of dislocations

Dans un cristal contenant une dislocation, le soluté s'insère plus favorablement dans la zone de tension de la dislocation [51, 60, 141, 142]. Ainsi, Tang et El-Awady ont évalué numériquement l'interaction du soluté en fonction de sa position autour des dislocations coin et vis [143]. Ils ont représenté en vue de dessus l'organisation atomique d'une dislocation vis⁶ sur la figure I.30(a). Les atomes roses et bleus représentent les atomes organisés en structure CFC et les atomes de la faute d'empilement sont représentés en rouge et en vert ("SF"). Les parties grisées, indiquant "partial core", représente les deux dislocations partielles de la dislocation vis [143].

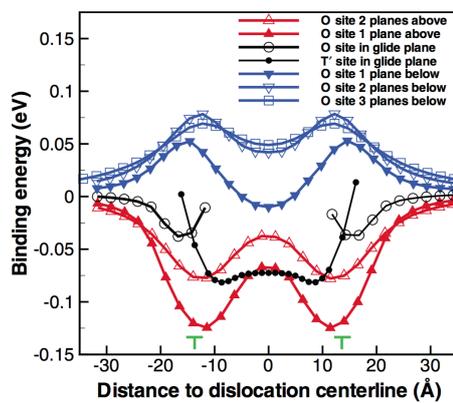
Dans la partie "SF" de la figure I.30(a), la structure n'est plus CFC mais hexagonale compacte (HC). Le volume d'excès du site tétraédrique est plus élevé que le volume d'excès d'un site octaédrique dans ce type de structure. Par conséquent, le soluté va s'incorporer plus facilement dans ces sites interstitiels lorsqu'il est situé dans la faute d'empilement entre les deux dislocations partielles. C'est pour cette raison que l'énergie de liaison du soluté avec la dislocation est la plus faible dans un site tétraédrique du ruban fauté sur les figures I.30(b) et (c). Ces figures représentent l'énergie de liaison d'un soluté dans un site interstitiel en fonction de sa position (avec l'origine au milieu des deux dislocations partielles de Shockley) [143].

Les calculs ont été conduits pour des solutés situés dans un plan de glissement de la dislocation (en noir), mais aussi pour des solutés situés dans des plans qui sont en-dessous (en bleu)

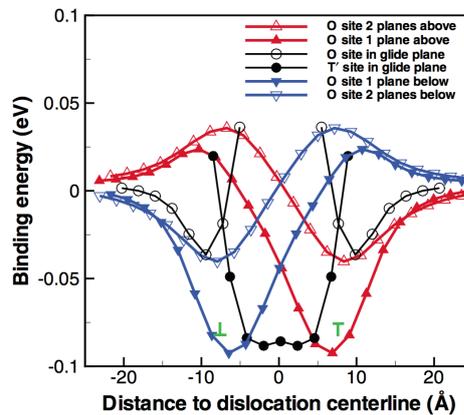
⁶Une dislocation coin possède la même organisation avec une largeur de la faute d'empilement plus élevée.



(a)



(b)



(c)

Figure I.30: Top view of a (111) slip plane of the equilibrium configuration of a screw dislocation in nickel. The FCC and non-FCC atoms in the lower plane are visualised by large pink and red spheres, respectively, while FCC and non-FCC atoms in the upper plane are visualised by small blue and green spheres, respectively. The transition regions from a perfect FCC to a SF are indicated as partial core (a). Binding energy of interstitial hydrogen to edge (b) and screw (c) dislocations. The positions of the Shockley partial cores are shown by T and inverse T symbols [143].

et au-dessus (en rouge) de la dislocation dissociée. La figure I.30(b) présente l'énergie de liaison autour d'une dislocation coin. Ici, Tang et El-Awady ont montré que l'énergie était la plus basse lorsque le soluté est situé dans des plans qui sont au-dessus des dislocations partielles (zone de tension) [143]. Cette énergie est aussi plus faible lorsque le soluté se situe dans les zones de tension des composantes coins des partielles de Shockley de la dislocation vis (figure I.30(c)). Cependant, la zone en tension de la composante coin d'une partielle de Shockley est proche de la zone en compression de la seconde dislocation partielle pour une dislocation vis dissociée. Cela favorise ainsi l'hydrogène dans la faute d'empilement lorsqu'il est situé entre les deux partielles [143]. Par conséquent, si le soluté se situe dans la faute d'empilement, des effets d'épinglages auront forcément lieu et généreront le déplacement de dislocation en glissement dévié. D'autre

part, Wen *et al.* ont réalisé des simulations en dynamique moléculaire (DM) sur l'influence de l'hydrogène sur le glissement dévié des dislocations [144]. Les auteurs ont montré que le soluté augmente la distance de dissociation des dislocations vis, augmentant ainsi l'énergie d'activation du glissement dévié. Un moyen de vérifier cela expérimentalement est de mesurer la taille des cellules de dislocations induites par la fatigue pour du nickel avec et sans hydrogène. Le soluté perturbant le mouvement de glissement dévié, les tailles des cellules doivent être plus élevées pour les systèmes Ni-H à déformation plastique égale.

Contrairement à la dislocation vis, Pezold *et al.* ont montré que l'hydrogène réduisait la largeur de la faute d'empilement pour une dislocation coin [145]. Dans leurs travaux, les auteurs suggèrent que l'hydrogène accumulé dans la zone en tension de la dislocation coin dans le nickel forme localement des hydrures qui amplifient l'effet d'écrantage décrit par le mécanisme HELP. Ce mécanisme propose que le soluté favorise la mobilité des dislocations et une localisation de la plasticité à travers un écrantage élastique et/ou électronique [124, 125, 127, 142]. L'effet du soluté sur la force d'une dislocation a été décrite en élasticité isotrope et par calculs numériques dans les travaux de Sofronis *et al.* et Chateau *et al.* [142, 146, 147]. En effet, les auteurs ont supposé que le soluté est l'élément qui sert d'écrantage entre les dislocations coins de vecteur de Burgers de même signe (voir figure I.31(a)). Ce coefficient d'adoucissement (ou d'écrantage) S a pour expression [127, 142]:

$$S(T, c_H) = \frac{S_0}{1 + \beta \frac{T}{c_H}} \quad (\text{I.28})$$

Avec T la température, c_H la concentration en hydrogène, S_0 la valeur asymptotique à 0K du coefficient S égale à 0.75 et β :

$$\beta = \frac{9(1 - \nu)RV_M}{2E\bar{V}^2} \quad (\text{I.29})$$

Où ν est le coefficient de Poisson, R la constante des gaz parfaits, V_M le volume molaire du métal, E le module d'Young du métal hôte et \bar{V} le volume molaire partiel de l'hydrogène. Ainsi, les auteurs ont pu déterminer le coefficient d'adoucissement qui est présenté en fonction de la température et de la concentration en hydrogène sur la figure I.31(b).

Ici, il est observé que ce coefficient d'adoucissement augmente avec la concentration initiale en hydrogène et la diminution de la température. Donc, dans le cas où des hydrures sont formées localement dans l'atmosphère de Cottrell de la dislocation coin, le mécanisme HELP est accentué et le coefficient d'adoucissement S doit être aussi amplifié. Cette formation locale d'hydrures est supportée par des études expérimentales qui a permis aux auteurs de décrire l'interaction de l'hydrogène avec une dislocation coin dans le palladium [148]. La présence de ce précipité

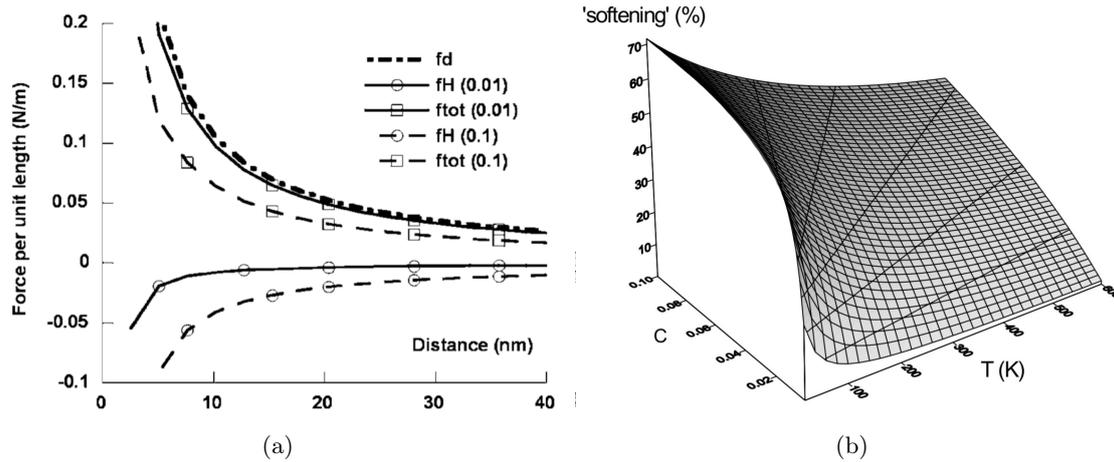


Figure I.31: *Interaction forces between two coplanar (and same signe) dislocations, as a function of their separation distance and the remote hydrogen concentration (a). f_d is the Peach-Köhler's force, f_H is the hydrogen component to the interaction forces and $f_{tot} = f_d + f_H$ is the total force in the presence of hydrogen with a mean concentration of 0.01 and 0.1 H/Ni. Screening of the pair interaction in case of pure nickel as a function of the temperature, and hydrogen concentration (b) [127].*

autour de la dislocation peut impacter de manière importante la contrainte de cisaillement d'une dislocation τ_{xy} , comme il est vu sur la figure I.32.

Une atmosphère de Cottrell contenant des hydrures (avec une concentration de 160, ou 310 ppm d'atomes d'hydrogène) impacte de manière plus importante le champ de contrainte autour de la dislocation que s'il y a 2500 ppm d'atomes d'hydrogène dans cette atmosphère (figure I.32(a)). La figure I.32(b) présente la contrainte de cisaillement τ_{xy} le long du plan de glissement de la dislocation pour ces différentes configurations. Ici, la contrainte diminue faiblement et induit un écrantage faible si l'interaction H-H n'est pas prise en compte. En revanche, la diminution de la contrainte est plus prononcée en présence d'hydrures et induit ainsi un écrantage plus élevé de la contrainte [145]. Cet écrantage est la base du mécanisme HELP et est en accord avec des simulations en éléments finis réalisées dans d'autres travaux [142, 146]. En effet, dans ces travaux, il a été montré analytiquement et numériquement que le soluté induit une diminution de la contrainte de cisaillement agissant sur les systèmes de glissement.

L'influence de l'hydrogène sur la stabilité des dipôles de dislocations coins a aussi été étudiée analytiquement dans les travaux de Yagodzinsky et Hänninen où les auteurs ont décrit le comportement élastique de cette configuration de dislocations en présence du soluté [149]. En effet, en utilisant les équations développées dans le livre de Hirth et Lothe [60], les auteurs ont pu exprimer l'énergie élastique et les forces liées au soluté concluant que l'effet d'écrantage est peu prononcé.

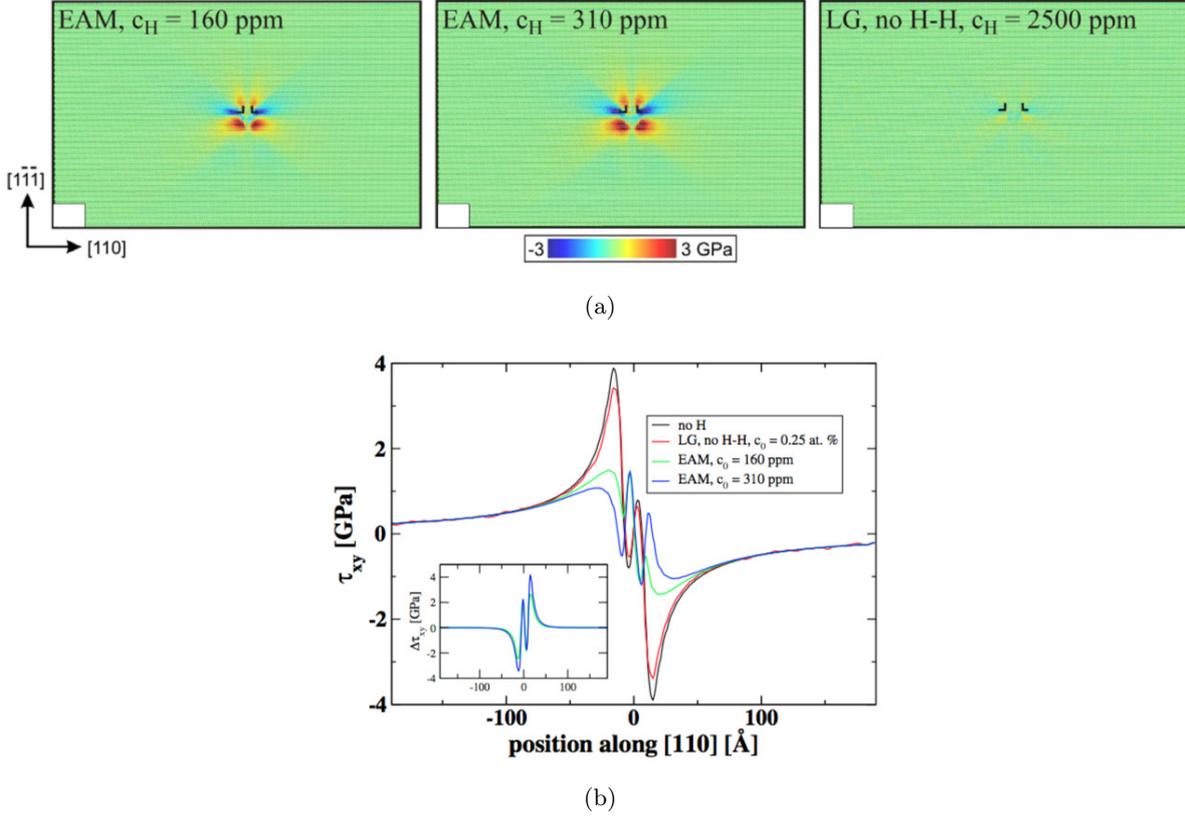


Figure I.32: Shear stress difference $\Delta\tau_{xy} = \tau_{xy}^H - \tau_{xy}^{H-free}$ in the vicinity of edge dislocation for Ni-H systems in the presence of hydride like precipitates with 160 and 310 at ppm of H, respectively predicted by EAM-based Monte-Carlo simulations. τ_{xy}^H represents the shear stress of the dislocation when hydrogen is incorporated and τ_{xy}^{H-free} is the shear stress of the dislocation without the solute. The right image presents the shear stress difference in the presence of 2500 ppm but with the absence of H-H interaction, with truncated lattice gas (LG) Hamiltonian (a). Variation of τ_{xy} along the glide plane of an edge dislocation in Ni (b) [145].

De la même manière que dans les travaux de Tang et El-Awady [143], Clouet a déterminé l'évolution de l'énergie d'interaction de la lacune avec une dislocation coin [150]. Contrairement au soluté, une lacune se situe préférentiellement dans la zone de compression d'une dislocation coin comme le montre la figure I.33. Ici l'impact de ce type du défaut a été étudié dans les travaux de Clouet [150, 151] pour des dipôles de dislocations. Dans ces travaux, les défauts ont été modélisés à l'aide des théories élastiques linéaires isotrope et anisotrope afin de décrire le coeur de la dislocation [151]. Cependant, aucune étude n'a été réalisée sur l'interaction entre hydrogène, lacunes induites par l'incorporation du soluté et dislocations dans un métal.

I.4.E Influence of hydrogen on strained structures in nickel single crystal

La plupart des travaux et des mécanismes proposés dans la littérature décrivant la fragilisation par l'hydrogène des métaux présente l'influence du soluté sur des structures déjà déformées.

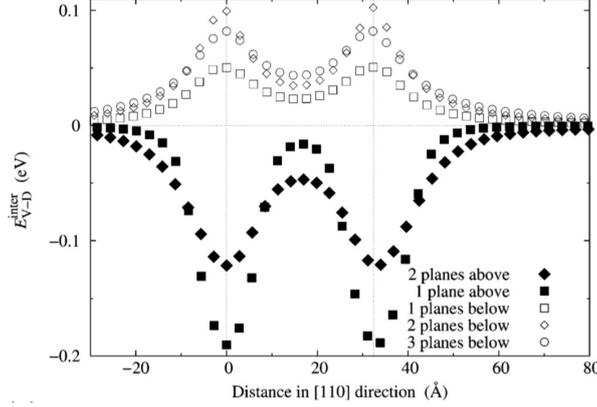


Figure I.33: Vacancy-dislocation interaction energy E_{V-D}^{inter} in Ni as a function of distance from the center of one of the two partial dislocations. Scans are performed in the $[110]$ direction for different $(\bar{1}11)$ planes lying above (in the compressive zone) or below (in the tensile zone) the glide plane [150].

Par conséquent, Barnoush et Vehoff ont proposé de revoir l'implication de l'hydrogène en début de déformation à l'aide de la nanoindentation electrochimique (ECNI) *in-situ* dans les métaux et notamment le nickel [152–155].

Les auteurs ont déterminé $z_{\tau(max)}$ et τ_{max} qui sont respectivement la position et la valeur de contrainte en cisaillement de l'indent lorsque la charge de l'indenteur P déclenche le pop-in⁷ via les équations (I.30) [157].

$$\begin{aligned} z_{\tau(max)} &= 0.48 \left(\frac{3PR}{4E_r} \right) \\ \tau_{max} &= 0.31 \left(\frac{6E_r^2}{\pi^3 R^2} \right)^{(1/3)} \end{aligned} \quad (I.30)$$

Avec R le rayon de l'indent⁸, et E_r le module d'Young réduit donné par l'équation (I.31) [157].

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (I.31)$$

Où E_s , E_i sont respectivement les modules d'Young de l'échantillon et de l'indent, ν_s et ν_i sont leurs coefficients de Poisson. En utilisant les théories classiques de nucléation des dislocations [60], il est possible ensuite d'écrire l'énergie libre nécessaire pour générer une boucle de dislocation ΔG de rayon r à l'aide de l'équation (I.32) suivante:

$$\Delta G = \frac{2 - \nu}{1 - \nu} \frac{\mu b^2 r}{4} \left(\ln \frac{4r}{\rho} - 2 \right) + \pi r^2 \gamma_{SFE} - \pi r^2 b \tau \quad (I.32)$$

⁷Un pop-in est la transition discrète du domaine élastique vers le domaine plastique observée en indentant un matériau [156]

⁸A la hauteur du pop-in, seul "l'arrondi" de l'indent est en contact avec le métal, de ce fait, cette "arrondi" peut être assimilé à un contact sphérique

Avec b la norme du vecteur de Burgers pour une dislocation partielle dans un cristal CFC, r le rayon de la boucle de dislocation nucléée, ρ le rayon du coeur de la dislocation et γ_{SFE} l'énergie de faute d'empilement. En remplaçant τ par les τ_{max} déterminés à partir des charges P déclenchant le pop-in, il est possible de représenter l'énergie ΔG nécessaire pour créer une boucle de dislocation de rayon r (figure I.34(a)).

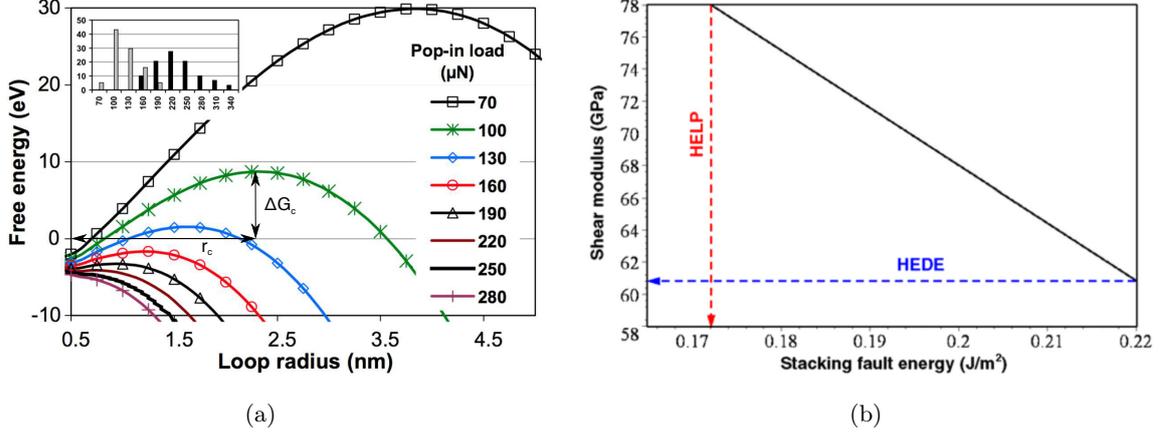


Figure I.34: Change in free energy of homogenous dislocation nucleation for nickel as a function of dislocation loop radius (r) for various experimentally observed pop-in loads. The activation energy for dislocation nucleation (ΔG_C) and critical loop radius (r_C) are shown for one of the curves (a). Possible changes in shear modulus (μ) and SFE (γ_{SFE}) due to hydrogen for overcoming the homogenous dislocation nucleation energy barrier. Exclusive change in shear modulus results in HEDE mechanism. Exclusive change in SFE results in HELP mechanism (b) [154].

Ensuite, il est possible de déterminer un ΔG_C et un r_C qui sont respectivement l'énergie d'activation de nucléation et le rayon de la boucle de dislocation dans un milieu homogène déclenché par l'indenteur. Enfin, en supposant que l'hydrogène impacte seulement le module de cisaillement ou l'énergie de faute d'empilement, les auteurs ont réécrit l'équation (I.32) dans le cas d'une nucléation homogène spontanée (*i.e.* $\Delta G = 0$) [154].

$$\tau_H = \frac{2 - \nu}{1 - \nu} \frac{\mu_H b}{4\pi r_C} \left(\ln \frac{4r_C}{\rho} - 2 \right) + \frac{\gamma_H}{b} \quad (\text{I.33})$$

La figure I.34(b) présente les possibles résultats obtenus de μ_H et γ_H pour un τ_H donné. Dans cette situation, si l'hydrogène affecte exclusivement le module de cisaillement, cela signifie que le soluté réduit la rigidité entre les liaisons métalliques (mécanisme HEDE) [154]. D'autre part, si une diminution de la faute d'empilement est notée par l'incorporation du soluté, la distance de dissociation entre deux dislocations partielles augmente. Dans le cas de dislocations vis, cette augmentation empêche la déviation de la dislocation et une localisation de la plasticité. Donc, si l'hydrogène affecte exclusivement l'énergie de faute d'empilement, le mécanisme HELP

est favorisé [154].

En début de déformation plastique par nanoindentation, il semblerait qu'il y ait un effet des deux mécanismes, c'est pourquoi il est important d'utiliser des modèles "hybrides" tels qu'ils sont résumés dans les travaux de Lynch [8]. Par conséquent, Barnoush et Vehoff ont utilisé le modèle de Kirchheim [128, 129] appliqué à la faute d'empilement, montrant que le soluté réduit l'énergie d'activation pour la nucléation des dislocations modifiant ainsi l'énergie de faute d'empilement et le module de cisaillement du matériau [155].

Dans le cas du nickel déformé en traction uniaxiale, Girardin *et al.* ont étudié l'impact du soluté sur les structures de dislocations induites par la sollicitation mécanique. Les auteurs ont pu dresser dans un premier temps la courbe contrainte-déformation du métal avec et sans le soluté (figure I.35).

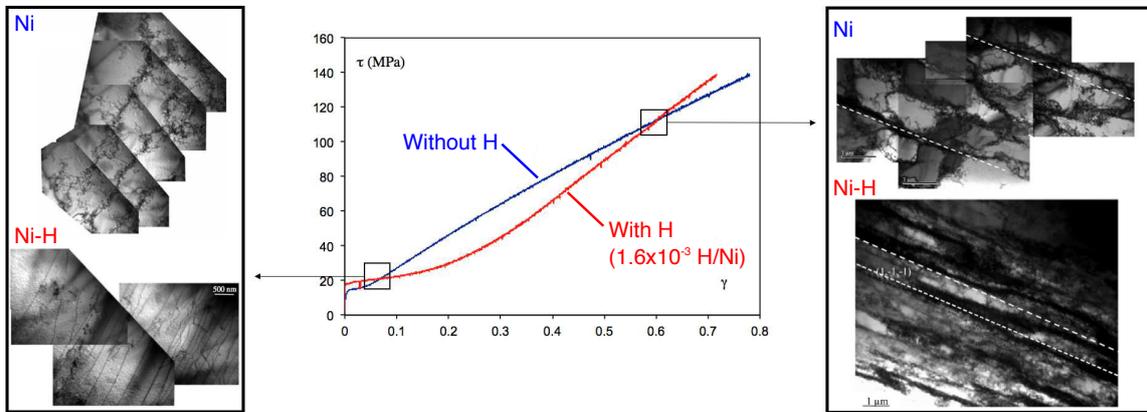


Figure I.35: *Stress strain curves of single slip oriented nickel single crystal (in blue) and H-charged nickel single crystal (in red). TEM images of the dislocation structures for a plastic strain of 4% and 60 % for Ni and Ni-H. The dashed white lines are in the direction of the geometrically necessary boundaries (GNB), also called polarised walls (adapted from [158]).*

Dans leurs travaux, ils ont observé que la présence du soluté adoucit le matériau pour de faibles niveaux de déformations (stade I), puis, pour des niveaux plus importants de déformation plastique, l'hydrogène a un effet durcissant sur le métal. Ils ont pu expliquer ce phénomène de compétition entre adoucissement et durcissement en fonction de la déformation plastique grâce à une analyse des microstructures déformées. En présence du soluté, l'adoucissement observé à faible amplitude de déformation est provoqué par la réduction de la distance intermurs [127, 158]. Puis, pour des amplitudes plus élevées de γ , cette organisation a plus de mal à compenser les efforts externes, provoquant ainsi le durcissement observé [158].

L'organisation localisée des structures de dislocations a aussi été observée sur le nickel polycristallin [159]. Dans ces travaux, les auteurs ont aussi examiné l'influence de l'hydrogène sur l'évolution de la microstructure du métal déformé en traction simple par microscopes électro-

iques à balayage et à transmission. Leur étude confirme l'analyse développée dans les travaux de Girardin *et al.*: le soluté favorise la diminution de la taille des cellules de dislocations [158, 159]. D'autre part, ils ont observé une densité de dislocations plus élevée dans ces murs [159].

Des travaux sur l'impact de l'hydrogène sur l'érouissage cyclique du nickel monocristallin orienté en glissement simple ont déjà été réalisés [160]. La figure I.36(a) représente l'évolution de la contrainte en fonction du nombre de cycles pour Ni et Ni-H à faible déformation plastique ($\gamma_p = 2 \times 10^{-4}$). Le premier résultat visible à partir de ces courbes est que la présence du soluté permet au métal d'atteindre plus rapidement sa contrainte à saturation. De plus, cette contrainte est plus faible lorsque le soluté est présent dans le métal [160].

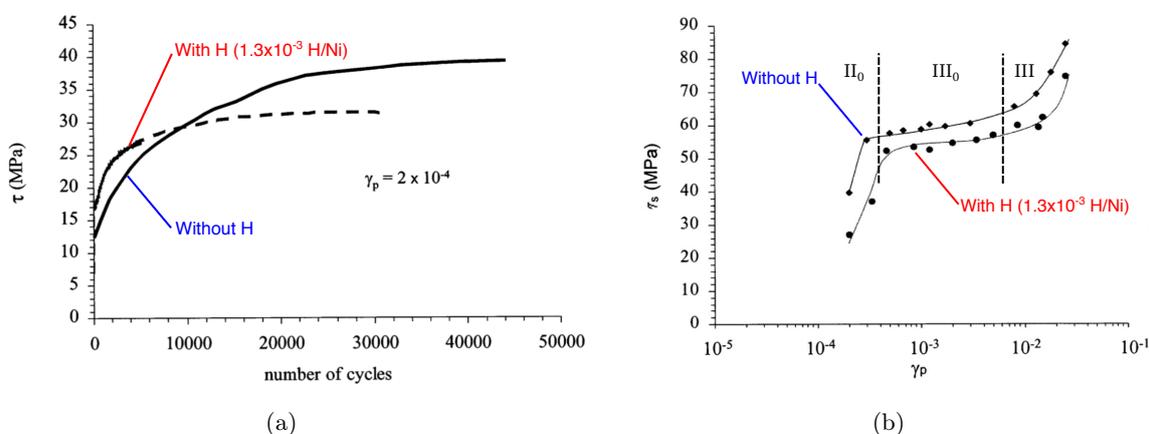


Figure I.36: Influence of hydrogen on the cyclic hardening curves of single slip oriented nickel single crystal at $\gamma_p = 2 \times 10^{-4}$ (a). Cyclic stress-strain curves of single slip oriented nickel single crystal with and without hydrogen (b) (adapted from [160]).

D'autres essais de fatigue ont été réalisés sur le nickel sans hydrogène et les systèmes Ni-H pour différentes amplitudes de déformation plastique afin de dresser les courbes d'érouissage cyclique du métal avec et sans soluté (voir figure I.36(b)). Les courbes d'érouissage cyclique présentent les trois stades de déformation décrites dans la section I.2.A de ce manuscrit. Globalement, le soluté adoucit la courbe d'érouissage du nickel pour tous les stades de déformation. Cela a été assimilé à une diminution de la contrainte interne des murs PSB induisant ainsi la diminution de la contrainte à saturation [160]. De plus, le début du stade III₀ semble intervenir pour des amplitudes de déformation plus élevées lorsque le soluté est incorporé dans le nickel. Cette observation correspond à une évidence macroscopique de la réduction des mouvements de glissement dévié de dislocation en présence du soluté dans le nickel [160, 161] qui est en accord avec les résultats obtenus par calculs numériques [143, 144].

Malgré ces travaux prometteurs quant aux effets du soluté sur l'érouissage cyclique du matériau, il manque toujours des informations sur l'évolution des structures de dislocations. De

plus, même si l'adoucissement observé sur l'écroissage cyclique a été attribué aux contraintes internes des murs PSB, aucune quantification de cette baisse n'a été réalisée et démontrée. Enfin, il y a encore moins d'informations disponibles sur le métal en présence du soluté lorsqu'il est déformé cycliquement en glissement multiple.

I.5 Conclusion

In this chapter, we have reviewed fatigue damage evolution as well as the interactions between hydrogen and defects in FCC crystals. The cyclic stress-strain curves at the sample scale indicate a hardening response in FCC metals during fatigue, which displays three different deformation stages as function of plastic strain. In particular, the deformation stage III₀ can present a constant saturation stress for given orientation of the loading in the case of single crystal. These deformation stages are associated with characteristic microstructures including wall structures with high dislocation densities containing mainly edge dislocation dipoles and channel structures with lower dislocation densities containing screw dislocations displaced by cross slip movements. In addition, cyclic loadings induce an increase in the vacancy concentration. These points clearly indicate that a complete understanding of the mechanical response of a FCC metal under fatigue required an investigation at each scale, from the atomic scale to the representative sample volume.

The defects induce by fatigue were also presented in this chapter. In particular, we present the mechanisms of edge dislocation dipoles and vacancy formation. The formation of these defects are related to cross-slip movements of the screw components and the glide of jogged dislocations. Furthermore, dislocations are dissociated in the case of FCC metal into non-collinear partial dislocations, which can affect the formation and the stability of the dipoles.

The impact of hydrogen on cyclically strained nickel single crystals at different scales is also reviewed after a brief description of the hydrogen embrittlement mechanisms. Those mechanisms include the HELP model based on the localisation of plasticity due to the elastic shielding between dislocations, and the SAV model linked to the formation of superabundant vacancies in the presence of hydrogen. The embrittlement mechanisms can be summarised through the "defactant" concept. The interactions between hydrogen and crystalline defects have been intensively studied in literature. Numerical studies have shown that hydrogen can be located around the stacking fault in the case of dissociated screw dislocations, which decreases the cross-slip probability. These results are also supported with experimental evidence. In the case of edge dislocations, the solute segregates preferentially in the tensile zone and may lead to the formation of local hydrides, which may result in the onset of hydrogen embrittlement. The segregation

of hydrogen may have a minor effect on the stability of edge dislocation dipoles. In addition, hydrogen favours the formation of vacancies through a decreasing of the defect formation energy.

Finally, some experiments have been conducted to investigate the hydrogen-fatigue interactions at the macroscopic scale. It seems that hydrogen leads to a softening of the mechanical response in the case of FCC nickel single crystals.

However, several points are still missing in the literature. In particular, no information is available on the dislocation arrangements with the presence of the solute and the behaviour in multi-slip oriented single crystals is still unclear. Therefore, we conduct a multi-scale investigation on the mechanical response of nickel single crystals under cyclic solicitation in presence of hydrogen from a combination of experimental and numerical techniques in order to clarify the effects of the solute on the strain hardening but also on the evolution of the microstructure. This study also aims to quantify the main contribution to the embrittlement of nickel in the presence of hydrogen.

Consequences of pre-charged hydrogen on the cyclic response of nickel single crystal at the macroscopic scale

II.1 Introduction

The literature review in the first chapter highlighted questions at different scales regarding the impact of hydrogen on the plastic behaviour during fatigue in nickel single crystal. In this chapter, the effect of the solute on the macroscopic response of nickel to cyclic loadings through the determination of macroscopic parameters such as the saturation stress in presence of the solute are investigated. As we discussed previously in chapter I, the response of hydrogen-charged nickel single crystals depends on the mechanical test. Within tensile tests, a very notable influence of hydrogen on the stress-strain curve of single slip oriented nickel single crystal is observed since a softening occurs at the early stage of deformation while the solute hardens the metal at larger plastic strain [158]. The impact of hydrogen on cyclically strained single slip oriented nickel single crystal has been investigated and indicates a softening due to the solute for all plastic strain amplitude [160]. Therefore, the role of hydrogen on the softening or the hardening of the metal remains unclear, as well as the consequences of the solute on the multi-slip response.

In this chapter, we investigate the response of $\langle 001 \rangle$ oriented multi-slip nickel single crystals to cyclic loadings with and without hydrogen. Here, we focus on the fatigue properties of the systems at macroscopic scale. This approach aims to identify the softening or hardening effects of

hydrogen and to correlate those effects with interactions between hydrogen and defects at smaller length scales. First, we discuss the material and the experimental techniques to incorporate the solute and to deform cyclically the metal. Second, we display the results of the mechanical tests conducted on each specimens for pure nickel and nickel-hydrogen systems. The measured saturation stress is decomposed into effective and back stresses linked to the short and long range dislocation interactions according to the method proposed by Dickson *et al.* [53, 54]. The influence of hydrogen on these internal stresses is finally discussed in the last part of this chapter, as well as opens questions regarding the changes in the microstructures in presence of hydrogen solute.

II.2 Methods

II.2.A Material

L'étude a été réalisée sur du nickel pur (99.99%) monocristallin (001) fourni par la société Goodfellow sous forme de barreaux d'une longueur de 100 mm avec un diamètre de 16 mm et utilisée au laboratoire lors de plusieurs études précédentes [10, 162, 163]. Les cristaux massifs sont élaborés selon la méthode de Bridgman-Stockbarger; *i.e.*: en faisant passer un gradient de température sur un creuset contenant le métal qui passe de la phase liquide à la phase solide [164, 165]. La composition chimique complète des impuretés dans ce matériau est présentée dans le tableau II.1. A partir de ces barreaux, des éprouvettes orientées selon la direction [001] ont été usinées par électro-érosion par la société STEEC. Les dimensions ainsi que le plan cristallographique des éprouvettes avant prélèvement sont présentés sur la figure II.1. La densité de dislocations initiale a été caractérisée par MET et elle est inférieure à 10^{10} m^{-2} à l'état initial selon les travaux de El-Alami et Lekbir [162, 163].

Table II.1: *Impurities composition of nickel single crystal distributed by Goodfellow (data given by the company).*

Element	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	S	Si	Ti
Concentration (wt ppm)	10	8	8	10	10	10	10	10	8	10

Dans un premier temps, nous avons réalisé des essais de fatigue pour différentes amplitudes de déformation sur des éprouvettes de fatigue non chargées en hydrogène. Ces essais constituent les états de référence et nous ont permis d'établir la courbe d'écrouissage cyclique du nickel pur monocristallin [001] en l'absence d'hydrogène. La validité de nos résultats a été confrontée à des précédentes études sur le même matériau [46]. Soulignons qu'une préparation de surface est nécessaire avant chaque essai mécanique. Cette préparation consiste en un polissage mécanique

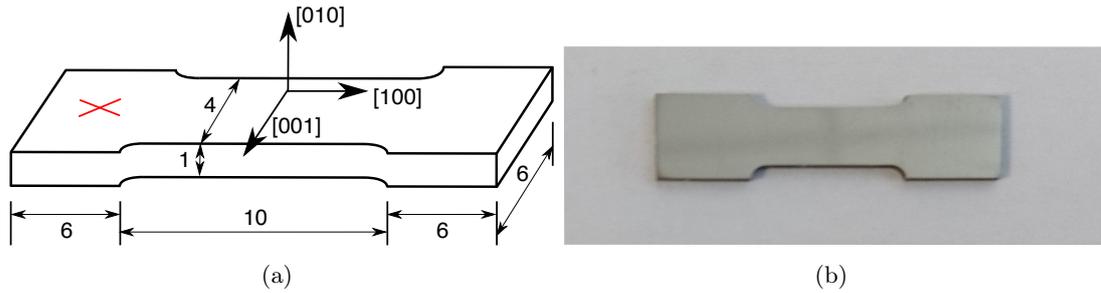


Figure II.1: Sketch (a) and picture (a) of the specimen prepared by the STEEC company. The dimensions of the specimen are in mm and the red cross indicates the location of the hole, mandatory for the hydrogen charging.

jusqu'au grade SiC 4000. Afin de faciliter la procédure de chargement en hydrogène, nous avons percé la tête des éprouvettes afin de permettre à la fois un maintien et un contact électrique avec le dispositif électrochimique.

II.2.B Hydrogen incorporation

Les éprouvettes ont été chargées en hydrogène par voie électrochimique en imposant une polarisation cathodique à l'aide d'un montage expérimental à trois électrodes présenté sur les figures II.2(a) et (b). Ce type de dispositif est couramment utilisé au sein du laboratoire pour charger plusieurs familles de matériaux avec différentes concentrations en hydrogène et plus particulièrement le nickel depuis quelques années [10, 11, 162, 163]. Comme le montre le schéma présenté sur la figure II.2(a), le dispositif est composé d'une électrode de travail (WE) qui représente l'éprouvette à charger en hydrogène, d'une électrode de référence de sulfate saturée (ESS), et d'une grille de platine qui représente la contre-électrode. La cellule de double paroi est reliée à un thermocryostat afin de contrôler la température. Dans la présente étude, nous avons travaillé à une température de 298 K. Le milieu de chargement est une solution désaérée de soude NaOH 0.1M [162].

En se basant sur les travaux de Li [11], nous avons appliqué une densité de courant cathodique pour les chargements électrochimiques de -10 mA.cm^{-2} pour différents temps de chargement (de 0 à 72h). Le premier objectif de cette démarche est d'identifier la concentration maximale que nous pouvons introduire dans le matériau par voie électrochimique. Rappelons que les plans cristallographiques qui sont en contact avec la solution sont de la famille $\{001\}$.

Après le chargement, nous avons mesuré la concentration d'hydrogène par cartharométrie à l'aide de la spectroscopie de désorption thermique (TDS) pour chaque temps de chargement. Le détail de cette technique, ainsi que la procédure de dosage sont présentés dans de précédents travaux du laboratoire [10, 166]. L'évolution de la concentration en soluté en fonction du temps

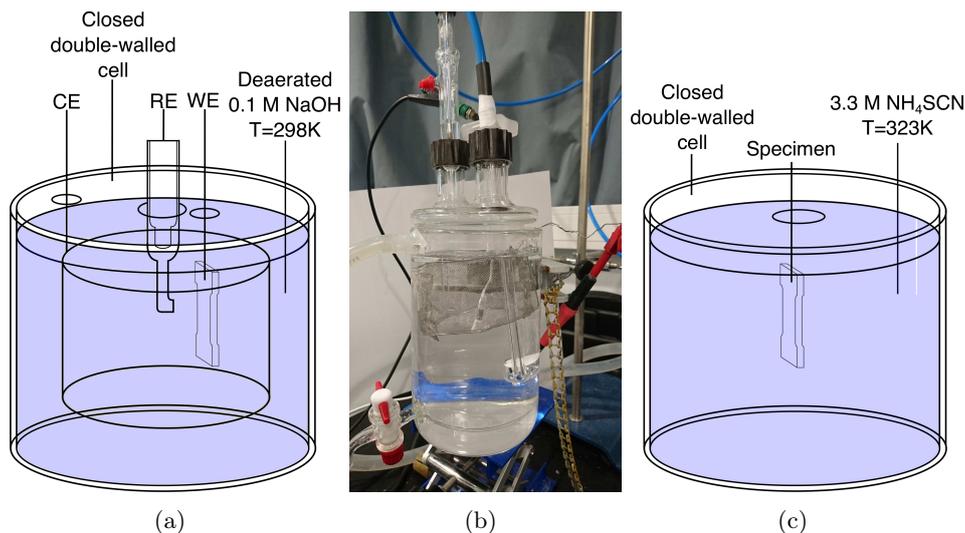


Figure II.2: Sketch (a) and picture (b) of the cathodic polarisation setup. CE, RE and WE stand for counter electrode, reference electrode and working electrode, respectively. Sketch of the apparatus when the solute is incorporated by chemical charging (c).

est présentée sur la figure II.3. Nous pouvons constater que la concentration maximale introduite est de l'ordre de 4×10^{-4} H/Ni (~ 7.5 wppm) la concentration à l'équilibre thermodynamique pour une pression de gaz équivalente de 40 MPa [10, 11]. Ce résultat semble en accord avec des résultats expérimentaux et analytiques disponibles dans la littérature pour les mêmes conditions de chargement [6, 104, 167, 168].

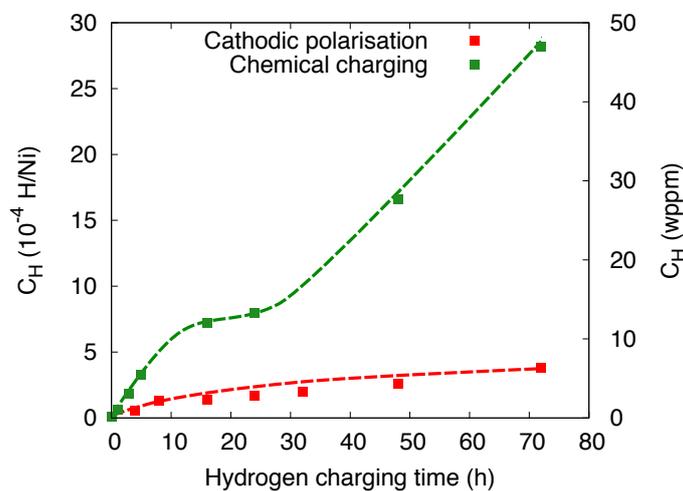


Figure II.3: Hydrogen concentration in nickel as a function of the hydrogen charging time depending on the charging mode: by cathodic polarisation (red) [169] and the chemical charging (green).

Dans l'objectif de réduire le temps de chargement et d'introduire des concentrations en hydrogène dépassant le maximum obtenu par voie électrochimique, nous avons tenté des chargements d'hydrogène par voie chimique. Le principe de cette méthode consiste à immerger

l'échantillon dans une solution de thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN)¹ à 250 g.L^{-1} à une température de 323 K (voir la figure II.2(c)). La concentration en hydrogène est alors mesurée par TDS pour différents temps d'immersion (de 0 à 72h). L'évolution de la concentration en fonction du temps de chargement est aussi présentée sur la figure II.3. Nous pouvons constater deux comportements en fonction du temps d'immersion. En effet, jusqu'à 24h, nous observons une augmentation puis une stabilisation de la concentration à environ $7.6 \times 10^{-4} \text{ H/Ni}$ (soit 13 wppm). Au-delà de 24h d'immersion, nous relevons une augmentation de la concentration jusqu'à environ $2.5 \times 10^{-4} \text{ H/Ni}$ (soit 43 wppm) à 72h de temps de chargement, ce qui est largement supérieur à la stabilisation observée au bout de 24h. Ce constat suggère une évolution de la microstructure sous l'effet de l'hydrogène. Une fois ces conditions établies, nous avons réalisé des essais de fatigue sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène pour différentes concentrations (0 , $4 \times 10^{-4} \text{ H/Ni}$ et $7.6 \times 10^{-4} \text{ H/Ni}$).

II.2.C Mechanical tests

Les essais de fatigue ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'une micromachine de fatigue Krammrath & Wiess GmbH de 5kN (figure II.4(a)) à une vitesse de déformation de 2.10^{-5} s^{-1} . De plus, chaque essai a été réalisé à une amplitude de déformation constante.

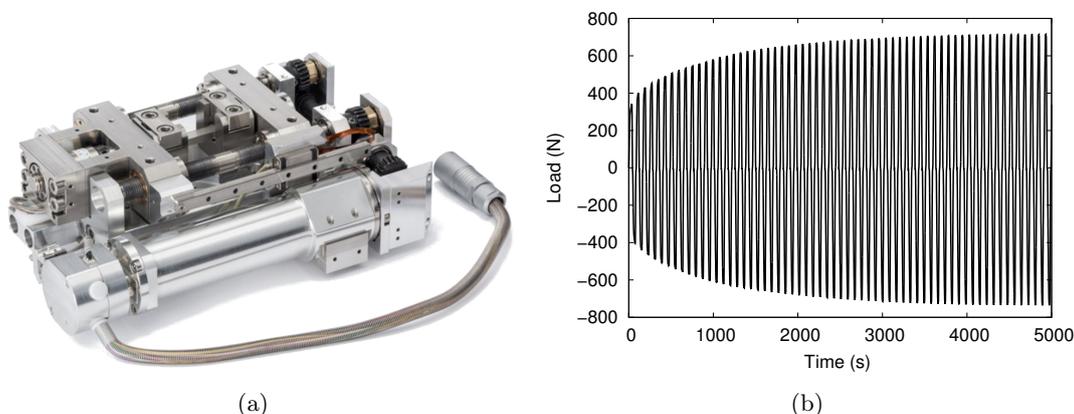


Figure II.4: *Picture of the apparatus used to perform the cyclic tests (a). Evolution of the applied load with time for the first cycles (b). Here, the maximum (and minimum) load increases with the number of cycles highlights the cyclic hardening of the metal.*

Cette machine possède un capteur de force et un extensomètre qui permettent un suivi de la force et de l'allongement de l'échantillon en fonction du temps (voir figure II.4(b)). Les contraintes σ et les déformations nominales ε sur l'éprouvette peuvent ainsi être déterminées en fonction du temps. Enfin, les résultats ont été présentés en termes de contrainte τ et déformation

¹Ce composé inorganique est souvent utilisé en tant que poison à des plus faibles concentrations par voie électrochimique pour incorporer le soluté dans les métaux [170].

de cisaillement γ projetées sur les systèmes de glissement des monocristaux. τ et γ peuvent être déterminées en connaissant l'angle entre la direction de traction/compression et la normale aux plans de glissement ϕ et l'angle λ entre la direction de l'effort mécanique et la direction de glissement (représenté sur la figure II.5).

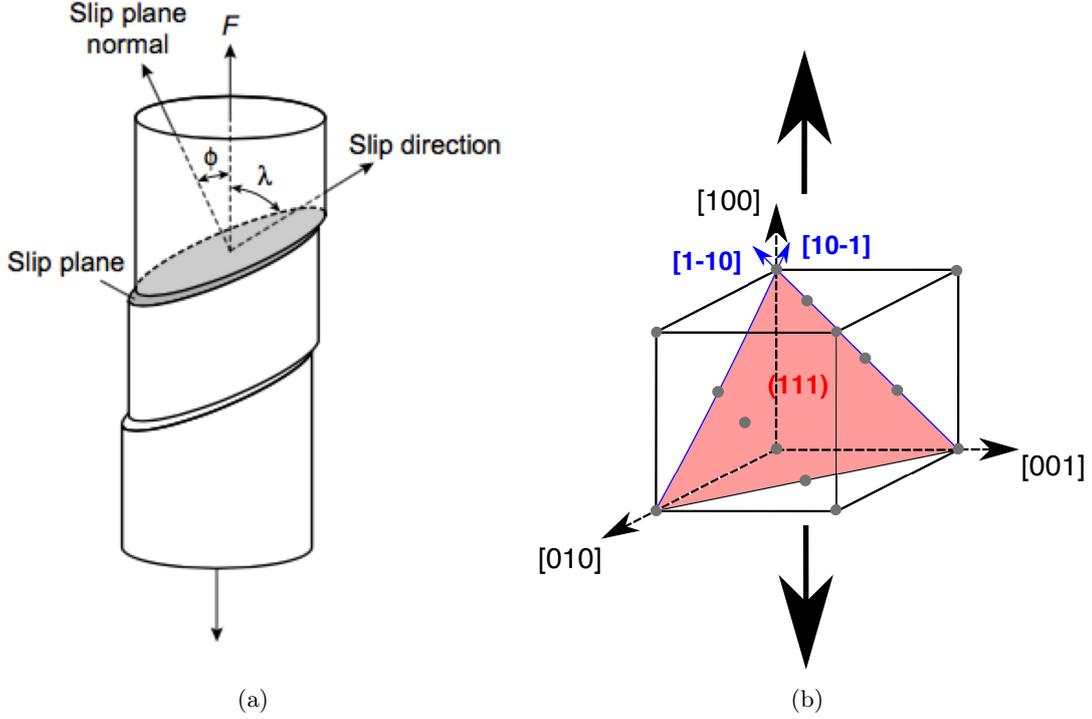


Figure II.5: Sketch of the geometry of slip glide plane and direction in single crystal (a) [64]. Application for $[100]$ oriented FCC crystal (b). Only the slip systems related to the slip plane (111) are provided, the same work can be done for $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ and $(\bar{1}\bar{1}1)$.

Le facteur de Schmid peut être déterminé de manière générale à l'aide des équations suivantes [171]:

$$\begin{cases} \sigma = F/A \\ \epsilon = \Delta l/l \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \tau = F_{sp}/A_{sp} \\ \gamma = \Delta l_{sp}/l_{sp} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Avec l'index sp indiquant le plan de glissement (traduction de "slip plane"). Les égalités entre σ/τ et ϵ/γ sont données en utilisant la figure II.5 et sont $F_{sp} = F \cos \lambda$, $A_{sp} = A/\cos \phi$, $\Delta l_{sp} = \Delta l/\cos \lambda$ et $l_{sp} = l \cos \phi$. Ainsi, les équations (II.1) conduisent à l'expression de Schmid-Boas:

$$\begin{cases} \tau = \sigma \times \cos \phi \cos \lambda \\ \gamma = \epsilon / \cos \phi \cos \lambda \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Lorsqu'une sollicitation mécanique est appliquée sur un cristal CFC dans la direction [100], huit systèmes de glissement peuvent être activés. Seuls les systèmes de glissement du plan (111) sont représentés sur la figure II.5. Le même travail peut être fait pour les plans $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ and $(1\bar{1}1)$. Dans le cas du plan de glissement (111), l'angle ϕ est égal à 54.74° ($\cos \phi = 1/\sqrt{3}$) et l'angle λ (pour les deux directions $[1\bar{1}0]$ et $[10\bar{1}]$) est égal à 45° . Ainsi, le facteur de Schmid pour ces systèmes de glissement est égal à $1/\sqrt{6}$ soit ~ 0.40825 . Par mesure de simplicité, le facteur de Schmid utilisé dans ces travaux est égal à 0.4.

Les essais ont été arrêtés lorsque la contrainte atteint un seuil de saturation comme le montre la figure II.4(b) (autrement dit, lorsque l'écroissage cyclique ne varie plus). Cette stabilisation de la contrainte correspond à une homogénéisation de la microstructure pour une amplitude de déformation plastique donnée [20]. Ces microstructures ont pu être observées par MET et elles sont présentées dans la section III.3.A de ce manuscrit.

II.3 Results

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les essais cycliques ont été conduits sur des éprouvettes de nickel avec et sans hydrogène pour différentes concentrations en soluté. Le tableau II.2 regroupe les principales caractéristiques et les conditions des essais réalisés sur les différentes éprouvettes telles que le nombre de cycle (N_T), la déformation plastique de cisaillement (γ_p) et la contrainte à saturation de cisaillement ($\tau_{as} = 0.5 \times (\tau_{max} - \tau_{min})$). Notons que pour des faibles amplitudes de déformation plastique, l'écroissage a besoin d'un nombre de cycles plus important pour atteindre la contrainte à saturation. Les boucles d'hystérésis (contrainte de cisaillement τ en fonction de la déformation γ) pour trois concentrations en hydrogène sont présentées sur les figures II.6(a), (b) et (c).

L'analyse de ces boucles a permis d'identifier la déformation plastique γ_p et la contrainte à saturation τ_{as} . Ainsi, nous avons représenté les courbes d'écroissage cyclique du nickel et des systèmes nickel-hydrogène sur la figure II.7.

Les résultats obtenus pour le nickel sans le soluté sont en accord avec les résultats de la littérature [46, 172]. D'autre part, cette figure permet de mettre en évidence les différents stades de déformation du matériau avec et sans hydrogène. Chaque stade de déformation correspond à

Table II.2: *Fatigue test data for pure Ni and Ni-H systems with a loading axis parallel to the [100] direction.*

Material	Specimen number	N_T	γ_p	τ_{as} (MPa)
Ni	1	450	0.3×10^{-4}	25.6
	2	300	1.5×10^{-4}	34.8
	3	300	1.7×10^{-4}	38.3
	4	300	2.5×10^{-4}	42.8
	5	250	7.1×10^{-4}	55.6
	6	200	12.7×10^{-4}	64.2
	7	150	14.0×10^{-4}	58.8
	8	150	25.0×10^{-4}	60.8
	9	100	49.3×10^{-4}	78.1
	10	100	50.9×10^{-4}	72.1
Ni-H $C_H = 4 \times 10^{-4}$ H/Ni (cathodic polarisation)	1	500	2.0×10^{-4}	31.5
	2	500	2.2×10^{-4}	36.4
	3	200	4.7×10^{-4}	46.0
	4	200	6.2×10^{-4}	45.2
	5	200	7.5×10^{-4}	52.2
	6	150	8.1×10^{-4}	52.1
	7	150	8.9×10^{-4}	55.3
	8	150	9.9×10^{-4}	56.8
	9	150	20.5×10^{-4}	61.1
	10	150	25.0×10^{-4}	62.8
	11	150	32.5×10^{-4}	69.6
	12	150	47.6×10^{-4}	64.9
	13	100	50.3×10^{-4}	70.5
Ni-H $C_H = 7.6 \times 10^{-4}$ H/Ni (chemical charging)	1	500	2.5×10^{-4}	38.5
	2	300	6.7×10^{-4}	51.8
	3	250	25.0×10^{-4}	61.9
	4	150	32.0×10^{-4}	68.9

la prédominance d'une microstructure dans le matériau qui est discuté dans le chapitre suivant. Le stade I correspond à une légère augmentation de la contrainte à saturation en fonction de γ_p . Ce stade semble s'arrêter aux environs de $\gamma_p = 1.10^{-4}$ où le stade II_0 commence. A ce stade, la contrainte à saturation augmente pour atteindre un pallier qui représente le stade III_0 . Enfin, au-delà d'une déformation plastique d'environ 3.10^{-3} , nous atteignons le stade III.

Une diminution de l'érouissage cyclique est observée lorsque l'hydrogène est incorporé dans le nickel jusqu'à la transition des stades III_0/III aux environs de $\gamma_p = 3.10^{-3}$ suivant la figure II.7. En d'autres termes, le soluté semble induire un adoucissement du matériau jusqu'à la limite du stade III_0 et un effet inverse, moins significatif est constaté au-delà. D'autre part, lorsque l'hydrogène est incorporé par voie chimique donnant une concentration plus élevée que par voie électrochimique dans le métal, un comportement similaire de l'érouissage cyclique est noté. La concentration en hydrogène semble avoir un faible effet sur la contrainte à saturation. Si l'analyse des boucles d'hystérésis permet d'établir la courbe d'érouissage cyclique, elle permet également

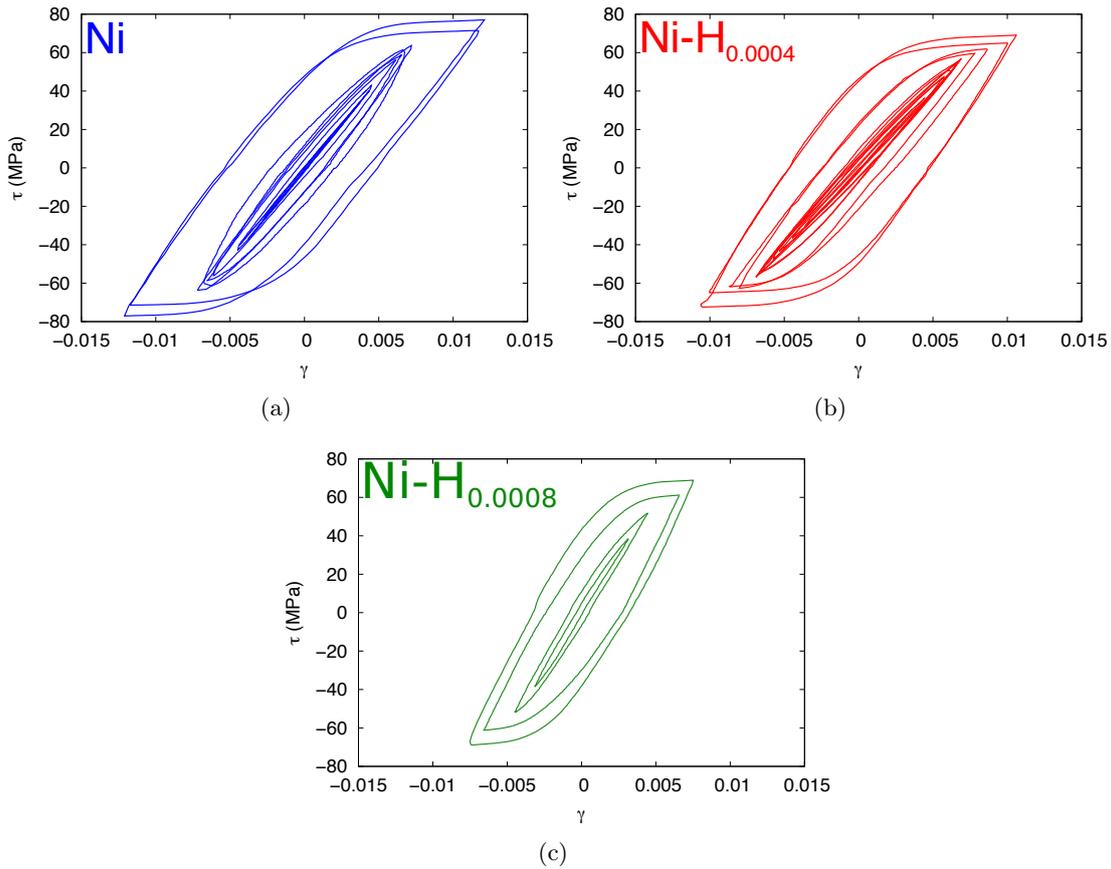


Figure II.6: Shear stress-shear strain curves of the saturated cycles for pure Ni (a), Ni-H_{0.0004} (b) and Ni-H_{0.0008} (c) samples. These curves correspond to the hysteresis loops and they are especially useful to determine the internal stresses of the metal.

d'estimer la contrainte à saturation en termes de contrainte effective τ_{eff} et de contrainte à longue portée τ_X . Ces contraintes représentent respectivement la contribution des interactions à courte et longue distances entre les dislocations, présentées dans la section I.2.D de ce manuscrit. Suivant la méthode de Dickson *et al.* [53, 54] que nous avons appliqué aux boucles d'hystérésis des figures II.6(a), (b) et (c), nous avons déterminé τ_{eff} et τ_X pour différents niveaux de déformation plastique. L'évolution de ces deux grandeurs avec et sans hydrogène est présentée sur les figures II.8(a), (b) et (c).

Ici, nous pouvons constater que les contraintes internes dans le nickel et les systèmes nickel-hydrogène ont des évolutions similaires en fonction de la déformation plastique. De plus, τ_{eff} varie très peu lorsque γ_p augmente alors que τ_X évolue de manière identique à τ_{as} où nous observons le quasi-plateau dans les mêmes intervalles d'amplitudes de déformation plastique. L'effet de l'hydrogène sur ces contraintes est donc discuté en détail dans la section suivante.

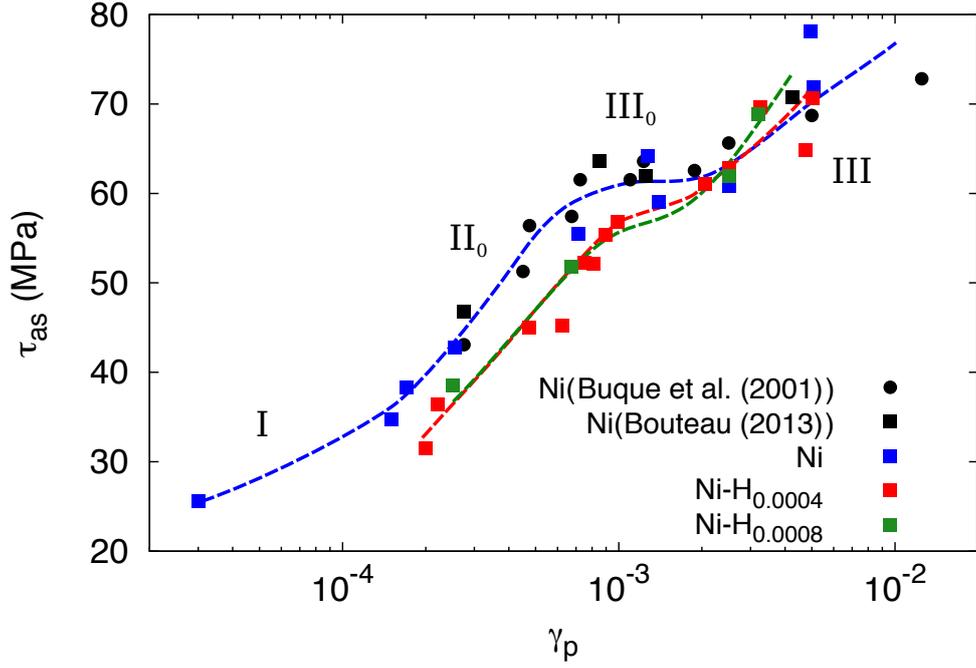


Figure II.7: Cyclic stress-strain curves for pure Ni and Ni-H systems at different plastic shear strain amplitudes. The different deformation stages I, II₀, III₀ and III are indicated. A comparison with the literature is also provided for $\langle 001 \rangle$ oriented Ni [46, 172].

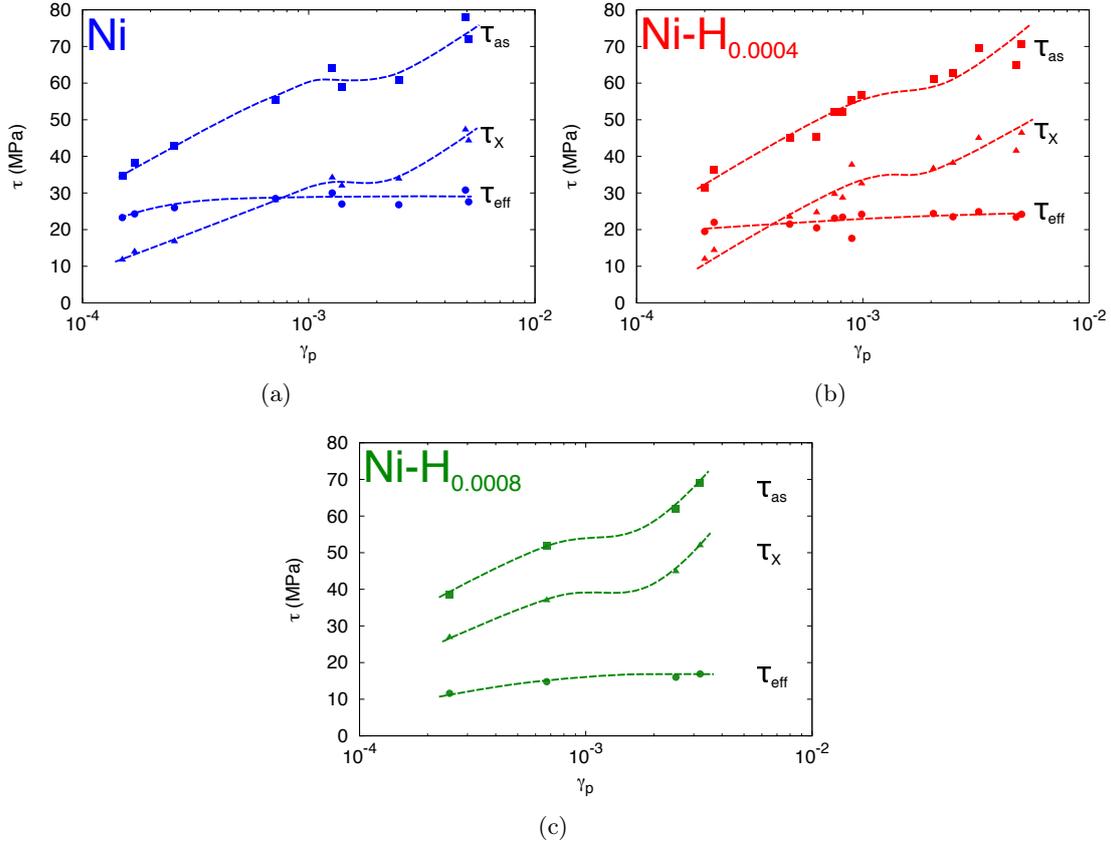


Figure II.8: Contributions of the effective (τ_{eff}) and back stresses (τ_X) to the saturated plastic shear stress of Ni (a), Ni-H_{0.0004} (b) and Ni-H_{0.0008} (c).

II.4 Discussion

Plusieurs aspects peuvent être questionnés concernant l'influence de l'hydrogène sur le comportement cyclique du nickel monocristallin. La première partie de la discussion est donc centrée sur cet aspect. Dans un second temps, nous nous intéressons à l'influence du soluté sur les contraintes internes du nickel pour différentes amplitudes de déformations plastiques γ_p dans le cas du nickel sollicité en glissement multiple et en glissement simple.

II.4.A Influence of pre-charged hydrogen on the cyclic hardening of nickel single crystal

Les travaux de Magnin *et al.* ont relevé dans le cas du nickel monocristallin orienté en glissement simple une diminution de l'érouissage cyclique après un pré-chargement en hydrogène avec $C_H = 1.34 \cdot 10^{-3}$ H/Ni [160]. Cette diminution traduit un effet adoucissant du soluté. Dans le cadre de cette étude sur le nickel monocristallin orienté en glissement multiple [001], nous avons observé plusieurs comportements en fonction de l'amplitude de déformation plastique γ_p . Un premier effet adoucissant de l'hydrogène est observé de façon similaire aux résultats de Magnin *et al.* jusqu'à une amplitude de déformation plastique d'environ $3 \cdot 10^{-3}$ (figure II.7). Au-delà de cette limite, au stade de déformation III, un léger durcissement est obtenu en présence du soluté. Ces deux comportements sont observés pour les deux concentrations d'hydrogène étudiées ici.

Girardin *et al.* rapportent une compétition entre adoucissement et durcissement en traction simple (voir la section I.4.E de ces travaux) [158]. En effet, ils ont observé que la présence du soluté adoucit le matériau pour des faibles déformations (stade I), alors qu'à des niveaux de déformations plus importants, l'hydrogène a un effet durcissant sur le métal. Pour discuter de cette compétition, Girardin *et al.* ont complété leur étude par des analyses microstructurales plus approfondies en MET. Ainsi, dans le stade I, ils associent l'adoucissement observé à l'écrantage de nature élastique des interactions entre les dislocations. Le soluté réduit en particulier la tension de ligne, ce qui facilite l'émission des dislocations et conduit à un adoucissement du métal [158]. Le durcissement observé dans les stades II et III est plutôt associé à la formation de structures de dislocations hétérogènes. Le soluté diminue la distance entre les murs de dislocations, diminuant ainsi leur libre parcours moyen ce qui conduit au durcissement du matériau [158].

Ce comportement a été confirmé par d'autres travaux réalisés sur du nickel polycristallin [159]. Cependant, il n'existe pas de résultats similaires pour l'érouissage cyclique (stades II_0 et III_0) à notre connaissance. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier la microstructure des monocristaux déformés cycliquement pour comprendre l'origine de l'adoucissement aux stades

II₀ et III₀.

Ghermaoui *et al.* ont déterminé l'écouissage en traction simple d'échantillons de nickel monocristallin orientés en glissement multiple avec et sans soluté dans leur étude [173]. L'hydrogène étant incorporé par polarisation cathodique dans les mêmes conditions que les éprouvettes de fatigue de nos travaux, il est alors possible de comparer l'écouissage en traction simple τ_t et cyclique τ_{as} du nickel avec et sans le soluté. Cette comparaison a été réalisée de manière similaire à celles des travaux de Feugas et Pilvin ou encore Haddou *et al.* dans le cas de l'acier inoxydable AISI 316L [27, 31].

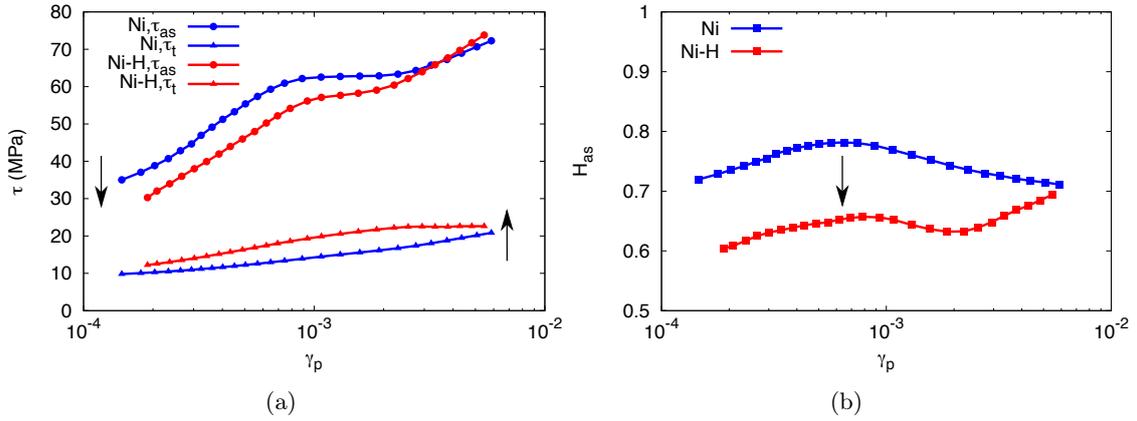


Figure II.9: Evolution of cyclic and tensile hardening on Ni and Ni-H_{0.0004} (a) and cyclic hardening coefficient H_a (b) as a function of the plastic strain γ_p .

Les résultats de Ghermaoui *et al.* en traction simple dans les mêmes conditions de chargement que nos travaux montrent un effet durcissant de l'hydrogène (voir la figure II.9). Ce dernier est la conséquence de la ségrégation de l'hydrogène sous forme d'atmosphère de Cottrell au voisinage de la dislocation coin. Ce processus conduisant au piégeage du soluté par les dislocations, entraîne ainsi un durcissement. Pour mettre en regard l'adoucissement en écouissage cyclique et le durcissement en écouissage simple, nous définissons un coefficient de sur-écouissage cyclique H_{as} égal à:

$$H_{as} = \frac{\tau_{as} - \tau_t}{\tau_{as}} \quad (\text{II.3})$$

Avec τ_t la contrainte de cisaillement générée lors d'un essai de traction simple. Nous avons déterminé H_{as} à l'aide de l'équation (II.3) pour les deux configurations Ni et Ni-H_{0.0004}. La figure II.9(b) présente l'évolution de H_{as} en fonction de γ_p pour le nickel (en bleu) et pour un système Ni-H_{0.0004} (en rouge). Dans les deux cas de figures (avec et sans hydrogène), la variation de H_{as} en fonction γ_p semble délimiter les principaux stades d'écrouissage cyclique (II₀, III₀, III). De plus, nous observons que l'effet durcissant de l'atmosphère de Cottrell observé en traction simple

ne semble pas annihiler l'adoucissement constaté dans le comportement cyclique à concentration en hydrogène égale.

II.4.B Effect of hydrogen on the internal stress during cyclic hardening

Pour mettre en évidence l'impact de l'hydrogène sur les contraintes internes à courte et longue distances, nous avons représenté sur les figures II.10(a) et (b) l'évolution de τ_{eff} et τ_X en fonction de la déformation plastique pour les trois configurations: Ni, Ni-H_{0.0004} et Ni-H_{0.0008}.

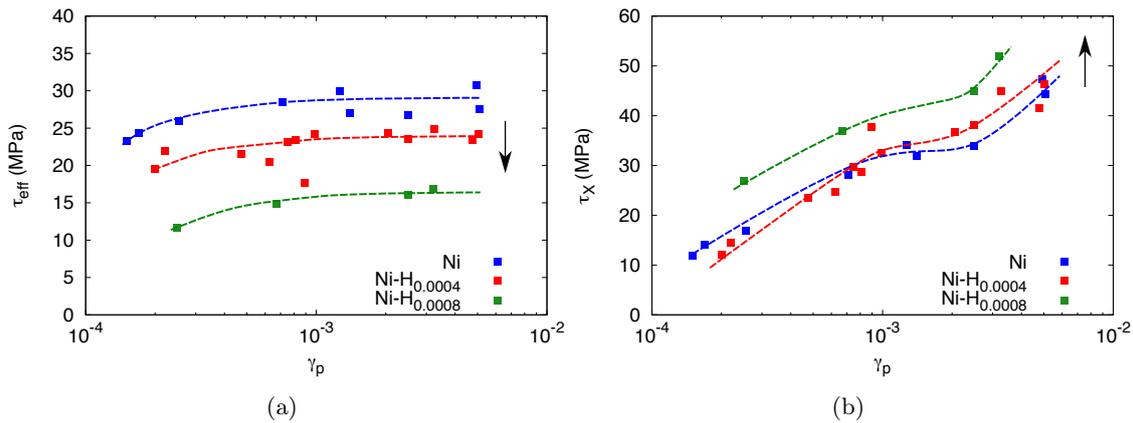


Figure II.10: Influence of hydrogen on the effective stress τ_{eff} (a) and the back stress τ_X (b) of nickel single crystals. The black arrows highlight the effect of the solute on the internal stresses.

Nous constatons que l'hydrogène diminue la contrainte τ_{eff} quelque soit l'amplitude de la déformation plastique. De plus, cette diminution est plus importante pour des concentrations d'hydrogène plus élevées. Cela signifie que l'hydrogène réduit les interactions à courte distance, ce qui correspond à une augmentation de la mobilité des dislocations [52] quelque soit l'amplitude de déformation plastique. Ce résultat s'inscrit parfaitement dans le modèle HELP qui caractérise la fragilisation par l'hydrogène par une augmentation de l'émission et de la mobilité des dislocations en présence du soluté.

Le comportement des contraintes internes à longue distance (τ_X) semble plus complexe et présente des évolutions dépendantes à la fois du niveau de déformation plastique et de la concentration en hydrogène. Ainsi, nous relevons un adoucissement relativement faible pour les stades I et II₀ (jusqu'à $\gamma_p < 1.10^{-3}$), alors que pour des niveaux de déformation supérieures à cette limite, nous constatons un durcissement (stade III₀ et III) pour une concentration d'hydrogène égale à $\sim 4 \times 10^{-4}$ H/Ni obtenue par chargement électrochimique. Ce changement de comportement doit être corrélé à d'autres analyses microstructurales afin de comprendre les processus qui entrent en jeu. La contrainte τ_X étant associée à la distribution hétérogène de dislocations, le soluté doit possiblement impacter cette dernière.

Cependant, pour une concentration en soluté plus élevée obtenue par chargement chimique, une augmentation notable de la contrainte à longue portée est observée, ce qui traduit un effet durcissant, quelque soit la déformation plastique. Ce résultat indique que l'évolution de la contrainte τ_X en fonction de la déformation plastique est très dépendante de la concentration en hydrogène. Cette différence de comportement est discutée vis-à-vis de la microstructure (dislocation, lacunes...) ultérieurement.

De plus, nos résultats sur les évolutions de τ_{eff} et τ_X et leurs dépendances avec la concentration en hydrogène ont pu être confortées par rapport à d'autres données suite à l'analyse des boucles d'hystérésis des travaux de synthèse de Delafosse sur le nickel monocristallin en glissement simple [161]. En utilisant la méthode de Dickson *et al.* sur leurs données, nous avons déterminé les contraintes τ_{eff} et τ_X pour les systèmes avec et sans hydrogène pour deux niveaux de déformation plastiques ($\gamma_p = 12 \times 10^{-4}$ et $\gamma_p = 90 \times 10^{-4}$). Les résultats obtenus sont présentés sur les figures II.11(a) et (b).

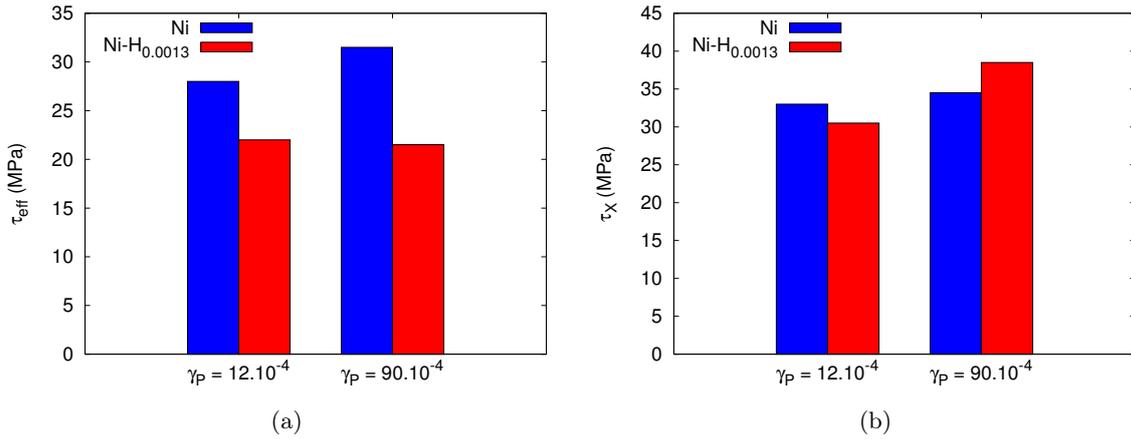


Figure II.11: Influence of hydrogen on the effective stress (a) and the back stress (b) of single slip oriented nickel single crystal determined from the hysteresis loop of Delafosse [161].

Comme en glissement multiple, nous constatons une diminution de τ_{eff} en présence d'hydrogène. En revanche, dans le cas de la contrainte à longue portée τ_X , le soluté semble induire une diminution pour de faible déformation plastique et une augmentation lorsque la déformation plastique γ_p est plus élevée. Ce comportement est également similaire à ce que nous avons observé sur le nickel orienté en glissement multiple avec une concentration d'environ 4×10^{-4} H/Ni obtenue par chargement électrochimique.

II.5 Conclusion

The impact of hydrogen on cyclically strained nickel single crystals oriented for multi-slip has been investigated experimentally through the determination of macroscopic parameters such as the saturation stress τ_{as} , the internal stresses τ_{eff} and τ_X . We find the presence of a plateau on the cyclic stress-strain curve corresponding to the deformation stage III₀, similarly to previous experimental observations on single slip oriented single crystals. A softening effect on the cyclic hardening curves of multi-slip oriented nickel due to hydrogen incorporation has been noted for the II₀ and III₀ (until $\gamma_p \sim 3.10^{-3}$) deformation stages. Previous work also reported this softening effect for single slip oriented nickel single crystal. The macroscopic response on cyclic hardening of multi-slip oriented nickel also showed a hardening effect of hydrogen for the deformation stage III (γ_p larger than $\sim 3.10^{-3}$). Similar results occurred on tensile hardening single slip oriented nickel with hydrogen in stage II and III. This comparison suggests that hydrogen softens or hardens the metal for the same deformation stage for both uniaxial tensile and fatigue tests.

The hardening and softening effect is discussed in terms of effective and back stresses. The softening effect has been attributed to a reduction of the short range interactions (decrease of effective stress τ_{eff}) leading to an elastic shielding, which is in relation with the HELP embrittlement model. In opposite, a more complex behaviour has been observed for the back stress τ_X , which needs further investigations in terms of dislocation distributions and vacancies concentrations at the microscopic scale.

Investigating the defects induced by fatigue and the mechanical properties of nickel and nickel-hydrogen systems at microscopic scale

III.1 Introduction

In the previous chapter, it has been pointed out that hydrogen reduces the short range interactions between dislocations, while the effects of the solute for long range interactions are more complex in multi-slip systems. These long range interactions, characterised by the back stress τ_X , may have strong implications on the softening or hardening effect of the solute. In addition, the solute probably influences the dislocation distribution in the materials and therefore, the microstructures induced by fatigue in nickel with and without hydrogen have to be compared and their mechanical responses have to be quantified.

In this chapter, the pre-strained samples are analysed by TEM. The microstructures obtained for each deformation stages are characterised in terms of wall and channel sizes and distributions. The distribution of each dislocation structure (considered as two phases, channel and wall) induced by fatigue at different deformation stage. Additional dislocation densities measurements are conducted for each deformation stages of all pre-strained samples of Ni and Ni-H_{0.0004} systems. This technique may clarify the effects of hydrogen on the dislocation arrangements.

The internal stresses in developed microstructures contribute to the hardness of the samples. Therefore, nanoindentation tests have been also performed on the developed microstructures

observed by TEM. We measure the hardness of aged Ni-H samples containing hydrogen trapped in the dislocations and during incorporation of the solute (*in-situ* electrochemical nanoindentation). Further mechanical tests have been conducted and linked with ECCI¹ to quantify the response of the indent hitting channel and wall microstructures induced by fatigue separately.

Finally, the formation of point defects induced by the incorporation of hydrogen and the cyclic solicitation has been investigated by differential scanning calorimetry (DSC). In particular, we put in forward two mechanisms (annihilation and production of point defects) as function of the plastic strain and we show the formation of voids in Ni-H samples within TEM.

III.2 Methods

III.2.A Microscopic characterisation

Après chaque essai de fatigue, nous avons analysé les microstructures pour les différents stades de déformation (II₀, III₀, III) à l'aide d'un MET JEOL 2010 200kV pour le nickel avec et sans hydrogène. Le lecteur peut se référer aux travaux de Karlik et Jouffrey, William et Carter et Hull et Bacon pour une description détaillée de cette technique de caractérisation [64, 174, 175]. Les structures induites par la sollicitation cyclique ont également été observées par une autre technique de microscopie qui est l'ECCI associé à un microscope électronique à balayage (ESEM, Quanta 650 FEG, FEI Inc., USA) [176]. Un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) à quatre quadrants a été utilisé avec une tension d'accélération de 30 kV. Le contraste a été trouvé en contrôlant la distance de travail et l'angle de déviation de l'échantillon pour des conditions de diffraction à deux faisceaux. D'autre part, le contraste BSE s'obtient normalement à l'aide du numéro atomique des espèces du matériau et d'une désorientation locale. Ici, aucune information n'est délivrée à ce sujet car les échantillons étudiés sont constitués d'une seule phase uniforme de nickel. De plus, tout contraste dû à la couche déformée par le polissage mécanique est aussi enlevé car les surfaces des échantillons sont électropolies. Ainsi, le seul contraste observé est celui dû à la déformation plastique locale. Cette démarche expérimentale permet de repérer les différentes structures de dislocations à l'aide d'un MEB et nous pouvons ainsi localiser les empreintes de nanoindentation. Par conséquent, cette configuration a été choisie pour étudier les indents sur les structures de dislocations générées par la fatigue. Elle permet une observation à environ 50 nm en profondeur du matériau et a déjà été utilisée dans de nombreux travaux [32, 176–179].

¹Electron Channeling Contrast Imaging

III.2.A.a Sample preparation for TEM

Les caractéristiques des échantillons observés par MET sont présentées dans le tableau III.1.

Table III.1: *Chosen samples for TEM observations. A reminder of the plastic shear strain is also provided for each sample. Here, the Ni-H systems had an initial concentration of $C_H = 4 \times 10^{-4}$ H/Ni and were aged at room temperature during several weeks.*

Material	Specimen number	γ_p	Deformation stage
Ni	2	1.5×10^{-4}	II ₀
	6	12.7×10^{-4}	III ₀
	9	49.3×10^{-4}	III
Ni-H	1	2.0×10^{-4}	II ₀
	8	9.9×10^{-4}	III ₀
	13	50.3×10^{-4}	III

Pour chaque éprouvette, nous avons préparé une lame mince à partir de la zone utile comme le montre la figure III.1(a). Cette zone a été arrondie puis amincie par polissage mécanique jusqu'à obtenir une lame ronde de 3 mm de diamètre d'une épaisseur d'environ 100 μm . Ensuite, la lame a été percée à l'aide d'un dispositif d'attaque électrochimique (TenuPol-5 de Struers, voir la figure III.1(c)). Cette méthode consiste à envoyer un double jet d'une solution contenant 25% d'acide nitrique et 75 % de méthanol à 253 K en imposant une tension de 12 V. Les jets s'arrêtent automatiquement par détection de lumière lorsque la lame est percée (figure III.1(d)) [10]. Les observations MET s'effectuent au bord du trou, car l'épaisseur est suffisamment faible pour permettre la transmission des électrons (environ 100-200 nm).

III.2.A.b Dislocation densities measurements

Une fois percée, la lame est ensuite observée au MET afin d'évaluer plusieurs caractéristiques microstructurales associées à l'état de déformation du métal. L'analyse des clichés a permis de déterminer la distribution de taille des murs et des inter-murs de dislocations pour chaque stade de déformation. D'autre part, l'évaluation de la densité de dislocations est réalisée à l'aide de la méthode des intersections [10, 180, 181] décrite ci-après.

La densité de dislocation est, par définition, la longueur cumulée de lignes de dislocations l_{cum} par unité de volume V [180]. En plaçant une grille d'espacement aléatoire de longueur totale L_T sur l'image MET (figure III.2(a)), il est possible de déterminer le nombre total de dislocations N croisant cette grille. La longueur totale des dislocations projetée l_{Tp} sur une aire A' de la surface observée (figure III.2(b)) peut être déterminée avec l'équation (III.1) dont sa démonstration est disponible dans les travaux de Underwood et Haddou [182, 183].

$$l_{Tp} = \left(\frac{\pi N}{2 L_T} \right) A' = \left(\frac{\pi N}{2 L_T} \right) A \cos(\Psi) \quad (\text{III.1})$$

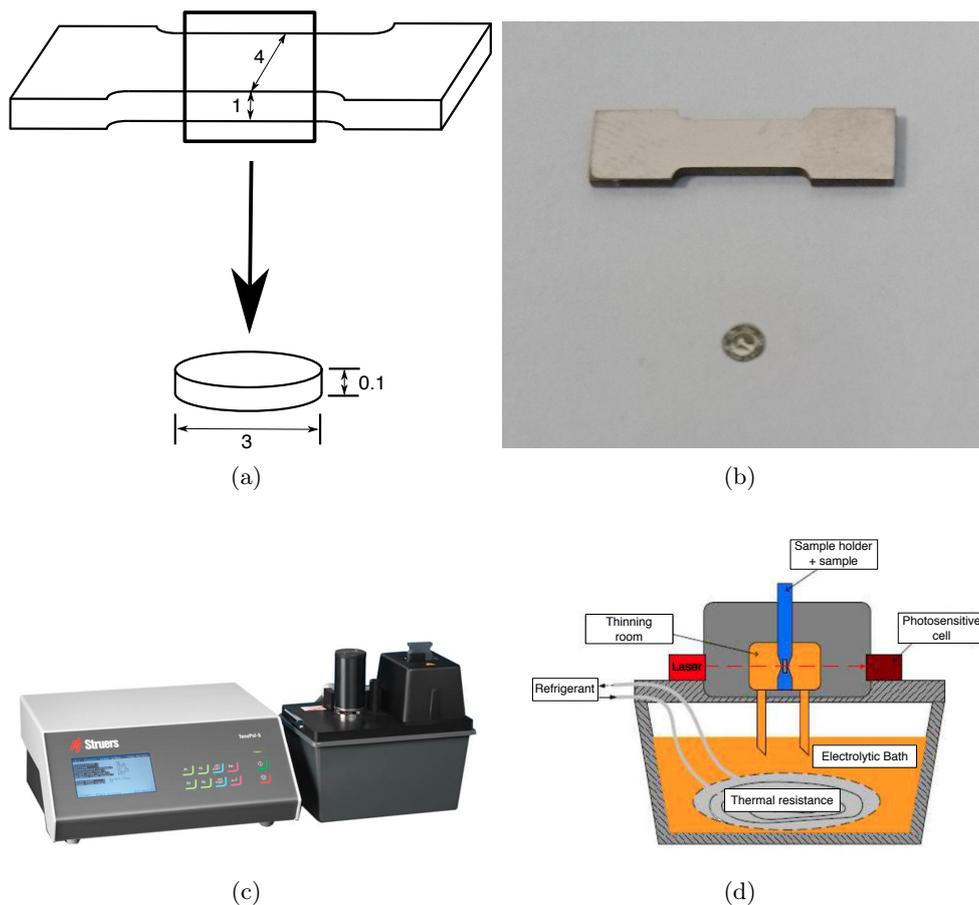


Figure III.1: Sketch (a) and picture (b) of the thin foils prepared for TEM. The dimensions are given in mm. Picture (c) and sketch (d) of the apparatus TenuPol-5 from Struers company to drill the thin foils (adapted from [10]).

Avec t l'épaisseur de l'échantillon (de l'ordre de 100 nm après le polissage électrochimique). Dans le cas d'une distribution homogène et isotrope, la longueur cumulée de dislocations par unité de volume peut s'exprimer de la manière suivante [182, 183]:

$$l_{cum} = \frac{4}{\pi} l_{Tp} \quad (\text{III.2})$$

Ainsi, la densité de dislocations est obtenue en combinant les équations (III.1) et (III.2) [10, 181]:

$$\rho = \frac{l_{cum}}{V} = \frac{4}{\pi A t} \times \frac{\pi N}{2L_T} A \cos(\Psi) = \frac{2N \cos(\Psi)}{tL_T} \quad (\text{III.3})$$

Cette méthode est appliquée de manière pour connaître la densité de dislocations dans chaque phase et pour chaque stade de déformation du nickel avec et sans hydrogène. 15 grilles de longueur totale L_T d'au moins 100 μm (et pouvant aller jusqu'à 300 μm pour certains échantillons) ont été placées pour chaque phase d'un échantillon déformé de manière à obtenir un

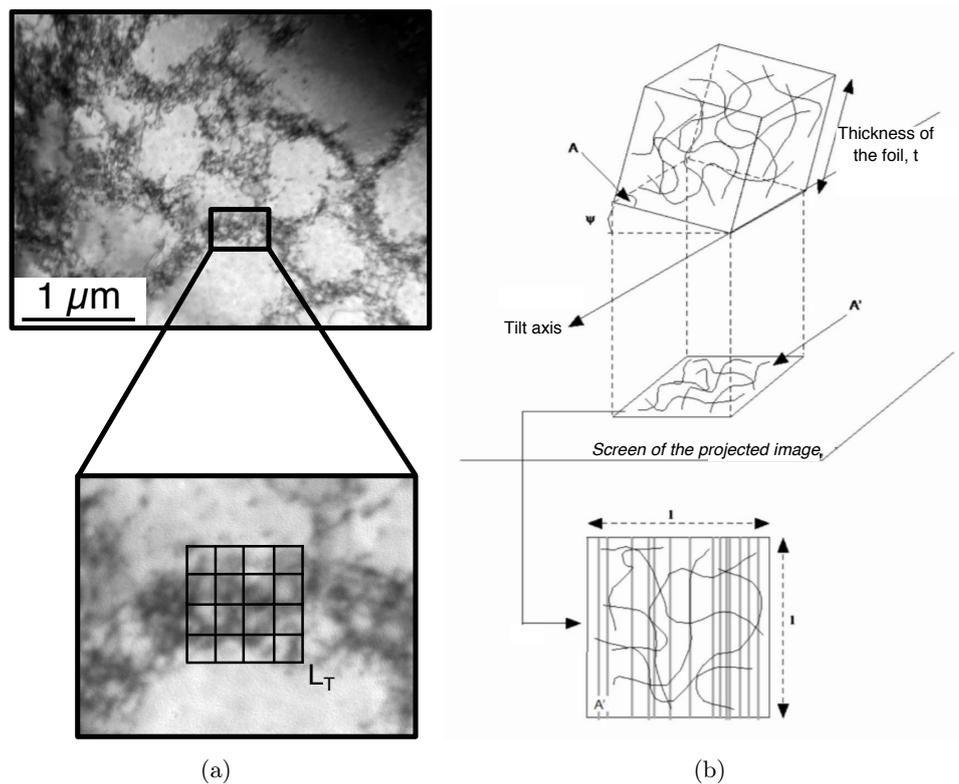


Figure III.2: A TEM image of a cyclically strained nickel single crystal (a). Here, the dislocation density ρ in the wall can be measured with the black grid which has a known total length (L_T). Illustration of a projected volume on screen in TEM (b) (adapted from [10]).

résultat représentatif de la densité de dislocations. Enfin, les observations MET ont été réalisées exclusivement sur des échantillons monocristallins, ceci implique un angle Ψ (de l'équation (III.3)) toujours nul.

III.2.B Mechanical characterisation

Dans le but d'évaluer les caractéristiques mécaniques locales de chaque phase ou structures de dislocations (murs et chenaux) ainsi que leurs évolutions en présence ou non d'hydrogène (pré-chargé ou *in-situ*), nous avons utilisé la technique de nanoindentation. Les essais de nanoindentation ont ainsi été conduits à l'aide un triboindenteur TI 950 de Hysitron à l'Université Norvégienne de Sciences et Technologies (NTNU) de Trondheim. Le lecteur peut se référer aux travaux de Marcielak et Aubert et Barnoush pour une description détaillée du fonctionnement de cette technique [156, 184].

III.2.B.a Sample preparation

Les essais de nanoindentation ont été conduits sur plusieurs échantillons pré-déformés cycliquement (voir le tableau III.2). De plus, un échantillon de nickel monocristallin d'orientation

$\langle 001 \rangle$ non déformé a aussi été indenté qui est considéré comme un état de référence.

Table III.2: Chosen samples for nanoindentation tests. A reminder of the plastic strain is also provided for each sample. Here, the Ni-H systems had an initial concentration of $C_H = 4 \times 10^{-4}$ H/Ni and were aged at room temperature during several months.

Material	Specimen number	γ_p	Deformation Stage
Ni	4	2.5×10^{-4}	II ₀
	7	14.0×10^{-4}	III ₀
	8	25.0×10^{-4}	III ₀ /III transition
	10	50.9×10^{-4}	III
Ni-H	5	7.5×10^{-4}	II ₀ /III ₀ transition
	9	20.5×10^{-4}	III ₀ /III transition
	11	32.5×10^{-4}	III

La même préparation de surface a été réalisée sur tous les échantillons. Dans un premier temps, les extrémités de l'éprouvette ont été découpées pour obtenir un échantillon de dimensions 6 mm × 4 mm × 1 mm. Ensuite, ils ont été enrobés dans une résine époxy Mecaprex MA2+ pour former un cylindre de 12 mm de diamètre (figure III.3(a)). Cet enrobage est nécessaire afin de réaliser les essais de nanoindentation électrochimique (ECNI) *in-situ*. Les échantillons ont ensuite été polis par voie électrochimique en utilisant un lectopol-4 de Struers (figure III.3(b)). Ce polissage a été effectué à température ambiante pendant 20 secondes à 30 V dans une solution de méthanol contenant 1M d'acide sulfurique H₂SO₄ de manière à obtenir une rugosité de surface la plus faible possible [155, 185]. Cette rugosité a été vérifiée par SPM (scanning probe microscopy) sur chaque échantillon après l'électropolissage. Les essais de nanoindentation ont été réalisés que lorsque la rugosité de surface ne varie que de quelques nanomètres (voir la figure III.3(c)).



Figure III.3: Picture of pre-strained sample after being embedded with a Mecaprex MA2+ epoxy resin (a). Picture of the apparatus used to electropolish the sample (b). Surface height image in air after electropolishing acquired by scanning probe microscopy (SPM) (c).

D'autre part, en plus de diminuer la rugosité de surface, l'étape d'électropolissage de l'échantillon permet également d'obtenir une surface plus favorable à l'étude du seuil critique d'émission de dislocation, le pop-in, en nanoindentation. En effet, la figure III.4 représente la probabilité

cumulée d'obtenir des pop-ins sur plus de 100 indents pour différentes préparations de surface, réalisées dans les travaux de Wang [186].

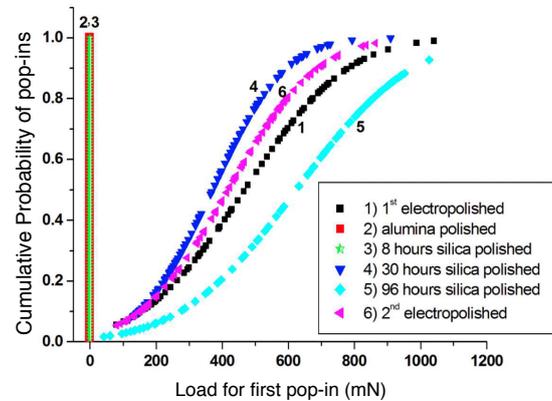


Figure III.4: *Cumulative probability of pop-ins as a function of the pop-in load for <001> oriented nickel single crystal with several sample preparations [186].*

Les courbes 2 et 3 de la figure III.4 correspondent à la probabilité de présence de pop-ins pour des surfaces respectivement polies à l'alumine (dont la taille de grain est de $0.06 \mu\text{m}$) et à la silice (pendant 8 heures). Comme nous pouvons le constater, aucun pop-in n'est observé lorsque la surface est préparée dans ces conditions. En revanche, lorsque la durée du polissage à la silice atteint les 30 heures, il est possible d'observer une distribution de pop-ins (courbe 4). Même si une distribution de pop-ins est obtenue à l'aide de cette préparation de surface, des problèmes de reproductibilité sont constatés. La distribution de pop-ins est très différente en fonction du temps de polissage pour ce type de préparation de surface (la courbe 5 qui correspond à 96 heures de polissage en silice est très éloignée de la courbe 4). Enfin, une distribution de pop-ins peut aussi être obtenue par polissage électrolytique de la surface (courbe 1). Cette distribution est plus reproductible comparée aux courbes dont les surfaces sont préparées mécaniquement à la silice. La courbe 6 représente la distribution de pop-ins obtenue pour une surface qui a été électropoliée une seconde fois et recouvre presque la courbe 1 [186]. Ainsi, pour des raisons de reproductibilité, nous retiendrons le polissage électrochimique dans la suite de l'étude.

Une fois la préparation de surface réalisée, nous avons conduit des essais de nanoindentation sur les états déformés avec et sans hydrogène. Pour les échantillons chargés en soluté, nous avons utilisé deux configurations qui sont:

- des essais de nanoindentation sur des échantillons pré-chargés en hydrogène par voie électrochimique puis désorbés plusieurs mois (*ex-situ*).
- des essais de nanoindentation durant le chargement électrochimique en hydrogène (*in-situ*), configuration détaillée dans la section suivante de ce manuscrit.

III.2.B.b *In-situ electrochemical nanoindentation*

Des essais avec chargement en hydrogène *in-situ* ont été conduits sur du nickel monocristallin pré-déformé cycliquement. La figure III.5 schématise le montage expérimental contenant trois électrodes (comme pour le chargement en hydrogène avant les essais de fatigue), utilisé pour réaliser les essais *in-situ* [155, 156].

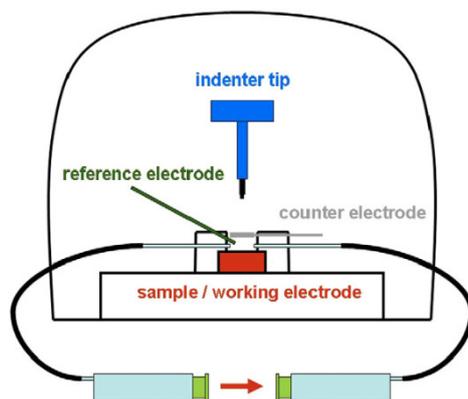


Figure III.5: *Sketch of the in-situ electrochemical nanoindentation setup* [155].

Ici, l'électrode de travail est l'échantillon qui est chargé puis désorbé en hydrogène en fonction du potentiel et de la densité de courant choisis qui sont mesurés à l'aide d'une électrode de référence Hg/HgSO₄ [185, 187]. Dans cette situation, l'enrobage des échantillons dans une résine est nécessaire car cela permet que la solution soit seulement en contact avec l'échantillon au niveau de l'électrode de travail. La solution utilisée contient un mélange de 20% de borax/glycérol, 80% d'eau et 0.002 M de thiosulfate de sodium favorisant l'absorption de l'hydrogène dans l'échantillon. La densité de courant imposée est de -0.4 mA.cm^{-2} dans un premier temps pour le chargement en hydrogène, induisant un potentiel variant entre -2000 mV et -1700 mV . Puis nous imposons un potentiel anodique de $+100 \text{ mV}$ pour l'étape de désorption. Un délai de 30 minutes entre le début de la polarisation cathodique (et anodique) et le début des essais de nanoindentation a été imposé permettant ainsi au soluté d'être adsorbé (et désorbé) par le métal [185]. Enfin, il faut noter que cette procédure de chargement ne permet pas d'évaluer la concentration d'hydrogène introduite ou désorbé contrairement aux essais de fatigue sur les échantillons pré-chargés (voir la section II.2.B de ce manuscrit).

III.2.B.c *Nanoindentation details*

Trois types de pointe (Berkovich, 90° coin cube et 90° conique) peuvent être utilisées pour examiner les propriétés mécaniques des microstructures (figure III.6).

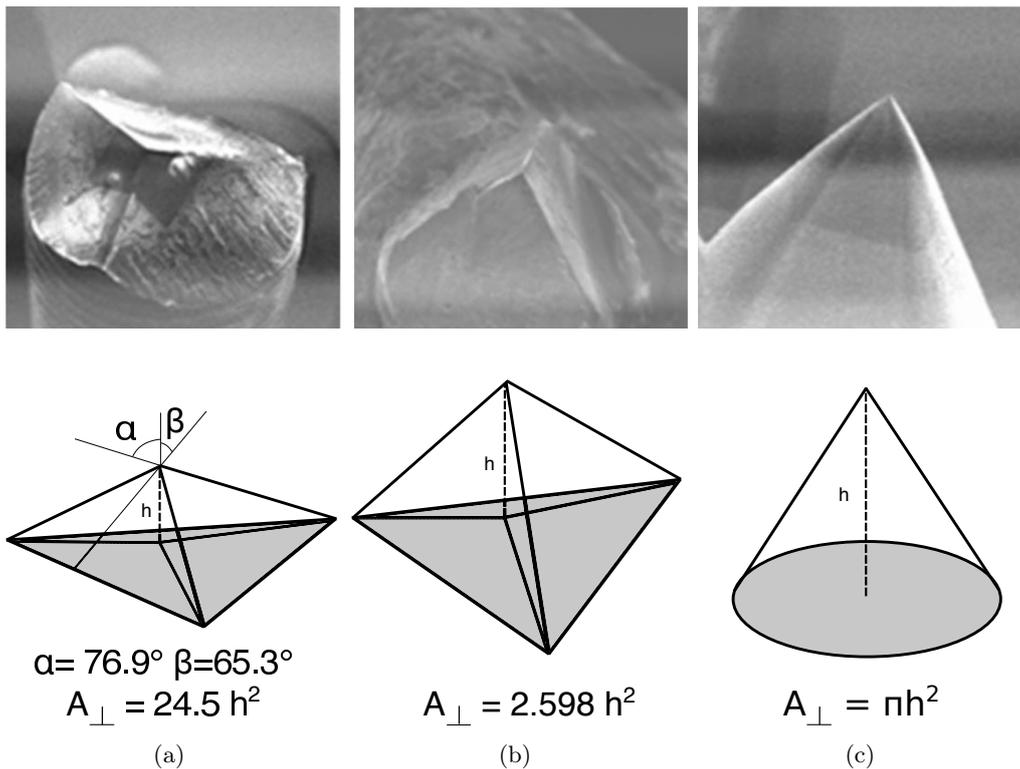


Figure III.6: Image and sketch of a Berkovich (a), 90° cube corner (b) and 90° conical tips (c). Their ideal projected aread A_{\perp} expressed as function of the penetration depth h are also provided (adapted from [156]).

Les travaux de Buque *et al.* ainsi que ceux de Li *et al.* montrent que les structures développées par la fatigue peuvent avoir une épaisseur relativement faible (de l'ordre de $0.1 \mu\text{m}$) [44, 188]. Par conséquent, l'indenteur choisi doit faire une empreinte la plus fine possible afin de pouvoir indenter exclusivement qu'un seul mur de dipôles de dislocations. Ici, l'indenteur 90° coin cube a été utilisé car il possède la plus faible aire projetée A_{\perp} pour une profondeur h donnée. Il faut aussi noter que cette aire projetée théorique est calculée pour un cas idéal, donc, expérimentalement, cette valeur peut varier aussi en fonction de l'état de la pointe (*e.g.*: usure, remontées de matière le long des faces de l'indenteur...) Par conséquent, nous utilisons une fonction d'aire $A_p(h_c)$ qui représente l'aire projetée A_{\perp} , corrigée à l'aide des coefficients a_n selon l'équation [189]:

$$A_p(h_c) = A_{\perp} \times h_c^2 + \sum_{n=1}^4 (a_n h_c^{1/n}) = 2.598 \times h_c^2 + \sum_{n=1}^4 (a_n h_c^{1/n}) \quad (\text{III.4})$$

Ces coefficients sont déterminés à partir d'essais de nanoindentation réalisés sur un matériau étalon (ici le verre de quartz). Cette fonction d'aire permet la détermination de la dureté H (équation (III.6)) et du module d'Young réduit E_r (équation (III.7)). Cependant, elle doit être calibrée avant la détermination de ces grandeurs pour le cas du nickel et des systèmes nickel-

hydrogène. La hauteur de contact h_c de l'équation (III.4) correspond à la distance verticale du contact de l'indenteur avec l'échantillon (voir les figures III.7(a) et (b)) [190].

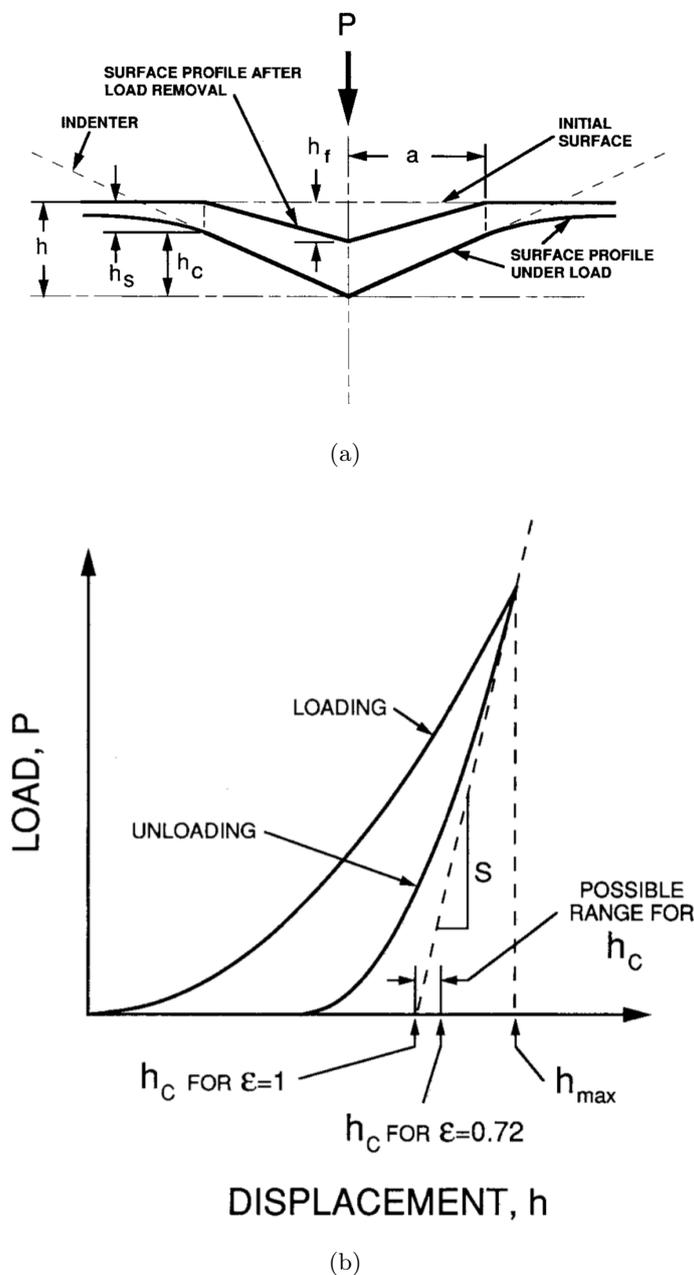


Figure III.7: Schematic representation of a section during an indentation test displaying various quantities used in the analysis (a) Schematic representation of load versus indenter displacement showing quantities used in the analysis as well as a graphical interpretation of the contact depth (b) [190].

La valeur de h_c peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante [157, 190, 191]:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{dP/dh} \quad (III.5)$$

Où h_{max} est la profondeur de l'indent correspondant à P_{max} , ϵ un facteur dépendant de la

forme de l'indent, et dP/dh la rigidité de contact de l'indentateur (voir figure III.8(b)).

Ainsi, les essais de nanoindentation ont été réalisés en contrôlant la charge en fonction du temps et le type de fonction de chargement utilisé est présenté sur la figure III.8(a). Les vitesses de charge et de décharge sont constantes ($200 \mu\text{N}\cdot\text{s}^{-1}$). Nous avons imposé plusieurs charges maximales² (F_{max}) de 5 à 500 μN en fonction de l'essai. Une fois que la charge imposée est atteinte, elle est maintenue pendant plus de trois secondes pour observer s'il y a des phénomènes de fluage pendant le chargement (voir figure III.8(a)) [156]. Puis la charge imposée est réduite jusqu'à 10% de F_{max} pendant une seconde afin de séparer le déplacement de la pointe dû au fluage de celui de la dérive thermique du transducteur piézoélectrique [156]. Le contrôle du retour de signal est réglé en boucle ouverte pour chaque essai. Ainsi, l'acquisition des points charge-déplacement est continu jusqu'à la fin de l'essai [185]. Cependant, la charge maximale P_{max} peut être différente de F_{max} comme il est vu sur les figures III.8(a) et (b).

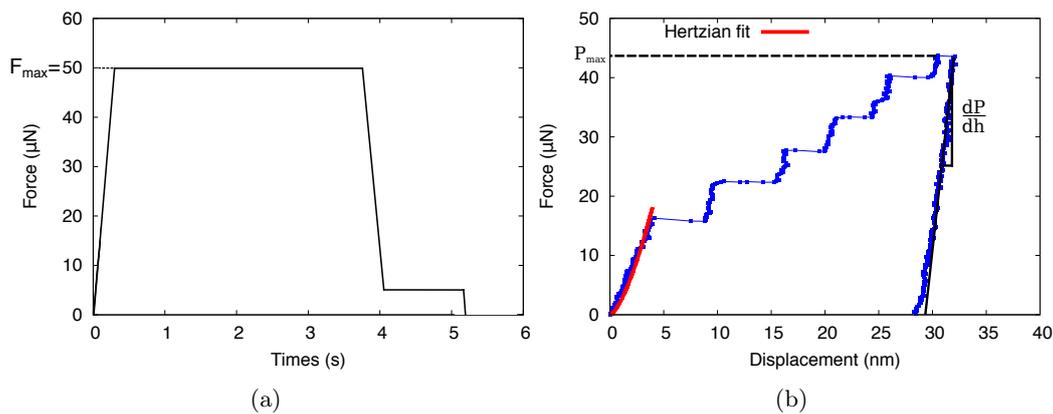


Figure III.8: *Load function applied as a function of the time for each tests (a). Typical load-displacement curve obtained for pure Ni without plastic strain (b). The dotted black line shows how P_{max} is determined and the other one highlights the slope of the unloading curves used to determined E_r .*

Une courbe force-déplacement est alors obtenue à partir de cette fonction de chargement (figure III.8(b)), ce qui permet de déterminer H et E_r pour le matériau à l'aide de la méthode d'Oliver et Pharr [157, 190–192]:

$$H = \frac{P_{max}}{A_p(h_c)} \quad (\text{III.6})$$

Et

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_p(h_c)}} \times \frac{dP}{dh} \quad (\text{III.7})$$

²Des essais de nanoindentation ont aussi été réalisés à des $F_{max} = 5 \mu\text{N}$, $100 \mu\text{N}$, $250 \mu\text{N}$ et $500 \mu\text{N}$ pour observer l'évolution de H et E_r en fonction de la profondeur

Avec

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (\text{III.8})$$

Où E_s et ν_s correspondent respectivement au module d'Young et au coefficient de Poisson du matériau indenté, E_i et ν_i sont les modules d'Young et coefficient de Poisson de l'indenteur qui est en diamant (donc $E_i = 1141$ GPa et $\nu_s = 0.07$ [188]).

III.2.B.d Contact Mechanism

Avant le premier pop-in qui est la transition élasto-plastique discrète sur une courbe, seul l'arrondi de la pointe est en contact avec l'échantillon. Par conséquent, il est possible d'adapter la courbe charge-déplacement à l'aide de l'équation (III.9) qui représente l'équation de Hertz [193]:

$$P = \frac{4}{3} E_r \sqrt{R h^3} \quad (\text{III.9})$$

Avec P la force de l'indent, R le rayon de la représentation sphérique de l'indenteur (figure III.9(a)).

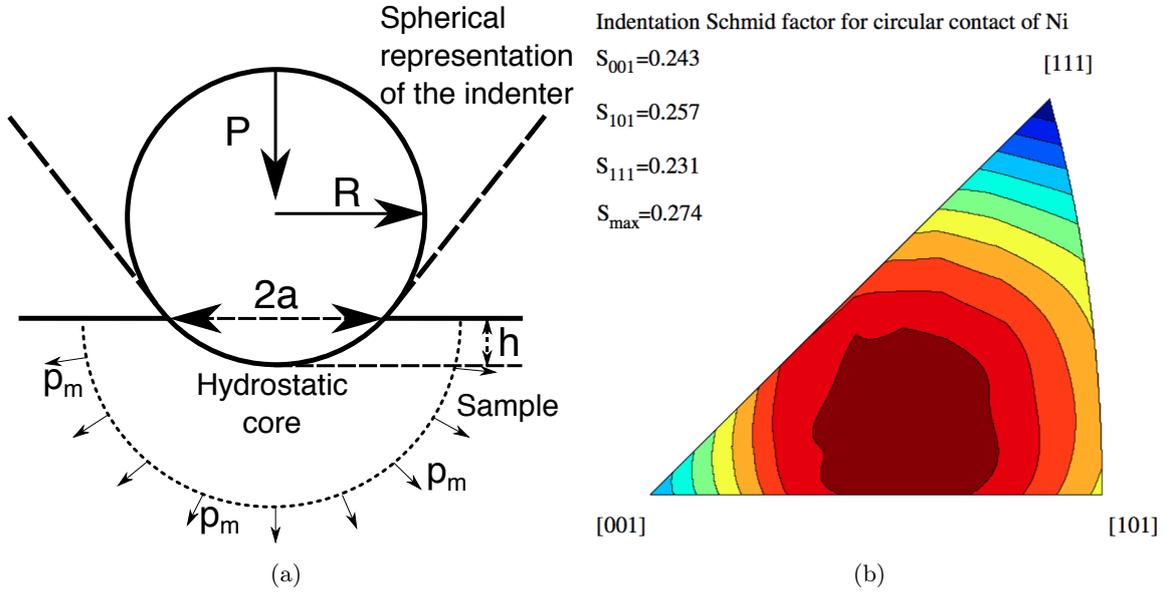


Figure III.9: Sketch of the interaction between the indenter (represented as a spherical rigid body) and the sample (a). Indentation Schmid factor applied for a circular contact (b) [188].

Dans le cas où R est connu, il est alors possible de déterminer la pression maximale de contact p_0 de l'indent à la profondeur pour laquelle le pop-in s'active à l'aide de l'équation (III.10).

$$p_0 = \frac{3}{2} \times p_m = \left(\frac{6PE_r^2}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3} \quad (\text{III.10})$$

Avec p_m la pression normalisée de contact égale à $P/(\pi a^2)$. Enfin, sachant qu'un pop-in est une transition discrète entre les domaines élastique et plastique, la contrainte de cisaillement maximale projetée agissant sur les systèmes de glissement des dislocations τ_{max}^{RSS} peut être calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$\tau_{max}^{RSS} = S_{[uvw]} \times p_0 \quad (\text{III.11})$$

Avec $S_{[uvw]}$ le facteur de Schmid pour un contact circulaire sur un plan dont la normale est de direction $[uvw]$. Il est égal à 0.243 dans le cas d'indentations sur un plan $[001]$ pour activer un système de glissement de la famille $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle \{111\}$ dans le nickel (voir figure III.9(b)) [188].

III.2.C Point defects characterisation

Le chargement d'hydrogène dans le nickel monocristallin, ainsi que les sollicitations cycliques sur les échantillons conduisent à la formation de lacunes (voir les sections I.3.D et I.4.C de ce manuscrit pour plus d'informations). Afin d'évaluer la quantité de ces défauts ponctuels, nous avons réalisé des mesures par calorimétrie (DSC) sur des échantillons chargés en hydrogène et/ou déformés cycliquement. Cette technique a déjà été utilisée auparavant afin de quantifier la concentration de lacunes dans différents métaux [103–105, 194–196]. Le lecteur peut se référer aux travaux de Gao *et al.* et Grenet et Legendre pour une description détaillée de cette technique de caractérisation [194, 197]. Dans le cadre de ce travail, nous avons réalisé des mesures par DSC sur des échantillons de nickel monocristallin suivant plusieurs configurations qui sont:

- des échantillons non déformés et chargés en hydrogène par voies électrochimique et chimique.
- des échantillons pré-déformés cycliquement et non chargés en hydrogène.
- des échantillons pré-chargés en hydrogène par voie électrochimique puis déformés.

Les caractéristiques des échantillons déformés cycliquement et utilisés pour les mesures de concentrations de lacunes sont présentées dans le tableau III.3. Notons que les mesures de la concentration de lacunes sur des échantillons de nickel non chargés en hydrogène ont été réalisées dans le cadre des travaux de stage de Bouteau [172].

Les mesures par calorimétrie ont été effectuées avec un dispositif Q100 TA Instruments (voir la figure III.10(a)) sur des échantillons présentant une masse inférieure ou égale à 30 mg. La procédure expérimentale consiste à chauffer l'échantillon avec une vitesse constante de 10 K/min de 250 K à 620 K [105]. Ici, les mesures sont arrêtées avant la température de Curie (à 633 K

Table III.3: Chosen samples for DSC. The plastic strain is also provided for each sample. The determination of the vacancy concentration of pure Ni was made in the work of Bouteau [172]. Here, the Ni-H systems had an initial concentration of $C_H = 4 \times 10^{-4}$ H/Ni and were aged at room temperature less than 5 days.

Material	Specimen number	γ_p	Deformation stage
Ni	Data from the work of Bouteau [172]	2.75×10^{-4}	II ₀
		8.5×10^{-4}	III ₀
		12.5×10^{-4}	III ₀ /III transition
		42.5×10^{-4}	III
Ni-H	2	2.2×10^{-4}	II ₀
	7	8.9×10^{-4}	III ₀
	10	25×10^{-4}	III ₀ /III transition
	12	47.6×10^{-4}	III

[196]), et la figure III.10(b) présente une courbe typique obtenue par DSC pour un échantillon chargé en hydrogène. Cette courbe correspond à l'évolution de la différence d'énergie thermique entre l'échantillon et la référence en fonction de la température.

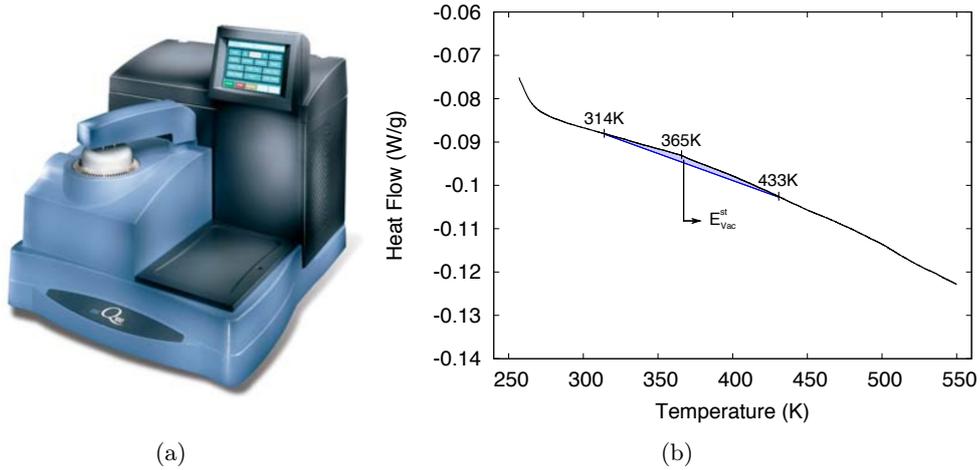


Figure III.10: Picture of the apparatus used to determine the vacancy concentration of each sample (a). Typical heat flow curve as a function of temperature for Ni-H_{0.0004} from 257 K to 550 K (b). The exothermic peak was distinguished between 310 K to 430 K for this heat flow curve.

Dans le cas du nickel, plusieurs travaux associent le pic exothermique observé entre 310 K à 430 K à des phénomènes d'annihilation de lacunes [103, 104]. L'apparition de ce pic n'est possible que pour des concentrations de lacunes suffisamment importantes (de l'ordre de 10^{-5} Vac/Ni). L'intégration de ce pic donne alors une aire qui correspond à l'énergie stockée par ces défauts E_{Vac}^{st} et est reliée à la concentration de lacunes dans le matériau par la relation suivante [103, 104]:

$$C_{Vac} = \frac{E_{Vac}^{st}}{e_{Vac}} \times \frac{N_A}{M_{Ni}} \quad (III.12)$$

Avec e_{Vac} l'énergie de formation de la lacune utilisée égale à 1.6 eV mais qui peut varier de 1.4 à 1.8 eV [6, 104, 139, 196], N_A le nombre d'Avogadro et M_{Ni} la masse molaire du métal hôte.

III.3 Results

III.3.A Observation and analysis of cyclically strained nickel and nickel-hydrogen systems within TEM

Les microstructures associées aux stades de déformation II_0 , III_0 et III ont été observées pour le nickel avec et sans la présence d'hydrogène afin de caractériser l'impact du soluté sur les hétérogénéités induites par les essais de fatigue. La figure III.11 présente un aperçu des panoramas MET des structures de dislocations développées par une sollicitation cyclique pour le nickel pur (à gauche) et les systèmes nickel-hydrogène (à droite) pour les stade II_0 , III_0 et III. A noter aussi que dans le cas des systèmes nickel-hydrogène, les éprouvettes de nickel ont été pré-chargées en hydrogène par voie électrochimique durant 72 h, ce qui correspond à une concentration de 4×10^{-4} H/Ni (voir section II.2.B de ce document).

D'après cette figure, les microstructures développées sont relativement semblables à celles décrites dans la section I.2.A pour tous les stades de déformations. En effet, dans le stade II_0 , les dislocations développées s'agglomèrent pour former des amas, qui sont des structures dites en veines (figure III.12(a)). De plus, beaucoup de dipôles de dislocations sont observés à ce stade car le matériau a été déformé cycliquement en présence ou non de soluté (figure III.12(b)). Une fois le plateau du stade III_0 atteint pour les deux systèmes (Ni et Ni-H), un amincissement des murs se produit ainsi que le début de la formation d'une structure dite labyrinthe (voir figure III.11). Cette structure est typique des métaux CFC sollicités cycliquement dans une direction parallèle à $\langle 001 \rangle$ comme elle a été décrite dans la section I.2.C de ce manuscrit. Au stade de déformation III, la structure labyrinthe est plus prononcée (voir figure III.11). Elle contient principalement des murs de dipôles de dislocations coins possédant une densité de dislocations élevée et des phases inter-murs, appelées canaux ou chenaux, possédant principalement des dislocations vis (figure III.12(c)). D'autre part, au stade de déformation III, la structure labyrinthe se modifie localement pour former des cellules de dislocations équiaxes (figure III.12(d)).

Les premières observations et comparaisons des clichés MET des structures avec et sans hydrogène ne révèlent aucune différence notable de manière qualitative en termes de structures formées lors des sollicitations cycliques. En effet, peu de différences sont visibles sur les structures de dislocations induites par la fatigue sur les clichés obtenus par le MET lors de l'additivité du soluté (voir figure III.11). Ce constat indique que l'hydrogène n'impacte pas de façon évidente

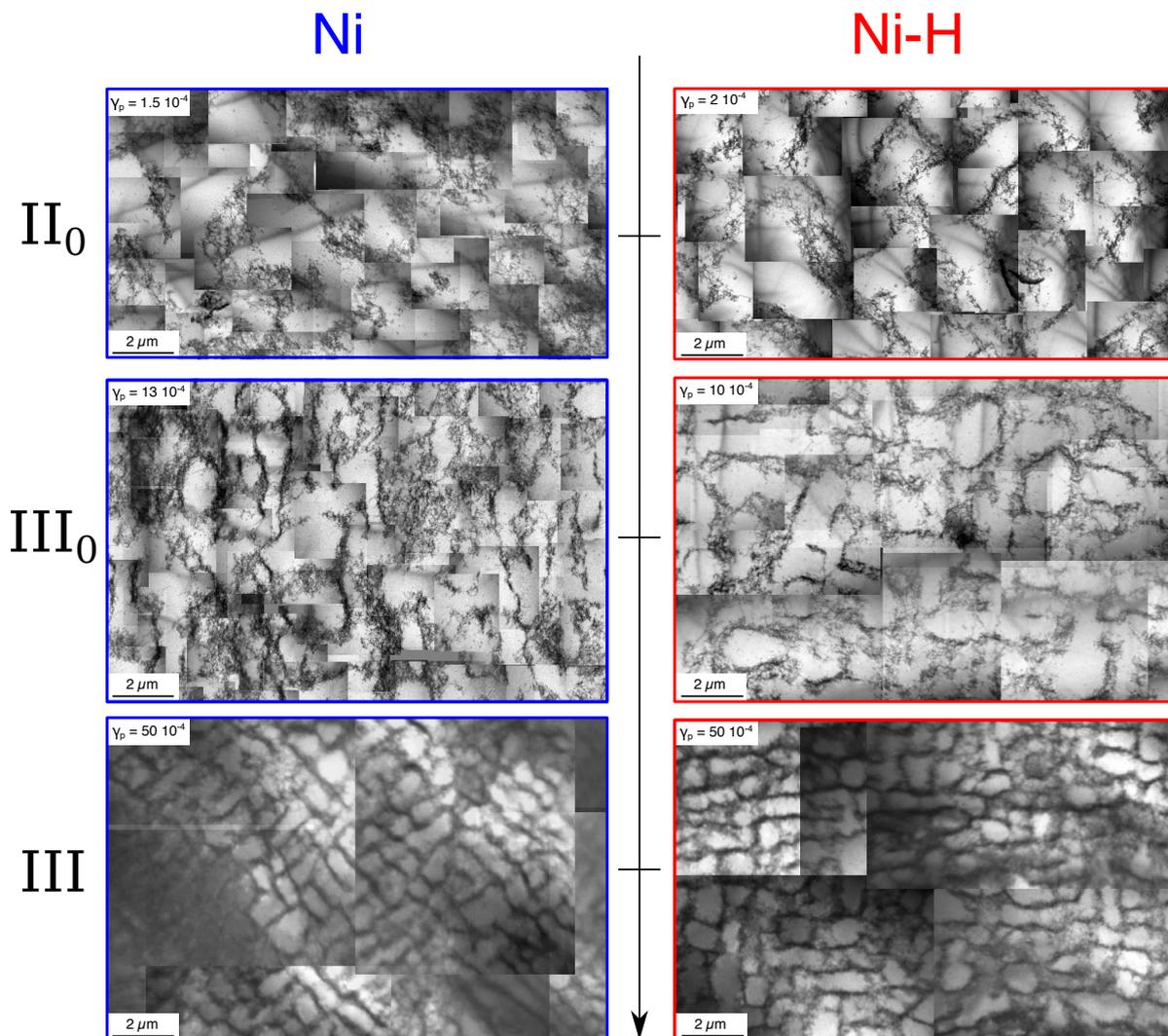


Figure III.11: *Microstructures induced by cyclically strained nickel (left) and nickel-hydrogen systems (right) at deformation stages II_0 (top), III_0 (middle) and III (bottom).*

la microstructure du nickel $\langle 100 \rangle$. Pour appuyer ces observations, nous avons effectué des analyses statistiques plus approfondies afin d'évaluer les caractéristiques dimensionnelles des structures de dislocations (murs et chenaux) pour chaque configuration. La méthodologie utilisée est identique à celle appliquée dans de précédents travaux réalisés sur du nickel polycristallin [24, 198] et monocristallin [158, 199] déformés irréversiblement. Dans un premier temps, la distribution de tailles de chaque phase (murs et chenaux) et pour chaque stade de déformation du nickel et des systèmes nickel-hydrogène a été mesurée (plus de 150 mesures ont été réalisées pour chaque distribution). Les figures III.13(a) - (f) présente la distribution des tailles de murs e et inter-murs λ du nickel (en bleu) et de système nickel-hydrogène (rouge) pour chaque stade de déformation. Ici, $P(e, e + \Delta e)$ et $P(\lambda, \lambda + \Delta \lambda)$ sont définis comme étant la probabilité de mesurer la taille de murs et d'inter-murs respectivement dans les intervalles $[e, e + \Delta e[$ et $[\lambda, \lambda + \Delta \lambda[$.

Des intervalles arbitraires $\Delta e = 100 \text{ nm}$ et $\Delta \lambda = 200 \text{ nm}$ ont été choisis car la taille des murs

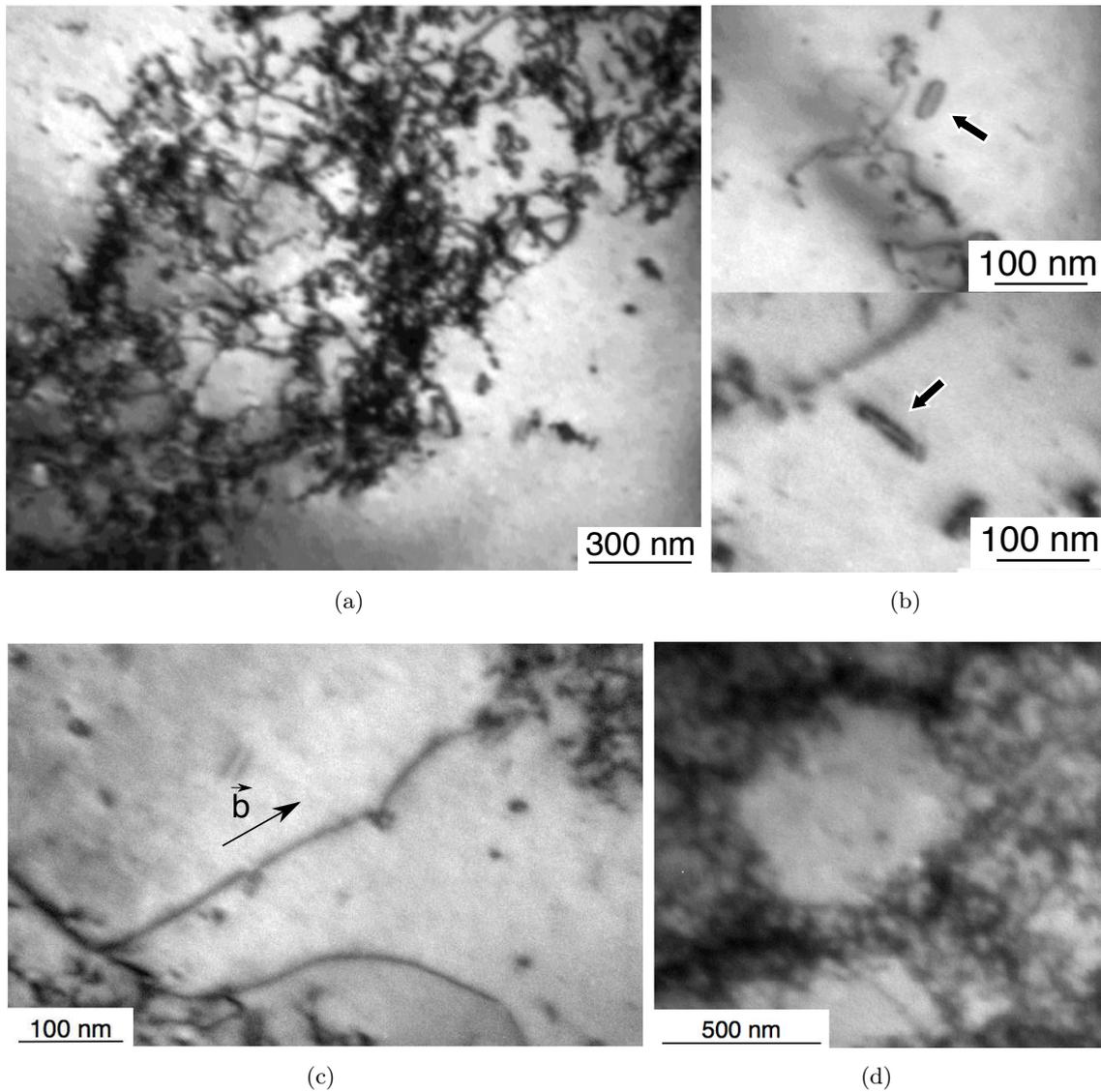


Figure III.12: Focus on vein structures induced by fatigue in stage II_0 (a). Edge dislocation dipoles formed in the deformation stage III_0 and indicated by black arrows (b). Cross-slip movement of screw dislocation observed in channel structures (c). Observed local equiaxial cell, present in deformation stage III of Ni (also visible in Ni-H systems) (d).

varie de 0 à 1500 nm et celle des inter-murs (ou chenaux) varie de 0 à 3200 nm quelque soit la déformation plastique. Des valeurs moyennes des tailles des murs $\langle e \rangle$ et des chenaux $\langle \lambda \rangle$ ont pu être déterminées à partir de ces mesures et permettent de calculer la fraction volumique des murs f_w via l'équation suivante:

$$f_w = \frac{\langle e \rangle}{\langle e \rangle + \langle \lambda \rangle} \quad (\text{III.13})$$

Les figures III.13(b), (d) et (f) montrent que la taille moyenne des chenaux $\langle \lambda \rangle$ augmente lorsque le soluté est incorporé quelque soit le stade de déformation. Cela réduit la fraction volumique des murs, f_w présentée dans le tableau III.4.

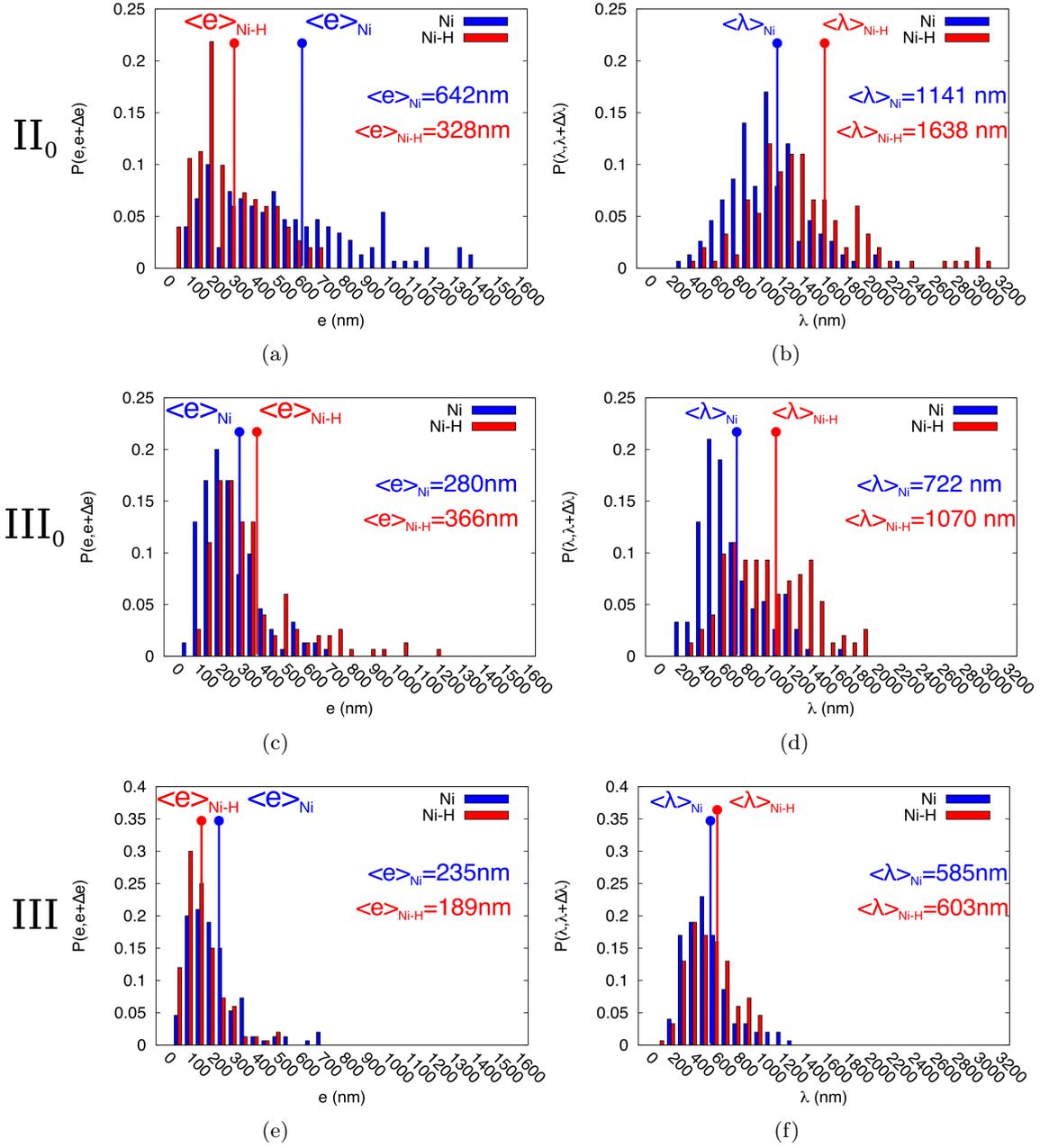


Figure III.13: Size distribution of walls (a) and channels (b) in deformation stage II_0 , III_0 (c) and (d), III (e) and (f) for Ni and Ni-H systems.

Table III.4: Volume fraction of walls f_w in pure Ni and Ni-H systems for the different deformation stages.

	Stage II_0	Stage III_0	Stage III
Ni	34.2 %	27.9 %	28.7 %
Ni-H	16.7 %	25.5 %	23.9 %

Enfin, la densité de dislocations a été déterminée à l'aide de la méthode des intersections qui est expliquée dans la section III.2.A.b de ce chapitre. La figure III.14(a) présente les résultats pour la phase murs (ρ_w) et la figure III.14(b) affiche les résultats des densités de dislocations

pour la phase inter-murs (ρ_c).

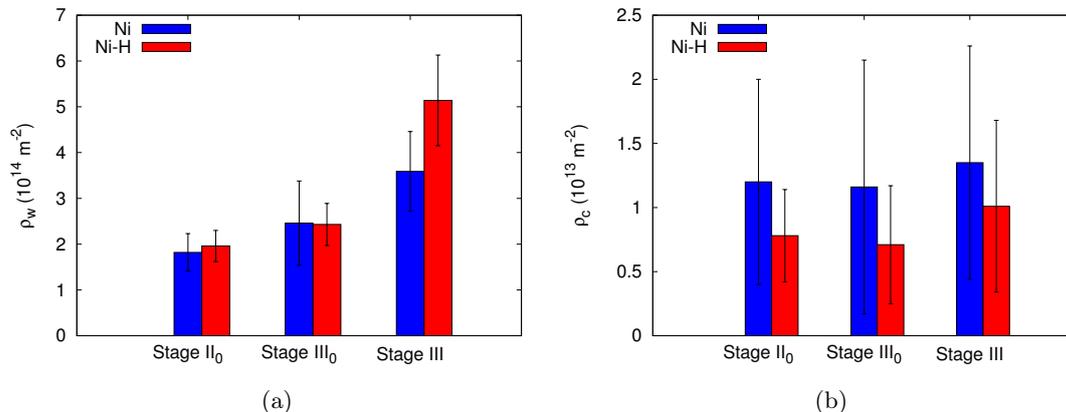


Figure III.14: Dislocation density in the wall (a) and channel structures (b) for the deformation stages II₀, III₀ and III for pure Ni (blue) and Ni-H systems (red).

L'écart-type de densité de dislocations dans les chenaux est relativement élevé (dans certains cas $> 60\%$) pour chaque valeur déterminée car les dislocations sont moins visibles dans cette phase. Ce point a déjà été rapporté dans la littérature [199]. Cependant, un effet du soluté est tout de même observé pour chaque phase dans les différents stades de déformations. Il est noté que l'hydrogène diminue la densité de dislocations développée dans les phases chenaux et tend à augmenter cette quantité dans les phases murs pour tous les stades de déformation. En effet, une légère diminution de ρ_w est cependant observée au stade III₀, due à la différence entre les amplitudes de déformation plastique de systèmes Ni-H (9.88×10^{-4}) et de Ni (12.7×10^{-4}). Ainsi, l'hydrogène diminue la fraction volumique des murs de dislocations pour chaque stade de déformation.

Les analyses statistiques des clichés MET montrent donc une influence notable de l'hydrogène sur les caractéristiques dimensionnelles des hétérogénéités de déformation plastique mais également sur les densités de dislocations. Néanmoins, il est déterminant d'évaluer l'impact du soluté sur les caractéristiques mécaniques locales des différentes hétérogénéités de déformation. Pour cela, nous avons réalisé des essais de nanoindentation.

III.3.B Impact of the microstructure and the solute incorporation on the local mechanical properties of nickel single crystal by nanoindentation

III.3.B.a Hardness and reduced Young's modulus of $\langle 001 \rangle$ oriented nickel single crystal at different indent depths

Des essais de nanoindentation ont été réalisés dans un premier temps sur le nickel monocristallin sans soluté et sans déformation plastique pour différentes profondeurs de l'indent. Pour cela,

la fonction de chargement de la figure III.8(a) a été utilisée avec des charges maximales F_{max} de $5 \mu\text{N}$, $50 \mu\text{N}$, $100 \mu\text{N}$, $250 \mu\text{N}$ et $500 \mu\text{N}$. La figure III.15(a) présente les courbes charge-déplacement obtenues en fonction des différents F_{max} et la figure III.15(b) est un agrandissement des courbes obtenues pour $F_{max} = 5 \mu\text{N}$.

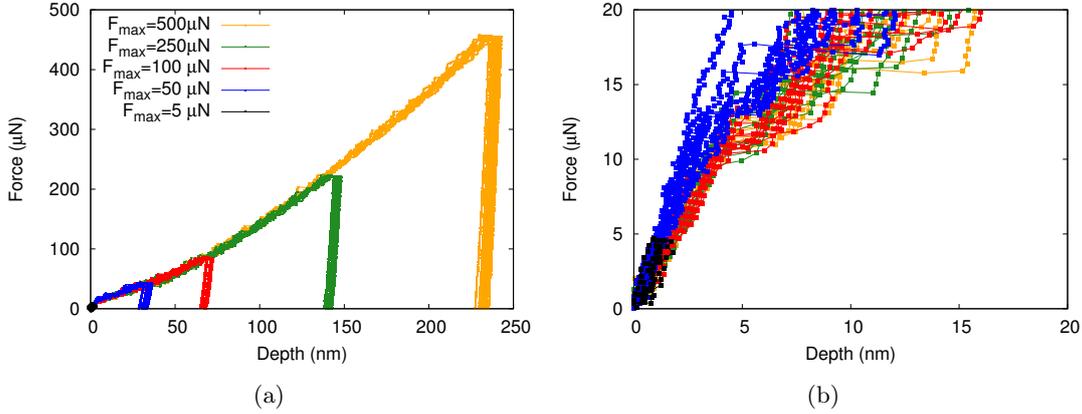


Figure III.15: Typical load-displacement curves on $\{001\}$ oriented nickel single crystal without any plastic strain for several F_{max} (a). Zoom on the curves for $F_{max} = 5 \mu\text{N}$ showing a pure elastic behaviour of the indent with no effect of the oxide (b).

Notons que les essais de nanoindentation sont réalisés à $5 \mu\text{N}$ afin d'observer le comportement de la couche d'oxyde générée après un électropolissage qui peut impacter les courbes charge-déplacement. En effet, les travaux de Gerberich *et al.* montrent que le premier pop-in observé serait dû à la rupture de cette couche dans le cas du fer et du nickel [200]. Dans le cas d'un échantillon de nickel "fraichement" électropolie (le temps entre le polissage et l'essai de nanoindentation inférieur à 30 minutes), l'épaisseur de la couche d'oxyde est de l'ordre de 0.6-0.8 nm [155, 201]. Les courbes noires sur la figure III.15(b) vont au-delà de 1 nm et indiquent un comportement purement élastique. Par conséquent, il est possible de supposer que le premier pop-in de chaque courbe est dû uniquement à la nucléation des dislocations dans le matériau [202–204].

A partir des courbes de la figure III.15(a), la dureté et le module d'Young réduit peuvent être déterminés pour différentes profondeurs de l'indent à l'aide des équations (III.6) et (III.7). Ces quantités sont présentées sur les figures III.16(a) et (b).

Ici, la dureté varie en fonction de la profondeur de contact comme illustré sur la figure III.16(a). Cette diminution, observée dans de nombreux métaux [156, 186, 205], est due à des effets de taille d'indent et peut être décrite à l'aide de modèles qui supposent que l'indent développe des boucles circulaires de dislocations géométriquement nécessaires pour adapter la pénétration de l'indent [205, 206]. La figure III.16(b) présente le module d'Young réduit du matériau qui reste relativement constant ($\sim 150 \text{ GPa}$) en fonction de la profondeur. Cette valeur

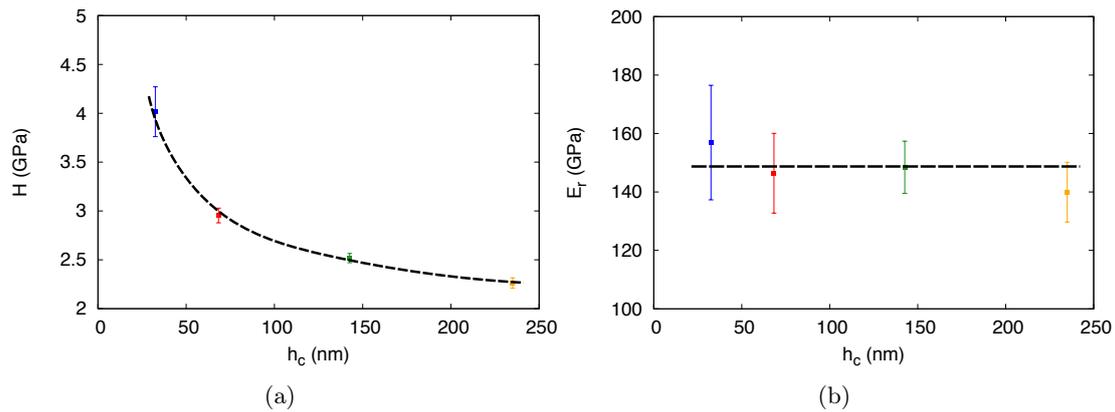


Figure III.16: Hardness (a) and reduced Young modulus (b) of $\{001\}$ oriented nickel without deformation for different indent depth.

est environ 10 % plus faible que celle observée dans la littérature³ [188].

III.3.B.b Mechanical properties of cyclically pre-strained nickel and aged nickel-hydrogen systems

Dans un second temps, les essais de nanoindentation ont été conduits sur des échantillons de nickel avec et sans hydrogène pré-déformés cycliquement. La charge maximale retenue est de $50 \mu\text{N}$. Les résultats de la dureté H et du module d'Young E_r en fonction de la déformation plastique de chacun des échantillons sont présentés sur les figures III.17(a) et (b) respectivement pour le métal avec (en rouge) et sans soluté (en bleu).

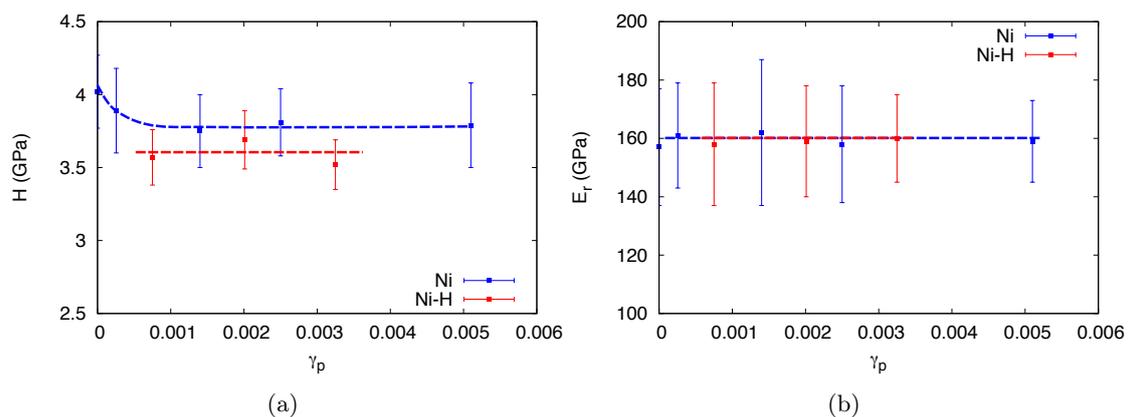


Figure III.17: Hardness of pure Ni and Ni-H systems with different plastic strain obtained for an applied load function with a F_{max} of $50 \mu\text{N}$ (a). Corresponding reduced Young's modulus (b).

Un léger adoucissement de la dureté est noté avec le niveau de déformation et reste constante à 3.8 GPa lorsque $\gamma_p > 0.001$. D'autre part, la dureté est plus faible dans le cas où les hétérogénéités sont induites cycliquement en présence du soluté. En revanche, peu d'effets sont

³ $E_r = 170$ GPa dans les travaux de Li *et al.* [188].

notés sur le module d'Young qui reste aux environs de 160 GPa. Ici, le chargement en hydrogène de ces échantillons a été conduit avant les essais de fatigue, puis ils ont été désorbés pendant plusieurs mois. De ce fait, les structures développées par la fatigue contiennent seulement de l'hydrogène piégé lors des essais de nanoindentation.

III.3.B.c Evolution of the hardness on cyclically pre-strained nickel during in-situ hydrogen charging

Enfin, des essais *in-situ* ont aussi été conduits sur deux échantillons de nickel sans hydrogène, l'un possédant une faible déformation plastique ($\gamma_p = 2.5 \times 10^{-4}$, échantillon n°4 du tableau III.2) et l'autre une déformation plastique plus élevée ($\gamma_p = 51 \times 10^{-4}$, échantillon n°10 du tableau III.2). Les figures III.18(a) et (b) présentent les courbes charge-déplacement de nanoindentation réalisées sur l'échantillon 4 à l'aide d'une fonction de chargement ayant un F_{max} de 50 μN et 100 μN , respectivement. Les figures III.18(c) et (d) présentent les mêmes courbes charge-déplacement de nanoindentation réalisées sur l'échantillon 10.

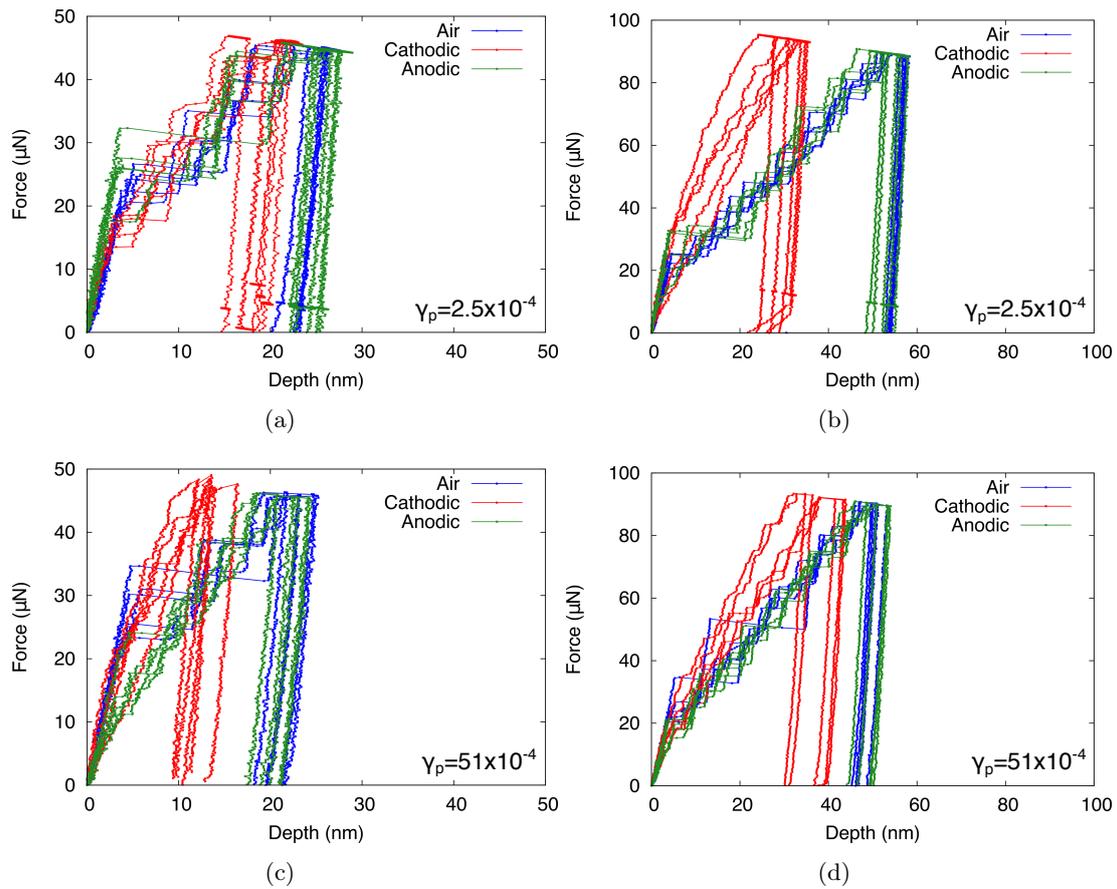


Figure III.18: Load-displacement curves of *in-situ* ECNI on pre-strained nickel single crystals with $\gamma_p = 2.55 \times 10^{-4}$ with an applied load of 50 μN (a) and 100 μN (b). Load-displacement curves of *in-situ* ECNI on pre-strained nickel single crystals with $\gamma_p = 51 \times 10^{-4}$ with an applied load of 50 μN (c) and 100 μN (d).

Les courbes bleues représentent les indents réalisés sous air, les courbes rouges sous polarisation cathodique et les vertes sous polarisation anodique pour les figures III.18(a) - (d). La tendance est assez similaire pour chaque essai. Lorsque l'hydrogène est introduit, la profondeur de pénétration est réduite avec une force pour le premier pop-in diminuée, comparée aux essais réalisés sous air. Ensuite, lors des essais sous polarisation anodique (où l'hydrogène est désorbé du métal), la profondeur de pénétration de l'indent est identique aux essais réalisés sous air. Enfin, il est possible d'évaluer la variation de la dureté du nickel de ces courbes charge-déplacement réalisées sous différentes conditions. Celles-ci sont présentées dans le tableau III.5.

Table III.5: *Measured hardness (in GPa) for different conditions.*

γ_p	F_{max} (μN)	Air	Cathodic	Anodic
2.55×10^{-4}	50	3.94	6.77	3.87
	100	3.17	6.55	3.44
51×10^{-4}	50	4.56	8.51	4.61
	100	3.68	5.73	3.73

Une diminution de la dureté H est observée quelque soit l'environnement (air, polarisation cathodique et anodique) pour les deux échantillons lorsque la charge maximale F_{max} est augmentée de 50 à 100 μN . La pointe s'enfonce plus profondément dans le matériaux comme pour les essais *ex-situ* et l'accommodation des dislocations géométriquement nécessaires générées par l'indent conduit à cet adoucissement.

Cependant, contrairement aux essais *ex-situ* où le soluté a eu le temps de désorbé, une nette augmentation de la dureté est obtenue lorsque les échantillons sont chargés par voie électrochimique. Cette augmentation de dureté a déjà été observé dans de précédents travaux pour le nickel et ces alliages [152, 185]. Des essais de nanoindentation complémentaires ont aussi été conduits sous polarisation anodique où le soluté a été désorbé. Les courbes charge-déplacement de ces essais recouvrent quasiment les courbes des essais de nanoindentation réalisées sous air, montrant que l'augmentation de la dureté est propre à l'incorporation du soluté dans le métal.

D'autre part, ces courbes charge-déplacement permettent aussi de déterminer le module d'Young réduit d'échantillons de nickel pré-déformé cycliquement sous plusieurs environnements. Cependant, de fortes variations (dépassant les 20 %) ont été obtenues pour un même échantillon sous un même environnement. Par conséquent, cette étude est seulement concentrée sur l'effet de l'hydrogène sur la dureté H du métal.

En conclusion, la présence d'hydrogène en amont des essais de fatigue conduit à une microstructure de déformation moins résistante à une indentation comme le révèle les mesures de dureté. En revanche, une indentation d'échantillons pré-déformés cycliquement sous flux d'hydrogène (*in-situ*) conduit à un durcissement de la microstructure. Cette première analyse

note bien le conflit apparent entre le durcissement de la microstructure dû à l'incorporation du soluté et l'adoucissement associé au développement de la microstructure induite en présence du soluté.

III.3.C Evolution of the maximum resolved shear stress of cyclically pre-strained pure nickel and aged nickel-hydrogen systems

III.3.C.a Nanoindentation linked with SEM-ECCI

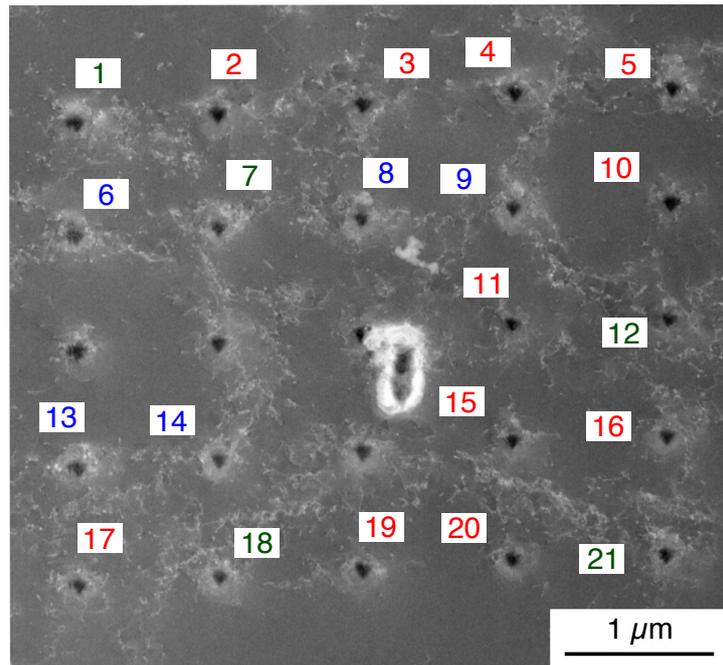
Des essais de nanoindentation liés à l'ECCI ont été conduits afin de mesurer les contraintes générées par les différentes phases développées lors d'essai de fatigue. La figure III.19(a) présente les indents réalisés sur l'échantillon 5 d'un système Ni-H avec une amplitude de déformation plastique égale à 7.5×10^{-4} . Cet échantillon se situe en termes de déformation à la transition entre les stades de déformation II_0 et III_0 où des murs dipolaires sont observables sur la micrographie III.12(a).

Sur les 25 indents présentés, 4 indents présentent des courbes charge-déplacement inexploitable, 5 indents touchent des phases murs, 11 touchent des phases inter-murs et 5 autres indents touchent des zones inter-murs très proches d'une phase mur. Les courbes charge-déplacement des indents touchant des murs ou des inter-murs sont présentés sur la figure III.19(b). Un rayon de l'indent de 181 nm a été calculé en adaptant le modèle de Hertz (équation (III.9)) jusqu'au premier pop-in P de chaque courbe. Cette valeur est restée constante afin de déterminer τ_{max}^{RSS} . Les résultats sont présentés dans les tableaux III.6 et III.7.

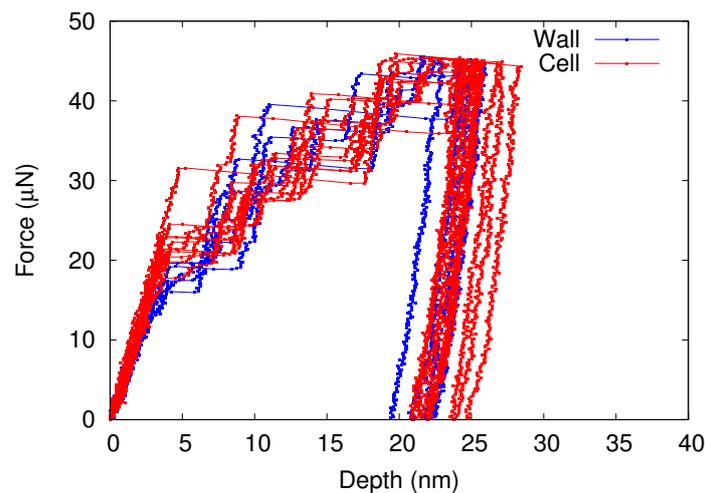
Table III.6: *Hardness, reduced Young modulus, pop-in load and τ_{max}^{RSS} for the different indent hitting wall structures ($\gamma_p = 7.5 \times 10^{-4}$).*

Indent number	H (GPa)	E_r (GPa)	P_{pop-in} (μN)	τ_{max}^{RSS}
6	7.25	172	17.40	3.52
8	6.30	208	11.31	3.47
9	6.62	163	18.89	3.50
13	6.04	179	16.03	3.53
14	6.18	155	19.51	3.41
$\langle \bullet \rangle$	6.48	175	16.63	3.49

Malgré l'hétérogénéité des structures de dislocations, les valeurs moyennes de dureté et de module d'Young réduit varient très faiblement entre les murs et les chenaux. Ces faibles variations s'expliquent par la création d'une zone plastique dépassant les dimensions des murs et chenaux (en raison du degré d'enfoncement de la pointe). En revanche, un écart de valeur est obtenu pour la charge déclenchant le premier pop-in (P_{pop-in}) qui se transmet sur la contrainte de cisaillement maximale (équations (III.10) et (III.11)). En effet, un écart d'environ 16 % est



(a)



(b)

Figure III.19: *ECCI of indents made on cyclically pre-strained Ni-H systems ($\gamma_p = 7.5 \times 10^{-4}$) (a). Indents with blue numbers are the ones hitting a wall structure and indents with red numbers are the ones hitting a channel structure. Indents with green numbers are indents hitting a near wall structure. Corresponding load-displacement curves of indents that are hitting wall or channel structure (b).*

noté entre les valeurs moyennes de τ_{max}^{RSS} des indents touchant un mur ou un chenal. Enfin, il faut noter qu'une variation relativement élevée entre chaque τ_{max}^{RSS} est observée pour une même phase indentée. Par conséquent, une étude statistique est nécessaire pour identifier un comportement moyen. Celle-ci est réalisée dans la section suivante de manière à mieux évaluer le τ_{max}^{RSS} de chaque phase pour les différents échantillons de nickel et des systèmes Ni-H.

Table III.7: *Hardness, reduced Young modulus, pop-in load and τ_{max}^{RSS} for the different indent hitting channel structures ($\gamma_p = 7.5 \times 10^{-4}$).*

Indent number	H (GPa)	E_r (GPa)	P_{pop-in} (μN)	τ_{max}^{RSS} (GPa)
2	5.31	188	22.81	4.10
3	6.60	215	17.79	4.12
4	6.45	188	31.49	4.56
5	6.63	178	24.45	4.04
10	6.12	183	19.47	3.81
11	6.15	178	20.81	3.84
15	6.23	187	22.27	4.04
16	5.59	211	20.49	4.26
17	6.34	179	21.32	3.87
19	5.74	207	22.80	4.36
20	6.16	200	19.65	4.06
$\langle \bullet \rangle$	6.12	191	21.63	4.04

III.3.C.b Statistical study on the maximum resolved shear stress of wall and channel structures

Afin d'observer l'impact des microstructures sur τ_{max}^{RSS} , des essais de nanoindentation ont été conduits, dans un premier temps sur du nickel sans déformation. La figure III.20 présente en bleu la probabilité de mesurer τ_{max}^{RSS} en fonction de la contrainte de cisaillement maximale.

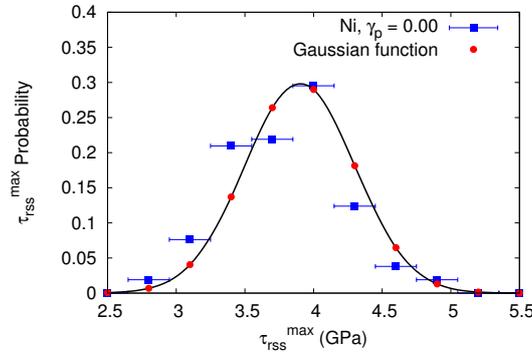


Figure III.20: *Maximum stress distribution for a $\{001\}$ oriented pure nickel without hydrogen and deformation (in blue). Corresponding gaussian function which fit the measured data (in red).*

Ici, plus de 100 indents ont été réalisés afin d'obtenir cette distribution et au moins 60 indents ont été analysés sur les autres échantillons. La courbe noire ayant des points rouges représente une fonction non normalisée de Gauss (f_g) adaptée avec pour équation:

$$f_g(\tau_{max}^{RSS}) = A \times \exp \frac{-(\tau_{max}^{RSS} - \langle \tau_{max}^{RSS} \rangle)^2}{2\sigma^2} \quad (\text{III.14})$$

Avec A l'amplitude maximale de la courbe, $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle$ des contraintes critiques et σ l'écart-

type des données. Une contrainte $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle$ de 3.9 GPa est obtenu en adaptant l'équation (III.14) avec la courbe sur la figure III.20. Cette valeur correspond à la contrainte critique déclenchant la nucléation des dislocations dans un milieu homogène, sans déformation initiale.

Les figures III.21(a) et (b) affichent les distributions de τ_{max}^{RSS} obtenues par des essais de nanoindentation conduits respectivement sur du nickel sans soluté et du nickel pré-chargé en hydrogène puis déformé cycliquement au stade II_0 .

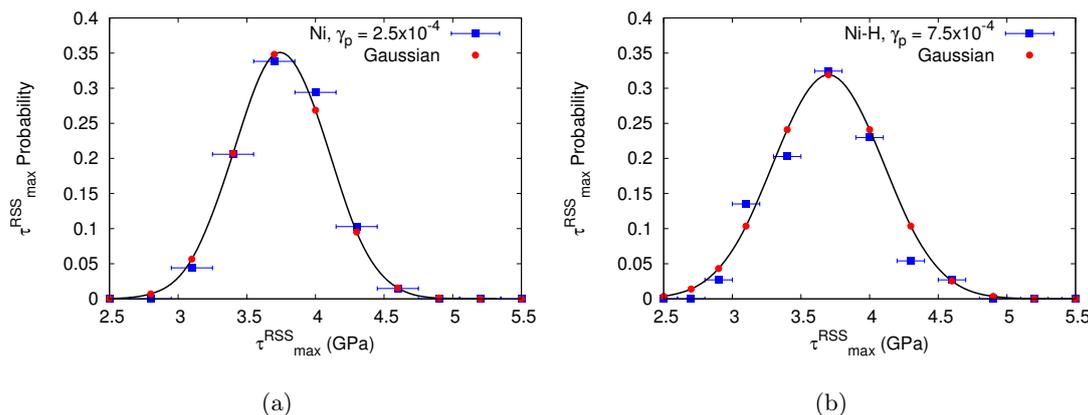


Figure III.21: *Maximum stress distributions for cyclically pre-strained (stage II_0) pure nickel ($\gamma_p = 2.5 \times 10^{-4}$) (a), and Ni-H systems ($\gamma_p = 7.5 \times 10^{-4}$) (b).*

Pour le système nickel-hydrogène, la valeur moyenne de la fonction de Gauss semble légèrement plus faible que dans le nickel pur ($\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle = 3.75$ GPa pour Ni et $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle = 3.7$ GPa pour Ni-H) alors que la déformation est plus élevée. Ce résultat suggère la présence d'un état de contrainte interne qui favorise l'écoulement plastique.

Des essais de nanoindentation ont aussi été réalisés sur des échantillons de nickel avec et sans le soluté pour le stade III_0 . Les résultats sont présentés sur les figures III.22(a) et (b). A partir de ce stade de déformation, une déconvolution en deux gaussiennes de la distribution de τ_{max}^{RSS} est obtenue. Par conséquent, la somme de deux fonctions a été appliquée pour adapter cette distribution dont les $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_1$ et $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_2$ sont respectivement 3.57 GPa et 4.2 GPa dans le cas du nickel. Dans le cas du système Ni-H déformé au stade III_0 , ces valeurs sont égales à 3.28 GPa et 3.8 GPa.

La distribution de τ_{max}^{RSS} est aussi déconvoluée lorsque des essais de nanoindentation sont réalisés sur du nickel (avec et sans hydrogène) déformé au stade III. Les résultats sont présentés sur les figures III.23(a) et (b).

Les fonctions de Gauss adaptées sur la figure III.23(a) donnent respectivement un $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_1$ et un $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_2$ de 3.35 GPa et 4.15 GPa. Enfin, $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_1$ et $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_2$ sont égales à 3.3 GPa et 4.1 GPa dans le cas du système nickel-hydrogène (figure III.23(b)). L'ensemble des

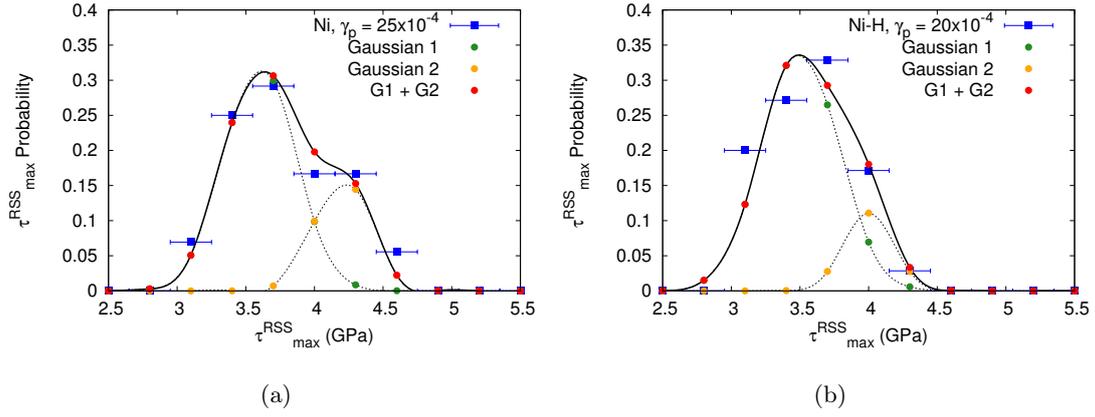


Figure III.22: *Maximum stress distributions for cyclically pre-strained (stage III₀) pure nickel ($\gamma_p = 25 \times 10^{-4}$) (a), and Ni-H systems ($\gamma_p = 20.5 \times 10^{-4}$) (b). The distribution deconvolutes into two gaussian distributions, the dashed curves with green and orange dots are the corresponding gaussians and the black curves are the sum of both gaussian distributions.*

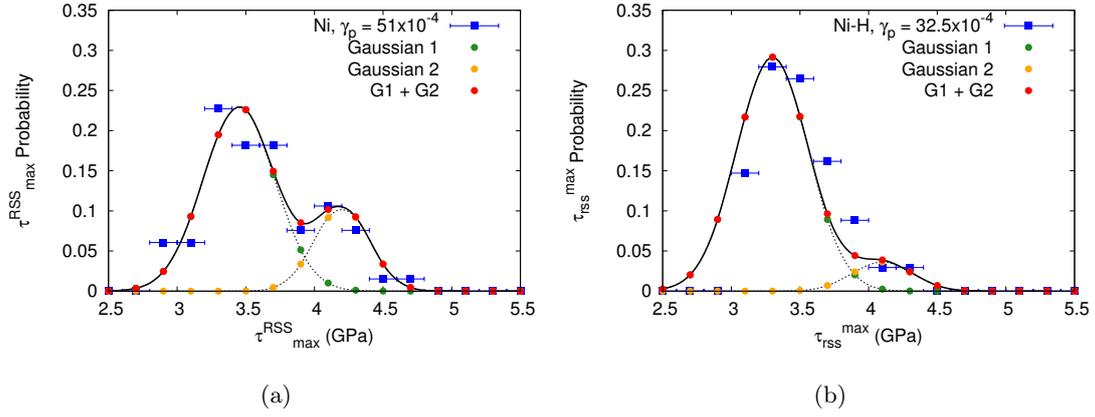


Figure III.23: *Maximum stress distributions for cyclically pre-strained (stage III) pure nickel ($\gamma_p = 51 \times 10^{-4}$) (a) and Ni-H system ($\gamma_p = 32.5 \times 10^{-4}$) (b).*

variations de $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle$ pour chaque stade de déformation est résumé dans le tableau III.8 pour Ni et dans le tableau III.9 pour les systèmes Ni-H

Table III.8: *Mean values of τ_{max}^{RSS} for the different strained structure in pure nickel.*

	$\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_1$ (GPa)	σ_1^2 (GPa)	$\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_2$ (GPa)	σ_2^2 (GPa)
II ₀	3.75	0.16		
III ₀	3.6	0.26	4.2	0.2
III	3.45	0.26	4.2	0.07

Table III.9: *Mean values of τ_{max}^{RSS} for the different strained structure in nickel-hydrogen systems.*

	$\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_1$ (GPa)	σ_1^2 (GPa)	$\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_2$ (GPa)	σ_2^2 (GPa)
II ₀	3.7	0.36		
III ₀	3.5	0.28	4	0.18
III	3.3	0.07	4.1	0.22

En conclusion, des essais de nanoindentation ont été conduits sur des échantillons de nickel et de systèmes nickel-hydrogène pré-déformés à différents stades de déformation. Une distribution gaussienne de la contrainte τ_{max}^{RSS} a été constatée pour les systèmes sans déformation et pré-déformés en stade II₀. Lorsque le métal avec et sans soluté est pré-déformé en stades III₀ et III une déconvolution de ces distributions a été observée dont les moyennes sont présentées dans les tableaux III.8 et III.9. En supposant que ces déconvolutions sont induites par les différentes phases, murs et canaux, il nous est possible de déterminer les contraintes d'émission de dislocations dans chaque phase et qui est réalisé dans la section III.4.C de ce manuscrit.

III.3.D Determination of the vacancy concentration induced by hydrogen incorporation and fatigue loading

III.3.D.a Evolution of the vacancy concentration with the incorporation of hydrogen

Dans un premier temps, nous avons déterminé la concentration de lacunes formées par l'incorporation de l'hydrogène dans le nickel monocristallin non déformé. La figure III.24 présente la concentration de lacunes mesurée par calorimétrie sur des systèmes nickel-hydrogène. Notons qu'après l'incorporation du soluté, nous avons prélevé deux échantillons afin de mesurer à la fois la concentration d'hydrogène par TDS mais également la concentration de lacunes par DSC.

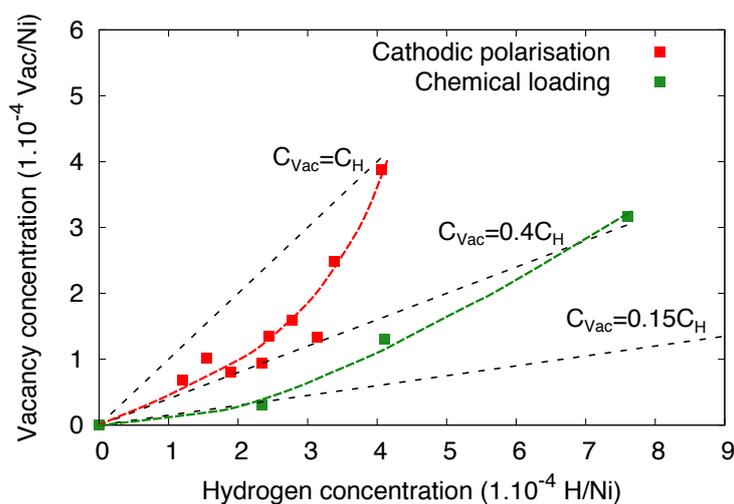


Figure III.24: Vacancy concentration as a function of the hydrogen concentration with different methods to incorporate the solute in the metal. The linear relation $C_{Vac} = 0.15 \times C_H$ determined for polycrystalline nickel in the literature is also displayed [104].

Dans les travaux de Oudriss *et al.*, les auteurs ont trouvé une relation linéaire ($C_{Vac} = 0.15 \times C_H$) entre la concentration d'hydrogène chargée par voie électrochimique et la concentra-

tion de lacunes dans le nickel polycristallin [104]. Ce résultat confirme que l'hydrogène inséré de cette façon favorise la formation de lacunes. Dans le cas du nickel monocristallin, nous avons constaté une augmentation relativement importante de la concentration de lacunes après le chargement en hydrogène. Autrement dit, le soluté incorporé dans du nickel monocristallin semble produire plus de lacunes que dans le nickel polycristallin à concentration totale d'hydrogène équivalent. Cette différence de comportement en terme de formation de lacunes peut être attribuée aux phénomènes de piégeage de l'hydrogène par les dislocations et les joints de grains dans les polycristaux. Malgré une forte concentration d'hydrogène dans ces matériaux, seule une partie contribue à la formation de lacunes, alors que l'autre partie est piégée. Dans le cas des monocristaux, l'absence de joints de grains et la faible densité de dislocations initiale ne permettent pas un piégeage important de l'hydrogène incorporé et une grande partie du soluté contribue à la formation de lacunes. Cette hypothèse peut expliquer l'augmentation exponentielle de la concentration de lacunes en fonction de la concentration d'hydrogène chargé par polarisation cathodique à 298 K.

Dans le cas des chargements en soluté par voie chimique à 323 K, l'augmentation exponentielle de la concentration de lacunes avec la concentration d'hydrogène est moins prononcée. Ce résultat suggère que la formation de lacunes sous l'effet de l'hydrogène n'est pas seulement dépendante de la concentration d'hydrogène, mais également des conditions de chargement (pression équivalente de gaz, milieu, durée, température...). Si nous nous focalisons sur l'influence de la température, nous pouvons avancer que durant le chargement chimique à une température de 323 K, la solubilité de l'hydrogène augmente. Le mécanisme de formation des lacunes sous l'effet du soluté rentre en compétition avec un mécanisme d'annihilation de ces défauts ponctuels sous l'effet de la température. L'énergie libérée par lacunes lorsqu'elles sont annihilées se produit dans une gamme de température comprise entre 314 K et 433 K sur la courbe de DSC (figure III.10(b))

III.3.D.b Impact of the plastic strain on the vacancy formation in pure nickel and nickel-hydrogen systems

Il a été rappelé dans la section III.2.C de ce chapitre que l'incorporation du soluté et la déformation plastique favorisent la formation de lacunes. La figure III.25 présente la concentration de lacunes obtenue dans le nickel monocristallin pour cinq possibilités mélangeant l'incorporation de l'hydrogène et les essais de fatigue différentes.

A l'état initial (sans déformation et sans soluté), des calculs thermodynamiques ont permis de déterminer une concentration de lacunes dans le nickel égale à 1.10^{-25} Vac/Ni à 300 K

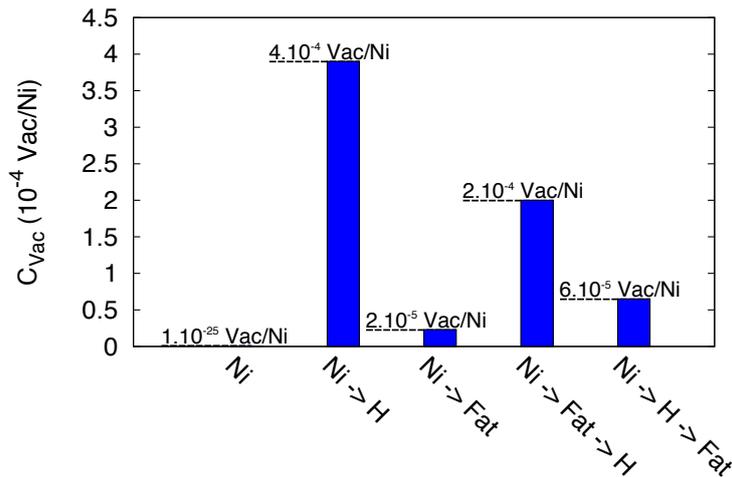


Figure III.25: Vacancy concentration in nickel for different conditions. Calculated vacancy concentration in nickel single crystal without any strain (Ni) at 300 K [196]. Measured vacancy concentration by cathodic polarisation (Ni→H) presented previously. Vacancy concentration of three configurations where the metal is cyclically strained in the same conditions ($\gamma_p = 2.5 \times 10^{-4}$, cycle number ~ 300). The first one correspond to cyclically pre-strained without hydrogen (Ni→Fat), the second one correspond to cyclically pre-strained then charged (Ni→Fat→H), and the last one correspond to pre-charged then cyclically strained (Ni→H→Fat).

[196]. Nous avons noté une concentration de lacunes de $\sim 4.10^{-4}$ Vac/Ni lorsque la concentration en hydrogène inséré par voie électrochimique est 4.10^{-4} H/Ni (concentration à l'équilibre thermodynamique pour une pression de gaz équivalente à 40 MPa [11]) dans la section précédente. La figure III.25 présente la concentration de lacunes pour trois autres configurations pour le nickel monocristallin: pré-déformé en fatigue (Ni→Fat), pré-déformé en fatigue puis chargé en hydrogène (Ni→Fat→H) et pré-chargé en hydrogène puis déformé en fatigue (Ni→H→Fat). Les chargements en hydrogène ont été effectués par voie électrochimique et les conditions de sollicitation en fatigue sont identiques pour les trois configurations (voir la légende de la figure III.25).

Nous pouvons constater dans un premier temps que la concentration de lacunes dans le nickel pré-chargé en hydrogène (Ni-H) est d'environ 20 fois supérieure à celle dans le nickel pré-déformé cycliquement (Ni → Fat). En d'autres termes, la sollicitation cyclique semble produire moins de lacunes que le chargement en hydrogène avec une concentration $C_H = 4.10^{-4}$ H/Ni.

D'autre part, lorsque l'échantillon est pré-déformé cycliquement, puis chargé en hydrogène (Ni→Fat→H), nous observons une augmentation de la concentration de lacunes C_{Vac} en comparaison avec l'échantillon uniquement sollicité cycliquement (Ni→Fat). Cependant, cette augmentation n'est pas suffisante pour atteindre la teneur obtenue dans l'échantillon non-déformé et chargé en hydrogène (Ni→H). Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'une partie de l'hydrogène introduite est probablement piégée par les dislocations et les défauts présents suite à

la déformation cyclique, et n'est donc plus disponible pour contribuer à la formation de nouvelles lacunes. Enfin, l'échantillon pré-chargé en hydrogène puis sollicité cycliquement (Ni→H→Fat) présente une teneur légèrement plus importante que celle de l'échantillon uniquement déformé (Ni→Fat) mais bien plus faible que l'échantillon uniquement chargé en soluté (Ni→H). Dans ce dernier cas, il semblerait que la sollicitation cyclique réduit la concentration de lacunes formées sous l'effet de l'hydrogène, et que cet effet est probablement la conséquence de la multiplication des dislocations venant annihiler une partie de ces défauts. Ces comparaisons mettent en avant le fait que l'hydrogène favorise la formation de nouvelles lacunes. Cependant, cet effet semble être très dépendant de l'état de déformation avec la présence de dislocations et de lacunes initiales.

Ces effets ne semblent pas être liés au type de sollicitation. En effet, en compilant les données des travaux de Oudriss *et al.* et Dlubek *et al.* [10, 207], nous avons établi l'évolution de la concentration de lacunes dans le nickel monocristallin et polycristallin pré-déformé en traction simple ou laminage à 300 K pour différents taux de déformation plastique avec et sans soluté. Les mesures des concentrations de lacunes ont été réalisées soit par DSC, soit par annihilation des positrons (PA). La figure III.26 représente donc cette concentration pour du nickel pure pré-déformé et du nickel pré-déformé puis chargé en hydrogène par voie électrochimique.

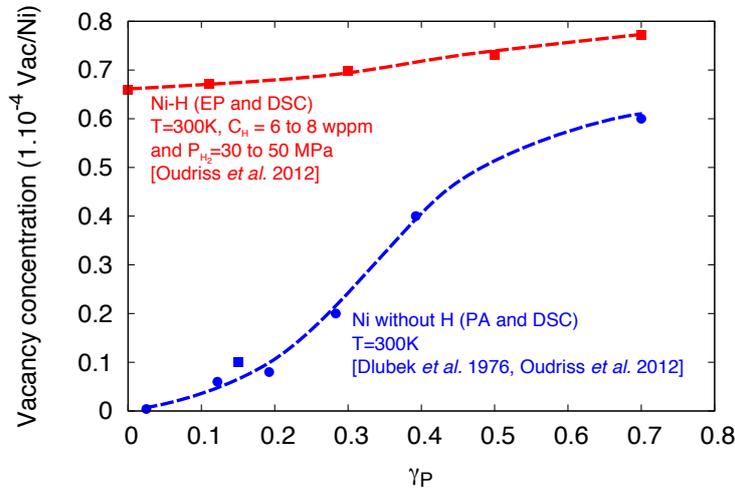


Figure III.26: *Effect of plastic strain in nickel on the vacancy concentration evolution with and without hydrogen [10]. The measurement of the vacancy concentration in polycrystalline nickel were conducted with positron annihilations (PA) at 300 K [207]. The ones in nickel $\langle 001 \rangle$ with and without hydrogen were conducted by DSC [10]. Hydrogen were incorporated by electrochemical permeation, the concentration of the solute was around $4 \cdot 10^{-4}$ H/Ni.*

Nous constatons qu'en l'absence d'hydrogène, la concentration de lacunes augmente considérablement avec le taux de déformation plastique. Cependant, cette augmentation semble moins prononcée dans le nickel pré-déformé puis chargé en hydrogène ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ H/Ni). Néanmoins, pour cette dernière configuration, la concentration de lacunes est globalement plus élevée que

dans le nickel pré-déformé et sans soluté. Cette différence est plus marquée pour de faibles niveaux de déformation plastique et dans le cas du nickel non-déformé. Ces constatations suggèrent que le mécanisme de formation de lacunes sous l'effet de l'hydrogène est plus favorable pour des états non déformés ou pour des niveaux de déformations faibles. Dans le cas d'une sollicitation plus sévère, la présence de dislocations et de lacunes dues à la pré-déformation conduirait donc au piégeage de l'hydrogène et à le rendre moins disponible pour contribuer au mécanisme de formation de lacunes. Cette conclusion est similaire que celle pour nos monocristaux.

Dans le cadre de notre étude, nous avons entrepris la même démarche afin d'évaluer l'impact du soluté sur le mécanisme de formation de lacunes en sollicitation cyclique. Pour cela, nous avons mesuré la concentration de lacunes par calorimétrie dans le nickel monocristallin déformé cycliquement pré-chargé et non chargé en hydrogène. La figure III.27(a) présente l'évolution de la concentration de lacunes en fonction de l'amplitude de déformation plastique pour le nickel avec et sans soluté (chargement par voie électrochimique d'une concentration de $4 \cdot 10^{-4}$ H/Ni). Cette figure présente aussi les résultats des travaux de Bouteau où la concentration de lacune en fonction de l'amplitude de déformation cyclique a été mesurée par calorimétrie pour le nickel monocristallin sans soluté [172].

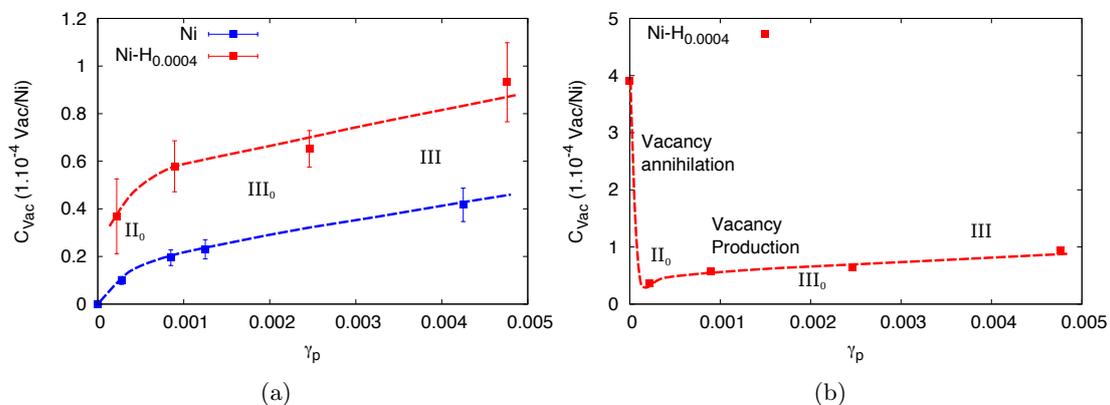


Figure III.27: Evolution of the vacancy concentration as a function in plastic strain γ_p of pure Ni and Ni-H systems (a). Vacancy concentrations with the plastic strain of Ni-H systems only, highlighting the vacancy annihilation and production occurring during the cyclic sollicitation in Ni-H systems (b).

Dans les deux cas (avec et sans soluté), nous observons une augmentation de la concentration de lacunes avec la déformation plastique sur la figure III.27(a). De plus, pour les faibles amplitudes de déformation qui correspondent aux stades II₀ et III₀ ($\gamma_p < 5 \cdot 10^{-4}$), nous obtenons des teneurs en lacunes similaires à celles mesurées en traction simple dans le stade III pour une déformation de 70% (voir figure III.26). Ce résultat confirme que la sollicitation cyclique favorise la formation de lacunes comme rapporté dans la littérature [67–69, 89, 101]. D'autre part,

l'introduction du soluté avant la sollicitation semble favoriser la formation de lacunes même lors d'une sollicitation cyclique. Ce dernier résultat indique l'existence d'un couplage entre sollicitation cyclique et hydrogène lors de la formation de lacunes, mis en évidence sur la figure III.27(b). Par ailleurs, nous avons observé une chute importante de la concentration de lacunes dans le nickel déformé après le chargement en hydrogène en comparaison avec le nickel non déformé et chargé en soluté. Ce constat suggère que la sollicitation cyclique implique l'annihilation d'une partie des lacunes formée sous l'effet de l'hydrogène.

En conclusion, nous avons noté que le nickel monocristallin sous l'action de déformations cycliques produit des lacunes à une certaine teneur. Cette dernière est augmentée lorsque le soluté est inséré dans le métal hôte, mais la concentration en lacunes n'est pas aussi élevée que si le soluté est incorporé avant les sollicitations cycliques. Cela signifie que le soluté incorporé est probablement piégé par des défauts induits par la fatigue et ne contribue donc pas de façon active dans la formation de nouvelles lacunes. Il a aussi été noté que lorsque le métal est chargé en hydrogène puis déformé, la concentration de lacunes chute drastiquement, puis augmente avec la déformation plastique γ_p . Ce résultat démontre qu'une compétition existe entre un mécanisme d'annihilation et un processus de formation lacunes notée sur la figure III.27(b).

III.4 Discussion

Dans cette discussion, la première partie est dédiée aux résultats obtenus en caractérisant par MET les différentes phases induites par les sollicitations cycliques en présence et absence du soluté. A partir des contraintes internes τ_{eff} et τ_X déterminées dans le chapitre précédent, nous avons aussi pu évaluer les contraintes générées par chaque phase pour chaque stade de déformation dans le nickel avec et sans hydrogène. Ensuite, dans la deuxième partie, nous discuterons à l'aide des résultats obtenus par nanoindentation du rôle de l'hydrogène dans les mécanismes d'adoucissement et de durcissement relevés par l'analyse des structures de dislocations. Dans une troisième partie, nous nous focaliserons sur les distributions statistiques des contraintes d'activation des systèmes de glissement obtenues à l'aide de l'analyse des résultats des essais de nanoindentation. Enfin, une dernière partie se focalisera sur les défauts ponctuels induits par l'incorporation de l'hydrogène et par les essais cycliques.

III.4.A Impact of hydrogen on the evolution of heterogeneities induced by fatigue

Une diminution de la fraction volumique des phases murs en présence d'hydrogène a été observée pour tous les stades de déformation. Cela est due à l'augmentation de la taille des

chenaux pour chaque stade de déformation en présence du soluté et implique une augmentation du libre parcours moyen Λ des dislocations. Dans les travaux de Kocks et Kubin *et al.*, les auteurs ont pu décrire l'évolution de la densité de dislocations accumulées⁴ ρ par une compétition entre l'accumulation et la restauration de dislocations basée sur le durcissement de Taylor à partir de l'équation suivante [208, 209]:

$$\frac{d\rho_i}{d\gamma_p} = \frac{1}{b\Lambda_i} - r\rho_i \quad (\text{III.15})$$

Avec l'indice i correspondant à c ou w en fonction de la phase étudiée, $1/(b\Lambda_i)$ représentant l'accumulation de dislocations. Le seconde terme représente la restauration de ρ due à des processus thermiquement activés (annihilations de dislocations mobiles et accumulées, de dislocations vis de signes opposées par glissement dévié...) représenté par le coefficient r [209].

Ainsi, l'équation (III.15) permet de décrire l'impact de l'hydrogène sur l'évolution de la densité de dislocation. Dans le cas des phases chenaux, Λ augmente lorsque le soluté est incorporé et réduit la densité de dislocation ρ_c , en accord avec ce qui a été mesuré dans cette partie. En revanche, le soluté augmente la densité ρ_w dans les murs sans pour autant augmenter l'épaisseur $\langle e \rangle$. Par conséquent, l'hydrogène semble agir sur le coefficient de restauration dynamique r qui est lié à la distance critique d'annihilation des dipôles de dislocations coins.

La fraction volumique des murs f_w et les densités de dislocations de chaque phase ρ_w et ρ_c ont été déterminées pour les stades de déformation II_0 , III_0 et III dans le cas du métal avec et sans hydrogène. Les structures de dislocations étant semblables à celles décrites dans la littérature (voir section I.2.A de ces travaux), nous pouvons alors déterminer la contrainte induite par chaque phase pour un stade de déformation donné. En effet, l'écoulement plastique se réalisant plus facilement dans les phases chenaux que dans les phases murs [19, 56, 58], nous pouvons supposer que:

$$\tau_c = \tau_{eff} \quad (\text{III.16})$$

Avec, τ_c la contrainte induite par une phase chenale et τ_{eff} la contrainte effective déterminée dans la section II.3 de ces travaux. De plus, comme les microstructures développées avec la déformation plastique sont principalement des phases murs et des phases chenaux, nous supposons que leur comportement mécanique est similaire à un comportement composite [19, 56, 58], soit:

$$\tau_{as} = f_w \times \tau_w + (1 - f_w) \times \tau_c \Rightarrow \tau_w = \frac{\tau_{as} + (1 - f_w) \times \tau_c}{f_w} \quad (\text{III.17})$$

⁴Dislocations immobiles à un moment donné

Ainsi, il est possible de déterminer les contraintes internes induites par chaque phase τ_w et τ_c dans les échantillons de nickel avec et sans soluté. Les figures III.28(a) et (b) présentent ces contraintes dans le cas du nickel pré-chargé en hydrogène ($C_H = 4 \times 10^{-4}$ H/Ni) lors des essais de fatigue puis désorbé plusieurs semaines avant l'observation par MET.

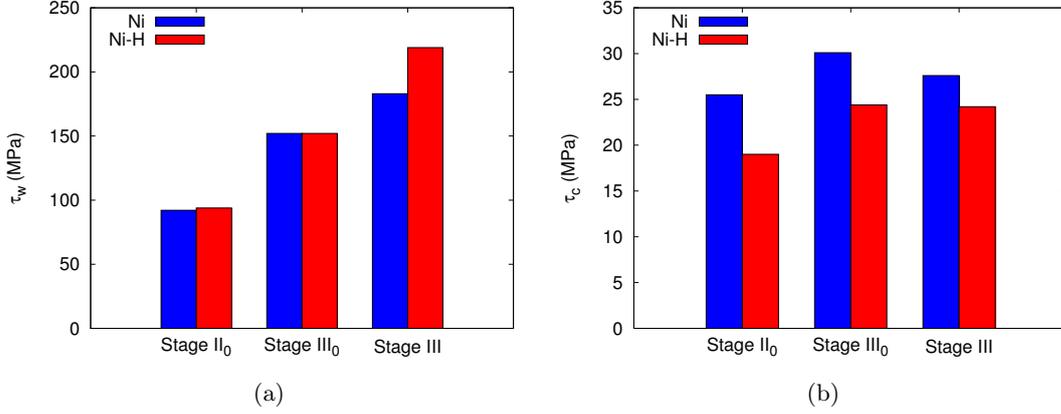


Figure III.28: *Stress induced by wall (a) and channel (b) structures for the different deformation stages. Here, a concentration of $\sim 4 \times 10^{-4}$ H/Ni was incorporated into the Ni-H systems before the cyclic tests, then the sample were aged several weeks at room temperature before TEM observations.*

L'évolution des contraintes internes de chaque phase est relativement similaire à celle des densités de dislocations avec le soluté. Nous constatons une augmentation de la contrainte induite par la phase mur et une diminution de la contrainte induite par la phase chenal pour chaque stade de déformation en présence de l'hydrogène. Notons que cette diminution de τ_c est observée avec l'incorporation du soluté car nous supposons que $\tau_c = \tau_{eff}$, et nous avons constaté dans la section II.4.B de ces travaux que le soluté réduit cette contrainte.

D'autre part, lorsque les contraintes induites par ces phases sont connues, il est possible de déterminer le facteur α (introduit dans le section I.3.C.b de ce manuscrit) correspondant à un coefficient de durcissement d'une microstructure et qui s'écrit [19, 58, 97–100]:

$$\alpha_i = \frac{\tau_i}{\mu b \sqrt{\rho_i}} \quad (\text{III.18})$$

Où τ_i est la contrainte induite par la phase i (mur ou chenal), μ est le module de cisaillement isotrope égal à 96 GPa (module calculé à partir des constantes d'élasticité du nickel sans soluté, ces constantes ont été déterminées dans la section IV.3.A). Les figures III.29(a) et (b) présentent les valeurs de α pour le nickel avec et sans soluté à différents stades de déformation.

Ici, l'évolution de ce coefficient est accord avec les analyses déjà rapportées dans la littérature, notamment dans les travaux de synthèse de Mughrabi [100]. En effet, le facteur reste entre $0.2 \leq \alpha_i \leq 0.45$ pour le métal avec et sans hydrogène qui est dans la gamme des valeurs de

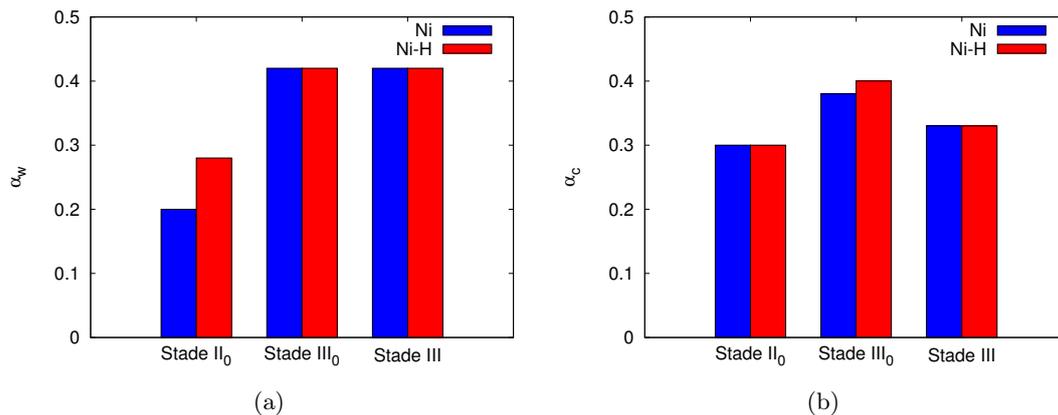


Figure III.29: α factor determined in wall (a) and channel (b) structures for the different deformation stages.

α déjà rapportée. De plus, même si ce facteur semble diminuer avec la déformation plastique, une augmentation est constatée dans ces travaux entre stade de déformation II₀ et III₀, due à une augmentation de τ_i plus importante que $\sqrt{\rho_i}$. Le passage du stade de déformation III₀ au stade III induit une diminution du facteur α_c qui n'est pas visible pour le facteur α_w . Cette diminution, difficilement quantifiable, a aussi été observée par mesure de résistivité électrique sur du cuivre [100, 210]. Un écart de $\alpha_w(\text{Ni})$ et $\alpha_w(\text{Ni-H})$ a quand même été noté au stade II₀, où les dipôles de dislocations sont en cours de formation, donc le comportement composite des microstructures est discutable.

En conclusion, le soluté augmente les contraintes internes induites par la phase mur et réduit celles induites par la phase chenale. Ce comportement est similaire à l'évolution des densités de dislocations de chaque phase en présence du soluté et induit une variation mineure du coefficient de durcissement α_i pour chaque stade de déformation.

III.4.B Competition between softening and hardening due to the solute on the dislocation structures in nickel with hydrogen

En conduisant des essais de nanoindentation sur des échantillons de nickel et de nickel-hydrogène désorbés, nous avons observé que le soluté a un effet mineur sur le module d'Young réduit E_r du matériau. Ces résultats sont assez différents des valeurs précédemment rapportées dans la littérature où des essais de nanoindentation ont été conduits sur des grains d'un alliage de nickel-201 non vieilli [211]. Dans ces travaux, les auteurs ont remarqué une diminution de E_r lorsque l'hydrogène est incorporé accompagnée d'une légère diminution de la dureté [211]. Des variations de dureté ont aussi été observées dans notre étude en fonction de l'état de déformation de du nickel avec et sans hydrogène, ce qui peut être traduit par des différences en termes

de profondeur de pénétration de la pointe pour une charge P_{max} donnée. Ces hauteurs sont représentées sur la figure III.30.

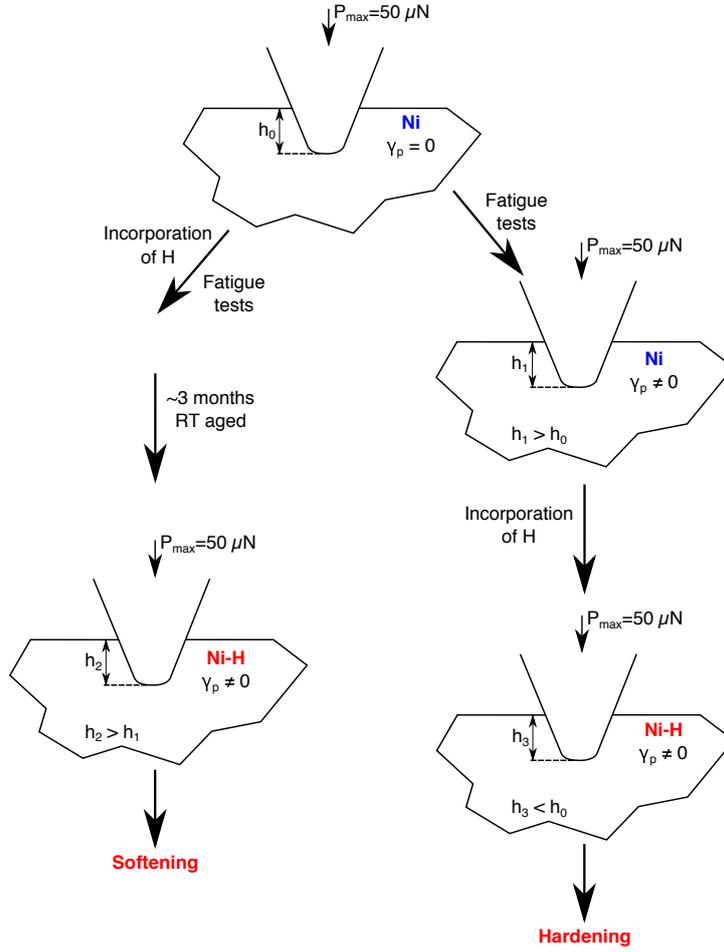


Figure III.30: *Different impacts of the solute observed by nanoindentation. h_0 , h_1 , h_2 and h_3 are the mean indent depth when the metal is neither pre-charged or cyclically pre-strained (h_0), cyclically pre-strained (h_1), pre-charged then cyclically pre-strained (h_2) and cyclically pre-strained then charged with hydrogen (h_3).*

Dans un premier temps, lorsque les essais de nanoindentation sont réalisés sur du nickel pré-déformé cycliquement, la hauteur de pénétration est plus élevée par rapport au matériau non déformé pour une charge maximale donnée ($h_1 > h_0$). Cela induit une diminution de la dureté car l'indent a besoin de moins de sources de dislocations pour pénétrer dans le matériau. Ensuite, lorsque des essais de nanoindentation *in-situ* sont réalisés sous chargement électrochimique, un net durcissement est observé, soit une hauteur de pénétration plus faible ($h_3 < h_0$). En revanche, si l'hydrogène est inséré dans le matériau avant les essais de fatigue, puis vieillis quelques mois à température ambiante (désorption), un adoucissement est obtenu ($h_2 > h_1$).

Le durcissement observé par les essais de nanoindentation *in-situ* peut être expliqué par des simulations en dynamique de dislocations discrètes (DDD) [212]. Dans leurs travaux, les auteurs ont montré que dans le cas de matériaux ayant un faible coefficient de diffusion pour l'hydrogène

(cas du nickel monocristallin), le soluté accumulé autour des composantes coins d'une boucle de dislocations, provoque un effet d'épinglage. Cet épinglage induit alors une augmentation de la contrainte pour déplacer cette boucle, effet qui est observé lors des essais de nanoindentation *in-situ*. Cet effet peut être vu que une contrainte qui bloque l'écoulement plastique. Girardin et Delafosse ont déterminé par vieillissement dynamique la contrainte due à cette contrainte dans le nickel en fonction du temps de vieillissement [213].

En revanche, un adoucissement est observé lorsque des essais de nanoindentation sont conduits sur des systèmes nickel-hydrogène où le soluté a eu le temps de désorber. Dans cette situation, seul l'hydrogène piégé est présent dans le matériau (absence d'hydrogène mobile) ainsi que les lacunes incorporées par l'incorporation du soluté. Cette configuration est discutée à l'aide de simulations par dynamique moléculaire développées dans le chapitre V.

III.4.C Variation of the maximum resolved shear stress due to the heterogeneities in nickel and aged nickel-hydrogen systems

L'étude des pop-ins obtenus par nanoindentation a permis la détermination de la contrainte maximale de cisaillement agissant sur les systèmes de glissement τ_{max}^{RSS} des différents échantillons. Cette valeur a pu être déterminée en adaptant des fonctions de Gauss sur les courbes de distribution de τ_{max}^{RSS} . Dans le cas du nickel sans déformation, $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle = 3.9$ GPa et correspond à la contrainte critique pour la nucléation des dislocations dans un milieu homogène. Cette valeur diminue lorsque le métal est déformé au stade II₀ (3.75 GPa pour Ni et 3.25 GPa pour Ni-H). A des niveaux de déformations plastiques plus élevés (stades III₀ et III), la distribution de $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle$ est déconvoluée en deux fonctions gaussiennes. Chaque distribution donne des contraintes $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_i$ qui sont plus faibles ou plus élevées que celles pour la nucléation de dislocations dans un milieu homogène.

Ces distributions peuvent être reliées à différents types de mécanismes de transitions discrètes entre le domaine élastique et plastique observés par nanoindentation et décrits dans les travaux de Bei *et al.* [214, 215]. Dans leurs travaux, les auteurs ont conduit des essais de nanoindentation sur un métal pré-déformé avec plusieurs rayons d'indent. Ils ont identifié différents types de mécanismes déclenchant le seuil critique d'émission des dislocations (pop-ins) présentés sur la figure III.31.

Lorsque le rayon de l'indent est faible, le volume du métal comprimé par l'indent est faible et peu de dislocations sont incluses dans cette zone plastique. Dans cette situation, la charge nécessaire à la nucléation de dislocations est augmentée par les dislocations pré-existantes qui induisent une augmentation de la contrainte critique pour la nucléation des dislocations dans

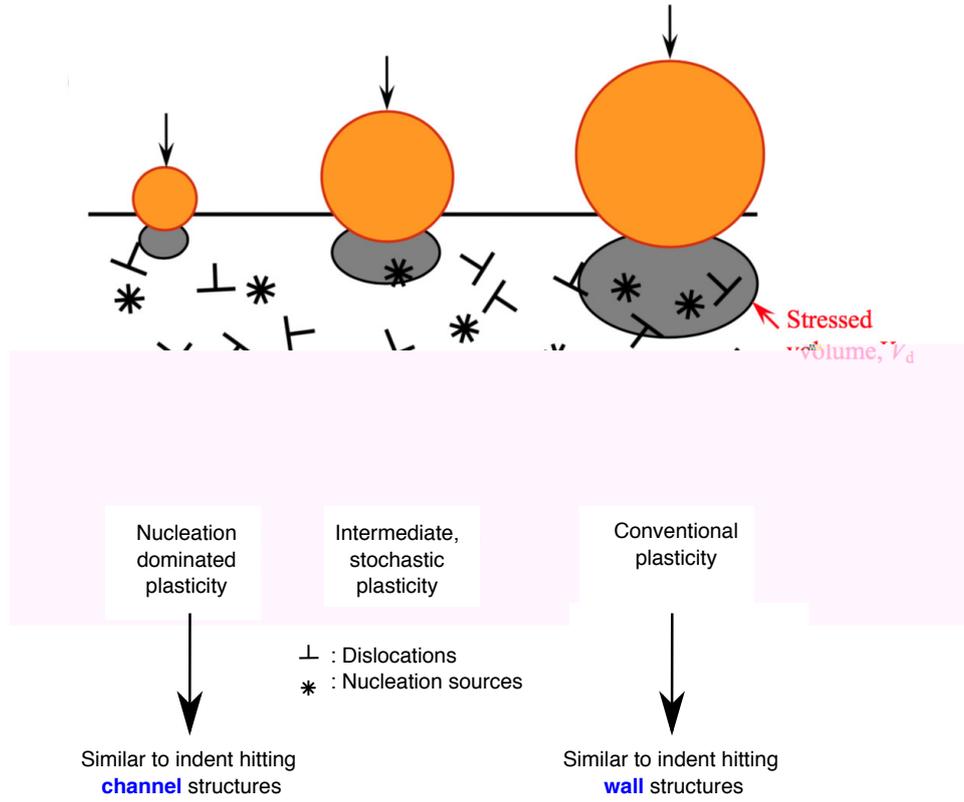


Figure III.31: Schematic diagrams showing different dominant mechanisms for nanoindentation pop-ins [214, 215].

un milieu homogène. Cette situation est similaire à nos indents qui touchent des chenaux, phases pauvres en dislocations. Une augmentation de $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle$ est observée dans cette phase car le volume du métal comprimé par l'indent est sous l'action des champs de contraintes des dislocations présents en faible quantité.

A contrario, sur la figure III.31, lorsque le rayon de l'indent est élevé, la zone plastique due à l'indentation inclue des dislocations qui deviennent des sources de nucléation qui réduisent $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle$ par rapport au même matériau sans ces hétérogénéités. Ce processus d'adoucissement est observé lorsque l'indent touche un mur de dipôle de dislocations dans nos travaux, réduisant la contrainte $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle$.

D'autre part, il est possible de déterminer un $(\Delta\tau_{max}^{RSS})_i$ représentant la variation induite sur l'émission de dislocations due aux hétérogénéités à partir des contraintes critiques $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_i$ (présentées dans les tableaux III.8 et III.9) en utilisant l'équation suivante:

$$\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_i (i = c, w) = \tau_{max}^{RSS} + (\Delta\tau_{max}^{RSS})_i = \tau_{max}^{RSS} + \tau_{Xi} \quad (\text{III.19})$$

Avec τ_{max}^{RSS} la contrainte maximale de cisaillement dans le nickel sans hydrogène et sans déformation plastique (évaluée à 3.9 GPa) et $\Delta\tau_{max}^{RSS}$ la variation de cette contrainte critique

due aux hétérogénéités (structures murs et chenaux). Cette contrainte est équivalente à une contrainte interne à longue portée τ_{X_i} ($i = c, w$) des microstructures induites par la fatigue et déterminée à partir des distributions de contraintes critiques dont un exemple est présenté sur la figure III.32.

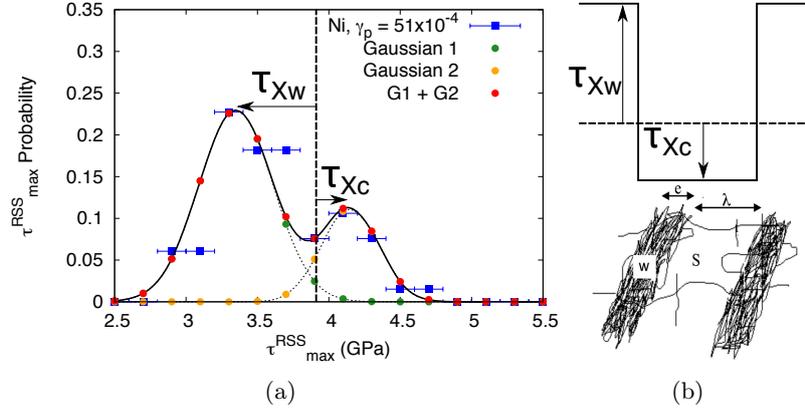


Figure III.32: *Example of long range internal stresses τ_{X_i} evaluated from the τ_{max}^{RSS} distribution (a). Equivalent long range internal stresses in case of composite behaviour of the dislocation structures induced by fatigue (b).*

En appliquant cette méthode, nous obtenons les valeurs de contraintes internes τ_{X_i} dans le cas du nickel avec et sans hydrogène déformés cycliquement dans les stades III₀ et III. Le tableau III.10 présente un récapitulatif de ces valeurs obtenues à partir des distributions de τ_{max}^{RSS} (figures III.22 et III.23).

Table III.10: *Stress variation (MPa) determined for dislocation emission in the different phase.*

	$-(\Delta\tau_{max}^{RSS})_1 = \tau_{Xw}$		$(\Delta\tau_{max}^{RSS})_2 = \tau_{Xc}$	
	Ni	Ni-H	Ni	Ni-H
Stage III ₀	350	400	300	100
Stage III	450	550	300	200

Le tableau III.10 montre que lorsque l'hydrogène est incorporé, la contrainte interne τ_{Xw} est augmentée et la contrainte interne τ_{Xc} est diminuée pour les deux stades de déformations. Cela signifie que le soluté durcit la phase mur et adoucit la phase chenal, résultats en accord avec les observations TEM présentées dans la section III.4.A.

Afin d'approfondir cette analyse, nous pouvons comparer les valeurs de contraintes internes à longues portées obtenues par nanoindentation avec celles calculées à partir du modèle composite des structures de dislocations *via* les équations suivantes [19, 56, 58]:

$$\tau_{Xc} = \mu b f_w \times (\alpha_w \sqrt{\rho_w} - \alpha_c \sqrt{\rho_c}) \quad (III.20)$$

$$\tau_{Xw} = \tau_w - \tau_{as}$$

Le tableau III.11 présente les valeurs obtenues à partir de l'analyse MET et la figure III.33 confronte les contraintes internes à longues portées déterminées par nanoindentation et par l'analyse MET.

Table III.11: *Long range internal stress τ_{Xi} evaluated from the composite model of the dislocation structures.*

	$-\tau_{Xw}$		τ_{Xc}	
	Ni	Ni-H	Ni	Ni-H
Stage III ₀	88	95	34	32
Stage III	110	148	45	46

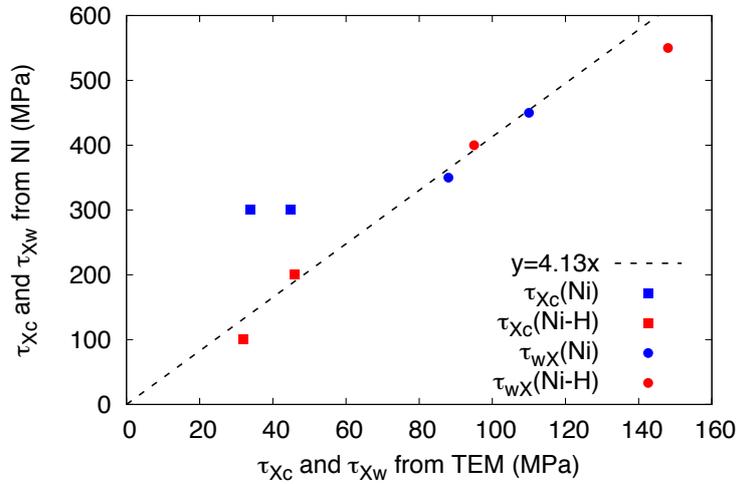


Figure III.33: *Comparison between the stress induced by microstructure determined with the composite model and with nanoindentation.*

La figure III.33 montre qu'il y a un facteur 4.13 de différence entre les contraintes internes à longues portées déterminées par nanoindentation et par caractérisation MET. Cet écart peut être dû à un facteur d'échelle entre les deux méthodes ainsi que d'un manque de précision des mesures réalisées à l'aide de chaque technique. D'autre part, un écart d'amplitude de déformation plastique entre les échantillons observés par MET et ceux étudiés par nanoindentation peut aussi expliquer cette différence.

Pour conclure, les essais de nanoindentation montrent qu'il existe un état de contrainte interne associé à la présence des microstructures de dislocations décrites en deux phases. L'écoulement plastique est assisté dans la phase mur, cependant cet écoulement est gêné dans la phase chenal.

III.4.D Evolution of the vacancy concentration with hydrogen in cyclically strained nickel single crystal

La concentration de défauts ponctuels augmente avec la concentration en hydrogène, qu'il soit introduit par polarisation cathodique ou par chargement chimique dans le nickel monocristallin.

En revanche, la concentration C_{Vac} est toujours plus faible lorsque le soluté est incorporé par voie chimique comparée pour une incorporation par voie électrochimique à une concentration en hydrogène donnée. La différence de temps et de température de chargement peuvent être des facteurs importants induisant ce résultat, ainsi que la formation d'autres défauts. En effet, des observations TEM ont été réalisées sur des échantillons avec et sans soluté. Les figures III.34(a) et (b) présentent les micrographies obtenues pour le nickel monocristallin et des systèmes nickel-hydrogène chargés par polarisation cathodique.

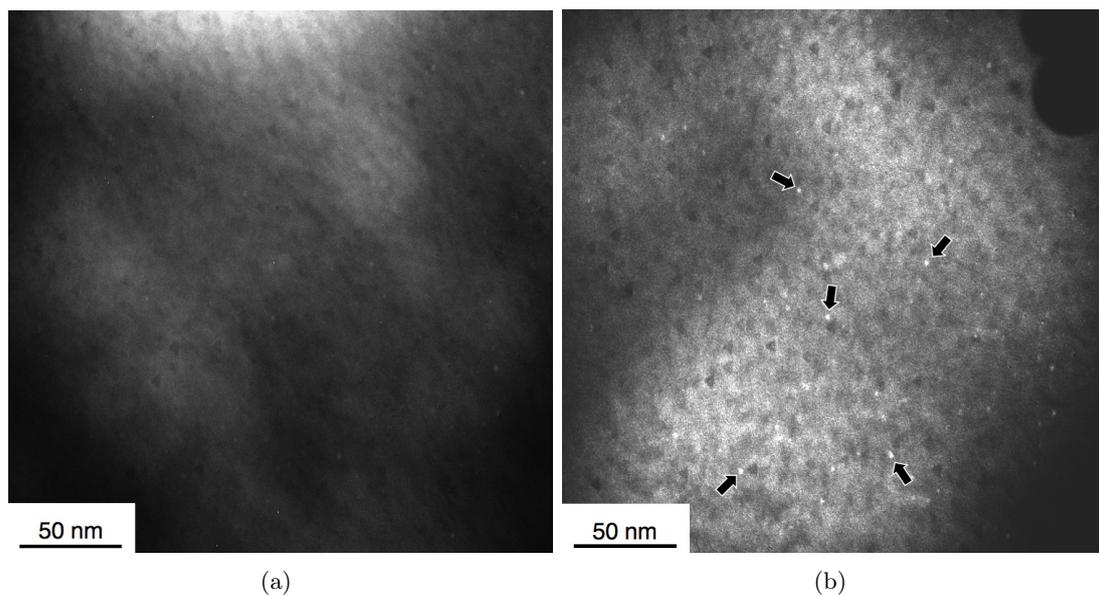


Figure III.34: *TEM images of <001> oriented nickel single crystal before (a) and after (b) hydrogen incorporation. The black arrows indicate the voids in Ni-H systems.*

Ces images montrent l'apparition de plusieurs cavités, dont certains sont mis en avant avec des flèches noires sur la figure III.34(b) lorsque l'échantillon a été chargé en hydrogène. Ces cavités, avec un diamètre d'environ 2 nm, peuvent correspondre à des amas de lacunes induits par l'incorporation du soluté dans le nickel, en accord avec des résultats obtenues dans la littérature [216].

D'autre part, lorsqu'un échantillon de nickel monocristallin chargé en hydrogène est sollicité cycliquement, sa concentration en lacunes est plus élevée que s'il est sollicité en fatigue sans le soluté pour une déformation plastique donnée. Nous avons vu dans la section I.3.D que la formation de lacunes lors d'une sollicitation cyclique d'un métal CFC est due principalement à l'annihilation de dislocations coins et aux mouvements non conservatifs des marches de dislocations. Il est bien connu que le soluté réduit la probabilité de glissement dévié des dislocations vis [143, 144, 160, 161]. Ainsi, moins de lacunes sont formées par le mouvement des marches lorsque le soluté est incorporé.

Dlubek *et al.* ont déterminé la concentration de lacunes dans le nickel par annihilation de positrons pour un taux de déformation donnée et Oudriss *et al.* ont déterminé la densité de dislocations totale ρ dans le nickel monocristallin déformé en traction uniaxiale [10, 199]. Par conséquent, il est possible de tracer l'évolution de la concentration C_{Vac} en fonction de la densité de dislocations qui est présentée sur la figure III.35.

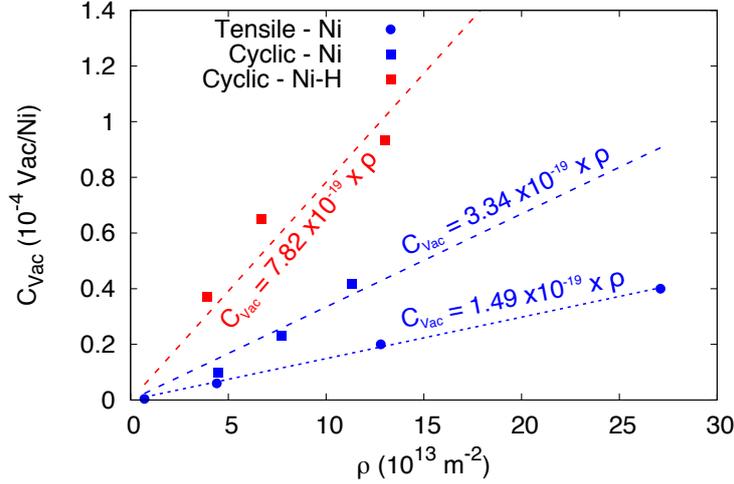


Figure III.35: Vacancy concentration as a function of the dislocation densities in nickel and nickel-hydrogen systems strained by tensile and cyclic solicitations.

Ici, une évolution linéaire de la concentration de lacunes avec la densité de dislocations est observée pour le métal déformé en traction simple avec un coefficient de 1.49×10^{-19} . Lorsque ce métal est sollicité en fatigue, une deuxième relation linéaire est observée, avec un coefficient plus élevé (3.34×10^{-19}). La formation des lacunes se réalisant principalement par l'annihilation de dipôles de dislocations coins ou/et par le mouvement non-conservatifs des marches de dislocations. Donc, il est normal d'observer une concentration plus large lorsque ce même matériau est sollicité cycliquement. La déformation cyclique favorise le double glissement dévié et forme des boucles dipolaires qui peuvent être annihilées et favorisent la concentration de lacunes [67, 89]. Enfin, lorsque le soluté est incorporé dans le métal, le coefficient de la relation linéaire entre la teneur en lacunes et la densité de dislocations est le plus élevé (le coefficient est égal à 7.82×10^{-19}).

III.5 Conclusion

The dislocation structures induced by fatigue on nickel and nickel-hydrogen systems for different plastic strains have been investigated by TEM and nanoindentation. The developed microstructures change with the deformation stage and are in agreement with the literature. Qualitatively, a minor effect of the solute has been noted on the dislocations arrangements.

However, a statistical study on the size distribution of wall and channel structures points that hydrogen increases the mean size of channel structures for all deformation stages. This result suggests that the solute increases the mean free path of dislocations and reduces the volume fraction of walls. Moreover, the dislocation densities in each phase for all deformation stages have been measured. We show that the solute increases the dislocation densities in the wall phase and decreases it in the channel structure. The measurement of the dislocation densities from this chapter and the quantification of the internal stresses determined in chapter II allow the determination of the hardening coefficient due to dislocation structures. The calculation of this coefficient for pure Ni and Ni-H systems will be presented in chapter VI to clarify the contribution of hydrogen on the hardening.

Furthermore, nanoindentation tests on cyclically pre-strained nickel and nickel-hydrogen systems have been conducted. A competition between softening and hardening effects of hydrogen has been observed depending on the hydrogen charging conditions. On one hand, an increase of the hardness is demonstrated when hydrogen is incorporated during *in-situ* tests. This result is attributed to a pinning of solutes in the edge segment of dislocation loops due to the small hydrogen diffusion coefficient and, therefore, to a reduction of the dislocation mobility.

On the other hand, the effect of trapped hydrogen in dislocation cores in aged nickel-hydrogen systems induces a softening. The trapping of the solute in edge dislocation dipoles and the consequences on the dipole stability will be investigated in details with molecular dynamics simulations in chapter V.

Moreover, nanoindentation tests linked with ECCI are performed in order to individualise the pop-in release due to indent hitting wall and channel structures. It has been observed that the pop-in event occurs earlier when the tip of the indent is hitting wall structures resulting in a decrease of the maximum resolved shear stress acting on the slip systems (τ_{max}^{RSS}) in this phase. Then, a statistical study on the probability of τ_{max}^{RSS} is conducted for the different pre-strained nickel and nickel-hydrogen systems. At stage III₀ and III, the distribution deconvolutes into two gaussian functions for both systems (nickel with and without hydrogen) corresponding on indent hitting wall and inter-wall structures. Those functions give mean values of $\langle \tau_{max}^{RSS} \rangle_i$ which correspond to the alteration of the maximum stress needed to nucleate dislocations in a homogeneous environment due to the presence of heterogeneities.

Finally, the formation of point defects due to the incorporation of hydrogen and the mechanical solicitation has been investigated. As a main result, we find that hydrogen incorporation leads to larger vacancy concentrations compared to cyclic loading with large differences depending on the hydrogen charging mode. The concentration of vacancies is larger when the solute

is incorporated by cathodic polarisation compared to chemical charging even if the latter introduces more hydrogen into the host metal. Several reasons may explain these discrepancies such as the temperature during chemical charging which is large enough (323 K) to annihilate vacancy in nickel single crystal.

Besides, TEM images of the samples show that hydrogen also induces the formation of voids in nickel single crystals, which could be vacancy clusters with a diameter of less than 2 nm. The concentration of those defects may be larger when the solute is incorporated by chemical charging compared to cathodic polarisation.

The results presented in this chapter put forward the role of hydrogen-crystalline defects interactions on the competition between the softening and the hardening due to the solute. In particular, the trapping of hydrogen around dislocation cores and also the formation of vacancies indicate the processes occurring at atomic scale may have strong implications on the macroscopic and microscopic observations of the effects of hydrogen on the fatigue properties of nickel single crystals. The hydrogen-defects interactions and also the defect structures themselves are partially related to the elastic properties of the host matrix and their evolutions with the incorporation of the solute. We investigate the effects of hydrogen but also the hydrogen-induced point defects on the elastic properties of nickel single crystal in the next chapter.

Impact of hydrogen on the elastic properties of nickel single crystals

IV.1 Introduction

In the last chapter, the microstructures developed by fatigue have been studied for nickel with and without hydrogen. The solute reduces the volume fraction of walls by increasing the length of the inter-wall phase. This increase is due to the reduction of the cross-slip probability in the presence of hydrogen and it has been pointed out previously experimentally [108, 160, 161] and numerically [143, 144] in nickel.

The wall phase contains mainly edge dislocation dipoles and, according to the experimental results at the microscopic scale presented in the last chapter, hydrogen may influence the structure and the stability of such defects. By definition, edge dislocation dipoles are two edge dislocations with an opposite Burgers' vectors in elastic equilibrium. Therefore, the effects of hydrogen on the elastic properties of the host matrix have to be clarified in a first step, as well as the effects of the vacancies induced by the incorporation of the solute.

In the literature, the effects of hydrogen on the elastic constants (C_{ij}) have been quantified by atomistic calculations [217] and from nanoindentation tests [211]. A comparison of the values for the $\langle 001 \rangle$ oriented Young modulus obtained by both techniques is provided in table IV.1.

According to the results presented in table IV.1, hydrogen incorporation leads to a decrease in the Young modulus with a more significant evolution within experiments compared to numerical simulations, even the latter have been performed with a larger hydrogen concentration. This large discrepancy between the results obtained with both techniques rises questions on the

Table IV.1: *Impact of H on the <001> oriented Young modulus of Ni reported in the literature [211, 217]. MD-EAM stands for molecular dynamics-embedded atoms model.*

Reference	Methods	C_H (H/Ni)	ΔE_{001}
Wen <i>et al.</i> (2011) [217]	MD-EAM (0K)	4%	-1.9%
Lawrence <i>et al.</i> (2017) [211]	Nanoindentation (298K)	0.4%	-17.8%

effects of other parameters than hydrogen incorporation, such as temperature, composition or large point defects concentrations, on the elastic properties of metals. We noted that significant discrepancies for the effect of hydrogen on the elastic properties determined with different approaches can be also observed in the case of α -iron [218, 219].

Here, we determine the components of the elastic constant tensor of pure Ni and Ni-H systems are determined from *ab initio* calculations at finite temperature. Additional uniaxial tensile tests are performed at room temperature on <001> oriented single crystals with different hydrogen concentrations. The confrontation of both approaches clarifies the role of the solute on the elastic properties of metals, but also the contribution of defects, such as vacancies, induced by the incorporation of hydrogen. The results and the discussion presented in this chapter have been published [220].

IV.2 Methods

IV.2.A *Ab initio* calculations

Un calcul *ab initio* (aussi appelé calcul depuis les premiers principes) signifie qu'il est basé sur les principes de la physique uniquement et qu'aucun postulat supplémentaire n'a été ajouté. Nous calculons ici l'énergie interne d'un système contenant un nombre n d'électrons positionnés en \vec{r}_i et un nombre N de noyaux de coordonnées \vec{R}_α . L'énergie est la valeur propre de l'équation de Schrödinger écrite ci-après:

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (\text{IV.1})$$

Avec \mathcal{H} , l'opérateur de Hamilton et $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ la fonction d'onde globale du système. En négligeant les effets relativistes¹ et l'interaction spin-orbite, \mathcal{H} englobe toutes les énergies potentielles et cinétiques associées à toutes les particules du système. Ainsi, pour un système composé de N noyaux, de masses M_α et de numéros atomiques Z_α , et de n électrons,

¹Un effet relativiste apparaît lorsqu'un électron se déplace à une vitesse proche de la vitesse de la lumière. Cela se produit pour des atomes plus lourds que le krypton dont son numéro atomique est 36.

l'opérateur hamiltonien peut s'écrire en unités atomiques²:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i \\ & + \sum_{\alpha=\beta>2}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + \sum_{i=j>2}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\alpha=1, i=1}^{N, n} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

Les deux premiers termes de l'équation (IV.2) décrivent les énergies cinétiques des noyaux et des électrons (le terme Δ_{α} signifie que le laplacien est appliqué sur l'atome α), les termes suivants représentent respectivement les énergies d'interactions noyaux-noyaux, électrons-électrons et noyaux-électrons. Ici, \mathcal{H} décrit complètement l'énergie interne E du système, mais la résolution de l'équation de Schrödinger est difficile d'un point de vue numérique. En effet, il y a $\sim 10^{23}$ variables pour déterminer l'énergie d'un système ayant un volume de 1 cm^3 . Par conséquent, des approximations sont nécessaires pour simplifier l'écriture de l'hamiltonien (équation (IV.2)). Le lecteur peut se référer au livre de Farvacque [221] ainsi qu'à la thèse d'Oganov [222] pour plus de détails sur ces approximations qui ont conduit à l'écriture des équations monoélectroniques et aux méthodes de résolution de type Hartree-Fock.

Dans ce travail, nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT de l'anglais "density functional theory") qui est une des méthodes les plus utilisées pour déterminer l'énergie d'un système cristallisé. Cette théorie repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont [223]:

- pour un état fondamental non dégénéré, il existe une unique correspondance entre le potentiel associé aux noyaux et la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Ainsi, l'énergie à l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, soit $E = E[\rho]$
- la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ donne l'énergie minimale $E[\rho_0(\vec{r})]$ du système

A partir de ces deux théorèmes, il est alors possible d'écrire l'énergie d'un système en fonction de la densité $\rho(\vec{r})$:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i V_{\alpha-i}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_X[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] \quad (\text{IV.3})$$

Avec $V_{\alpha-i}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'interaction noyaux-électron, $V_H[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'Hartree représentant l'interaction coulombienne répulsive électron-électron. Le potentiel d'échange $V_X[\rho(\vec{r})]$

²En unités atomiques, $\hbar = m_i = 4\pi\epsilon_0 = e^2 = 1$, où \hbar est la constante de Planck réduite, ϵ_0 la permittivité du vide et e la charge élémentaire d'un proton.

est un terme purement quantique en accord avec le principe de Pauli³ et $T[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'énergie cinétique du système, inconnu pour un gaz d'électrons interagissant entre eux. Afin d'éviter ce problème associé à l'inhomogénéité du nuage d'électrons, Kohn et Sham ont associé à un système réel un système équivalent sans interactions et ont ainsi pu ré-écrire l'équation (IV.3) [224]:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_{\alpha-i}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{IV.4})$$

Avec $T_0[\rho(\vec{r})]$ l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction et $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et de corrélation du système qui tient compte de l'écart entre les énergies cinétiques du système sans interaction avec le système réel. La résolution monoélectronique des équations de Kohn et Scham nécessite d'introduire une fonction d'onde électronique dont la seule signification physique est de l'associer à la densité électronique:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i|^2 \quad (\text{IV.5})$$

D'autre part, il n'existe pas d'expression analytique pour l'énergie d'échange et de corrélation et des approximations ont été proposées pour l'évaluer. La première approximation considère que le gaz d'électron non homogène peut être découpé en portions de gaz homogène et porte le nom d'approximation de la densité locale (LDA en anglais pour "local density approximation"). Ainsi, avec cette approximation, V_{XC} s'écrit:

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) e_{XC}[\rho(\vec{r})] dr^3 \quad (\text{IV.6})$$

Avec $e_{XC}[\rho(\vec{r})]$ l'énergie locale d'échange et de corrélation: La contribution de l'échange des électrons utilisée est celle obtenue analytiquement pour un gaz d'électrons libres et la contribution des corrélations électroniques a été calculée par des méthodes Monte Carlo [225]. Malgré sa simplicité, cette approximation donne des résultats acceptables sur les propriétés du solide due à la compensation des erreurs sur les contributions d'échange (-5%) et de corrélation (+100%) [222].

L'approximation du gradient généralisé (GGA en anglais pour "generalized gradient approximation") reprend les idées de la LDA mais introduit un terme qui tient compte de la variation locale de la densité électronique à l'aide d'un facteur $F_{XC}(s)$ et s'écrit de la façon suivante

³Deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique

[226, 227]:

$$V_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_X(\rho(\vec{r})) F_{XC}(s) d\vec{r}^3 \quad (\text{IV.7})$$

Avec s le gradient de la densité réduit:

$$s = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2 \times (3\pi)^{1/3} \rho^{4/3}(\vec{r})} \quad (\text{IV.8})$$

Cette approximation corrige les écarts de la LDA, mais sous-estime souvent l'énergie du système [228]. Parmi les formulations de l'approximation GGA, nous utilisons celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (souvent appelée formulation PBE) [227] qui reproduit convenablement les propriétés volumiques et d'élasticité du nickel (voir tableau IV.2) [196, 229–231].

Table IV.2: *Comparison of the atomic volume calculated with different approximations [196] and obtained experimentally at $T = 300$ K for pure Ni. The bulk modulus, K and the atomic volume V_0 were respectively obtained by ultrasound velocity measurements [230] and X-ray diffraction [229].*

Reference	Methods	V_0 (Å ³)	K (GPa)
Suh <i>et al.</i> (1988) [229]	X-ray diffraction	10.941	
Kittel (1996) [230]	Ultrasound		184
Metsue <i>et al.</i> (2014) [196]	DFT-LDA	10.142	235
Metsue <i>et al.</i> (2014) [196]	DFT-GGA	11.005	179

IV.2.A.a Technical details of *ab initio* calculations

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont réalisés pour des matériaux cristallisés, basés sur la répétition tripériodique d'un motif. Par conséquent, le calcul de la densité électronique peut être réduit à une seule maille du cristal et la résolution de l'équation de Kohn et Sham (équation IV.4) est limitée à la première zone de Brillouin. La fonction d'onde $\phi_i(\vec{k})$ est ici construite en accord avec le théorème de Bloch comme étant le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ et d'une fonction ayant la même périodicité que le cristal $f_i(\vec{r})$:

$$\phi_i(\vec{k}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \times f_i(\vec{r}) \quad (\text{IV.9})$$

La fonction $f_i(\vec{k})$ est exprimée comme une série de Fourier bâtie sur les vecteurs du réseau réciproque \vec{g} :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{i,\vec{g}} \times \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) \quad (\text{IV.10})$$

Avec $C_{i,\vec{g}}$ le coefficient de la série de Fourier. Ainsi, la fonction d'onde $\phi_i(\vec{k})$ s'écrit :

$$\phi_i(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} C_{i,\vec{k}+\vec{g}} \times \exp(i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}) \quad (\text{IV.11})$$

Les solutions exactes de l'équation de Kohn et Sham nécessitent de résoudre ce problème pour chaque vecteur \vec{k} et d'intégrer sur l'ensemble de la zone de Brillouin. En pratique, l'équation n'est résolue que sur un ensemble fini de vecteurs \vec{k} le plus petit possible qui doit assurer la convergence de la densité électronique. Monkhorst et Pack ont développé une méthode originale pour établir une configuration de points uniformément répartis dans l'espace ayant pour coordonnées [232]:

$$\vec{k} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3 \quad (\text{IV.12})$$

Avec \vec{b}_1, \vec{b}_2 and \vec{b}_3 les vecteurs de la maille primitive du réseau réciproque et u_r une séquence de nombre égale à:

$$u_r = \frac{2r - q - 1}{2q}, (r = 1, 2, \dots, q) \quad (\text{IV.13})$$

Où q est un nombre entier qui détermine le nombre de points dans l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

Il est naturel d'exprimer la fonction d'onde dans une base d'ondes planes pour la résolution des équations de Kohn et Sham. Cependant, un nombre important d'ondes planes est nécessaire pour reproduire les oscillations de la fonction d'onde d'un électron de valence près du noyau. Ce problème est encore plus important dans le cas des électrons de coeur de par la divergence du potentiel d'interaction au noyau. Pour surmonter ce problème, il est commode de limiter l'étude aux électrons de valence (ceux qui participent aux liaisons chimiques et aux propriétés du solide) et de construire un pseudo-potentiel qui, en dessous d'un rayon de coeur r_c , remplace la véritable fonction d'onde des électrons de valence et le potentiel par une fonction lisse. Au-delà de ce rayon r_c , la fonction d'onde et le potentiel sont identiques à la fonction et au potentiel exacts. Une illustration de la construction d'un pseudo-potentiel est donné sur la figure IV.1.

Il existe plusieurs méthodes pour construire un pseudo-potentiel, nous utilisons ici des pseudo-potentiels pour les atomes de Ni et H construits à l'aide de la méthode PAW (projected augmented wave) [234, 235].

Enfin, au-delà de l'approximation des pseudo-potentiels, seules les ondes planes avec les plus petites énergies cinétiques contribuent de manière significatives au calcul de l'énergie du système. Par conséquent, il est possible de limiter le nombre d'ondes planes si la condition suivante est

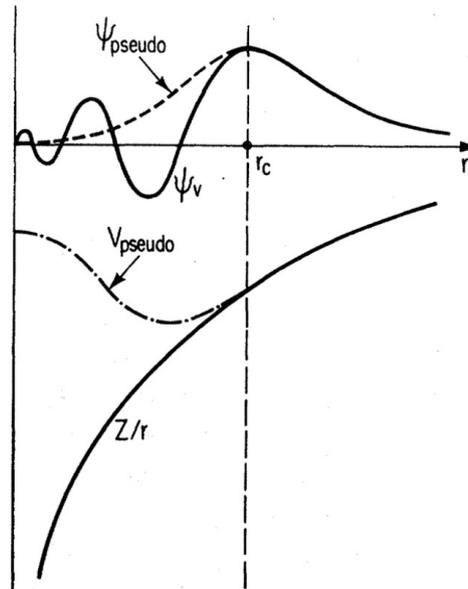


Figure IV.1: Schematic illustration of all-electron (solid lines) and pseudoelectron (dashed lines) potentials and their corresponding wave functions [233].

respectée :

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{g}| < E_c \quad (\text{IV.14})$$

Avec E_c l'énergie de coupure qui doit aussi être déterminée pour assurer la convergence de la densité électronique, comme le nombre de points \vec{k} .

Dans ces travaux, les calculs *ab initio* ont été utilisés pour déterminer les constantes d'élasticité du nickel monocristallin avec et sans hydrogène. Les calculs ont été réalisés en tenant compte de la polarisation de spin (car le nickel est un métal ferromagnétique) avec le code de résolution auto-cohérente basée sur des ondes planes PWSCF (de l'anglais "plane wave self consistent fields") dans le programme Quantum ESPRESSO [236] dont l'algorithme est présenté sur la figure IV.2.

Dans un premier temps, la convergence des calculs au regard du nombre de vecteurs \vec{k} et de l'énergie cinétique de coupure E_c a été déterminée avant de calculer les constantes d'élasticité de Ni et de Ni-H. L'énergie interne d'une maille conventionnelle de nickel a été calculée pour différents \vec{k} nécessaires à l'échantillonnage de la zone de Brillouin réduite de part les symétries pour une énergie de coupure fixée ($E_c = 60 \text{ Ry}$)⁴ dont les résultats sont présentés sur la figure IV.3(a). La figure IV.3(b) présente la même énergie pour différentes énergies de coupure E_c dans le cas où une grille de $16 \times 16 \times 16$ points \vec{k} est utilisée.

L'augmentation de la grille de points \vec{k} en $20 \times 20 \times 20$ induirait une variation de l'énergie

⁴1 Ry = 13.6 eV = 2.18×10^{-18} J.

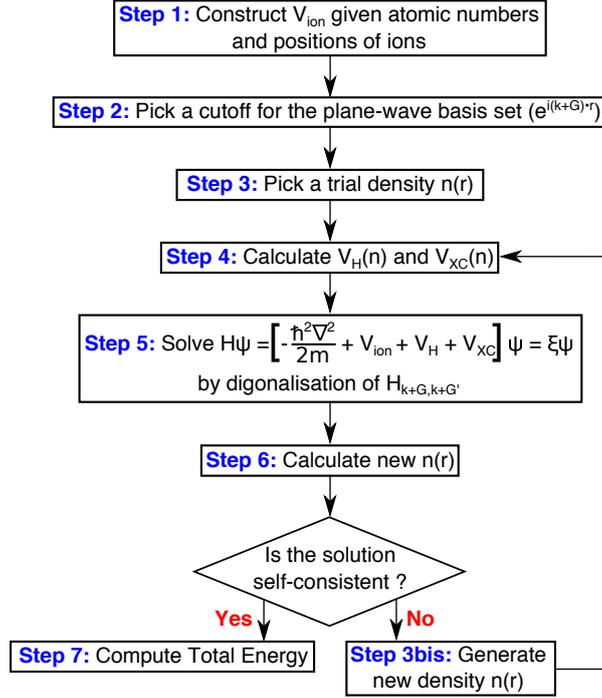


Figure IV.2: Flow chart describing the computational procedure for the calculation of the total energy of a solid, using conventional matrix diagonalisation which $n(r)$ the electron density [233].

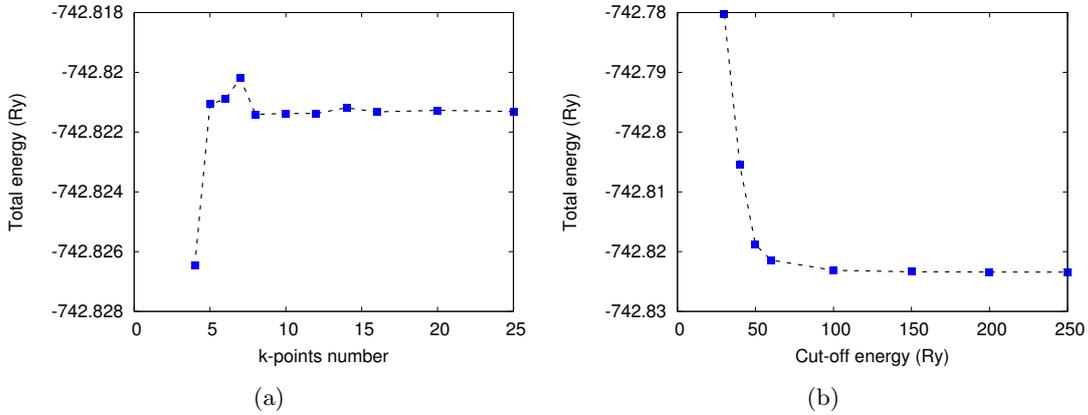


Figure IV.3: Total energy of a conventional cell of nickel as a function of \vec{k} -points per dimension with a E_{cutoff} of 60 Ry (a) and as a function of the cut-off energy with a sampling of $16 \times 16 \times 16$ \vec{k} -points of the BZ (b).

inférieure à 5×10^{-5} Ry (soit 1.25×10^{-5} Ry.at. $^{-1}$). L'augmentation de l'énergie de coupure de 50 Ry induirait une variation de l'énergie inférieure à 2×10^{-3} Ry Par conséquent, nous proposons d'utiliser une grille de Monkhorst et Pack de $16 \times 16 \times 16$ points \vec{k} pour échantillonner la première zone de Brillouin ainsi qu'une énergie de coupure de 60 Ry pour calculer le travail élastique dans un cristal de nickel.

IV.2.A.b Finite temperature calculations

Les calculs *ab initio* sont conduits de manière à déterminer l'énergie interne $E(V)$ d'un cristal et permettent la détermination de ses propriétés thermodynamiques à 0 Kelvin. Il est aussi possible de déterminer les propriétés thermodynamiques de ce système à température finie en calculant l'énergie libre de Helmholtz $F(V, T)$. Ici, cette énergie est exprimée comme étant la somme de l'énergie statique $E(V)$, de la contribution des vibrations du réseau cristallin F_{vibr} et de l'énergie des excitations des électrons F_{elec} à l'aide de l'équation suivante [237, 238]:

$$F(V, T) = E(V) + F_{vibr}(V, T) + F_{elec}(V, T) \quad (\text{IV.15})$$

La contribution $F_{vibr}(V, T)$ a été calculée en utilisant l'approximation quasi-harmonique (QHA) qui tient compte de la dépendance des fréquences de phonons ω_j avec le volume mais ne prend pas en compte l'anharmonicité du réseau et s'exprime de la façon suivante [239, 240]:

$$F_{vibr}(V, T) = \frac{1}{2} \sum_{q,j} h\omega_j(q, V) + k_B T \sum_{q,j} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{h\omega_j(V)}{2k_B T} \right) \right] \quad (\text{IV.16})$$

Le premier terme de l'équation (IV.16) est l'énergie de point zéro du cristal, le second terme correspond à la vibration du réseau, k_B la constante de Boltzmann et h la constante de Planck. Les fréquences de vibration des phonons $\omega_j(q, V)$ sont les valeurs propres de la matrice dynamique d'éléments $D_{s\alpha,t\beta}$ pour un vecteur d'onde \vec{q} . Nous utilisons le programme PHON développé par Alfè qui détermine ces fréquences par un calcul direct des composantes de $D_{s\alpha,t\beta}$ [241]:

$$D_{s\alpha,t\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \sum_i \Phi_{is\alpha,jt\beta} \exp[i\vec{q} \times (\vec{R}_j^0 + \tau_t - \vec{R}_i^0 - \tau_s)] \quad (\text{IV.17})$$

Avec M_s , M_t , τ_s et τ_t qui sont respectivement les masses des atomes s et t et leurs positions, \vec{R}_i^0 est le vecteur connectant les différentes mailles primitives, $\Phi_{is\alpha,jt\beta}$ la matrice des constantes de forces. Cette matrice est déterminée par DFT en calculant les forces de rappel d'un atome déplacé dans le réseau cristallin. Par conséquent, une supercellule doit être utilisée pour que la force exercée sur chaque atome soit due à l'atome déplacé et non à des forces images dues à la périodicité du cristal si la cellule est trop petite (voir figure IV.4).

En effet, supposons que les atomes rouges soient les atomes de nickel déplacés dans une maille conventionnelle à quatre atomes (figure IV.4(a)) et dans une supercellule construit sur la répétition en $2 \times 2 \times 2$ de la maille conventionnelle du nickel (figure IV.4(b)). Lorsque l'atome rouge est déplacé dans le premier cas, les atomes bleus vont subir le déplacement de

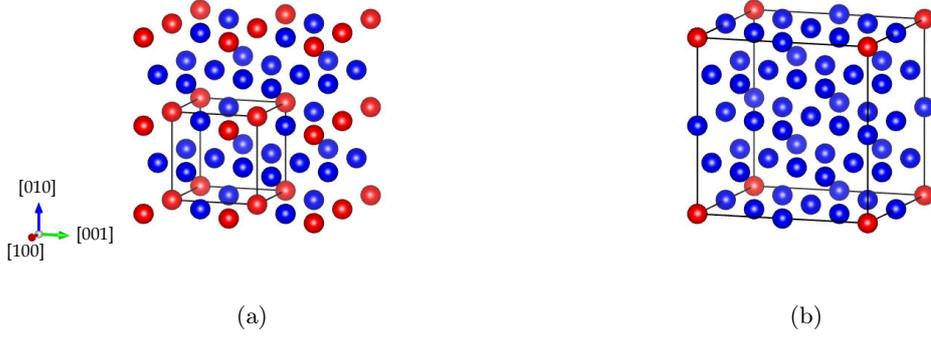


Figure IV.4: *Repetition of a conventional cell of nickel two times in the three space dimensions (a) and supercell of 32 atoms (b). For both figures, the displaced atom required to determine the forces acting on the other atoms is represented in red.*

cette atome et le déplacement des atomes images (figure IV.4(a)). En revanche, lorsque la cellule est suffisamment large, les atomes bleus ne subissent que le déplacement de l'atome rouge (voir figure IV.4(b)). Par conséquent, une supercellule de $4 \times 4 \times 4$ répétitions de la maille primitive du groupe $Fm\bar{3}m$ a été choisi pour déterminer $F_{vibr}(V, T)$ avec une grille $6 \times 6 \times 6$ points \vec{k} pour échantillonner la BZ (E_c est restée à 60 Ry) dans le cas du nickel sans le soluté.

La contribution des excitations électroniques à l'énergie libre $F_{elec}(V, T)$ est calculée à partir de la densité d'état électronique $n(\epsilon)$ obtenue par DFT [242–246] et des équations suivantes [131, 196, 237, 238]:

$$F_{elec}(V, T) = E_{elec}(V, T) - T \times S_{elec}(V, T) \quad (IV.18)$$

Avec

$$E_{elec}(V, T) = 2 \times \int_0^\infty \epsilon n(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon \quad (IV.19)$$

Et

$$S_{elec}(V, T) = -k_B \times \int_0^\infty n(\epsilon) \{f(\epsilon, T) \ln[f(\epsilon, T)] + [1 - f(\epsilon, T)] \ln[1 - f(\epsilon, T)]\} d\epsilon \quad (IV.20)$$

Où ϵ est le niveau d'énergie et $f(\epsilon, T)$, la fonction de Fermi-Dirac:

$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\epsilon - \mu(T)}{k_B T}\right]} \quad (IV.21)$$

Avec $\mu(T)$ le potentiel chimique des électrons et doit être calculé pour chaque température pour que le nombre d'électrons de valence (N_{elec}) reste égal à 10 électrons par atome de nickel.

Ce nombre est relié à $\mu(T)$ par l'égalité suivante:

$$N_{elec} = 2 \times \int_0^{\infty} n(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon \quad (\text{IV.22})$$

Enfin, les calculs de densité d'état électronique nécessaire pour déterminer $F_{elec}(V, T)$ ont été conduits dans les mêmes configurations que celles utilisées pour déterminer l'énergie interne du métal. D'autre part, l'entropie S_{elec} est calculé à partir d'un modèle qui peut être questionnable pour des températures inférieures à 300 K [243].

IV.2.B Elastic Theory

Les coefficients d'élasticité (C_{ij}^T) ont été déterminées dans ces travaux à partir de la dérivée au deuxième ordre de l'énergie libre d'Helmholtz (F) en fonction de la déformation (ϵ_i) et du volume (V) à l'aide de l'équation suivante [247]:

$$C_{ij}^T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right)_T \quad (\text{IV.23})$$

Seulement trois constantes d'élasticité (C_{11} , C_{12} , et C_{44}) décrivent le comportement élastique du nickel monocristallin car il a une structure cubique. Par conséquent, trois types de déformation ont été appliqués sur les boites de simulation qui sont une compression hydrostatique, et deux déformations isochores (une orthorhombique et une monoclinique) et sont représentées sur la figure IV.5.

Lors d'une compression hydrostatique à température constante, la pression est calculée pour plusieurs volumes, puis des équations d'état (EOS de l'anglais "equation of states") sont adaptées permettant la détermination du module de compression isotherme K^T .

Deux EOS ont d'abord été utilisées pour le nickel à température nulle qui est l'EOS de Birch-Murnaghan à l'ordre 3 (EOS BM3) et qui s'écrit [248]:

$$P_{Birch}(V) = \frac{3}{2} \times K_0^T \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \xi \left\{ 1 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (\text{IV.24})$$

Avec V_0 le volume du cristal lorsque $P = 0$, $\xi = \frac{3}{4}(K' - 4)$, $K' = \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T$ et $K_0^T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$, le module de compression isotherme qui peut s'écrire de la façon suivante:

$$K^T = \frac{C_{11}^T + 2C_{12}^T}{3} \quad (\text{IV.25})$$

L'équation (IV.24) est basée sur l'expansion polynomiale de l'énergie de déformation. Elle est très précise lorsque K' est proche de 4 et que le rapport V_0/V ne dépasse pas 1.5 [222].

La seconde équation utilisée pour adapter la courbe $P = f(V)$ est l'équation de Vinet (EOS

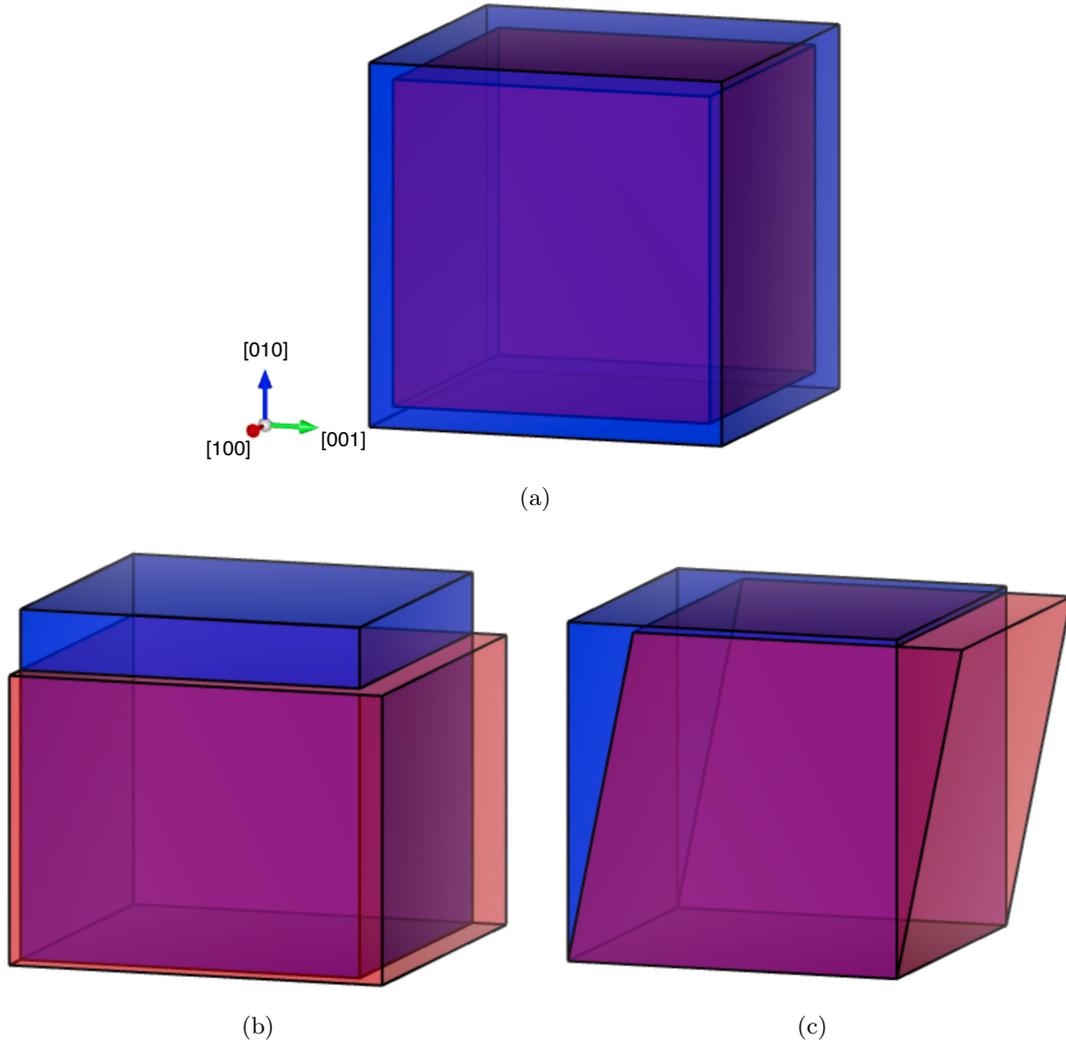


Figure IV.5: *Illustration of the three different simulations with an hydrostatic deformation (a), an orthorhombic (b) and monoclinic (c) strains. For all figures the conventional cell of nickel without any deformation is represented in blue and the corresponding 10 % strained cell is represented in red.*

Vinet) qui s'écrit de la façon suivante [249]:

$$P_{Vinet}(V) = 3K_0^T \frac{1 - (V/V_0)^{(1/3)}}{(V/V_0)^{(1/3)}} \times \exp \left\{ \frac{3}{2} (K'_0 - 1) \left[1 - (V/V_0)^{(1/3)} \right] \right\} \quad (\text{IV.26})$$

Les boites de simulation ont aussi subit des déformations orthorhombique et monoclinique (respectivement illustrées sur les figures IV.5(b) et (c)), où les tenseurs de déformation suivants lui ont été appliqués [238, 250] :

$$\bar{\bar{\epsilon}}_{orthorhombic} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)^{-2} - 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.27})$$

Et

$$\bar{\varepsilon}_{monoclinic} = \begin{pmatrix} 0 & \delta & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{IV.28})$$

Avec δ l'amplitude de déformation variant de -2% à 2% par pas de 0.5 %. L'énergie de déformation ΔF des boîtes de simulation est ensuite déterminée en fonction de l'amplitude de déformation appliquée et s'écrit [238] :

$$\Delta F_{orthorhombic}(V) = 6C_S^T V \delta^2 + o[\delta^3] \quad (\text{IV.29})$$

Et

$$\Delta F_{monoclinic}(V) = 2C_{44}^T V \delta^2 + o[\delta^4] \quad (\text{IV.30})$$

Avec C_S^T une constante de cisaillement égale à :

$$C_S^T = \frac{C_{11}^T - C_{12}^T}{2} \quad (\text{IV.31})$$

En connaissant K^T et C_S^T il est alors possible de déterminer C_{11}^T et C_{12}^T à partir des équations (IV.25) et (IV.31). Les constantes d'élasticité déterminées sont dites isothermes et il est possible de les convertir en constantes d'élasticité adiabatiques (C_{ij}^S) afin de les comparer avec les valeurs déterminées dans la littérature [217, 251, 252]. Les constantes d'élasticité isothermes sont déterminées à partir de méthodes statiques où il est possible d'établir une relation contrainte-déformation alors que les constantes d'élasticité adiabatiques sont évaluées à partir d'expériences dynamiques ou à l'aide de mesures de vitesse de propagation d'ondes⁵. Il est possible de convertir C_{ij}^T en C_{ij}^S à l'aide de l'équation suivante [253]:

$$C_{ij}^S = C_{ij}^T + \frac{T}{\rho C_v} \lambda_i \lambda_j \quad (\text{IV.32})$$

Avec $\lambda_i = \sum_k \alpha_k C_{ik}^T$, α_k le k-ème composant du coefficient de dilatation linéaire thermique, C_v la capacité thermique isochore et ρ la densité du matériau. Le nickel étant un cristal cubique, l'équation (IV.32) peut se simplifier et s'écrire de la façon suivante [238, 252]:

$$\begin{cases} C_{11}^S = C_{11}^T + \Delta \\ C_{12}^S = C_{12}^T + \Delta \\ C_{44}^S = C_{44}^T \end{cases} \quad (\text{IV.33})$$

⁵Le temps de mesure est trop court pour satisfaire l'équilibre thermique

Avec

$$\Delta = T \frac{(\beta K^T)^2}{C_V} = \rho C_V T \gamma^2 = T \alpha K^T \gamma \quad (\text{IV.34})$$

Où β est le coefficient de dilatation volumique thermique et γ le paramètre de Grüneisen. A partir de ces constantes d'élasticité, il est possible de déterminer le module d'Young dans une direction $\langle hkl \rangle$ via [254, 255]:

$$(E_{uvw})^{-1} = S_{11} - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) \times \frac{u^2 v^2 + u^2 w^2 + v^2 w^2}{(u^2 + v^2 + w^2)^2} \quad (\text{IV.35})$$

Avec E_{uvw} , le module d'Young dans la direction cristallographique $\langle uvw \rangle$ et S_{ij} les constantes de souplesse déterminées à partir des constantes d'élasticité à l'aide des relations décrite ci-après pour un cristal cubique.

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{12} &= \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{44} &= \frac{1}{C_{44}} \end{aligned} \quad (\text{IV.36})$$

Ainsi, pour une direction cristallographique parallèle à $\langle 001 \rangle$, les équations (IV.35) et (IV.36) deviennent:

$$E_{001} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (\text{IV.37})$$

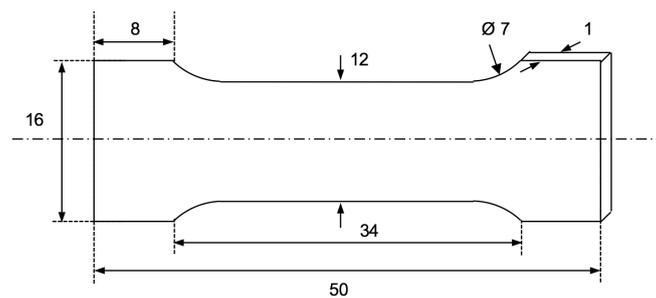
Par conséquent, le module d'Young parallèle à la direction $\langle 001 \rangle$ peut être calculé à partir des calculs *ab initio* et peut être comparé avec les modules d'Young obtenus expérimentalement par traction uniaxiale.

IV.2.C Uniaxial tensile tests

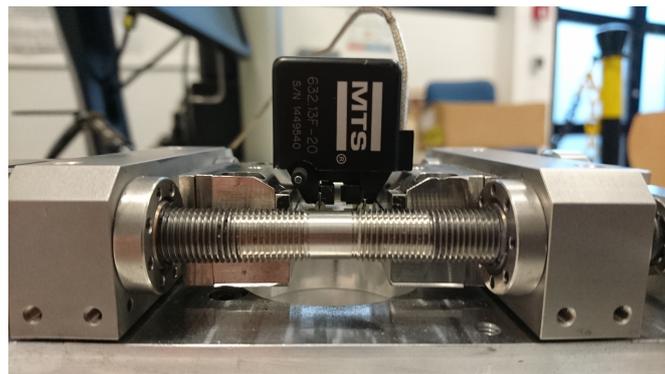
Dans l'objectif d'évaluer l'impact de l'hydrogène sur le module de Young, nous avons réalisé des essais de traction uniaxiale sur des éprouvettes plates de nickel monocristallin parallèle à la direction cristallographique $\langle 001 \rangle$. Les caractéristiques géométriques des éprouvettes sont présentées sur la figure IV.6(a). Suivant la procédure décrite dans la section II.2.B de ce manuscrit, nous avons chargé en hydrogène les éprouvettes de traction par voie électrochimique en imposant une densité de courant cathodique de -10 mA.cm^{-2} dans une solution de NaOH 0.1 M à 298 K selon plusieurs temps (24, 48 et 72h). La concentration en hydrogène introduite a été mesurée par TDS pour chaque temps de chargement [10, 104, 169] soit $2.44 \times 10^{-4} \text{ H/Ni}$

(24h), 3.39×10^{-4} H/Ni (48h) et 4.06×10^{-4} H/Ni (72h) soit respectivement 4.2 wppm, 5.8 wppm et 7 wppm.

Les essais de traction ont été réalisés avec la même machine que pour les essais de fatigue (voir section II.2.B). De plus, nous avons utilisé un extensomètre MTS 632.13F d'une base de 10 mm afin d'évaluer avec plus de précision les mesures de déformation (résolution de l'ordre de 10^{-5} mm/mm) et d'éliminer également la contribution de la rigidité de la machine de fatigue (voir figure IV.6(b)).



(a)



(b)

Figure IV.6: Sketch of the specimen used for tensile tests with the dimensions indicated in mm (a). Experimental device used to perform the uniaxial tensile tests mounted with extensometer in order to improve the accuracy of the deformation measurement (b).

Les essais ont été conduits seulement dans le domaine élastique soit en-dessous de la limite d'élasticité du nickel monocristallin $\langle 001 \rangle$ (inférieure à 50 MPa) avec une vitesse de déformation de $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [199].

IV.3 Results

IV.3.A Elastic constants of nickel derived from *ab initio* calculations

Dans un premier temps, une compression hydrostatique à 0 K a été appliquée sur les boîtes de simulation. La figure IV.7 présente les résultats de la variation de volume en fonction de la

pression.

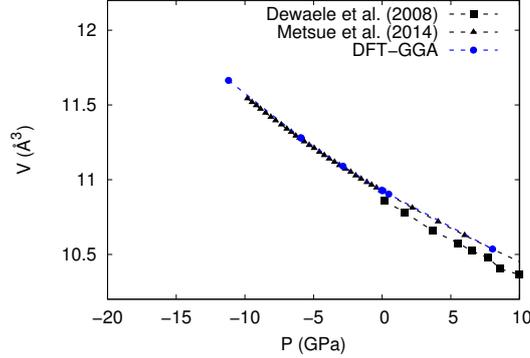


Figure IV.7: Variation of the volume as a function of the pressure at 0 K. A comparison with previous results of Dewaele *et al.* (2008) at $T = 300$ K [256] and Metsue *et al.* (2014) [196] is provided.

Une comparaison avec des résultats de la littérature est présentée où Dewaele *et al.* ont mesuré par diffraction des rayons X le volume du nickel pour différentes pressions à température ambiante [256]. Des simulations à l'échelle atomique ont été conduites dans les travaux de Metsue *et al.* avec, notamment une comparaison des propriétés thermodynamiques déterminées à l'aide des approximations LDA et GGA [196]. Nous avons adapté les équations d'état (IV.24) et (IV.26) afin de déterminer le module de compression K^T et le volume atomique Ω_A du nickel à pression nulle et qui sont présentés dans le tableau IV.3.

Table IV.3: Atomic volume Ω_A and bulk modulus K^T determined from EOS (equation of states) at $T = 0$ K. A comparison with previous measured elastic constants from the literature is also provided [196, 257].

	Technique	Ω_A (\AA^3)	K^T (GPa)
EOS - BM3	DFT-GGA	10.922	204
EOS - Vinet	DFT-GGA	10.922	199
Suh <i>et al.</i> (1988) [229]	X-ray diffraction	10.941	
Kittel (1996) [230]	Ultrasound		184
Metsue <i>et al.</i> (2014) [196]	DFT-GGA	10.929	201

Ici, l'équation d'état de Vinet offre un module K^T et un volume Ω_A plus proches de ceux mesurés expérimentalement dans la littérature par rapport aux valeurs calculées avec l'équation de Birch-Murnaghan à l'ordre 3 à température nulle. Par conséquent, l'équation (IV.26) est utilisée dans la suite de cette étude afin de calculer le module de compression à température finie.

Les tenseurs de déformations orthorhombique et monoclinique des équations (IV.27) et (IV.28) ont été appliqués sur le cristal de nickel à $T = 0$ K. Les figures IV.8(a) et (b) représentent la densité d'énergie associée à ces déformations avec, respectivement, des facteurs 1/6 et 1/2.

Ces facteurs permettent ainsi d'obtenir directement les modules de cisaillement (C_S et C_{44}) à partir des équations (IV.29) et (IV.30) qui sont déterminés à partir des coefficients des courbes noires des figures IV.8(a) et (b).

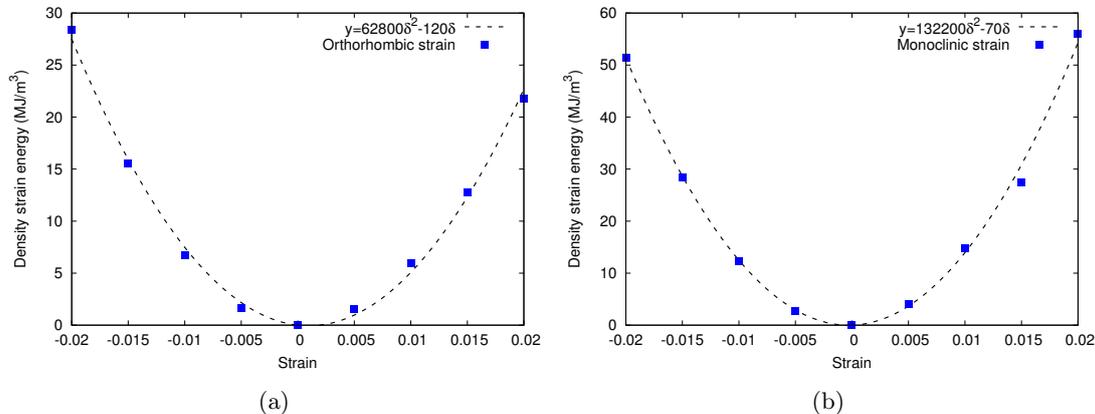


Figure IV.8: Change of the static strain density energy as a function of the orthorhombic strain (a), and monoclinic strain (b).

Une fois ces modules calculés, il est possible de déterminer les constantes C_{11} et C_{12} à l'aide des équations (IV.25) et (IV.31) qui sont présentées avec les valeurs de C_{44} dans le tableau IV.4.

Table IV.4: Calculated elastic constants of nickel at $T = 0$ K. A comparison with previous measured elastic constants from the literature is provided [251].

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
DFT-GGA	283	157	132
Alers <i>et al.</i> (1960) [251]	261	151	132

Les constantes d'élasticité calculées numériquement sont comparées avec des valeurs déterminées expérimentalement dans la littérature à partir de mesures de vitesse de propagation d'ondes élastiques dans le nickel sous champs magnétiques [251]. Les constantes d'élasticité calculées sont en accord avec les constantes d'élasticité mesurées à température nulle, avec une légère surestimation de la constante C_{11} qui reste inférieure à 10 %. Cette erreur est probablement due à l'utilisation de l'approximation PBE du potentiel d'échange et corrélation (V_{XC}) qui a déjà été quantifiée dans la littérature [258].

La détermination de la contribution des vibrations du réseau cristallin à l'énergie libre a aussi été réalisée pour différents volumes d'un cristal de nickel. La pression a pu être déterminée pour ces volumes à température finie car la pression est aussi la dérivée de l'énergie d'Helmholtz en fonction du volume à température constante. Ainsi, le volume atomique Ω_A et le module de compression K^T ont été calculés à température finie en l'utilisant l'EOS de Vinet (équation (IV.26)) et sont présentés sur les figures IV.9(a) et (b).

Les valeurs de Suh *et al.*, Kresch *et al.* et Shimizu ont été obtenues expérimentalement et

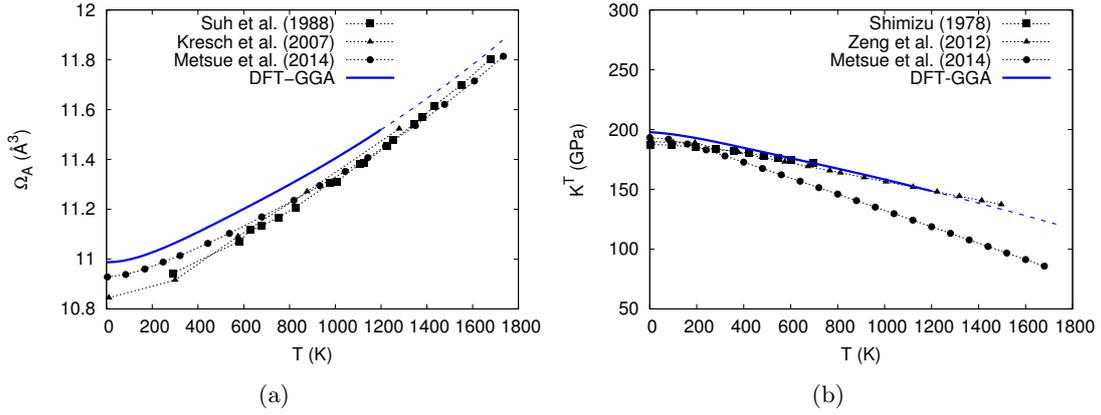


Figure IV.9: Temperature dependence of the atomic volume Ω_A (a) and the isothermal bulk modulus (b) of pure Ni crystal. A comparison with previous results is provided [196, 229, 257, 259, 260].

celles de Zeng *et al.*, Metsue *et al.* ont été déterminées numériquement [196, 229, 257, 259, 260]. Ici, nous observons que les valeurs de Ω_A et K^T calculées dans ces travaux sont en accord avec celles déterminées dans la littérature.

Ensuite, la contribution des vibrations du réseau $F_{vibr}(V, T)$ a été déterminée pour chaque amplitude de déformation. Nous avons d'abord calculé les forces de rappel au déplacement d'un atome dans une supercellule pour chaque déformation afin de déterminer les valeurs propres de la matrice dynamique de l'équation (IV.17). Ces valeurs propres étant les fréquences de vibrations des phonons, il est alors possible de déterminer $F_{vibr}(V, T)$ à température finie à l'aide de l'équation (IV.16). Les figures IV.10(a) et (b) présentent respectivement la différence de densité d'énergie libre ($\Delta F_{vibr}/6V$) et ($\Delta F_{vibr}/2V$) d'une boîte de simulation sous l'action des déformations orthorhombique et monoclinique pour différentes températures.

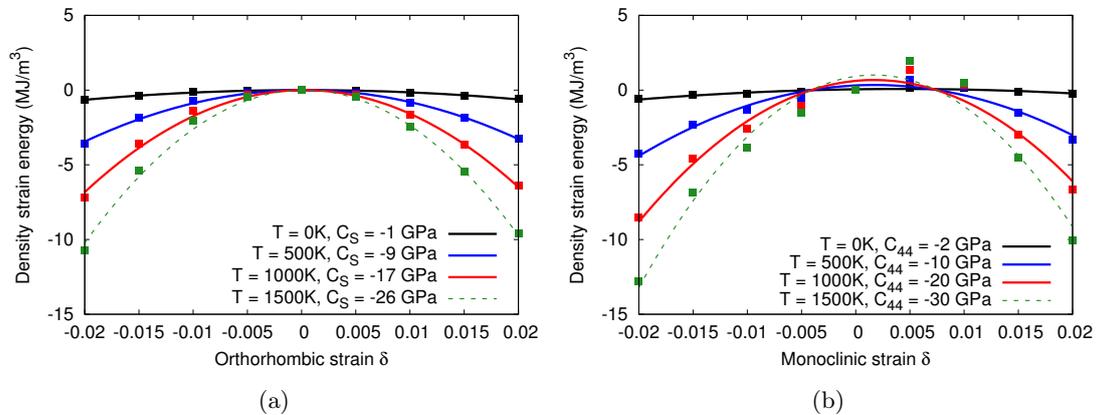


Figure IV.10: Strain dependence of F_{vibr} at 0 K (black), 500 K (blue), 1000 K (red) and 1500 K (green) for an orthorhombic (a) and monoclinic strain (b) on pure Ni crystal. The dashed line implies the temperature is beyond the limit of the QHA.

Ici, seules les courbes de différence de densité d'énergie libre pour des températures égales à 0 K (en noir), 500 K (en bleu), 1000 K (en rouge) et 1500 K (en vert) sont affichées. A 0K, les constantes de cisaillement C_S et C_{44} perdent respectivement 1 et 2 GPa dues à l'énergie de point zéro. D'autre part, les courbes vertes sont en pointillées car l'approximation quasi-harmonique (qui ne prend pas en compte l'interaction phonons-phonons) est discutable à 1500 K [196, 231].

La contribution liée aux excitations des électrons F_{elec} a été calculée à partir de la densité d'état (DOS) électronique $n(\epsilon)$ (équation (IV.18)) pour différentes amplitudes de déformation δ . La variation de F_{elec} étant plutôt faible en fonction de δ , les calculs ont été conduits sur des boites de simulation ayant des déformations égales à -10%, -5%, 5% et 10 % afin de minimiser l'erreur numérique. Les figures IV.11(a), (b) et (c) présentent respectivement les DOS déterminées pour un cristal de nickel sans déformation, sous l'action d'une déformation orthorhombique de 5% et d'une déformation monoclinique de 5%.

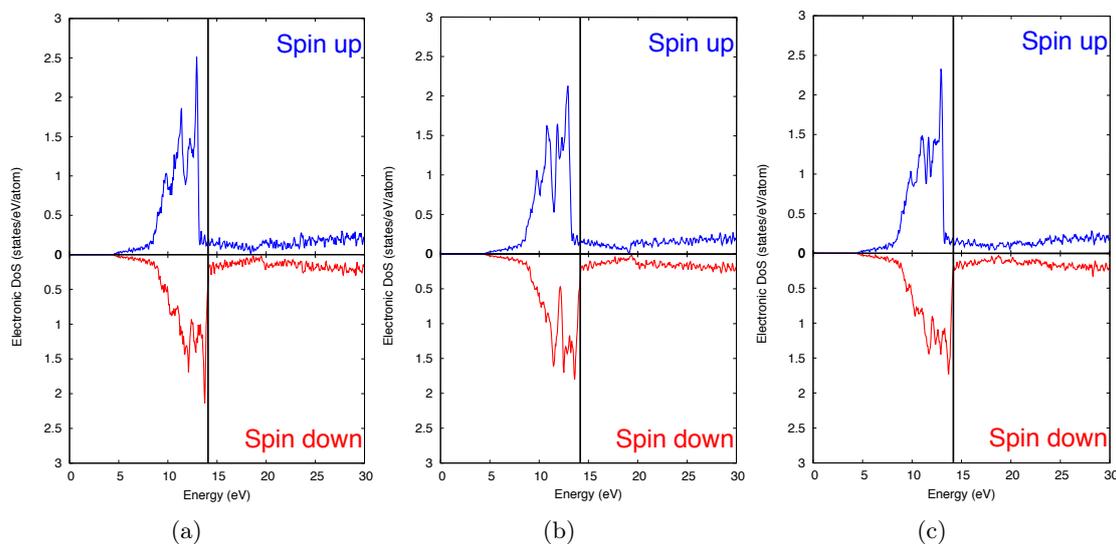


Figure IV.11: *Electronic density of states (DOS) of pure nickel without any deformation (a), with 5% orthorhombic (b) and 5% monoclinic strains (c).*

Malgré les fortes déformations que subit le cristal ($\delta = 5\%$), les DOS électroniques varient très faiblement. Ce résultat induit une variation mineure de la contribution F_{elec} en fonction des amplitudes de déformation mis en évidence sur les figures IV.12(a) et (b). En effet, même à de hautes températures (supérieure à 1500K), la variation des constantes de cisaillement C_S et C_{44} restent très faible. Par conséquent, la contribution liée aux excitations des électrons a été négligée dans la suite pour la détermination des constantes d'élasticité des cristaux de Ni et Ni-H à température finie, hypothèse déjà utilisée dans la littérature [252].

Enfin, les constantes d'élasticité calculées dans les conditions isothermes (C_{ij}^T) ont été converties dans les conditions adiabatiques (C_{ij}^S) à l'aide de l'équation (IV.33). Pour cela, le coefficient

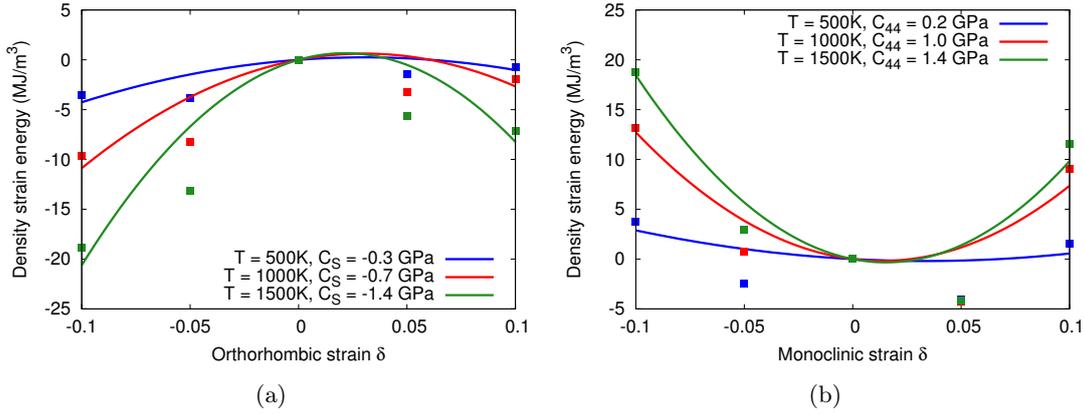


Figure IV.12: Strain dependence of F_{elec} at 500 K (blue), 1000 K (red) and 1500 K (green) for an orthorhombic (a) and monoclinic strain (b) on pure Ni crystal.

de dilatation thermique β a été calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{IV.38})$$

La détermination de β a aussi permis le calcul du coefficient de dilatation linéaire thermique α ($\beta = 3\alpha$) qui a été comparé avec des valeurs expérimentales et numériques [196, 261–263] sur la figure IV.13(a). Ici, des écarts sont observés à la température de Curie ($T = 633$ K [196]) et au-delà de 1200 K où l'approximation QHA est discutable [231] par rapport aux valeurs expérimentales de Touloukian, Ho et Taylor [261, 262].

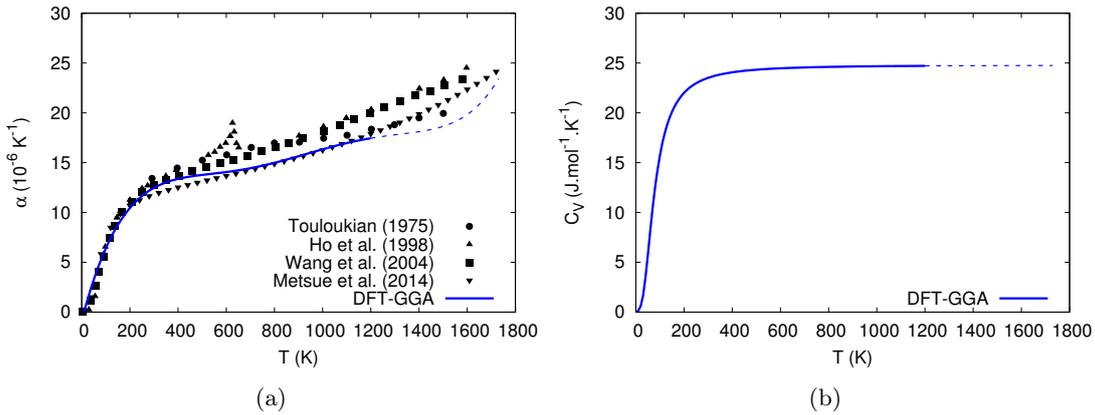


Figure IV.13: Temperature dependence of the linear thermal expansion coefficient (a) and molar heat capacity at constant volume (b) of pure Ni crystal. A comparison with previous results is provided [196, 261–263].

D'autre part, la capacité thermique molaire à volume constant C_V est par définition:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (\text{IV.39})$$

La figure IV.13(b) présente les valeurs de C_V calculées à température finie et utilisées pour convertir les constantes d'élasticité C_{ij}^T en constantes C_{ij}^S . Ces constantes ont ainsi été calculées à température finie et les résultats sont présentés sur les figures IV.14(a), (b) et (c). Nous avons aussi représenté sur ces figures les constantes d'élasticité mesurées par ultrasons de Alers *et al.* (1960) [251], celles calculées par DFT dans les travaux de Wang *et al.* (2010) [252] et celles calculées par dynamique moléculaire (DM) par Wen *et al.* (2011) [217].

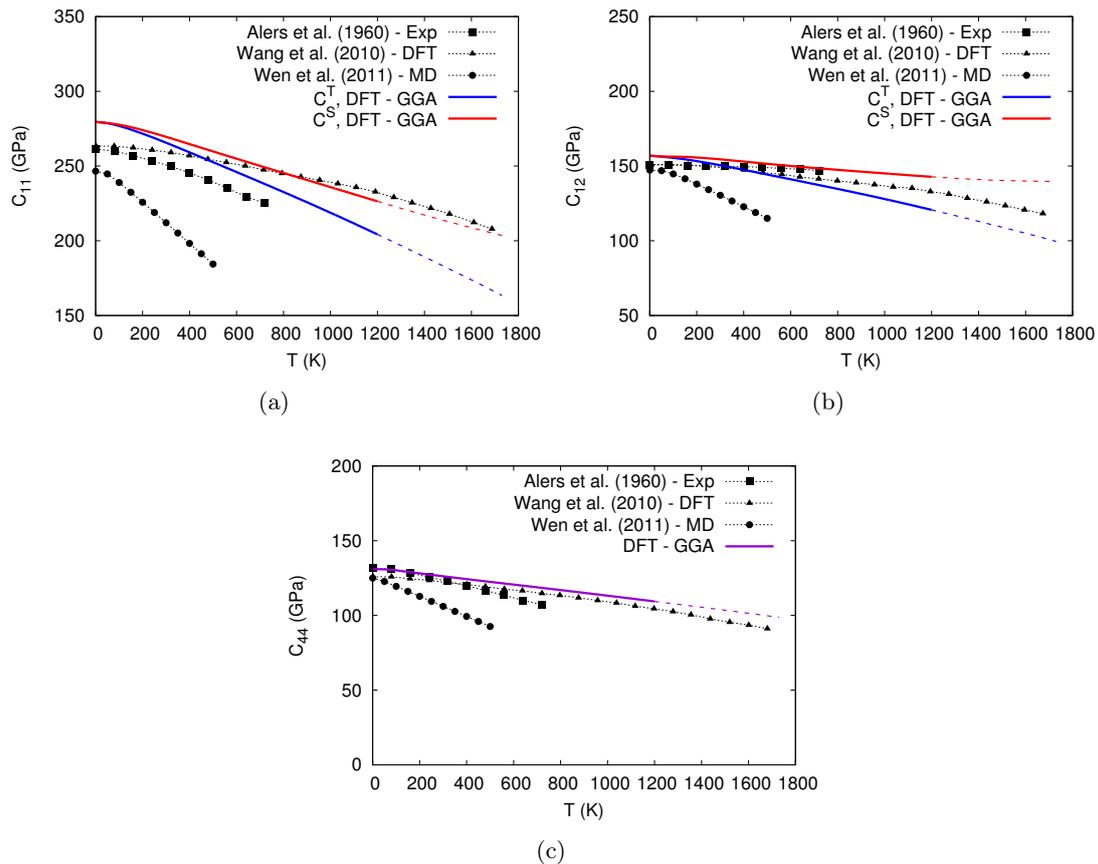


Figure IV.14: Change in isothermal and adiabatic C_{11} (a), C_{12} (b) and C_{44} (c) elastic constants of nickel single crystal as a function of the temperature from *ab initio* calculations. A comparison with previous results of Alers *et al.* (1960) [251], Wang *et al.* (2010) [252] and Wen *et al.* (2011) [217] is provided.

Les constantes d'élasticité de ces travaux sont en accord avec les résultats obtenus expérimentalement [251] et ceux obtenus par calcul *ab initio* [252], même si l'écart (qui est inférieur à 10 %) précédemment observé à 0 K est toujours présent pour la constante C_{11} . Nous pouvons noter que les simulations en DM [217] montrent une diminution plus importante des constantes d'élasticité en fonction de la température comparée à la diminution constatée par DFT.

IV.3.B Elastic constants of nickel-hydrogen systems

Nous avons inséré des atomes d'hydrogène dans les boîtes de simulations afin de calculer les constantes d'élasticité des systèmes Ni-H. La figure IV.15 présente les supercellules utilisées pour étudier différentes concentrations en hydrogène afin de quantifier l'effet du soluté sur les propriétés élastiques du nickel.

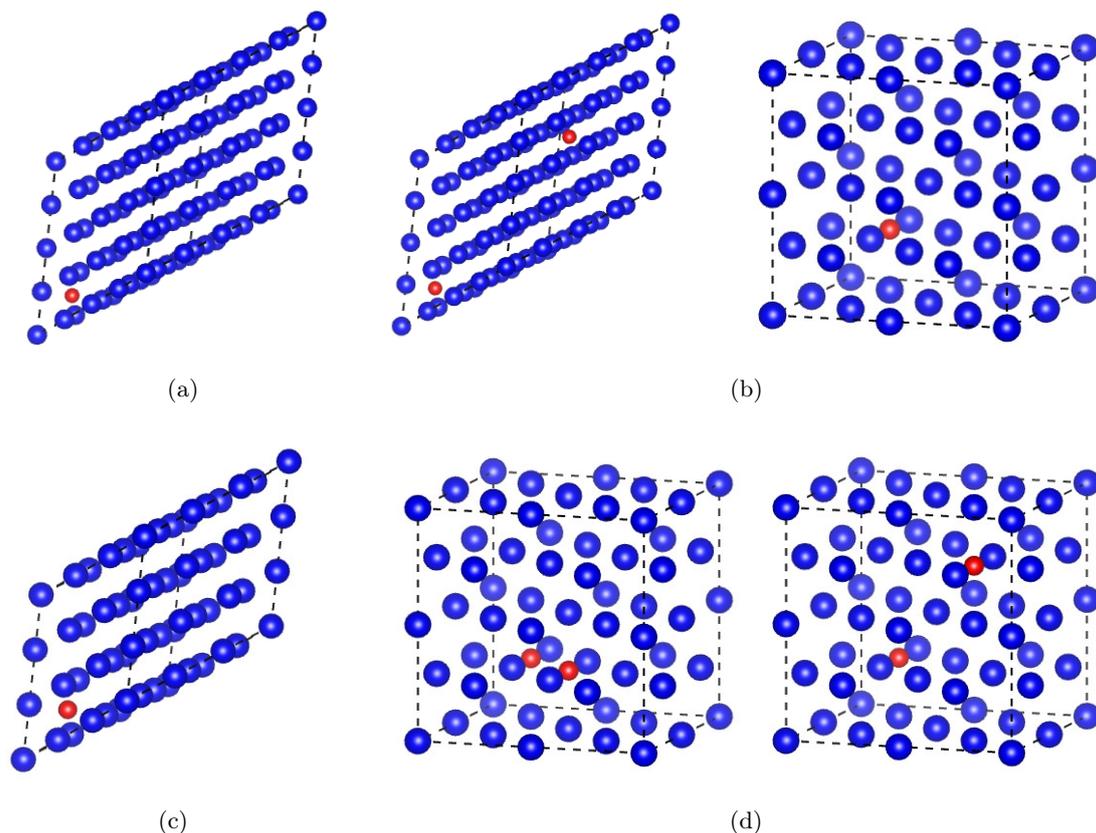


Figure IV.15: *Supercells used to determine the effects of hydrogen on the elastic constants at 0 K for a H concentration of 0.0156 H/Ni (a), 0.0313 H/Ni (b), 0.0370 H/Ni (c) and 0.0625 H/Ni (d). All hydrogen atoms are in octahedral site in the Ni matrix.*

Ici, les systèmes Ni-H sont étudiés à partir de supercellules constituées d'un ou deux atomes d'hydrogène (en rouge) dans la matrice de nickel (en bleu). La première supercellule est construite sur la répétition $4 \times 4 \times 4$ de la maille primitive de nickel avec 1 atome d'hydrogène donnant une concentration égale 0.0156 H/Ni (voir figure IV.15(a)). Un second atome d'hydrogène a été incorporé dans cette supercellule pour calculer les constantes C_{ij} d'un système ayant une concentration en hydrogène égale à 0.0313 H/Ni. La même concentration est obtenue à partir de la construction de la répétition $2 \times 2 \times 2$ de la maille conventionnelle avec 1 atome d'hydrogène (voir figure IV.15(b)). L'intérêt de réaliser le calcul des C_{ij} sur ces deux supercellules pour une même concentration en hydrogène est de vérifier que l'influence de la forme de la maille n'a pas d'effet sur les constantes d'élasticité d'un système Ni-H. Les calculs des constantes C_{ij} ont

ainsi été conduits sur une répétition $3 \times 3 \times 3$ de la maille primitive avec 1 atome d'hydrogène soit une concentration en hydrogène égale à 0.0370 H/Ni (figure IV.15(c)). Enfin, les calculs ont aussi été réalisés sur des supercellules construites à partir d'une répétition de $2 \times 2 \times 2$ de la maille conventionnelle avec deux atomes d'hydrogène ($C_H = 0.0625$ H/Ni). A cette concentration, les calculs sont conduits sur deux supercellules dont la distance entre les deux atomes d'hydrogène est différente afin d'évaluer l'influence de cette distance sur les C_{ij} (figure IV.15(d)). Les atomes d'hydrogène ont été incorporés dans les sites interstitiels octaédriques pour chaque supercellule car de précédents travaux ont déjà montré que ce site était le plus favorable pour l'insertion du soluté dans le nickel [131, 134]. Enfin, la solubilité de l'hydrogène dans le nickel étant inférieure à 0.001 H/Ni à température ambiante [104, 264], aucun calcul n'a été réalisé pour des concentrations en hydrogène plus élevées.

Nous notons d'abord une expansion du volume de la matrice de nickel lorsque les atomes d'hydrogène ont été incorporés. Par conséquent, le volume de chaque système Ni-H a été relaxé avant l'application des tenseurs de déformation. La figure IV.16 présente l'expansion relative du volume due à l'incorporation du soluté pour différentes concentrations.

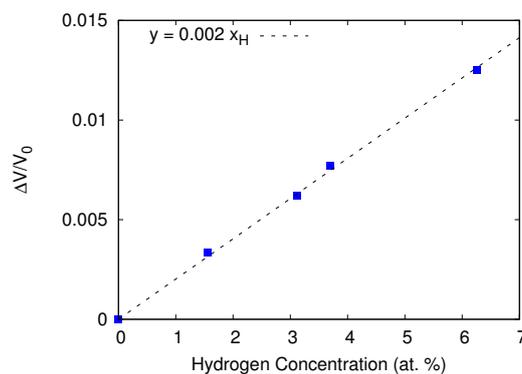


Figure IV.16: *Relative volume expansion of the Ni-matrix with the incorporation of H. All hydrogen atoms are in octahedral interstitial site of the Ni matrix.*

Ici, ΔV représente la différence de volume de la boîte avec et sans le soluté après relaxation qui permet de déterminer le volume partiel de l'hydrogène dans le nickel \bar{V}_H et qui est par définition:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\bar{V}_H}{\Omega_A} \times x_H \quad (\text{IV.40})$$

Avec V_0 le volume du cristal de nickel sans hydrogène, Ω_A le volume atomique du nickel et x_H la concentration en hydrogène en H/Ni. Ici, le volume partiel en hydrogène calculé est égal à $2.2 \times 10^{-3} \text{ nm}^3/\text{at}$ et est en accord avec les valeurs rapportées expérimentalement ($\sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^3/\text{at}$) dans la littérature [6, 264].

Les tenseurs de déformation (compression hydrostatique, déformation orthorhombique et monoclinique) ont été appliqués sur ces différents systèmes Ni-H à 0 K. Les constantes d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} calculées sont présentées respectivement sur les figures IV.17(a), (b) et (c).

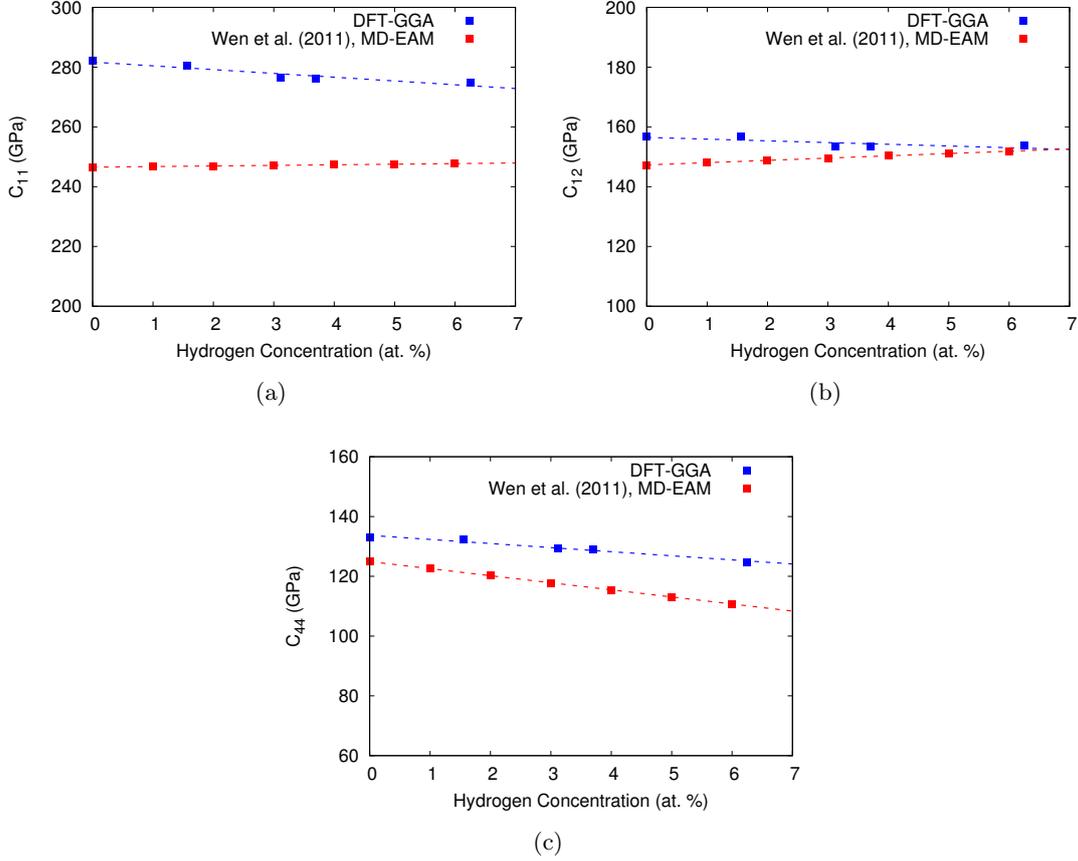


Figure IV.17: Elastic constants C_{11} (a), C_{12} (b) and C_{44} (c) as a function of the hydrogen concentration at 0 K. A comparison with previous results of Wen *et al.* (2011) [217] is provided.

Les calculs obtenus sont comparés avec ceux présentés dans les travaux de Wen *et al.* [217]. Ces auteurs ont utilisé des simulations en DM avec un potentiel EAM pour représenter les interactions entre les particules [217, 265]. Une dépendance linéaire des C_{ij} a été observée dans les deux cas en fonction de la concentration en hydrogène. Les calculs DFT montrent que le soluté diminue légèrement les trois constantes d'élasticité suivant ces équations:

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= 282 - 1.16 \times x_H \\
 C_{12} &= 157 - 0.60 \times x_H \\
 C_{44} &= 134 - 1.33 \times x_H
 \end{aligned}
 \tag{IV.41}$$

Les simulations en DM montrent des résultats différents pour les constantes C_{11} et C_{12} qui augmentent légèrement avec la concentration en hydrogène. De plus, la diminution de la constante C_{44} prédite par la DM est plus importante que celle calculée par DFT. Il faut aussi

noter que le type de maille (configurations de la figure IV.15(b)) et la distance entre deux atomes d'hydrogène (configurations de la figure IV.15(d)) influent très peu sur les valeurs des constantes C_{ij} (La différence de chaque constante C_{ij} est toujours restée inférieure à 2 GPa).

L'énergie libre d'Helmholtz a ensuite été calculée pour une concentration en hydrogène (Ni-H_{0.03}) et pour chaque déformation. Les figures IV.18(a), (b) et (c) présentent les valeurs des constantes C_{11}^T , C_{12}^T et C_{44} du système Ni-H ainsi que les C_{ij} du nickel sans le soluté.

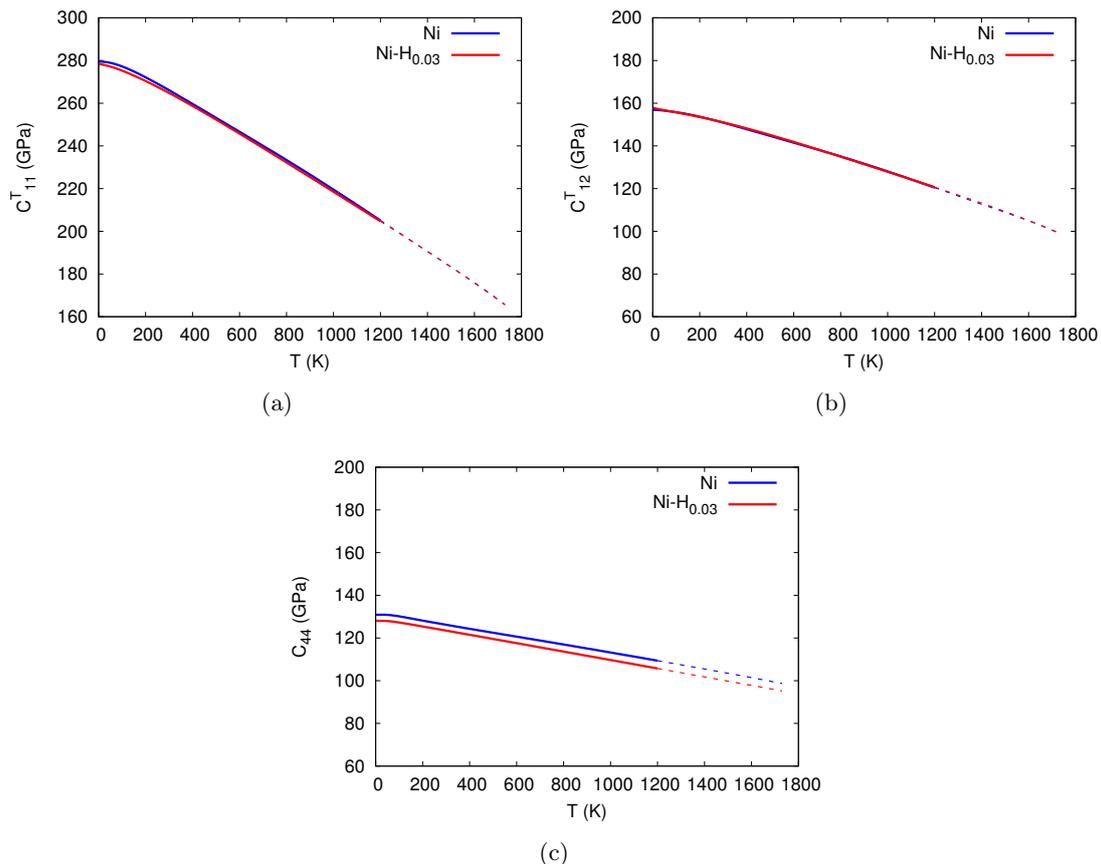


Figure IV.18: Change in C_{11} (a), C_{12} (b) and C_{44} (c) of pure Ni and Ni-H_{0.03} as a function of the temperature from *ab initio* calculations. A comparison with previous results of Wen et al. (2011) [217] is provided.

Les résultats montrent que l'hydrogène a un effet mineur sur les constantes d'élasticité du nickel à température finie. Cela signifie également que les conséquences du soluté sur ces propriétés semblent être indépendantes de la température.

IV.3.C Experiments and comparison with *ab initio* calculations

Les essais de traction ont été conduits sur des éprouvettes de nickel monocristallin sollicitées dans une direction parallèle à $\langle 001 \rangle$ afin de déterminer le module d'Young $E_{\langle 001 \rangle}$. Les courbes contrainte-déformation de chaque essai de traction sont présentées sur la figure IV.19 et les

valeurs du module d'Young correspondant à ces courbes sont présentées dans le tableau IV.5

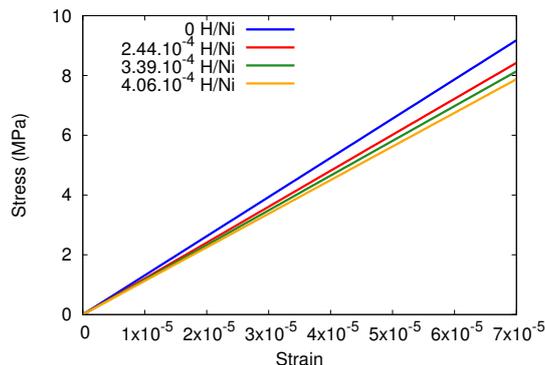


Figure IV.19: *Stress-strain curves of nickel single crystal for several hydrogen concentrations.*

Table IV.5: *Experimental Young's modulus of the <001> oriented nickel single crystal with different hydrogen contents at room temperature from uniaxial tensile tests.*

Charging time (h)	Hydrogen content (H/Ni)	Young's modulus (GPa)
0	0	131
24	2.44×10^{-4}	120
48	3.39×10^{-4}	116
72	4.06×10^{-4}	113

D'autre part, les constantes d'élasticité C_{ij} du nickel avec et sans le soluté obtenues par calculs *ab initio* ont été converties en module $E_{\langle 001 \rangle}$ en utilisant l'équation (IV.37). $E_{\langle 001 \rangle}$ en fonction de la concentration en hydrogène a pu être exprimée comme étant le rapport $E_{\langle 001 \rangle}/E_{\langle 001 \rangle}^0$ avec $E_{\langle 001 \rangle}^0$ le module d'Young du nickel sans le soluté. La figure IV.20 présente ainsi le rapport $E_{\langle 001 \rangle}/E_{\langle 001 \rangle}^0$ en fonction de la concentration en hydrogène du matériau déterminé à l'aide des deux approches, numérique et expérimentale.

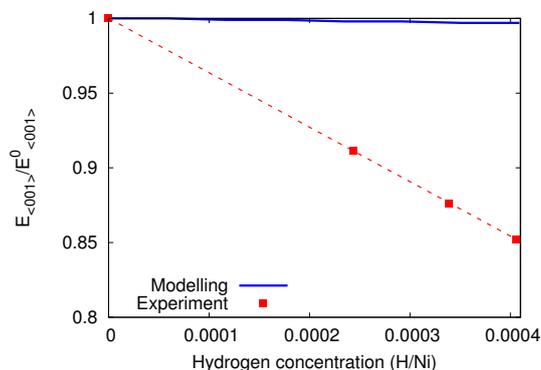


Figure IV.20: *Degradation of $E_{\langle 001 \rangle}$ with hydrogen concentration from both approaches.*

Ici, la différence de comportement entre les deux courbes est significative, même si une relation linéaire entre la diminution du module d'Young et de la concentration en hydrogène est observée dans les deux cas. La pente est plus prononcée pour les valeurs déterminées expérimentalement.

talement où une diminution de 3.6% du module $E_{\langle 001 \rangle}$ pour $C_H = 1 \times 10^{-4}$ H/Ni est observée alors que numériquement la diminution est inférieure à 0.01 % pour la même quantité en hydrogène. Ce résultat confirme bien les écarts observés dans la littérature [211, 217]. Une étude plus approfondie doit être réalisée afin de comprendre cette différence qui est réalisée dans la section suivante de ce manuscrit.

IV.4 Discussion

Plusieurs aspects peuvent être questionnés concernant cette large différence d'évolution du module d'Young en fonction de la concentration en hydrogène observée par les deux approches. Notamment, les hypothèses choisies pour la réalisation des calculs *ab initio* et l'équilibre thermodynamique du métal pendant l'incorporation du soluté doivent être discutés. Par conséquent, les limites des modèles utilisés pour quantifier l'effet de l'hydrogène sur les propriétés élastiques sont développées dans une première partie de cette discussion. Ensuite, une seconde partie se concentrera sur les effets des défauts générés par l'introduction du soluté dans le nickel. Nous proposons notamment de discuter dans cette partie des effets des lacunes et des amas de lacunes sur les propriétés d'élasticité du nickel à partir d'un modèle analytique car il est bien connu que le soluté favorise la formation de lacunes superabondantes dans le nickel [118, 119, 266].

IV.4.A Limits of the models and the finite temperature calculations

Les modèles utilisés pour calculer les constantes d'élasticité du nickel avec et sans soluté possèdent plusieurs approximations. Par exemple, les équations (IV.29) et (IV.30) sont des expressions simplifiées de l'équation suivante [237, 247]:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_T = C_{ijkl}^T \times V \quad (\text{IV.42})$$

Avec une erreur de $o[\delta^3]$ pour une déformation orthorhombique et $o[\delta^4]$ pour une déformation monoclinique. Lors de l'application des tenseurs de déformation orthorhombique et monoclinique (équations (IV.27) et (IV.28)), les expressions complètes des densités d'énergie de déformations s'écrivent:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta F}{V} \right)_{orthorhombic}^{completed} &= 0.5 (2\delta^2 + ((1 + \delta)^{-2} - 1)^2) \times C_{11} \\ &+ (\delta^2 + ((1 + \delta)^{-2} - 1)^2) \times C_{12} \end{aligned} \quad (\text{IV.43})$$

Et

$$\left(\frac{\Delta F}{V}\right)_{monoclinic}^{completed} = 2 \times C_{44} + \left(\frac{\delta^2}{1 - \delta^2}\right)^2 \times C_{11} \quad (\text{IV.44})$$

Pour rappel, les équations simplifiées utilisées s'écrivent:

$$\left(\frac{\Delta F}{V}\right)_{orthorhombic}^{simplified} = 3\delta^2 \times C_{11} - 3\delta^2 \times C_{12} + o[\delta^3] \quad (\text{IV.45})$$

Et

$$\left(\frac{\Delta F}{V}\right)_{monoclinic}^{simplified} = 2\delta^2 \times C_{44} + o[\delta^4] \quad (\text{IV.46})$$

Ainsi, les erreurs $o[\delta^3]$ et $o[\delta^4]$ peuvent être quantifiées pour chaque constante d'élasticité en écrivant la différence entre l'expression complète et simplifiée pour chaque amplitude de déformation δ . Ici, l'erreur maximale est obtenue pour une déformation orthorhombique à une amplitude de déformation δ égale à 2% qui reste inférieure à 6.10^{-3} %. Par conséquent, nous pouvons supposer que cet écart n'agit pas sur la valeur des constantes d'élasticité. D'autre part, la contribution des phonons $F_{vibr}(V, T)$ a été calculée à l'aide de l'approximation quasi-harmonique qui est valide jusqu'à ~ 70 % de la température de fusion du nickel [196, 231]. L'interaction phonons-phonons, non-négligeable à haute température, n'est pas prise en compte avec cette approximation. Cette dernière est raisonnable pour notre étude car les essais de traction ont été réalisés à température ambiante. De plus, la contribution des excitations des électrons à l'énergie libre d'Helmholtz a été déterminée à partir de la densité d'état électronique du métal. Elle a été calculée à partir d'un modèle où les électrons n'interagissent pas entre eux, ce qui est valide à partir de la température ambiante [243]. La variation des constantes d'élasticité due à la contribution des excitations électroniques était inférieure à 0.5 % pour les constantes C_{11} et C_{12} et inférieure à 1.5 % pour la constante C_{44} pour un cristal de nickel sans soluté à $T=1200\text{K}$. Par conséquent, cette contribution n'a pas été prise en compte dans les calculs des constantes d'élasticité du nickel avec et sans le soluté à température finie. Les constantes calculées sans F_{elec} à température finie sont en accord avec les valeurs mesurées par Alers *et al.* [251] malgré une légère différence (inférieure à 10%) pour la constante C_{11} dans le cas nickel sans le soluté. De plus, une légère influence du soluté est observée à 0 K lorsque l'hydrogène est incorporé et la dépendance de ces constantes d'élasticité à la température est similaire aux constantes d'élasticité du nickel sans le soluté (voir figure IV.18). Cela peut s'expliquer avec la figure IV.21 où les densités d'état des fréquences de phonons du nickel avec et sans soluté sont quasi-superposées.

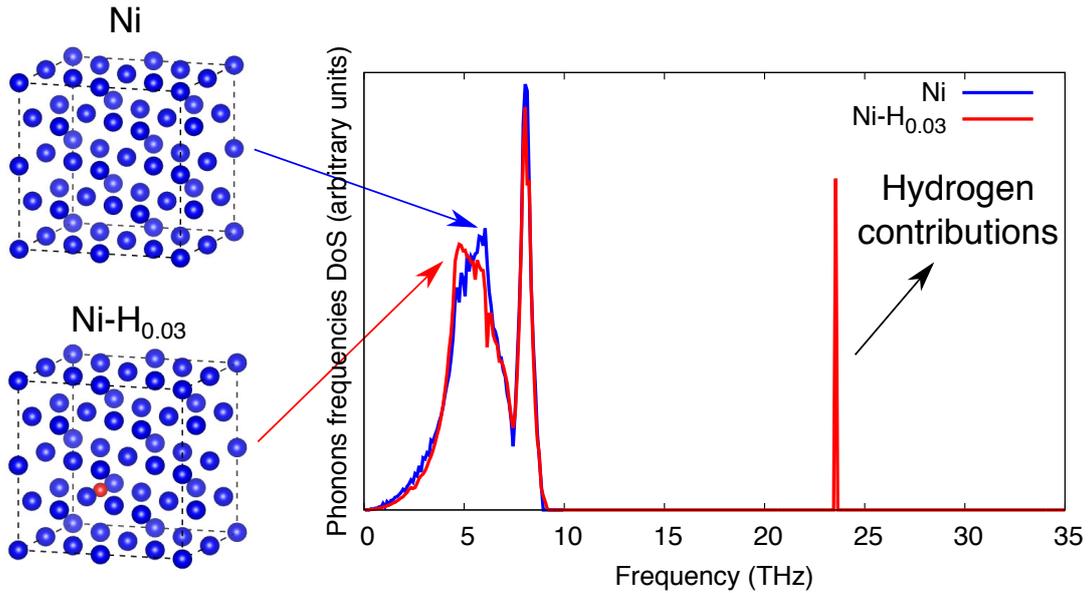


Figure IV.21: *Vibrational density of state in pure Ni (in blue) and Ni-H system (in red). The hydrogen contributions are only localised at 23.55 THz*

Les modes de vibration de l'hydrogène sont triplement dégénérés et sont seulement localisés à 23.55 THz: le soluté a seulement un effet mineur sur les propriétés de vibrations de la matrice de nickel. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, l'hydrogène a un effet mineur sur les constantes d'élasticité du nickel à température finie.

IV.4.B Confronting both approaches: the influence of defects

Les constantes d'élasticité C_{ij} d'un système Ni-H ont été converties en module d'Young orienté dans la direction $\langle 001 \rangle$ et ce module a été comparé avec des valeurs obtenues expérimentalement. Même si une quantification des limites des calculs a été réalisée, la différence de comportement élastique observée numériquement et expérimentalement n'est toujours pas expliquée. Cet écart, mis en avant sur la figure IV.20, suggère qu'une autre contribution, en plus du soluté, intervient expérimentalement. Il a été établi dans plusieurs métaux, dont le nickel, que l'hydrogène induit la production de lacunes superabondantes [6, 119, 131, 134]. Expérimentalement, Fukai *et al.* ont rapporté une diminution du paramètre de maille du nickel lorsqu'il est chargé sous haute pression d'hydrogène. Cette diminution a pu être reliée à une augmentation de la concentration en lacunes [6, 118, 137] et a été confirmée expérimentalement, par annihilation de positrons [216]. Dans une autre étude expérimentale, l'hydrogène incorporé par voie électrochimique dans le nickel polycristallin induit une augmentation linéaire des concentrations de lacunes en fonction de la concentration en hydrogène [104].

D'un point de vue thermodynamique, des calculs DFT ont montrés que l'hydrogène réduit

l'énergie de formation de lacunes [134, 196]. Ainsi, les conséquences des lacunes induites par l'incorporation de l'hydrogène sur les propriétés d'élasticité d'un métal reste une question importante qui nécessite d'être clarifiée [216, 267–270]. Dans le cas du cuivre, des simulations de DM ont montré une détérioration du module d'Young de 4% lorsque moins de 1.10^{-4} Vac/Cu est incorporé dans la boîte de simulation [267]. Une détérioration similaire est obtenue en calculant le module d'Young d'un polycristal à partir des moyennes de Voigt-Reuss-Hill à l'aide de calculs *ab initio* sur ce matériau [269]. D'autre part, nous avons constaté dans la section III.3.D de ces travaux que la concentration en lacunes est entre 0.4 et 1 fois la concentration en hydrogène lorsque le soluté est incorporé par polarisation cathodique dans le nickel monocristallin. De plus, des cavités similaires à des amas de lacunes ont été observés dans les échantillons de nickel après l'incorporation du soluté (voir la section III.4.D pour plus de détails). Ces amas peuvent avoir un impact plus important que le soluté lui-même sur le module d'Young du métal [104, 134, 169, 216]. Par conséquent, des calculs *ab initio* sur des supercellules de nickel avec et sans soluté contenant des lacunes ont été conduits afin d'améliorer la quantification des défauts induits par l'hydrogène sur les constantes d'élasticité du nickel. Ces configurations sont présentées sur les figures IV.22(a) et (b).

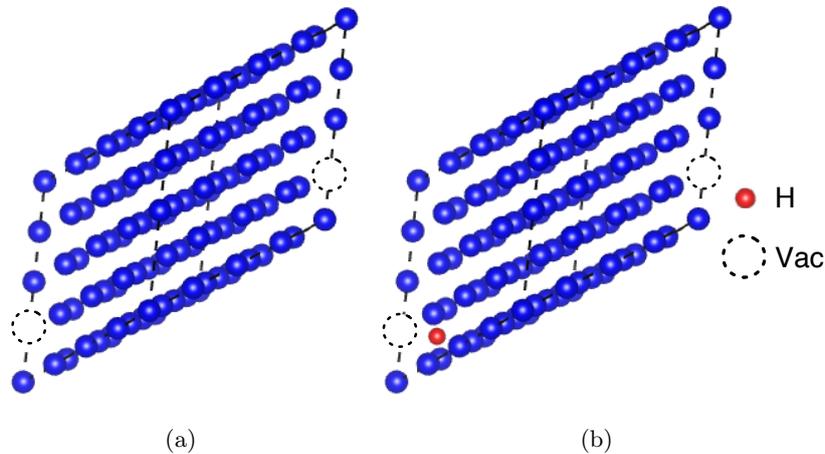


Figure IV.22: *Supercells used to determine the effects of a vacancy on the elastic constants of pure Ni (a) and Ni-H systems (b) at 0 K.*

Dans les boîtes de simulations, une lacune a été ajoutée dans les supercellules construites avec 64 atomes de nickel et 1 atome d'hydrogène. L'atome d'hydrogène est inséré dans le site interstitiel octaédrique où la lacune est présente car de précédents travaux ont montré que ce défaut joue un rôle de site de piégeage pour le soluté [134, 196]. Ensuite, les tenseurs de déformation présentés dans la section IV.2.B de ce chapitre ont été appliqués sur les boîtes de simulations. Le tableau IV.6 présente les constantes d'élasticité obtenues pour le nickel pur et un système Ni-H avec des lacunes

Table IV.6: *Elastic constants of the supercells built with vacancies in comparison with pure Ni. Δ is the difference between the C_{ij} of pure Ni and the C_{ij} of Ni-Vac divided by the C_{ij} of pure Ni. The same applies for $E_{\langle 001 \rangle}$.*

	Ni	Ni-H _{0.016}		Ni-Vac _{0.016}		Ni-H _{0.016} -Vac _{0.016}	
		C_{ij} (GPa)	Δ (%)	C_{ij} (GPa)	Δ (%)	C_{ij} (GPa)	Δ (%)
C_{11}	282	281	-0.35	270	-4.3	269	-4.6
C_{12}	157	157	0	153	-2.6	151	-3.8
C_{44}	133	132	-0.8	131	-1.5	130	-2.3
E_{001}	170	168	-1	159	-6.3	160	-5.8

La dépendance de chaque constante d'élasticité du nickel en fonction de l'hydrogène étant linéaire (expérimentalement et numériquement), la pente de cette fonction a pu être déterminée à l'aide du tableau IV.6. Lorsque la concentration de lacunes est égale à 1.6×10^{-2} Vac/Ni, nous observons une diminution de 6% du module d'Young pour le nickel en présence ou non du soluté. Cela est équivalent une diminution de 0.4 % du module d'Young lorsque 1.10^{-4} Vac/Ni sont formés dans le nickel, cette diminution toujours moins importante que celle observée expérimentalement (3.6 %). Par conséquent, la dégradation des propriétés élastiques constatée expérimentalement est peut être due aux conséquences des amas de lacunes observés au MET (voir figure III.34).

Des équations ont aussi été développées à partir de l'élasticité linéaire isotrope afin de décrire l'altération des propriétés élastiques d'un métal due à la présence d'une inclusion telle que l'hydrogène ou un amas de lacunes [142, 146, 161, 268]. Ici, la déformation totale ε_{ij} d'un solide peut s'écrire à l'aide du principe de superposition appliqué à une dilatation isotrope dans un solide élastique (voir figure IV.23) [11]. Autrement dit, la déformation totale est la somme de la déformation élastique induite par une contrainte externe σ_{kl} et l'inclusion associée au soluté:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{el} + \varepsilon_{ij}^H = S_{ijkl}\sigma_{kl} + H_{ij} \cdot C_H \quad (IV.47)$$

Avec S_{ijkl} le tenseur de souplesse, $H_{ij} = \bar{V}_H/3 \times \delta_{ij}$ une fonction du volume molaire partiel de l'hydrogène, C_H la concentration en hydrogène et δ_{ij} les paramètres de Kronecker.

Le potentiel chimique de l'hydrogène (μ_H) est équivalent au travail (à température constante) nécessaire pour apporter le soluté de l'infini à sa position dans le réseau et s'écrit [161, 271]:

$$\mu_H = \mu_0 + k_B T \ln \left(\frac{C_H}{1 - C_H} \right) - \bar{H} : \bar{\sigma} \quad (IV.48)$$

Où μ_0 est le potentiel chimique dans un état de référence. Dans le cas d'un état stationnaire (*e.g.*: à la fin d'un chargement en hydrogène et en absence de désorption), le gradient du potentiel chimique $\nabla \mu_H$ est égale à $\vec{0}$. Lorsque l'hydrogène est dilué dans le métal ($C_H \ll 1$), l'équation

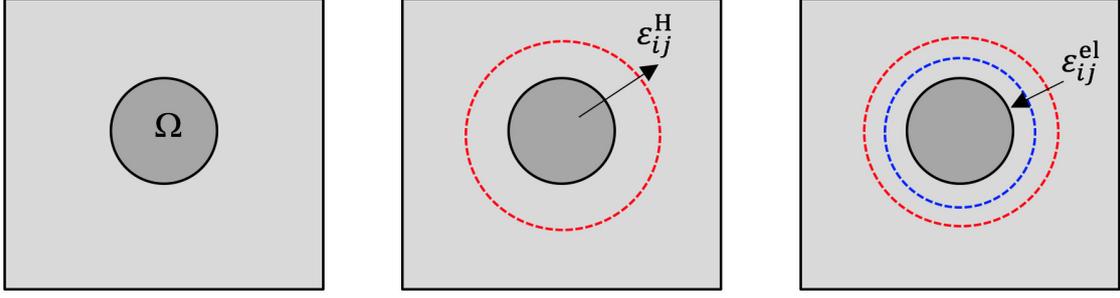


Figure IV.23: Illustration of the superposition principle applied to an isotropic inclusion in elastic solid [11].

(IV.48) peut devenir l'équation suivante [142]:

$$\nabla \mu_H = k_B T \nabla \ln(C_H) - \nabla(\bar{\bar{H}} : d\bar{\sigma}) = \vec{0} \quad (\text{IV.49})$$

Cette dernière expression peut aussi être écrite sous forme d'une équation différentielle:

$$k_B T \frac{dC_H}{C_H} - \bar{\bar{H}} : d\bar{\sigma} = 0 \quad (\text{IV.50})$$

En intégrant l'équation (IV.50), la concentration en hydrogène peut être exprimée de la façon suivante:

$$\begin{aligned} \int_{C_{H_0}}^{C_H} \frac{dC_H}{C_H} &= \int_0^{\bar{\sigma}} \frac{\bar{\bar{H}}}{k_B T} : d\bar{\sigma} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{C_H}{C_{H_0}}\right) = \frac{\bar{\bar{H}}}{k_B T} : \bar{\sigma} \\ &\Leftrightarrow C_H = C_{H_0} \exp\left(\frac{\bar{\bar{H}}}{k_B T} : \bar{\sigma}\right) \end{aligned} \quad (\text{IV.51})$$

Avec C_{H_0} la concentration en hydrogène correspondante dans l'état de référence. En supposant que la contrainte résiduelle est très faible, la concentration en hydrogène devient:

$$\Delta C_H = C_{H_0} \left(\frac{\bar{\bar{H}}}{k_B T} : \bar{\sigma} \right) = C_{H_0} \left(\frac{H_{kl}}{k_B T} : \sigma_{kl} \right) \quad (\text{IV.52})$$

Ainsi, l'équation (IV.47) se réécrit comme:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} + H_{ij} \cdot \Delta C_H = \left(S_{ijkl} + H_{ij} C_{H_0} \frac{H_{kl}}{k_B T} \right) \sigma_{kl} \quad (\text{IV.53})$$

Sachant $H_{ij} = \bar{V}_H / 3 \times \delta_{ij}$, l'équation (IV.53) devient:

$$\varepsilon_{ij} = \left(S_{ijkl} + \frac{\bar{V}_H^2 \delta_{ij} \delta_{kl}}{9k_B T} C_{H_0} \right) \sigma_{kl} = S_{ijkl}^* \sigma_{kl} \quad (\text{IV.54})$$

Cette approche analytique permet notamment de déterminer l'impact du soluté sur les con-

traintes autour de configurations de dislocations coins [142, 146, 161]. Elle peut aussi être utilisée pour décrire la dégradation d'un métal par des défauts tels que des lacunes ou des amas de lacunes [169, 220, 268].

L'équation (IV.54) est appliquée dans le cas de l'hydrogène, mais elle peut aussi être appliquée pour l'incorporation d'autres défauts tels que des impuretés, lacunes, amas de lacunes en écrivant:

$$S_{ijkl}^* = S_{ijkl} + \frac{\bar{V}_d^2 \delta_{ij} \delta_{kl}}{9k_B T} C_d \quad (\text{IV.55})$$

Et, comme le nickel a une symétrie cubique, il est possible d'écrire:

$$E_{\langle 001 \rangle} = \frac{1}{S_{1111}^*} = \frac{1}{S_{1111} + \frac{C_d \bar{V}_d^2}{9k_B T}} \quad (\text{IV.56})$$

Où C_d et \bar{V}_d sont respectivement la concentration et la variation de volume dues à un défaut de manière générale. A partir des résultats de DSC (figure III.24), il a été supposé que $C_{Vac} = C_H$ et que le volume partiel de lacunes \bar{V}_{Vac} est de $-3.57 \text{ \AA}^3/\text{at}$, en accord avec la littérature [134, 196]. Ici, une dilatation négative a été utilisée pour évaluer les effets des lacunes et des amas de lacunes dans le matériau. D'autre part, en se basant sur l'hypothèse qu'une cavités résulte de propriétés d'additivité des lacunes dans une sphère isotrope contenant n_{Vac} lacunes [134, 169, 196, 272], il a été possible d'exprimer la concentration et le volume partiel d'amas de lacunes (C_{Vac}^{Cl} et \bar{V}_{Vac}^{Cl}) en utilisant les équations suivantes [105, 169]:

$$C_{Vac}^{Cl} = C_{Vac}/n_{Vac} \quad (\text{IV.57})$$

Et

$$\bar{V}_{Vac}^{Cl} = n_{Vac} \bar{V}_{Vac} \quad (\text{IV.58})$$

Avec C_{Vac}^{Cl} la concentration d'amas de lacunes et \bar{V}_{Vac}^{Cl} la dilatation de volume due aux amas de lacunes. Les résultats de la dégradation du module d'Young sont présentés sur la figure IV.24 dans le cas où les amas de lacunes possèdent 1, 10 et 100 lacunes.

L'approche analytique présente des résultats quasi-identiques en termes de dégradation du module d'Young que ceux mesurés expérimentalement lorsque chaque amas contient 100 lacunes. Le volume d'une sphère d'amas contenant 100 lacunes est égal à 0.4 nm^3 , alors que le diamètre des amas mesurés sur les images MET (figure III.34(b)) sont aux alentours de 2 nm, ce qui donne un volume sphérique de 4.2 nm^3 . Dans l'hypothèse où les amas sont des sphères isotropes, il existe un facteur 10 entre les deux volumes dans le cas où le défaut a le même comportement élastique. Cette différence peut être attribuée à nos hypothèses précédentes, où notamment nous

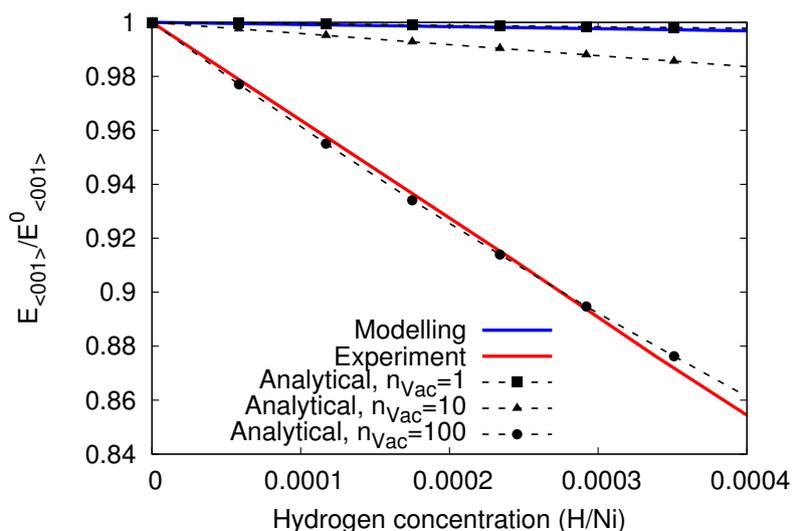


Figure IV.24: Degradation of Young's modulus as a function of the hydrogen concentration determined using both numerical and experimental approaches. A comparison with the analytical model given by equation (IV.56) is provided.

supposons que les amas sont sphériques et isotropes, hypothèses qui sont discutables. En effet, il existe différents types d'amas de lacunes qui peuvent être plus stables comme les tétraèdres de défauts d'empilement. Uberuaga *et al.* ont montré que cette structure est favorisée pour le nickel dans le cas où la taille des amas est supérieure à 20 lacunes [273], tout comme de précédentes simulations MD ont aussi mis en avant que la stabilité d'un amas de lacunes augmente avec sa taille pour le nickel monocristallin [270]. Ainsi, la déformation élastique induite par un défaut peut ne pas être isotrope, ce qui signifie qu'une erreur est générée et a besoin d'être corrigée dans la relation $H_{ij} = \bar{V}_H/3 \times \delta_{ij}$. De plus, la propriété d'additivité des lacunes, vérifiée pour deux lacunes (équations (IV.57) et (IV.58)) dans de précédent travaux [196, 272], est sûrement questionnable pour des amas de 100 lacunes.

Par conséquent, l'incorporation du soluté induit des lacunes et des amas de lacunes qui ont une influence plus importante sur les propriétés d'élasticité du matériau que le soluté lui-même. Cela signifie que lors des essais de fatigue réalisés sur les systèmes Ni-H, l'arrangement des structures de dislocations développées sont aussi dues à la présence de ces défauts, en plus de la déformation plastique. Ces défauts doivent alors être pris en compte dans les calculs de dynamique moléculaire développées dans le chapitre suivant afin d'étudier l'effet de l'hydrogène sur la stabilité des dipôles de dislocations coins.

IV.5 Conclusion

In this chapter, we have clarified the impact of hydrogen on the elastic constants of nickel single crystal in order to study the effect of the solute on the stability of edge dislocation dipoles, which depends partially on the elastic properties of the host matrix. *Ab initio* calculations of the free energy at finite temperature have been conducted for nickel with and without hydrogen, and are in good agreement up to 1200 K with the calculated elastic constants from previous experimental data reported in the literature for pure nickel. Calculations have put in forward a minor effect of the solute on the elastic constants and their temperature dependences since the presence hydrogen does not influence significantly the vibration and the electronic properties of the host matrix. We confront the results obtained from *ab initio* calculations with uniaxial tensile tests and we find a large discrepancy in the value of $\langle 001 \rangle$ Young modulus using both approaches, which confirms the controversial results from the literature.

In the previous chapter, defects such as vacancies and vacancy clusters induced by the incorporation of hydrogen have been quantified. Therefore, we test the influence of such defects on the elastic properties by conducting additional *ab initio* calculations taking into account the presence of vacancies and we use an analytical model in the case of vacancy clusters. As a main conclusion of this chapter, we demonstrate that vacancies and vacancy clusters have a more significant impact on the elastic properties of nickel than the solute itself. The presence of these hydrogen-induced defects deteriorates the elastic properties of the host matrix and can explain the large effects observed experimentally.

Therefore, since the hydrogen-induced vacancies and vacancy clusters lead to significant effects on the elastic properties of nickel, we propose that these defects have to be taken into account in addition to hydrogen in the atomic scale description of the dipole structure. We use elastic models and molecular dynamics simulations to study the dipole stability in the next chapter.

Stability of edge dislocation dipoles in nickel with hydrogen and crystalline defects

V.1 Introduction

The TEM images of cyclically deformed samples nickel with and without hydrogen in chapter III shows wall phases containing edge dislocation dipoles. The size and the distribution of these walls are affected by the presence of hydrogen and, therefore, may affect the structure and the stability of dipoles. The aim of this chapter is to clarify the effect of the solute on the stability and the critical passing stress of such defects. Here, we conduct molecular statics and dynamics simulations linked with analytical models based on the isotropic elastic properties of dislocations. The latter required an accurate determination of the elastic properties of the host matrix in presence of the solute but also in presence of hydrogen-induced point defects, which have been determined in the previous chapter. The atomic scale calculations presented in this chapter put in forward the role of hydrogen but also the role of monovacancies and vacancy clusters on the structure and the critical passing stress of edge dislocation dipoles in nickel.

The first section details the molecular dynamics simulations principles with a presentation of the EAM and MEAM (which mean embedded atom method and modified embedded atom method, respectively) interatomic potentials used to describe the force field of nickel and hydrogen atoms and the strategy to model edge dislocation dipoles. Then, we present the elastic models used to describe the stability and the critical passing stress of defects. These models are rewritten to take into account the dissociation of the dislocation and the interactions with a large number of dislocations. This section presents the results obtained from molecular sim-

ulations on the stability and the critical passing stresses of edge dislocation dipoles in presence of the solute and hydrogen-induced defects. These results are compared to the elastic models. Finally, the results are discussed in regard to the changes in the stacking fault width and the contribution to the solid solution strengthening on the plastic deformation mechanisms.

V.2 Methods

V.2.A Calculation details

V.2.A.a *Molecular dynamics principles*

Des calculs à l'échelle atomique par dynamique moléculaire avec des potentiels électrostatiques ont été conduits dans ces travaux afin d'évaluer l'influence de l'hydrogène sur la stabilité des dipôles de dislocations coins. L'un des intérêts de cette méthode est qu'elle permet de faire des calculs sur des systèmes contenant plus d'atomes que les calculs *ab initio* (dans ces travaux, certaines boîtes de simulations contiennent plus de 6 millions d'atomes). Le principe de cette technique de modélisation est résumé ci-après, le lecteur pourra se référer aux travaux de Allen et Tildesley, Plimpton ou encore ceux de Frenkel et Smit pour des informations complémentaires sur la dynamique moléculaire [274–276].

Initialement, lorsque $t = 0$, une boîte de simulation contenant N particules¹ est créée dont leurs positions x_i et leurs vitesses \dot{x}_i sont connues. Le potentiel énergétique de chaque atome E_i est décrit par un potentiel interatomique qui varie en fonction de la position des atomes voisins à chaque pas de temps Δt . Ce potentiel induit un champ de force F_i ($F_i = -\nabla E_i$) qui permet de déterminer la nouvelle position de chaque atome à l'aide de la deuxième loi de Newton. Les calculs étant réalisés sur des atomes, la mécanique classique peut donc décrire leurs mouvements. Les nouvelles positions sont calculées à partir de s'accélération en utilisant l'algorithme de Verlet [276, 277]:

$$\begin{aligned} x_i(t + \Delta t) &= 2x_i(t) - r(t - \Delta t) + \ddot{x}_i(t)\Delta t^2 + o(\Delta t^4) \\ \dot{x}_i(t) &= \frac{x_i(t + \Delta t) - x_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + o(\Delta t^2) \end{aligned} \tag{V.1}$$

Les calculs atomistiques dans ces travaux sont réalisés dans un premier temps à température nulle et volume constant afin que la structure s'organise pour minimiser l'énergie du système (voir les étapes A de la figure V.1). Notons que ce type de simulation à 0 Kelvin correspond à des calculs moléculaires statiques.

¹Les particules sont exclusivement des atomes dans ces travaux, mais elles peuvent aussi être des molécules

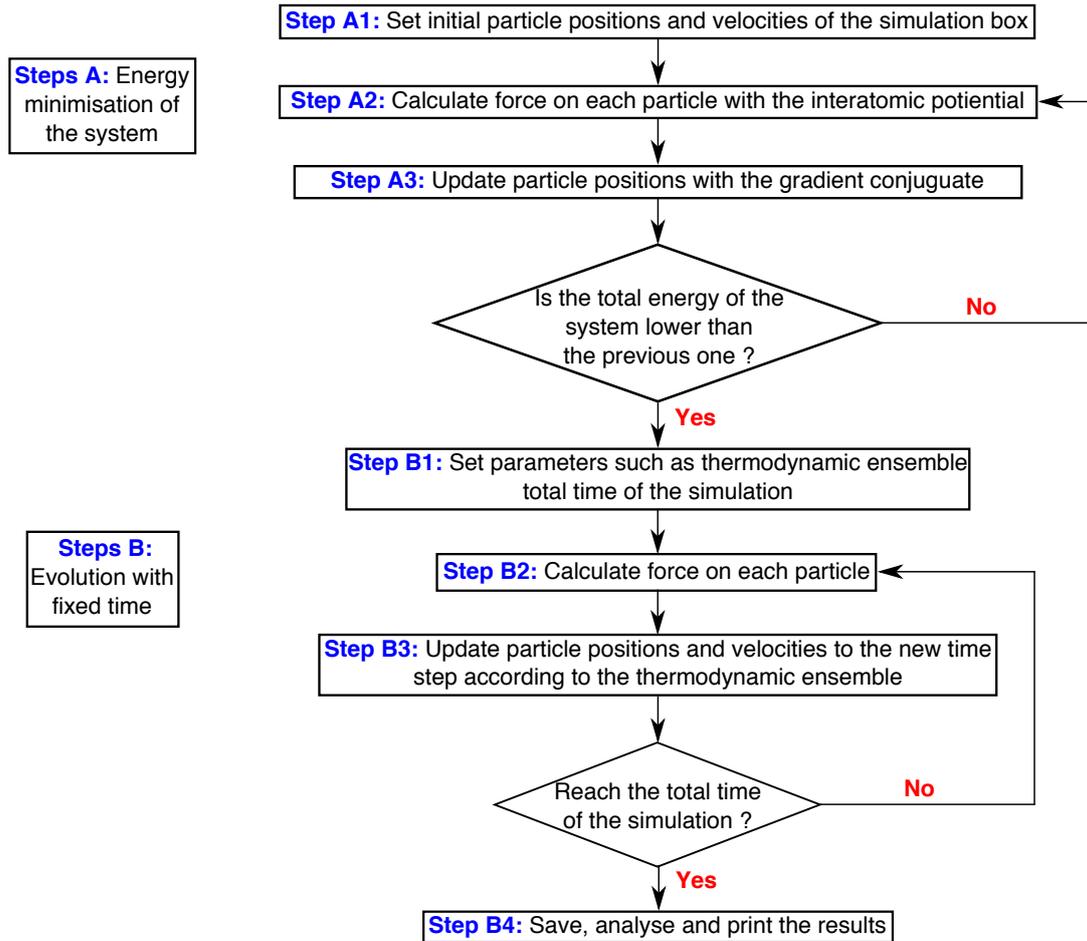


Figure V.1: Flow chart describing the computational procedure for molecular dynamics simulations (adapted from [278]).

Ensuite, ce même algorithme est employé une seconde fois dans un ensemble thermodynamique choisi² afin de réaliser des simulations à température finie qui modifie les équations du mouvement de Verlet par l'algorithme de Nosé-Hoover (étapes B de la figure V.1) [279, 280]. D'autre part, les simulations par dynamique moléculaire ont été réalisées durant un temps défini contrairement aux calculs moléculaires statiques, qui ont été réalisés jusqu'à l'obtention du minimum de l'énergie du système.

V.2.A.b Interatomic potentials

Un champ de force est généré de part l'interaction d'un atome avec ses atomes voisins due à ses potentiels électrostatiques. Il existe plusieurs types de potentiels pour décrire cette interaction entre particules qui est adaptée à l'aide de résultats expérimentaux. Le plus célèbre est le potentiel de Lennard-Jones V_{LJ} qui est un potentiel à deux corps [281]. Ce potentiel décrit

²Seuls les ensembles canonique (nvt) et isotherme-isobar (npt) ont été utilisés dans ces travaux afin de réaliser les calculs atomistiques.

l'interaction entre deux particules et il doit être minimal (et négatif) à la distance d'équilibre entre ces particules. Cette interaction énergétique tend vers zéro lorsque les particules sont trop éloignées l'une de l'autre. *A contrario*, une force répulsive est générée lorsque ces mêmes particules sont trop proches l'une de l'autre. Cette interaction énergétique est décrite sous la forme suivante [63, 281]:

$$V_{LJ} = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right] \quad r < r_c \quad (\text{V.2})$$

Avec ε_0 le minimum énergétique du potentiel, $2^{1/6}\sigma_0$ est la distance pour laquelle le potentiel interatomique atteint le minimum, r est la distance de séparation entre les deux particules. Lorsqu'un atome est très éloigné d'un autre atome, leur interaction devient faible. Numériquement, cette interaction négligeable peut prendre un temps de calcul considérable sans améliorer le résultat. Par conséquent, lorsqu'un atome est situé au-delà d'un rayon de coupure r_c par rapport à autre atome, l'interaction entre ces atomes est considérée nulle.

D'autres potentiels interatomiques ont été développés pour modéliser plus précisément le comportement de différents matériaux. Dans ces travaux, les simulations ont été réalisées sur des systèmes nickel-hydrogène avec des potentiels à N-corps EAM et MEAM [265, 282].

Le potentiel EAM, initialement développé par Daw *et al.*, décrit l'énergie potentielle E_i d'un atome i de la façon suivante [265, 283, 284]:

$$E_i = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{V.3})$$

Avec $\rho_{h,i}$ la fonction de densité d'électron de l'atome i induit par tous les autres atomes du système, $F_i(\rho_{h,i})$ la fonction d'environnement d'un atome i qui correspond au terme de coordination du système, ϕ est le potentiel de paire entre l'atome i et j et r_{ij} la distance qui sépare ces atomes. Le potentiel de paire et la densité électronique ont pour expression [285, 286]:

$$\begin{aligned} \phi(r_{ij}) &= C_1 [\exp(-2C_2(r_{ij} - C_3)) - 2 \exp(C_2(r_{ij} - C_3))] f_c(r_{ij}) \\ \rho(r_{ij}) &= C_4 r_{ij}^6 [\exp(-C_5 r_{ij}) + 2^9 \exp(-2C_5 r_{ij})] f_c(r_{ij}) \end{aligned} \quad (\text{V.4})$$

Où les termes de C_1 , C_2 , C_3 , C_4 et C_5 sont des constantes adaptées en fonction de la nature des atomes i et j dont les valeurs sont présentées dans les travaux de Angelo *et al.* et Baskes *et al.* pour Ni et Ni-H [265, 287]. $f_c(r_{ij})$ est une fonction de coupure qui oblige la fonction ϕ à être nulle au-delà d'un rayon de coupure r_c et a pour expression:

$$f_c(r_{ij}) = \exp\left(\frac{1}{r_{ij} - r_c}\right) \quad (\text{V.5})$$

Des calculs ont aussi été conduits avec des potentiels MEAM pour caractériser le champ de forces entre les atomes de nickel et d'hydrogène. Ce potentiel est une extension du potentiel EAM qui prend en compte les forces angulaires. Ainsi, l'énergie E d'un groupe d'atomes peut s'écrire [288]:

$$E = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \right] \quad (\text{V.6})$$

Où F_i est la fonction environnement qui est fonction de la densité électronique $\bar{\rho}_i$. Cette dernière est calculée en combinant plusieurs termes de densités partielles d'électrons qui sont exprimés dans les travaux de Lee *et al.* et Ko *et al.* [282, 289]. Dans ces travaux, nous utilisons ces potentiels afin de décrire les atomes de nickel et d'hydrogène pour des calculs à l'aide de potentiels MEAM.

V.2.A.c Simulation boxes

Dans ce chapitre, les calculs à l'échelle atomique ont été conduits à l'aide du programme LAMMPS [275] et les cartographies présentées ont été réalisées à l'aide du programme OVITO [290]. Les axes X, Y et Z de chaque boîte de simulation ont été orientés parallèlement aux directions $[1\bar{1}0]$, $[111]$ et $[\bar{1}\bar{1}2]$ afin d'étudier plus facilement les dipôles de dislocations coins [20, 150, 291, 292]. L'utilisation des conditions limites périodiques implique que chaque dipôle peut interagir avec une infinité de dislocations [150, 293]. Par conséquent, deux configurations ont été étudiées et sont présentées ci-après (voir les figures V.2 et V.3). La construction du défaut s'est réalisée suivant les travaux de Tichy et Essmann et Chang *et al.* [291, 292], en supprimant deux colonnes d'atomes de dimensions $1/2[1\bar{1}0] \times h$. Ici, h est la hauteur du dipôle de dislocations égale à $N \times d_{\{111\}}$ (avec N un entier naturel variant de 6 à 300 et $d_{\{111\}}$ la distance interréticulaire égale à $a\sqrt{3}/3$ pour un cristal CFC).

Dans la première configuration étudiée, les dislocations sont situées à une hauteur h qui varie de 1.2 nm à 61 nm et les normes des boîtes suivant les axes X et Y sont égales à $2h$ (voir la figure V.2). Les conditions limites périodiques impliquent que les dislocations images se situent alors à la même distance que celles dans la boîte de simulation, induisant une structure multipôle infinie.

La seconde configuration a pour objectif de représenter le comportement de dipôles de dislocations coins isolés. Par conséquent, les longueurs des boîtes de simulation suivant les axes X et Y ont été fixées à 100 nm et la hauteur h varie de 0.6 nm à 50 nm avant la minimisation de l'énergie de chaque système. La hauteur de dipôle étant faible devant la distance avec les

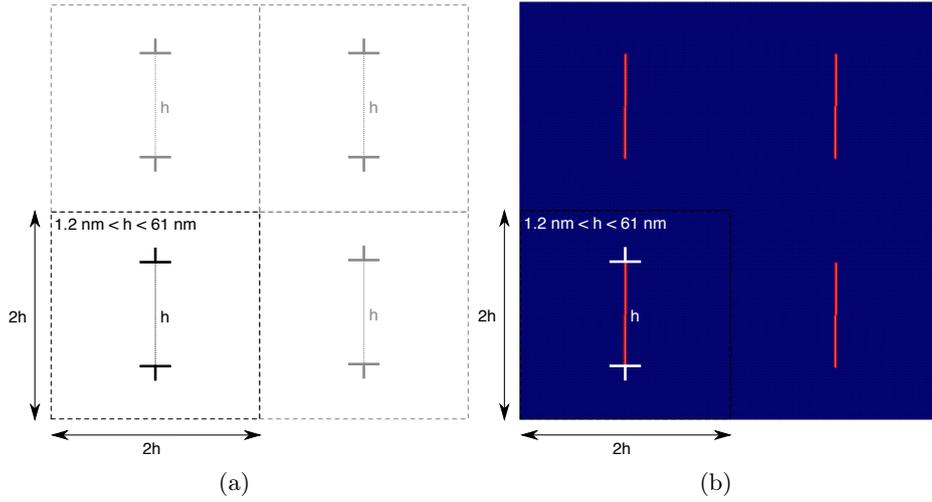


Figure V.2: Sketch of the initial stage of the simulation box for multipole configuration (the grey boxes represent the simulation cell beyond the limits along the X and Y axis due to periodic boundary condition) (a). Corresponding image of the initial stage capture with OVITO software (b). The colour of each atoms corresponds to their common neighbour analysis. When an atoms has 12 neighbours, the atoms is blue, otherwise the atoms are red.

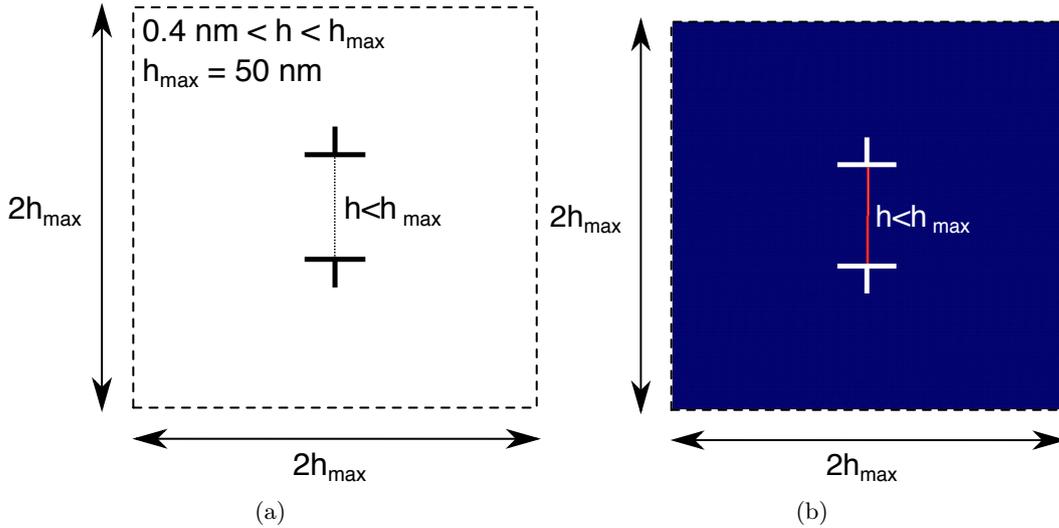


Figure V.3: Sketch of the initial stage of the simulation box for isolated dipole configuration (a). Corresponding image of the initial stage capture with OVITO software (b).

dislocations voisines images, nous considérons que l'interaction avec ces dislocations est faible.

L'énergie de chaque boîte de simulation a été minimisée à volume constant puis à $P = 0$ GPa aux limites de la boîte à l'aide de la méthode du gradient conjugué [294] pour les deux configurations. Ici, les dislocations se dissocient en deux dislocations partielles (atomes rouges de la figure V.4(a)) séparées par une faute d'empilement (atomes bleus de la figure V.4(a)) en accord avec le critère d'énergie de Franck détaillé dans la section I.3.A de ces travaux. Une fois l'énergie des boîtes de simulation minimisée, la distance de dissociation des dislocations partielles

(d_{disso}) et l'angle de déviation entre les deux dislocations (ϕ), illustrés sur la figure V.4(b), ont pu être calculé en fonction de la hauteur de dipôle de dislocations.

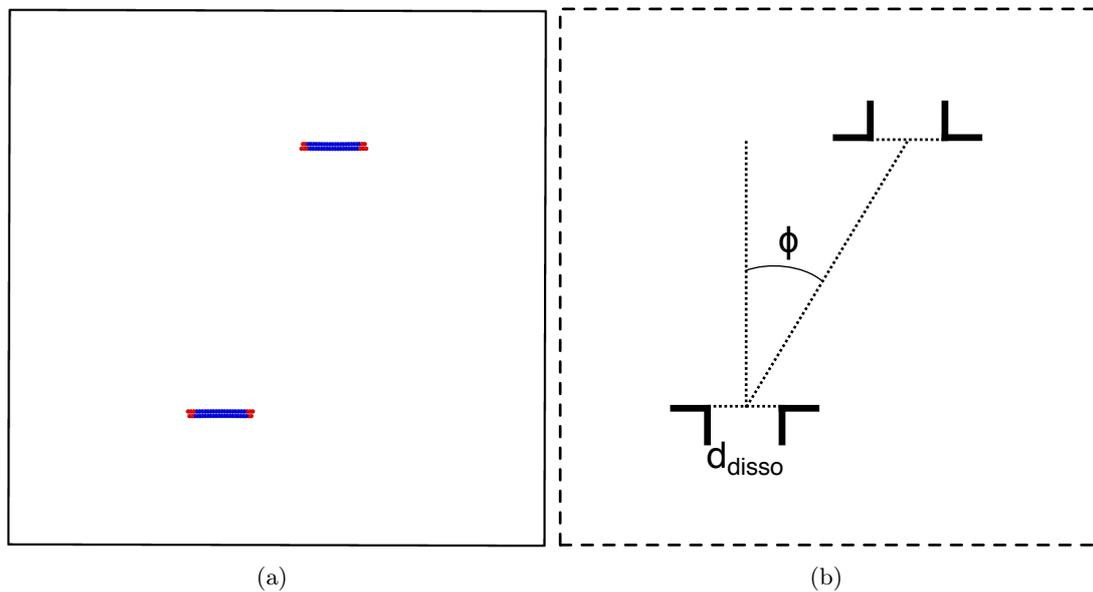


Figure V.4: *Relaxed simulation box containing two edge dislocations. For clarity, only the atoms belonging to the dislocation are shown and their colours are chosen from the common neighbour analysis. Hence, the blue atoms representing the stacking fault and the red ones are the core of the partial dislocations (a). Sketch of the simulation box after the energy minimisation (b).*

Les atomes d'hydrogène ont ensuite été incorporés dans les boîtes de simulation afin d'étudier les effets du soluté sur la stabilité des dipôles de dislocations coins. Dans un premier temps, le tenseur des contraintes de chaque atome a été calculé après la mise en place des dipôles de dislocations. La pression hydrostatique P agissant sur chaque atome a pu être déterminée (représenté pour une hauteur de dipôle sur la figure V.5(a)). Le soluté est inséré plus favorablement dans les zones de tension du champ de contraintes de la dislocation coin. Nous limitons ici l'interaction dynamique entre le nuage d'impureté (*i.e.*: le nuage de Cottrell) et le champ de contraintes pour lequel la pression hydrostatique est supérieure à 10 GPa (voir figure V.5(b)). Ensuite, 25 et 50 atomes d'hydrogène par motif du réseau suivant l'axe Z ont été insérés aléatoirement dans ces zones.

L'énergie de la boîte de simulation a été minimisée en imposant une pression nulle aux bords de la boîte à 0 K une fois les atomes d'hydrogène insérés, pour qu'ils migrent sur les sites interstitiels les plus proches. Ensuite, les boîtes de simulation ont été relaxées à 100 K à volume constant pendant 200 ns permettant aux atomes d'hydrogène situés dans un site interstitiel tétraédrique de se déplacer vers un site interstitiel octaédrique avant de réaliser une dernière minimisation d'énergie de la boîte de simulation à 0 K.

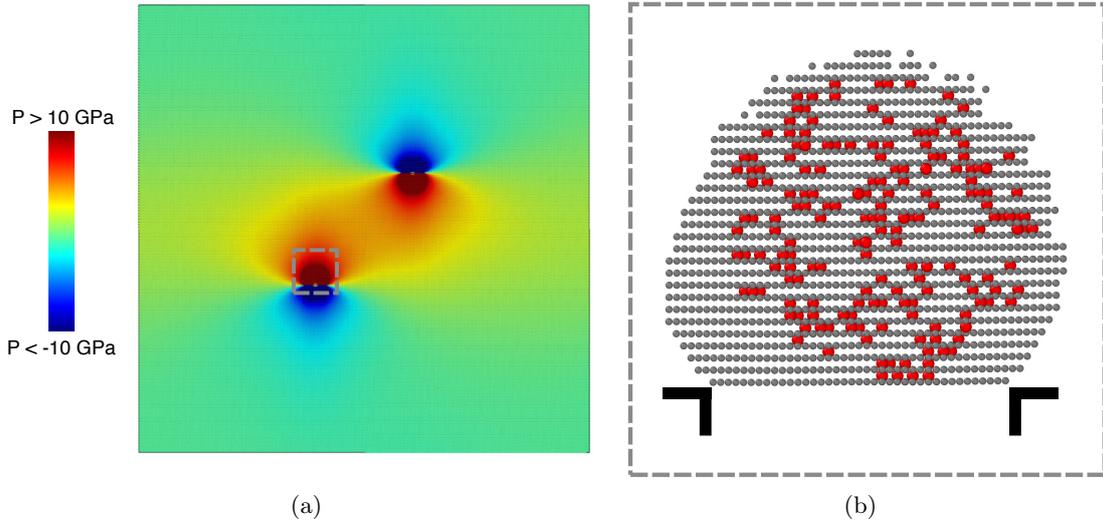


Figure V.5: *Relaxed simulation box represented with the hydrostatic pressure around the dislocation after the relaxation (a). Cottrell atmosphere around one dislocation after the relaxation at 100 K during 200 ns (b). Here, the grey atoms are nickel with a hydrostatic pressure lower than -10 GPa, the red atoms are hydrogen in the interstitial octahedral site.*

V.2.B Elastic theory

Dans la section [I.3.C.b](#) de ce manuscrit, la stabilité des dipôles de dislocations coins a été décrite, ainsi que la détermination de la contrainte nécessaire pour rompre l'équilibre d'un dipôle isolé de dislocations coins τ_P . Cette contrainte a été calculée dans le cas de dislocations coins non-dissociées, isolées et sans la présence de défauts tels que des solutés, lacunes et amas de lacunes. Par conséquent, l'approche analytique développée dans cette partie est étendue dans un premier temps à l'effet de la dissociation des dislocations sur la stabilité des dipôles de dislocations coins. D'autre part, nous avons aussi développé les équations afin de déterminer la contrainte nécessaire pour rompre l'équilibre d'un dipôle de dislocations dans le cas d'une configuration multipôle. Cette approche analytique permettra ainsi de comparer les résultats des calculs à l'échelle atomique avec la théorie élastique des dislocations.

V.2.B.a Dissociation effect on the stability of edge dislocation dipoles

Le nickel étant un cristal CFC, chaque dislocation coin parfaite ayant un vecteur de Burgers \vec{b} se dissocie en deux dislocations partielles possédant des vecteurs de Burgers $\vec{b}/2$ séparées par une faute d'empilement (plus de détails sont présentés dans la section [I.3.A](#) de ces travaux) [59, 60]. Ici, nous avons choisi d'abord de questionner l'influence de la dissociation sur la stabilité du dipôle de dislocations coins dont la configuration est présentée sur la figure [V.6](#). L'origine des axes choisie est entre les deux dislocations partielles 1 et 2, qui sont elles-mêmes séparées d'une largeur d_{diss} . Les dislocations partielles 3 et 4 ont été respectivement placées à une abscisse x

et une hauteur h par rapport aux dislocations 1 et 2 suivant les axes X et Y.

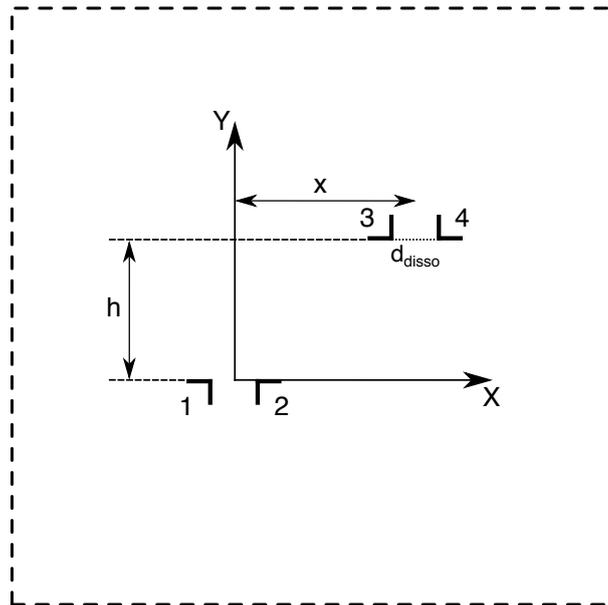


Figure V.6: *Sketch of dissociated edge dislocation dipole configuration.*

Afin de déterminer l'équilibre de nature élastique entre les dislocations dans cette configuration, il est supposé que les dislocations partielles 1 et 2 sont fixes ainsi que la hauteur de dipôle h . Donc, seules les dislocations partielles 3 et 4 effectuent seulement des translations rigides dans le plan de glissement et seule la coordonnée x varie. Dans cette situation, les dislocations partielles 3 et 4 sont sous l'effet des champs de contrainte des dislocations 1 et 2. Par conséquent, le bilan des forces sur les dislocations 3 et 4 peut s'écrire:

$$\vec{f}_x = \vec{f}_{(1 \rightarrow 3)} + \vec{f}_{(2 \rightarrow 3)} + \vec{f}_{(1 \rightarrow 4)} + \vec{f}_{(2 \rightarrow 4)} \quad (\text{V.7})$$

Comme les composantes vis de chaque dislocation partielle n'influent pas sur la force, la projection de \vec{f} suivant l'axe X est égale à:

$$f_x = \frac{\mu b_{(1)} b_{(3)}}{2\pi(1-\nu)} \times \left[\frac{2 \times x(x^2 - h^2)}{(x^2 + h^2)^2} + \frac{(x + d_{disso})((x + d_{disso})^2 - h^2)}{((x + d_{disso})^2 + h^2)^2} + \frac{(x - d_{disso})((x - d_{disso})^2 - h^2)}{((x - d_{disso})^2 + h^2)^2} \right] \quad (\text{V.8})$$

Avec d_{disso} la distance de dissociation,

$$b_{(1)} = b_{(2)} = \frac{b}{2} = \frac{a\sqrt{2}}{4} \quad (\text{V.9})$$

Et

$$b_{(3)} = b_{(4)} = -\frac{b}{2} = -\frac{a\sqrt{2}}{4} \quad (\text{V.10})$$

La stabilité de cette configuration peut être étudiée en introduisant une force externe f_x^{app} appliquée sur les dislocations partielles 3 et 4, soit:

$$f_x^{app} = b_{(3)}\tau_{xy} + b_{(4)}\tau_{xy} = -b\tau_{xy} \quad (\text{V.11})$$

Le dipôle de dislocations coins dissociées est stable lorsque la condition $f_x^{app} + f_x = 0$ est vérifiée, ainsi en utilisant les équations (V.8) et (V.11), il est possible d'exprimer τ_{xy} à l'aide de l'équation suivante:

$$\tau_{xy} = -\frac{\mu b}{8\pi(1-\nu)} \left[\frac{2 \times x(x^2 - h^2)}{(x^2 + h^2)^2} + \frac{(x + d_{diss})((x + d_{diss})^2 - h^2)}{((x + d_{diss})^2 + h^2)^2} + \frac{(x - d_{diss})((x - d_{diss})^2 - h^2)}{((x - d_{diss})^2 + h^2)^2} \right] \quad (\text{V.12})$$

Nous avons utilisé les valeurs de C_{ij} calculées dans la section IV.3.A de ces travaux et présentées dans le tableau V.1 afin de calculer le module de cisaillement μ et le coefficient en Poisson ν à l'aide des équations (V.13) et (V.14). Le cisaillement agissant sur la plan (111) et suivant la direction $[1\bar{1}0]$, nous avons alors calculé $\mu(111)[1\bar{1}0]$, et $\nu(111)[1\bar{1}0]$ *via* les équations suivantes [254, 255, 295, 296]:

$$\mu = \mu\{111\} \langle 110 \rangle = \frac{3}{4S_{11} - 4S_{12} + S_{44}} \quad (\text{V.13})$$

Et

$$\nu = \nu\{111\} \langle 110 \rangle = -\frac{S_{12} + \frac{S_{11} - S_{12} - 0.5S_{44}}{3}}{S_{11} - \frac{2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}}{3}} \quad (\text{V.14})$$

Table V.1: *Elastic constants used to calculate the shear modulus and Poisson coefficient in order to determine the critical passing stress of dislocation dipoles in different configurations.*

C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	μ (GPa)	ν
279	157	131	74	0.23

Contrairement à un dipôle de dislocations coins non dissociées, où $\tau_{xy} = 0$ lorsque $x = h$ et $x = 0$, les racines de l'équation (V.12) sont plus difficiles à déterminer analytiquement. Par conséquent, nous avons représenté l'évolution de la contrainte τ_{xy} en fonction de β ($\beta = x/h$) en rouge pour une hauteur de dipôle arbitraire égale à 6 nm de dislocations dissociées et non dissociées sur la figure V.7(a). L'évolution de cette contrainte a aussi été représentée en fonction de l'angle de déviation ϕ ($\phi = \arctan(x/h)$) entre les centres des fautes d'empilement des deux partielles de Shockley sur la figure V.7(b). De plus, il faut noter que le paramètre de maille étant de 0.352 nm, la norme du vecteur de Burgers est égale à 0.25 nm pour tracer les courbes ces figures.

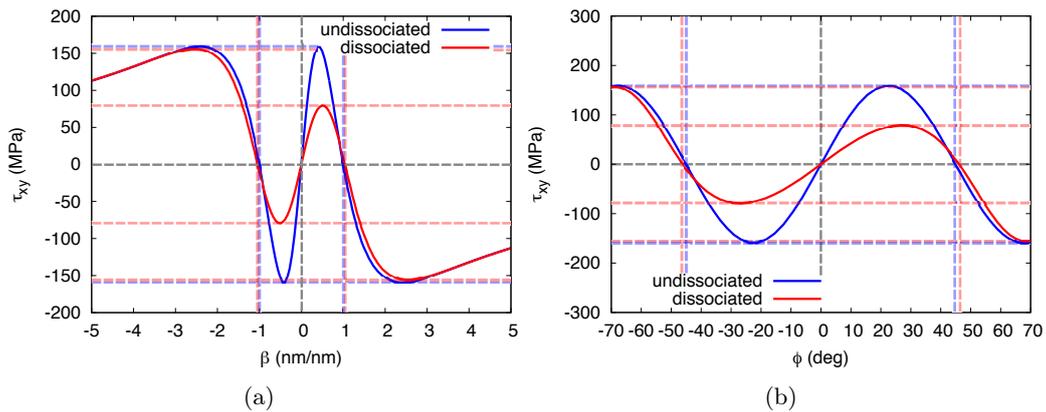


Figure V.7: Applied stress τ_{xy} to maintain the equilibrium of the dipole as a function of the displacement x with $h = 6$ nm ($\beta = x/h$) (a) and as a function of the deviation angle (b) when the dislocations are not dissociated (blue) and dissociated (red).

La courbe bleue représente l'évolution de τ_{xy} dans le cas d'une dislocation parfaite. Ici, un effet significatif de d_{diss} est noté sur l'amplitude maximale de τ_{xy} pour un faible déplacement x (lorsque x/h est entre -1 et 1 ou ϕ entre -45° et 45°). En revanche, les racines de τ_{xy} ne sont pas ou peu perturbées par la dissociation des dislocations ainsi que l'amplitude maximale de τ_{xy} au-delà des intervalles précédemment notés. En effet, nous pouvons observer une légère perturbation sur les racines de τ_{xy} différentes de 0 qui peuvent être déterminées en dérivant l'expression (V.12) mais qui reste mineure. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus dans la littérature, où Veyssiere et Chiu ont estimé une réduction d'angle de déviation ϕ inférieure à 1° . Cet angle a été estimé à 44.1° au lieu de 45° dans le cas du nickel lorsque le dipôle de dislocation coin est en équilibre sous l'action d'une force extérieure [297]. D'autre part, cet angle peut analytiquement varier aussi en fonction des constantes d'élasticité utilisées. Comme la dissociation a un effet mineur sur la stabilité des dipôles, nous supposons que les dislocations ont un comportement de nature élastique similaire aux dislocations non-dissociées dans la suite de cette approche analytique.

V.2.B.b Stability of multipole configurations

Lors des calculs par statique et dynamique moléculaire, deux configurations ont été étudiées. L'une de ces deux configurations consiste à avoir les longueurs de la boîte suivant les axes X et Y deux fois plus larges que la hauteur du dipôle pour que chaque dislocation interagisse avec une infinité de dislocations placées périodiquement dans l'espace. Dans les travaux de Chen *et al.*, les auteurs ont étudiés analytiquement la stabilité de tripôles (avec une dislocation fixe) et de quadrupôle (seulement une configuration symétrique) dans un cristal [298]. Les auteurs montrent analytiquement que l'augmentation linéaire d'un écrouissage cyclique peut être mis en relation

avec la concentration de dipôles de dislocations coins. En s'inspirant de leurs travaux, nous avons représenté une situation similaire où nous avons supposé que les champs de contraintes élastiques des dislocations éloignées d'une longueur supérieure ou égale à $2h$ sont négligeables devant les champs de contraintes de dislocations voisines d'une dislocation. Une illustration d'une telle configuration est présentée sur la figure V.8.

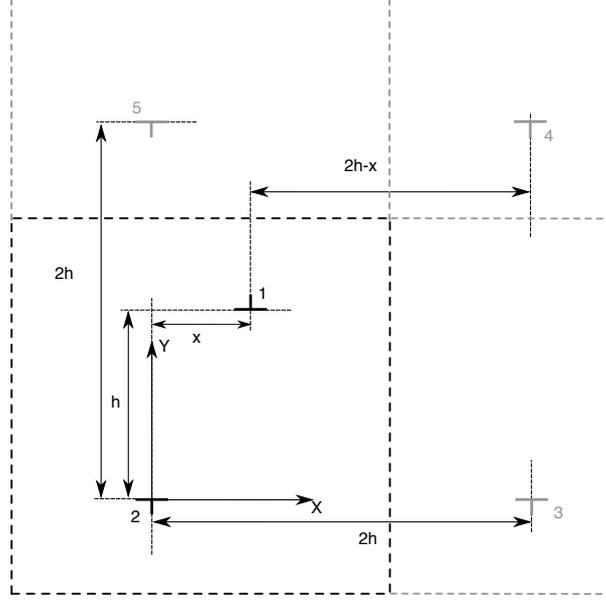


Figure V.8: *Sketch of edge dislocation multipole configuration, the grey dislocations are the image of dislocation 2.*

Dans cette configuration, nous supposons aussi que la dislocation 2 est fixe ainsi que les dislocations 3, 4 et 5, qui sont les dislocations images de la dislocation 2 (et qui sont représentées en gris sur la figure V.8). Ainsi, le bilan des forces agissant sur la dislocation 1 s'écrit:

$$\vec{f}_x = \vec{f}_{(2 \rightarrow 1)} + \vec{f}_{(3 \rightarrow 1)} + \vec{f}_{(4 \rightarrow 1)} + \vec{f}_{(5 \rightarrow 1)} \quad (\text{V.15})$$

La projection de \vec{f} suivant x devient [298]:

$$f_x = \frac{\mu b_{(1)}}{2\pi(1-\nu)} \times \sum_{i=2,5} \frac{b_{(i)}(x_i - x_1) [(x_i - x_1)^2 - (y_i - y_1)^2]}{[(x_i - x_1)^2 + (y_i - y_1)^2]^2} \quad (\text{V.16})$$

Dans nos calculs à l'échelle atomique, nous avons $x_1 = x$, $y_1 = h$, $x_2 = x_5 = y_2 = y_3 = 0$ et $x_3 = x_4 = y_4 = y_5 = 2h$. Suivant le même principe que la section précédente, une force de cisaillement sur la dislocation 1 ($f_x^{app} = b_{(1)}\tau_{xy}$) est introduite et dans le cas où la configuration

multipôle est stable, τ_{xy} devient:

$$\begin{aligned}\tau_{xy} &= \frac{\mu b}{\pi(1-\nu)} \left[\frac{x(x^2 - h^2)}{(x^2 + h^2)^2} - \frac{(2h-x)((2h-x)^2 - h^2)}{((2h-x)^2 + h^2)^2} \right] \\ &= \frac{\mu b}{\pi(1-\nu)h} \left[\frac{\beta(\beta^2 - 1)}{(\beta^2 + 1)^2} - \frac{(2-\beta)((2-\beta)^2 - 1)}{((2-\beta)^2 + 1)^2} \right]\end{aligned}\quad (\text{V.17})$$

Les figures V.9(a) et (b) présentent l'évolution de τ_{xy} pour une configuration multipôle (l'équation (V.17)) en fonction de β et en fonction de l'angle de déviation ϕ . La hauteur de dipôle a été choisie arbitrairement à 6 nm comme dans la section précédente.

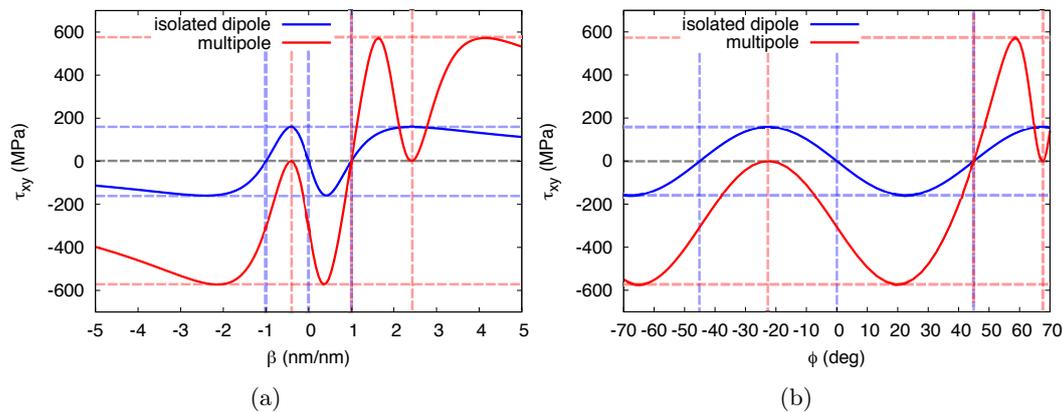


Figure V.9: Applied stress τ_{xy} to maintain the equilibrium of the dipole as a function of the displacement x with $h = 6$ nm (a) and as a function of the deviation angle (b) for isolated dislocation dipole (blue) and multipole (red) configurations.

Nous ajoutons sur ces figures l'évolution de τ_{xy} pour une configuration dipôle isolé. Ici, nous notons que la contrainte nécessaire pour rompre un dipôle de dislocation est plus large dans le cas d'une configuration multipôle. La dislocation étant sous l'action de quatre dislocations coins, la contrainte τ_{xy} n'est pas nulle lorsque $x = 0$ dans le cas d'une structure multipôle. Nous notons également que cette configuration est stable sous l'action d'une contrainte externe lorsque l'angle de déviation entre les dislocations est égales à 23° et 67° en plus de l'angle 45° , comme pour une configuration dipôle isolé.

A partir de l'équation (V.17), nous pouvons déterminer la contrainte nécessaire pour rompre l'équilibre du dipôle τ_P dans une configuration multipôle pour différentes hauteurs h . La figure V.10 présente les résultats de τ_P en fonction de h pour la configuration multipôle, ainsi que pour la configuration dipôle isolé (qui est obtenue à partir de l'équation (I.17)).

Pour les deux configurations, nous observons que l'évolution de τ_P est en $1/h$. En revanche, un écart de +73 % de τ_P est observé pour toute hauteur h entre une configuration multipôle et une configuration dipôle isolée. Cette différence est proche du facteur $F = 0.8$ déterminé dans les travaux de Kuhlmann-Wilsdorf qui relie la contrainte nécessaire pour rompre l'équilibre d'un

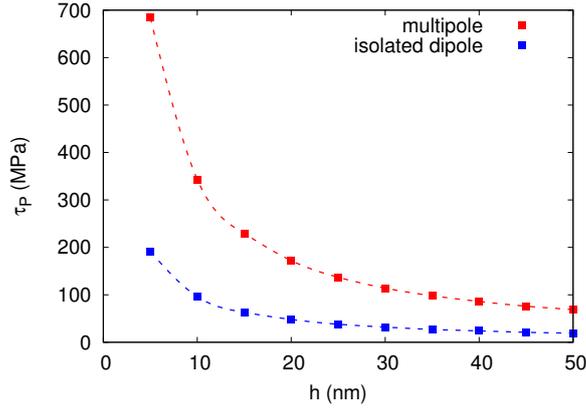


Figure V.10: *Critical passing stress τ_P as a function of the dipole height h for isolated dislocation dipole (blue) and multipole (red) configurations.*

dipôle seul (appelé "loop flipping stress") et la contrainte nécessaire pour rompre un réseau de Taylor [299, 300].

V.3 Results

V.3.A Behaviour of edge dislocation dipoles in pure nickel: comparison between EAM and MEAM potentials at 0 K

Avant de questionner l'impact de l'hydrogène sur la stabilité des dipôles de dislocations coins, les potentiels EAM et MEAM décrivant les interactions entre les atomes de nickel ont été comparés pour différentes configurations (dipôle isolé et multipôle) en fonction de la hauteur h pour modéliser la structure du dipôle. Trois quantités ont été étudiées à 0 K lorsque le dipôle de dislocations est formé qui sont l'énergie d'excès du dipôle, la distance de dissociation et l'angle de déviation entre les dislocations. L'énergie d'excès des dislocations E_{excess} a été calculée pour chaque hauteur de dipôle h à l'aide de l'équation suivante [93]:

$$E_{excess} = \frac{E_{tot} - N_{Ni} \times E_{coh}}{I_{\langle 112 \rangle}} \quad (V.18)$$

Avec E_{tot} l'énergie totale de la boîte de simulation contenant le dipôle, N_{Ni} le nombre d'atomes de nickel dans cette boîte, E_{coh} l'énergie de cohésion d'un atome de nickel (qui est égale à -4.45 eV [265, 289]) et $I_{\langle 112 \rangle}$ le nombre de répétition du cristal suivant l'axe Z, parallèle à la direction $[\bar{1}\bar{1}2]$. Les figures V.11(a) et (b) présentent les différentes valeurs de E_{excess} déterminées à l'aide des potentiels EAM (en bleu) et MEAM (en rouge) en fonction de h dans le cas de configurations multipôle et dipôle isolé.

Ici, nous notons seulement que l'énergie d'excès augmente pour les deux configurations avec

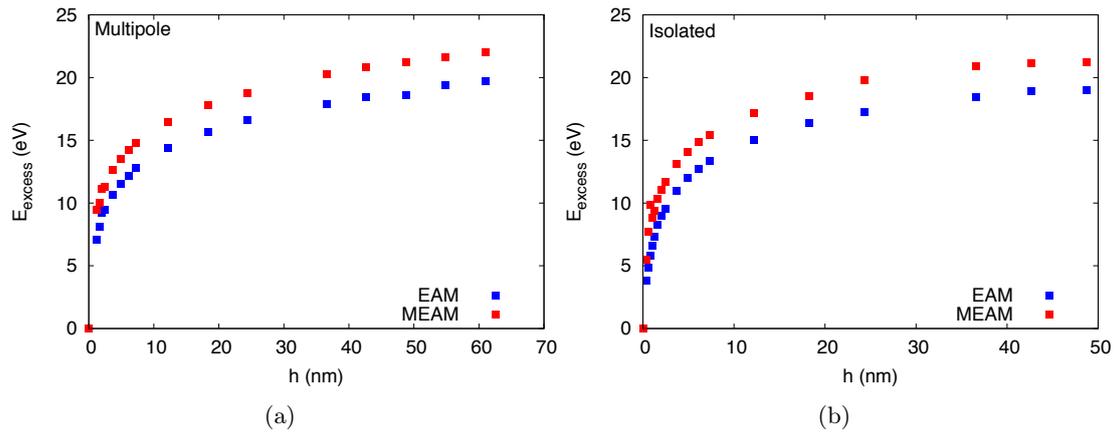


Figure V.11: *Excess energy of the dipole as a function of its height in multipole (a) and in isolated dislocation dipole (b) configurations.*

la hauteur h et que le potentiel MEAM présente une énergie plus élevée que le potentiel EAM quelque soit la hauteur du dipôle et la configuration.

La distance de dissociation d_{diss} et l'angle de déviation ϕ , introduits sur les figures V.4(a) et (b) ont été déterminés avec l'énergie de chaque atome. La distance de dissociation est définie comme la distance entre les deux atomes ayant leur énergie potentielle la plus élevée dans le plan de glissement de chaque dislocation. L'angle de déviation est l'angle entre les milieux des fautes d'empilement. Les figures V.12(a) et (b) présentent l'évolution de d_{diss} en fonction de la hauteur de dipôle de dislocations coins dans le cas d'une configuration multipôle et d'une configuration dipôle isolé, respectivement.

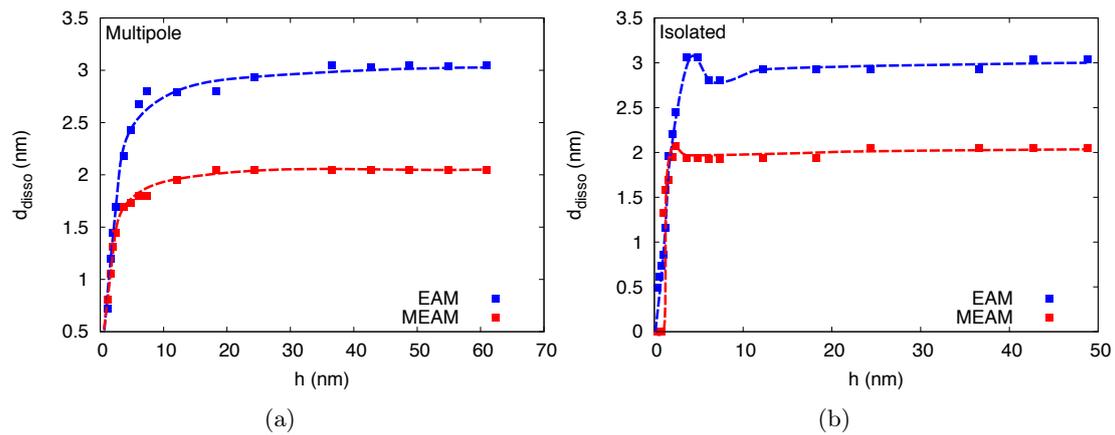


Figure V.12: *Dissociated distance of dislocation as a function of the dipole height in multipole (a) and in isolated dislocation dipole (b) configurations.*

Ici, les calculs conduits à l'aide d'un potentiel EAM présentent une distance de dissociation plus élevée que le potentiel MEAM pour les deux configurations quelque soit la hauteur du dipôle. En effet, $d_{diss}^{EAM} \sim 3$ nm et $d_{diss}^{MEAM} \sim 2$ nm lorsque h est supérieure à 10 nm pour

les configurations multipôle et dipôle isolé. Ce constat montre que la configuration a un effet mineur sur la distance d_{diss} . La distance de dissociation théorique peut être calculée à l'aide de l'équation (I.11) obtenue à partir la théorie élastique des dislocations. Dans le cas où $\gamma_{SFE} = 125 \text{ mJ.m}^{-2}$ [73], $a = 3.52 \text{ \AA}$, $\mu = 74 \text{ GPa}$ et $\nu = 0.23$, la distance de dissociation théorique est égale à 1.4 nm. Cependant, il faut noter que cette valeur théorique peut varier de manière significative suivant les valeurs de γ_{SFE} et de module de cisaillement (*e.g.* dans les travaux de Clouet, la distance de dissociation des dislocations partielles a été évaluée à 2.7 nm pour une énergie $\gamma_{SFE} = 89 \text{ mJ.m}^{-2}$ [150]). De plus, les dislocations partielles tendent à se recombiner lorsque h diminue car la distance de dissociation diminue de manière significative.

L'angle de déviation ϕ des dipôles de dislocations coins pour différentes hauteurs entre les dislocations a aussi été déterminé et les résultats sont présentés sur la figure V.13(a) dans le cas d'une configuration multipôle. Dans le cas de calculs atomistiques avec un potentiel EAM, l'angle est différent de zéro pour des hauteurs de dipôle compris entre 10 nm et 45 nm. Dans cet intervalle, les valeurs de ϕ sont comprises entre 22° et 25° et sont en accord avec l'angle calculé à l'aide de la théorie élastique des dislocations (égale à 23° d'après la figure V.9(b)) dans le cas d'une configuration multipôle. De plus, lorsque les calculs sont réalisés à l'aide d'un potentiel MEAM, l'angle de déviation tend aussi vers 25° mais pour un intervalle moins étendu, entre 5 nm et 20 nm.

La figure V.13(b) présente les résultats de ϕ en fonction de h dans le cas d'une configuration dipôle isolé. Ici, les valeurs de ϕ sont supérieures à 40° lorsque h est compris entre 7 et 25 nm pour le potentiel EAM. Cet intervalle est réduit dans le cas de calculs atomistiques réalisés avec un potentiel MEAM ($3.6 \text{ nm} < h < 20 \text{ nm}$).

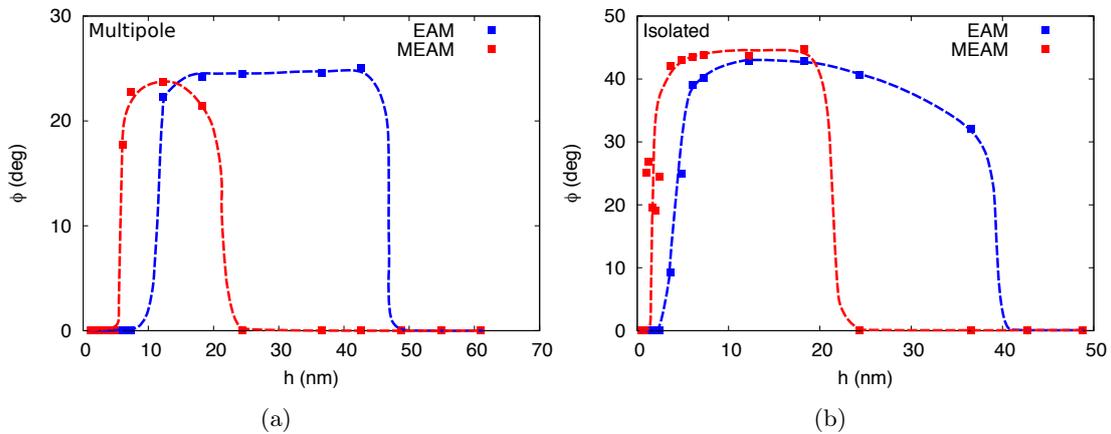


Figure V.13: Deviation angle ϕ of the dipole as a function of its height in multipole (a) and in isolated dislocation dipole (b) configurations.

D'après la théorie élastique isotrope de dislocations, un dipôle isolé de dislocations coins

parfaites est stable sans effort extérieur pour $x = 0$ et $x = h$ donnant des angles de déviation de 0° et 45° . Au voisinage de $x = h$, une variation mineure de l'angle de déviation a été notée lorsque les dislocations sont dissociées. Des valeurs similaires de ϕ sont obtenues par calculs atomistiques à 0 K pour des intervalles précis de hauteur de dipôle. Dans le cas de calculs avec un potentiel EAM, cet intervalle est compris entre 6 nm et 36 nm et pour des calculs à l'aide d'un potentiel MEAM, il est compris entre 3 nm et 18 nm.

D'autre part, d'après la théorie élastique des dislocations, nous avons noté des angles de déviation de 23° et 67° lorsqu'une dislocation interagit avec ses quatre dislocations voisines les plus proches. Pour des calculs avec un potentiel EAM, l'angle est d'environ 23° lorsque h est compris entre 12 nm et 42 nm. Dans le cas de calculs avec un potentiel MEAM, l'intervalle de h est compris entre 6 nm et 18 nm pour obtenir un $\phi \sim 23^\circ$. L'angle ϕ devient nul lorsque la hauteur du dipôle est au-delà de ces intervalles. Cela signifie que les dislocations sont trop éloignées pour interagir entre elles et avoir un comportement multipôle.

La figure V.14 présente les cartographies d'énergie de chaque atome dans les boîtes de simulations après la minimisation d'énergie et une fois le dipôle de dislocations formé, pour différentes hauteurs h . Pour chaque image, la couleur de chaque atome de nickel correspond à son énergie potentielle.

Lorsque la hauteur h est faible, nous obtenons un agrégat qui peut s'apparenter à un dipôle de dislocation fauté (voir $h = 1.2$ nm sur la figure V.14). A cette hauteur, les dislocations sont trop proches pour créer une configuration de dipôle stable et s'annihile pour former un débris, en accord avec les calculs réalisés dans les travaux de Wang *et al.* [94]. Pour des hauteurs de dipôle plus élevées (*e.g.*: $h = 6.1$ nm sur la figure V.14), l'angle de déviation est différent de zéro seulement pour les calculs réalisés avec un potentiel MEAM. Cependant, à des hauteurs de dipôles relativement élevées (*e.g.*: $h = 36.6$ nm sur la figure V.14), l'angle de déviation ϕ redevient nul pour des calculs conduits avec un potentiel MEAM mais reste égale à 23° lorsque un potentiel EAM est utilisé. Enfin, l'angle de déviation redevient nul pour les calculs EAM et MEAM à une certaine hauteur (ici, $h = 48.8$ nm). Les dislocations sont trop éloignées pour observer un comportement dipolaire.

L'angle ϕ est donc utilisé ici afin de définir le domaine de stabilité d'un dipôle ($h_{min} < h < h_{max}$). La hauteur limite h_{max} correspond à une condition où les deux dislocations n'interagissent plus entre elles. Cette limite est dépendante du type de potentiel, dans le cas de calculs avec un potentiel MEAM $h_{max}^{MEAM} \sim 20$ nm et dans le cas de calculs à l'aide de potentiel EAM $h_{max}^{EAM} \sim 45$ nm. La hauteur h_{min} représente le seuil pour lequel le dipôle n'est plus stable et se décompose en débris décrit dans la section I.3.C.a de ce manuscrit. D'après les calculs à l'échelle atom-

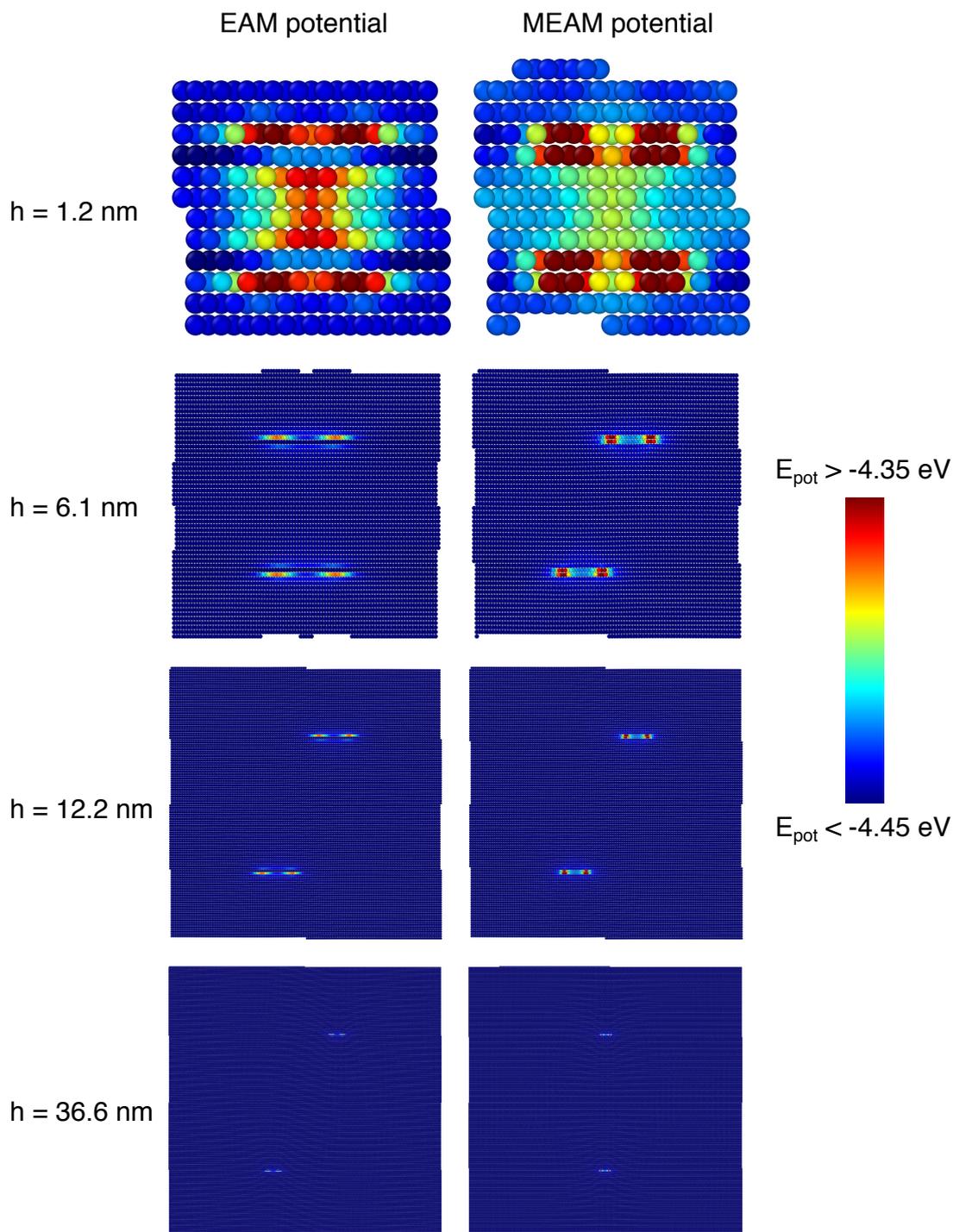


Figure V.14: Simulation boxes after the energy minimisation for different dipole height a multipole configuration with EAM and MEAM interatomic potential.

ique, nous obtenons $h_{\min}^{MEAM} \sim 6$ nm et $h_{\min}^{EAM} \sim 8$ nm pour une configuration multipôle et $h_{\min}^{MEAM} \sim 3$ nm et $h_{\min}^{EAM} \sim 6$ nm pour une configuration de dipôle isolé. Dans le cas de dipôle de dislocations isolé, les résultats obtenus par calculs à l'échelle atomique sont en accord avec les résultats obtenus expérimentalement [90].

Les deux potentiels (EAM et MEAM) possèdent des avantages et des inconvénients. Un

comportement dipolaire est noté pour des plus faibles hauteurs h avec des calculs à l'aide d'un potentiel MEAM comparées à ceux conduits avec un potentiel EAM. Cependant, pour des hauteurs élevées ($h > 20$ nm), le comportement dipolaire disparaît pour les calculs à l'aide d'un potentiel MEAM alors que ce comportement est toujours observé, jusqu'à $h = 45$ nm pour les calculs conduits avec un potentiel EAM. D'autre part, d'un point de vue pratique, les calculs conduits à l'aide d'un potentiel EAM ont un temps de calcul beaucoup plus faible que ceux conduits à l'aide d'un potentiel MEAM. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser le potentiel EAM afin d'étudier l'interaction de l'hydrogène avec les dipôles de dislocations coins. Dans le cas d'une structure multipôle, l'intervalle de hauteur des dipôles est compris entre 12.2 nm et 48.8 nm, sachant qu'à $h = 48.8$ nm l'interaction n'est plus dipolaire. L'intervalle de h utilisé ici est entre 6.1 nm et 36.6 nm dans le cas d'une configuration de dipôle de dislocations isolé (voir tableau V.2).

V.3.B Effect of hydrogen on edge dislocation dipole structures

V.3.B.a Difference between global and local hydrogen concentration

Le soluté a été incorporé dans les boîtes de simulations après la relaxation du dipôle de dislocations coins. Dans ces travaux, 25 et 50 atomes d'hydrogène par motif du réseau suivant l'axe Z ont été insérés et la répétition du réseau suivant cet axe a été augmentée à 16 (6.90 nm), soit une incorporation de 400 et 800 atomes d'hydrogène pour créer les atmosphères de Cottrell au voisinage des deux dislocations. Le tableau V.2 présente les concentrations globales en hydrogène et le nombre d'atomes de nickel en fonction de la hauteur de dipôle h pour une configuration multipôle et dipôle isolé.

Table V.2: Number of nickel atoms in simulation boxes where the solute is incorporated. C_H^{400} and C_H^{800} are the global hydrogen concentration in the box when 400 atoms and 800 hydrogen atoms are incorporated, respectively.

	h (nm)	N_{Ni} (1.10^6 at.)	Global hydrogen concentration	
			C_H^{400} (1.10^{-4} H/Ni)	C_H^{800} (1.10^{-4} H/Ni)
Multipole structure	12.2	0.374	10.68	21.36
	18.3	0.844	4.740	9.480
	24.4	1.501	2.664	5.328
	36.6	3.381	1.183	2.366
	48.8	6.013	0.665	1.330

Isolated dipole structure	6.1	6.020	0.664	1.329
	12.2	6.019	0.665	1.329
	18.3	6.018	0.665	1.329
	24.4	6.017	0.665	1.329
	36.6	6.015	0.665	1.330

Ici, la différence de concentrations en hydrogène est très marquée en fonction de la hauteur du dipôle dans le cas des configurations multipôles comparée aux configurations dipôles isolés. En effet, les dimensions de la boîte suivant les axes X et Y sont deux fois plus large que h pour une structure multipôle. Cela induit une variation conséquente du nombre d’atomes de nickel dans la boîte de simulation en fonction de h comparé à une configuration dipôle isolé, qui induit donc une variation sévère de la concentration C_H pour la configuration multipôle.

D’autre part, ces concentrations en hydrogène dans les boîtes de simulations présentées dans le tableau V.2 sont des concentrations globales en soluté. Or les 400 (ou 800) atomes en hydrogène sont localisés dans les zones de tension de chaque dislocation (voir figure V.5) dans chaque boîte de simulation (soit 200 et 400 atomes pour chaque dislocation). Par conséquent, il est aussi possible d’estimer la concentration locale en hydrogène pour une zone de dilatation des dislocations à partir du rayon de cette zone (R) qui varie en fonction de la hauteur de dipôle. Le tableau V.3 présente le rayon R et le nombre d’atomes de nickel dans l’atmosphère N_{Ni} pour les différentes hauteurs h ainsi que les concentrations en hydrogène locales c_H .

Table V.3: *Radius of the Cottrell atmosphere and number of nickel atoms in the atmosphere for the different simulation boxes. c_H^{400} and c_H^{800} are the local hydrogen concentration when 200 atoms and 400 hydrogen atoms are incorporated in both Cottrell atmosphere of the dislocations for each simulation box, respectively.*

h (nm)	R (nm)	N_{Ni} (1.10^4 at.)	Local hydrogen concentration	
			c_H^{400} (1.10^{-2} H/Ni)	c_H^{800} (1.10^{-2} H/Ni)
6.1	2.73	1.46	1.368	2.735
12.2	2.54	1.27	1.572	3.145
18.3	2.55	1.28	1.559	3.117
24.4	2.03	0.81	2.485	4.970
36.6	1.93	0.74	2.711	5.423
48.8	1.82	0.66	3.016	6.031

Le rayon de l’atmosphère de Cottrell variant très peu pour une hauteur h donnée d’une configuration multipole à une configuration dipôle isolé, nous supposons que R est identique pour ces deux configurations pour une hauteur h donnée. Ainsi, la figure V.15 représente ces concentrations lorsque 400 (en rouge) et 800 (en vert) atomes d’hydrogène sont incorporés de la boîte de simulation en fonction de h .

Nous pouvons ainsi adapter des fonctions paraboliques de concentrations c_H lorsque 400 et 800 atomes en hydrogène sont ajoutés à partir de ces courbes pour un intervalle de h compris entre 5 et 50 nm et qui ont pour expression:

$$\begin{aligned}
c_H(H = 400 \text{ at.}) &= -3.793.10^{-6} \times h^2 + 6.281.10^{-4} \times h + 8.917.10^{-3} \\
c_H(H = 800 \text{ at.}) &= -7.586.10^{-6} \times h^2 + 1.256.10^{-3} \times h + 1.783.10^{-2}
\end{aligned}
\tag{V.19}$$

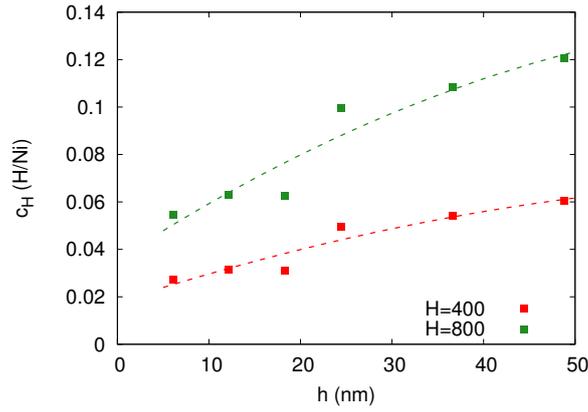


Figure V.15: Local hydrogen concentration around edge dislocation dipoles when 400 (red) and 800 (green) H atoms are incorporated for the different simulation boxes.

Il faut néanmoins noter que ces adaptations de courbes permettent d'exprimer la concentration en hydrogène autour d'une dislocation coin lorsque qu'une seule teneur en hydrogène est dans cette zone. Analytiquement, la concentration en hydrogène autour d'une dislocation coin est distribuée sous forme de gradient comme il est décrit dans les travaux de Cai *et al.* [65, 268] et Sills *et al.* [301, 302].

V.3.B.b Effect of the solute at 0 K

Les calculs atomistiques à 0 K sur des systèmes Ni-H ont permis d'observer l'impact du soluté sur des structures multipôles et dipôle isolé de dislocations coins. Après la relaxation de ces boîtes, nous notons que le soluté diminue la distance de dissociation des dislocations partielles d_{diss} sans faire varier l'angle de déviation ϕ . Les figures V.16(a) et (b) présentent l'évolution de la distance de dissociation en fonction de H lorsque 400 atomes (en rouge) et 800 atomes (en vert) d'hydrogène sont ajoutés.

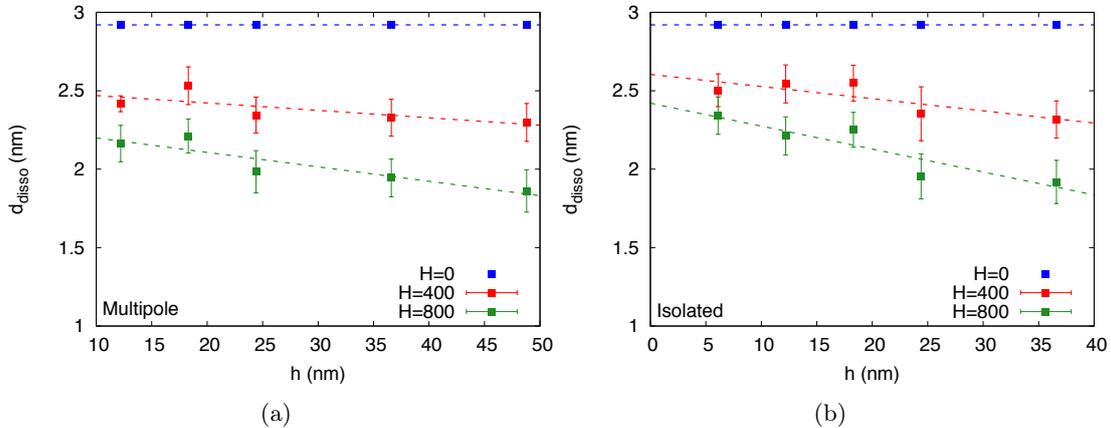


Figure V.16: Dissociation distance as a fonction of the dipole height after the incorporation of 400 (red) and 800 (green) hydrogen atoms in multipole (a) and isolated dipole (b) structures.

Ici, le soluté induit une diminution de d_{diss} de manière similaire pour les deux configurations, même si l'évolution de la concentration en hydrogène, mis en avant avec le tableau V.2, est différente. En effet, la distance d_{diss} diminue lorsque le nombre d'atomes d'hydrogène augmente pour les deux configurations. De plus, cette distance diminue aussi lorsque la hauteur de dipôle est augmentée. D'autre part, la diminution notée peut être décrite de façon linéaire en fonction de h . Dans le cas d'une configuration multipole, cette diminution s'écrit de la façon suivante:

$$\begin{aligned} d_{diss}(H = 400 \text{ at.}) &= -4.7 \times 10^{-3} \times h + 2.52 \\ d_{diss}(H = 800 \text{ at.}) &= -9.2 \times 10^{-3} \times h + 2.29 \end{aligned} \quad (\text{V.20})$$

Dans le cas d'une configuration dipôle isolé, l'évolution de la distance d_{diss} est plus marquée et s'écrit:

$$\begin{aligned} d_{diss}(H = 400 \text{ at.}) &= -7.8 \times 10^{-3} \times h + 2.60 \\ d_{diss}(H = 800 \text{ at.}) &= -14.6 \times 10^{-3} \times h + 2.42 \end{aligned} \quad (\text{V.21})$$

L'impact du soluté diminue lorsque la hauteur h diminue. Nous avons ensuite converti les hauteurs h en concentration locale d'hydrogène au voisinage des dislocations c_H en utilisant les valeurs du tableau V.3. La figure V.17 présente ainsi l'évolution de la distance de dissociation en fonction de cette concentration.

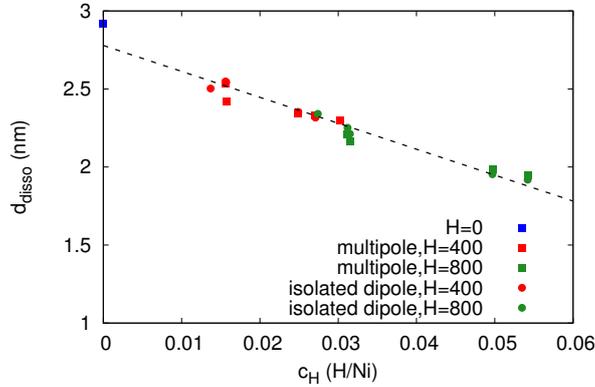


Figure V.17: *Dissociation distance as a function of the local hydrogen concentration in the vicinity of edge dislocations.*

Ici, nous notons que la distance de dissociation des dislocations coins diminue de façon linéaire en fonction de la concentration locale en hydrogène pour chaque configuration. De plus, il faut noter que les concentrations en hydrogène de cette figure sont élevées, car nous ne prenons pas en compte tous les atomes de nickel de la boîte de simulation. La concentration globale en soluté reste pour chaque simulation inférieure à 3.10^{-4} H/Ni, qui est bien en-dessous de la limite de solubilité du soluté dans le nickel sans contrainte (de 0.001 H/Ni [104, 264]).

V.3.B.c Evolution of the passing stress at 1 K

Les boites de simulation ont ensuite été cisailées à volume constant avec une vitesse de déformation égale à 1.10^8 s^{-1} à 1 K afin de déterminer la contrainte de cisaillement critique τ_P rompant la stabilité du dipôle de dislocations coins. Les figures V.18(a)-(e) présentent les courbes contrainte-déformation calculées dans le cas d'une configuration multipôle pour différentes hauteurs h .

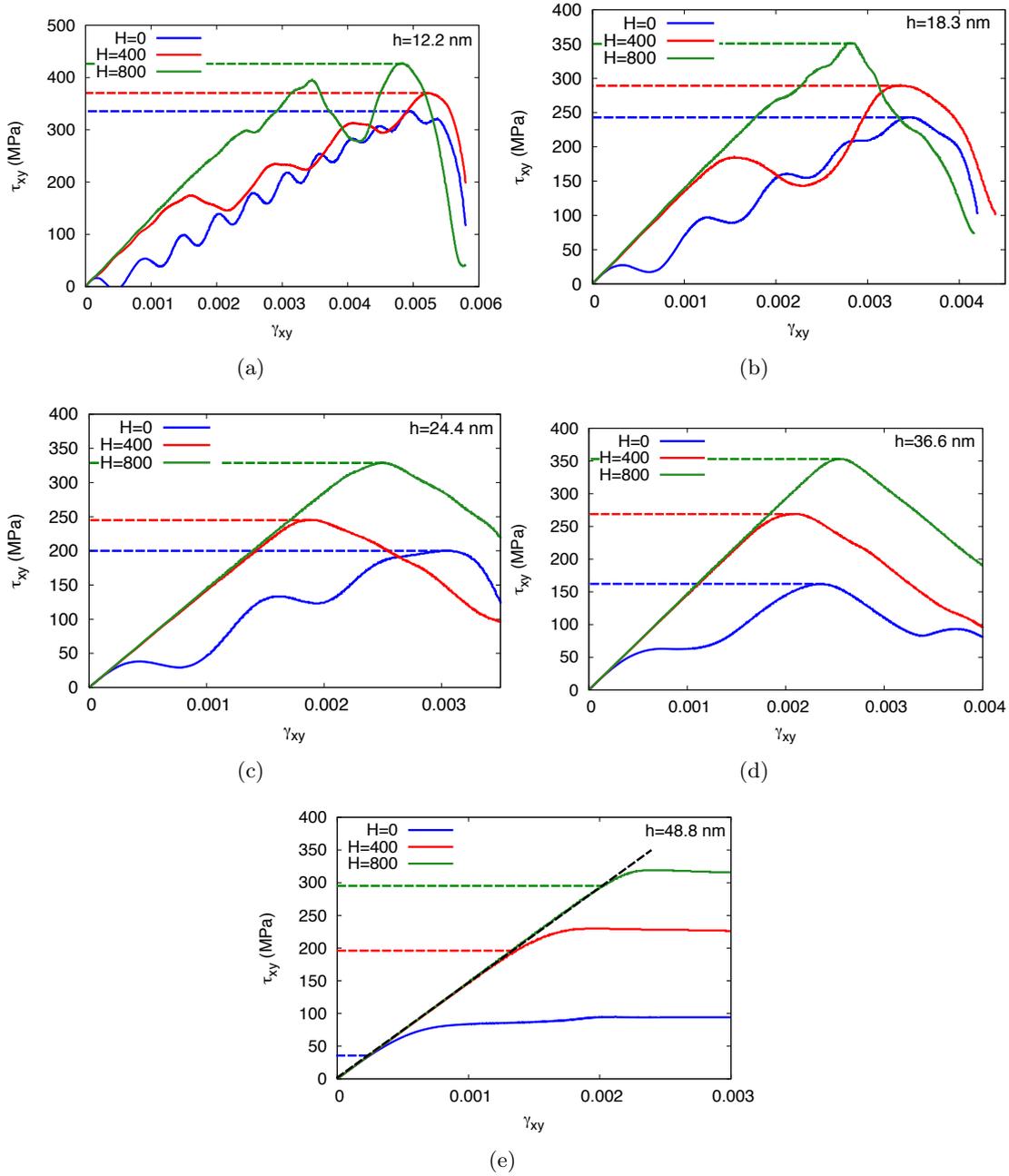


Figure V.18: Shear stress as a function of the shear strain for different simulation boxes with a dipole height of 12.2 nm (a), 18.3 nm (b), 24.4 nm (c), 36.6 nm (d) and 48.8 nm (e) when 0 H atom (blue), 400 H atoms (red) and 800 H atoms (green) are incorporated in a multipole configuration.

Lors du cisaillement de la boîte de simulation, les dislocations coins se déplacent dans leur plan de glissement. La résistance à ce déplacement due aux interactions dislocations/dislocations et dislocations/solutés conduit à une relation linéaire entre τ et γ dans la plupart des cas. La rupture de cette linéarité définit un seuil critique de rupture des dipôles de dislocations. La configuration étant multipôle, les dislocations images interagissent avec celles de la boîte de simulation (lorsque $h < 40$ nm) et induisent un comportement sinusoïdal des courbes contrainte-déformation dans certains cas. Ce comportement est plus marqué en absence d'hydrogène et pour des faibles hauteurs de dipôles. Dans cette situation, la contrainte de cisaillement critique τ_P peut être estimée lorsque le comportement sinusoïdal n'est plus constaté. D'autre part, pour la configuration $h = 48.8$ nm, les dislocations sont trop éloignées pour interagir entre elles. Par conséquent, τ_P est estimé à la fin du comportement linéaire des courbes contrainte-déformation. Ici, nous avons constaté une augmentation de cette contrainte lorsque le soluté est incorporé quelque soit la hauteur entre les dipôles. Enfin, le cisaillement se réalisant à 1 K, aucune montée de dislocation ou déplacement de soluté n'a été noté lors des simulations en DM car la température est trop faible pour observer ces phénomènes.

Ensuite, les mêmes simulations ont été conduites sur des configurations dipôle isolé avec différentes hauteurs h et les figures V.19(a)-(e) présentent les courbes contrainte-déformation de ces boîtes de simulations cisillées. Les mêmes observations sont notées dans cette configuration, c'est à dire que le soluté induit un durcissement. Dans cette situation, la contrainte de cisaillement critique τ_P peut être définie comme la contrainte limite de comportement linéaire de ces courbes vu que les dipôles images sont relativement très éloignés.

Ainsi, à partir des courbes des figures V.18 et V.19, il est possible d'évaluer la contrainte critique nécessaire pour rompre l'équilibre d'un dipôle τ_P en fonction de sa hauteur dans les deux configurations (multipôle et dipôle isolé). Les résultats sont présentés sur les figures V.20(a) et V.20(b) dans le cas de configurations multipôle et dipôle isolé, respectivement.

Dans le cas d'une configuration multipôle sans soluté, un écart de comportement est noté entre les résultats analytiques (équation (V.17)) et les calculs à l'échelle atomique lorsque la hauteur h est faible ($h = 12.2$ nm). Cet écart est probablement dû à l'hypothèse que l'interaction d'une dislocation est limitée à ses dislocations voisines les plus proches. Pour des hauteurs h faibles, une dislocation peut alors être sous l'action non négligeable du champs de contrainte d'une infinité de dislocations, modifiant ainsi l'équation (V.17).

D'autre part, nous notons aussi un effet de l'atmosphère de Cottrell plus marqué lorsque la hauteur de dipôle est élevée. En effet, lorsque la hauteur h est faible, le rayon de cette zone est plus large, diminuant ainsi la concentration locale en hydrogène dans chaque atmosphère.

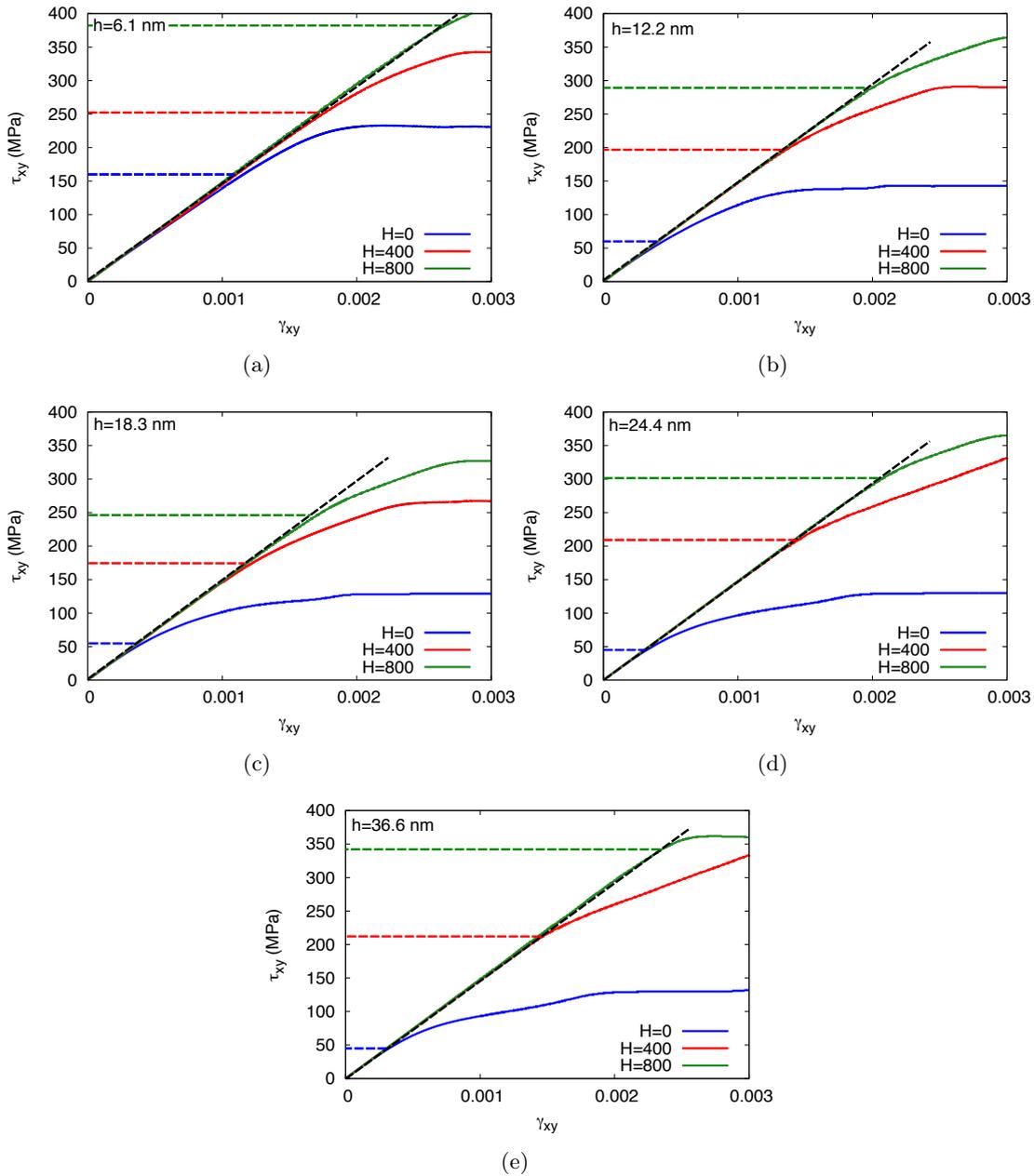


Figure V.19: Shear stress as a function of the shear strain for different simulation boxes with a dipole height of 6.1 nm (a), 12.2 nm (b), 18.3 nm (c), 24.4 nm (d) and 36.6 nm (e) when 0 H atom (blue), 400 H atoms (red) and 800 H atoms (green) are incorporated in an isolated dipole configuration.

V.3.C Effect of vacancy and vacancy clusters induced by hydrogen on edge dislocation dipoles stability

Nous savons grâce à la littérature et aux résultats obtenus dans les chapitres III et IV que l'hydrogène et la fatigue favorisent la formation de lacunes. Par conséquent, nous avons quantifié la concentration de ces défauts dans la section III.34 de ces travaux et observé par TEM l'apparition d'amas de lacunes lorsque le soluté est incorporé. D'autre part, dans le chapitre

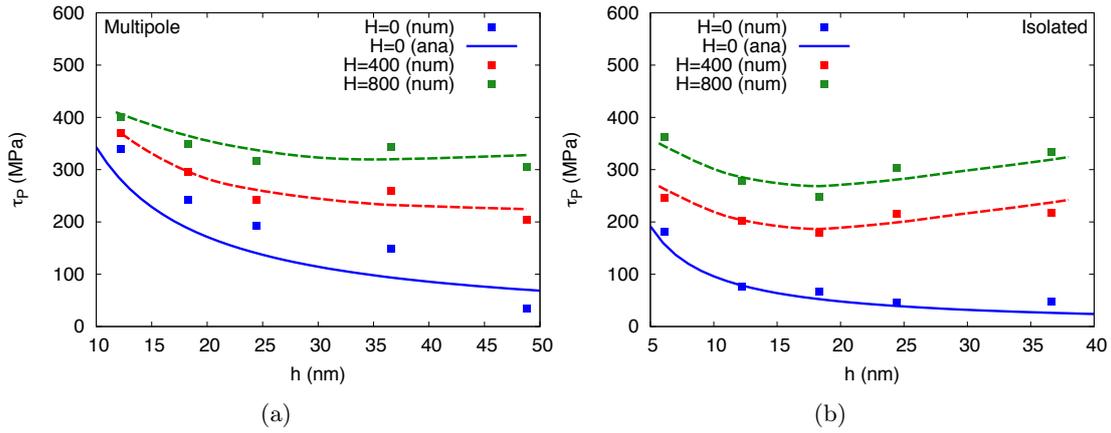


Figure V.20: Critical passing stress τ_C as a function of the dipole height for different hydrogen concentrations in multipole (a) and isolated dipole (b) structures.

précédent, nous avons aussi observé que ces défauts générés par l'insertion de l'hydrogène impactent de manière plus significative les propriétés d'élasticité du nickel monocristallin que le soluté. Par conséquent, cette section est dirigée sur l'étude des effets de ces défauts (lacunes et amas de lacunes) induits par le soluté sur la stabilité des dipôles de dislocations coins par calculs atomistiques.

Clouet a été montré dans ces travaux que la position la plus favorable pour une lacune est d'être localisée proche des dislocations partielles, plus précisément dans la zone de compression de la composante coin [150]. Ici, les défauts ponctuels sont positionnés dans la zone de tension des dislocations coin avec l'hydrogène, car nous étudions l'effet de ces défauts formés par l'incorporation du soluté (voir la figure V.21). Environ 25 lacunes par motif du réseau suivant l'axe Z ont été incorporées dans les boîtes de simulation car nous avons mesuré par DSC une concentration en lacunes égale à la concentration en hydrogène lorsque le soluté est incorporé par voie électrochimique (voir la figure III.24). Le réseau étant répété 16 fois suivant l'axe Z, 200 ± 20 lacunes ont été ajoutées³, en plus du soluté de chaque atmosphère de Cottrell pour chaque boîte de simulation.

D'autre part, des calculs atomistiques ont aussi été conduits sur des systèmes Ni-H contenant des amas de lacunes afin de comparer l'effet de ces défauts à celui de monolacunes. Des sphères de rayon de 0.8 nm correspondant à ~ 200 lacunes ont été construites dans chaque atmosphère de Cottrell (voir la figure V.21). Ainsi, en se basant sur l'hypothèse des propriétés d'addition des lacunes dans une sphère isotrope contenant n_{Vac} lacunes [169, 196, 272] (voir section IV.4.B de ce manuscrit), il a été possible de comparer l'effet d'un amas de 200 lacunes à 200 monolacunes réparties de façon homogène sur la stabilité des dipôles de dislocations.

³Le style "porosity" de la commande "delete_atoms" de LAMMPS a été utilisé pour former les lacunes, et ne garantit pas que la fraction exacte d'atomes choisie soit effacée

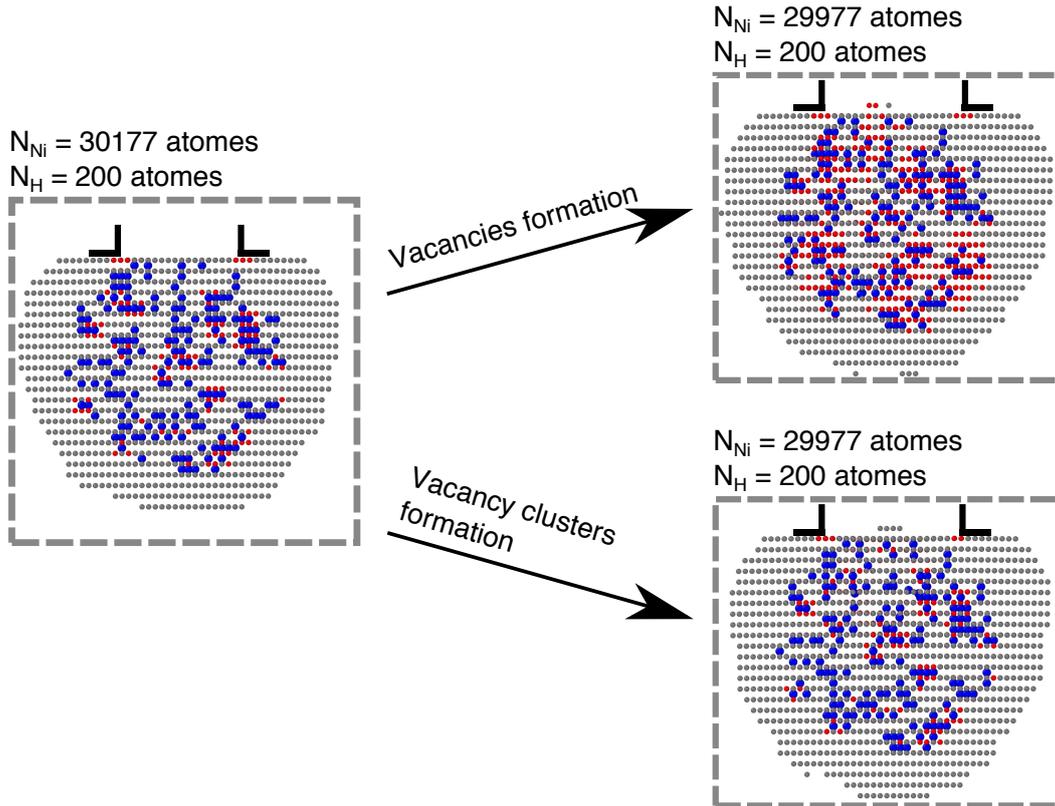


Figure V.21: *Hydrogen Cottrell atmosphere around a dislocation with nickel atoms in grey and red. The red colour indicates the nickel atoms has an hydrogen atom or a vacancy around it (the coordination number of the atom is different than 12). The atoms in blue represent hydrogen atoms.*

La formation des lacunes et des amas de lacunes a été réalisée avant la relaxation à 100 K pendant 200 ns, en même temps que l'insertion du soluté. Ainsi, lorsque les boîtes de simulations sont relaxées, les défauts ponctuels sont déjà formés. Les lacunes étant créées aléatoirement dans la zone de tension des dislocations, nous avons d'abord déterminé la distribution de distances minimales entre 100 atomes d'hydrogène et 100 lacunes pour nos simulations. La distribution de distance lacunes-hydrogènes est représentée sur la figure V.22.

Nous obtenons en moyenne une distance minimale de 0.497 nm entre une lacune et un atome d'hydrogène, soit 2.8 fois la distance théorique entre une lacune et un atome hydrogène inclus dans ce défaut ponctuel ($d_{V_x H_y} = 0.176$ nm) [131]. Cet écart est constaté car la température de relaxation permet de déplacer les solutés d'un site interstitiel tétraédrique vers un site interstitiel octaédrique, mais ne permet pas la diffusion des lacunes ou d'amas de lacunes dans la cellule de simulation. En effet, le coefficient de diffusion de ces défauts est très faible par rapport au coefficient de diffusion de l'hydrogène [131]. De plus, le temps de relaxation de 200 ns est trop faible pour permettre une ségrégation de l'hydrogène vers les lacunes. Par conséquent,

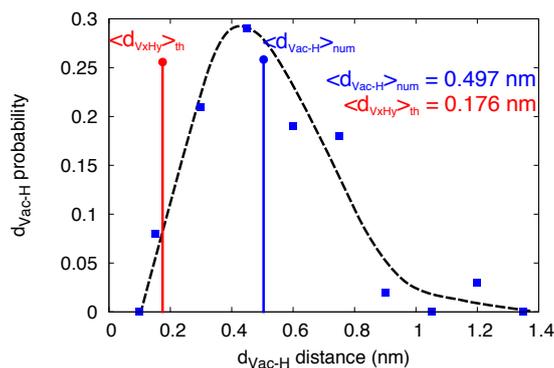


Figure V.22: Minimal vacancy-hydrogen distance distribution in Cottrell atmosphere around dislocation.

nous supposons que la formation de ces défauts dans la zone de tension des dislocations, en plus de l'incorporation du soluté suffisent à décrire l'interaction hydrogène-lacunes-dislocation.

D'autre part, il est important de souligner que les dislocations se déplacent dans leur plan de glissement lorsque ces défauts sont ajoutés sans le soluté dans les zones de tension à cette température. Des calculs EAM ont aussi été réalisés sur des boîtes de simulations contenant des lacunes sans le soluté. Ces simulations ont pour objectif de déterminer la stabilité du dipôle de dislocations coins avec des défauts ponctuels dans le cas où le soluté est désorbé. La figure V.23 représente une telle configuration après une relaxation à 100 K pendant 200 ns.

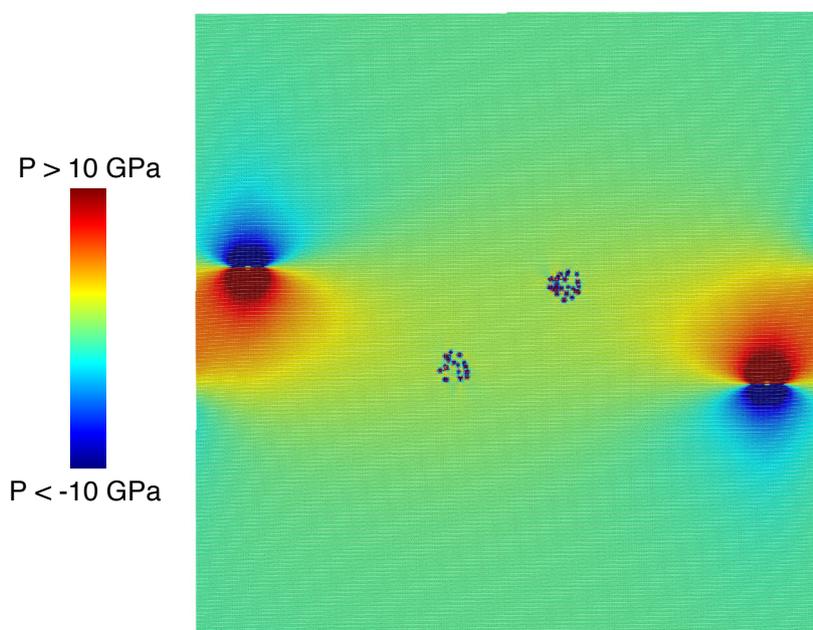


Figure V.23: Simulation box containing edge dislocation dipoles with vacancies without hydrogen in the tensile zone.

La zone de dilatation d'une dislocation étant une zone instable pour les défauts ponctuels

[150], la relaxation à 100 K conduit la dislocation à se déplacer dans son plan de glissement. Dans le cas où des lacunes ont été formées par le soluté, puis si ce dernier est désorbé, les dipôles de dislocations coins ne piègeront pas les lacunes. Par conséquent, nous concentrons notre étude sur l'effet des lacunes et amas de lacunes induit par le soluté en présence de ce dernier sur la stabilité des dipôles de dislocations coins.

Pour rappel, une diminution de la distance de dissociation a été observée à 0 K lorsque le soluté a été incorporé et une augmentation de la contrainte critique nécessaire pour rompre un dipôle a été observé lorsque la boîte a été cisailée à 1 K en présence du soluté. Par conséquent, nous étudions l'évolution de la distance de dissociation et de la contrainte τ_P des dipôles de dislocations due à la formation de lacunes et amas de lacunes par l'incorporation de l'hydrogène. Les figures V.24(a) et (b) présentent les variations de la distance de dissociation lorsque ~ 200 lacunes ou un amas de 200 lacunes (sphère de 0.8 nm) sont formés dans chaque atmosphère de Cottrell autour de chaque dislocation. Les résultats obtenus à 0 K pour une boîte contenant une concentration de lacunes ont été présentés en pointillés et ceux déterminés dans des boîtes contenant des amas de lacunes sont représentés avec des traits-points. D'autre part, les distances de dissociations de boîte de simulations avec et sans soluté sont aussi présentées sur ces figures afin de mieux observer les différences dues à la formation de défauts.

A l'aide des figures V.16(a) et (b), nous avons noté une diminution de la distance de dissociation lorsque le soluté est incorporé. Lorsque des défauts ponctuels sont formés, une augmentation de cette distance est notée bien que ces valeurs restent inférieures à la distance de dissociation du nickel sans le soluté pour les deux configurations. D'autre part, il est aussi possible de noter que la hauteur h a un effet mineur sur d_{diss} en présence des lacunes à concentration d'hydrogène égale pour les deux configurations. En effet, dans le cas d'une structure multipôle, l'évolution de d_{diss} en fonction de h s'écrit:

$$\begin{aligned} d_{diss}(H = 400 \text{ at.} + Vac) &= 1.0 \times 10^{-4} \times h + 2.62 \\ d_{diss}(H = 800 \text{ at.} + Vac) &= -3.5 \times 10^{-3} \times h + 2.37 \end{aligned} \tag{V.22}$$

Dans le cas d'une structure dipôle isolé, nous obtenons:

$$\begin{aligned} d_{diss}(H = 400 \text{ at.} + Vac) &= 1.0 \times 10^{-5} \times h + 2.69 \\ d_{diss}(H = 800 \text{ at.} + Vac) &= -7.4 \times 10^{-3} \times h + 2.47 \end{aligned} \tag{V.23}$$

Enfin, lorsqu'un amas d'environ 200 lacunes est formé dans chaque atmosphère de Cottrell, l'augmentation de d_{diss} est plus modérée par rapport à une concentration identique de monolacunes. Ici, l'évolution de d_{diss} se décrit par les équations suivantes dans le cas d'une structure

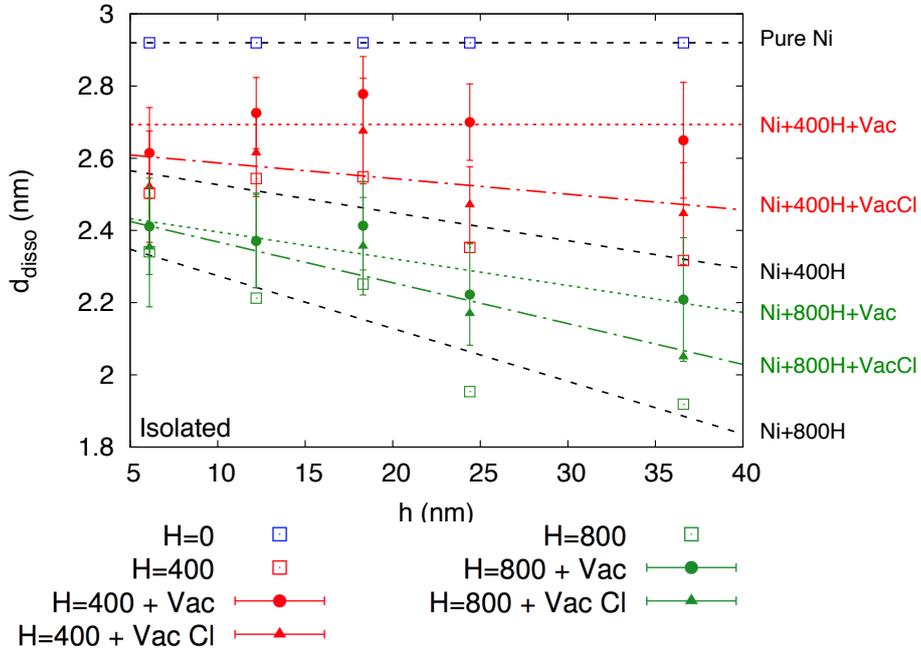
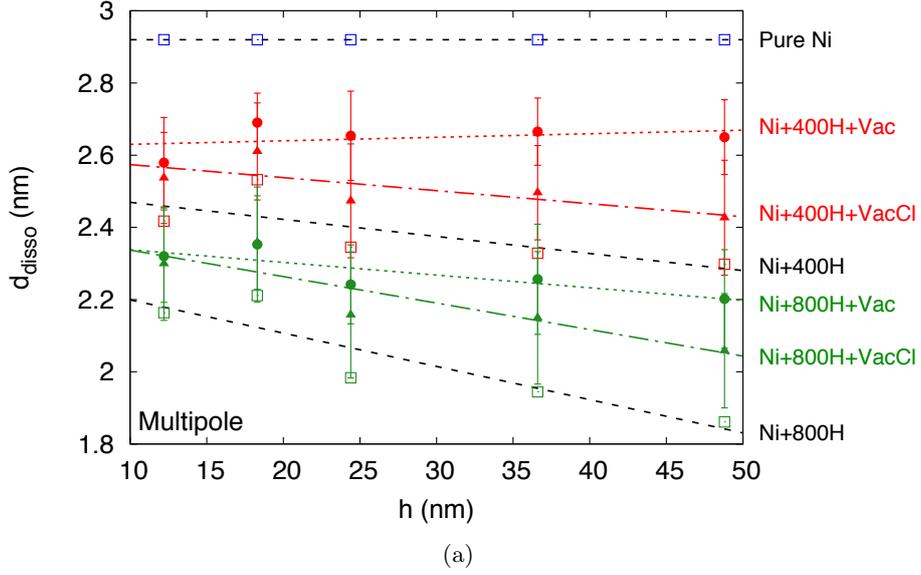


Figure V.24: Dissociation distance as a function of the dipole height after the incorporation of 400 (red), 800 (green) hydrogen atoms and ~ 400 vacancies or 2 spherical vacancy clusters in the simulation boxes for a multipole (a) and isolated dipole (b) configurations. Vac stands for the formation of 400 Vacancies and Vac. Cl. stands for the formation of 2 clusters in the simulation box.

multipôle:

$$d_{disso}(H = 400 \text{ at.} + \text{Vac Cl}) = -3.6 \times 10^{-3} \times h + 2.61 \quad (\text{V.24})$$

$$d_{disso}(H = 800 \text{ at.} + \text{Vac Cl}) = -7.3 \times 10^{-3} \times h + 2.41$$

Et dans le cas d'une configuration dipôle isolé, nous obtenons:

$$\begin{aligned} d_{diss}(H = 400 \text{ at.} + Vac Cl) &= -4.3 \times 10^{-3} \times h + 2.63 \\ d_{diss}(H = 800 \text{ at.} + Vac Cl) &= -11.3 \times 10^{-3} \times h + 2.48 \end{aligned} \tag{V.25}$$

Par conséquent, les lacunes rassemblés en amas ont un effet moindre que si ces défauts sont repartis de façon plus homogène. Autrement dit, la présence de lacunes et/ou d'amas de lacunes vient réduire, voire annihiler les effets de l'hydrogène sur la distance de dissociation.

Ensuite, chaque boîte de simulation a été cisailée de la même manière que précédemment afin d'évaluer τ_P lorsque les défauts sont formés, en plus de l'incorporation du soluté. Les figures V.25(a) et (b) présentent l'évolution de la contrainte τ_P en fonction de la hauteur du dipôle dans une configuration multipôle et dipôle isolé.

Précédemment, une augmentation de τ_P a été notée lorsque le soluté est inséré pour ces configurations multipôle et dipôle isolé. De manière générale, lorsque des défauts sont formés (en plus du soluté), une atténuation de cette augmentation est notée pour chaque hauteur h pour les deux configurations de dipôle de dislocations coins à l'exception d'une hauteur h ($h = 6.1$ nm, configuration dipôle isolé). En effet, si la hauteur du dipôle de dislocations coin est suffisamment faible, les défauts situés dans l'atmosphère de Cottrell d'une dislocation agissent sur l'autre dislocation, augmentant ainsi la contrainte critique nécessaire pour rompre le dipôle. Cela a été observé dans le cas d'amas de lacunes mais l'effet est encore plus important dans le cas de lacunes dispersées dans les zones de dilatation des dislocations. Dans le cas de configuration multipôle, l'atténuation est plus importante lorsqu'un amas de lacunes est formé par rapport à des lacunes réparties de façon plus homogène. Ce constat n'est cependant pas observé dans une configuration dipôle isolé. En effet, une différence de comportement mineure est observée entre les contraintes τ_P possédant une concentration de lacunes et un amas de lacunes dans les ces zones.

En conclusion, l'hydrogène incorporé dans les zones de tension des dislocations induit une diminution de la distance de dissociation et une augmentation de la contrainte nécessaire pour rompre un dipôle de dislocations coins. Lorsque des défauts sont formés dans ces zones, une atténuation des effets du soluté a été notée.

V.4 Discussion

L'influence du soluté, des lacunes et des amas de lacunes sur la stabilité des dipôles de dislocations coins a été étudiée dans ce chapitre. Dans un premier temps, nous avons noté que les configurations de dipôle calculées à l'aide de potentiels EAM et MEAM présentaient des

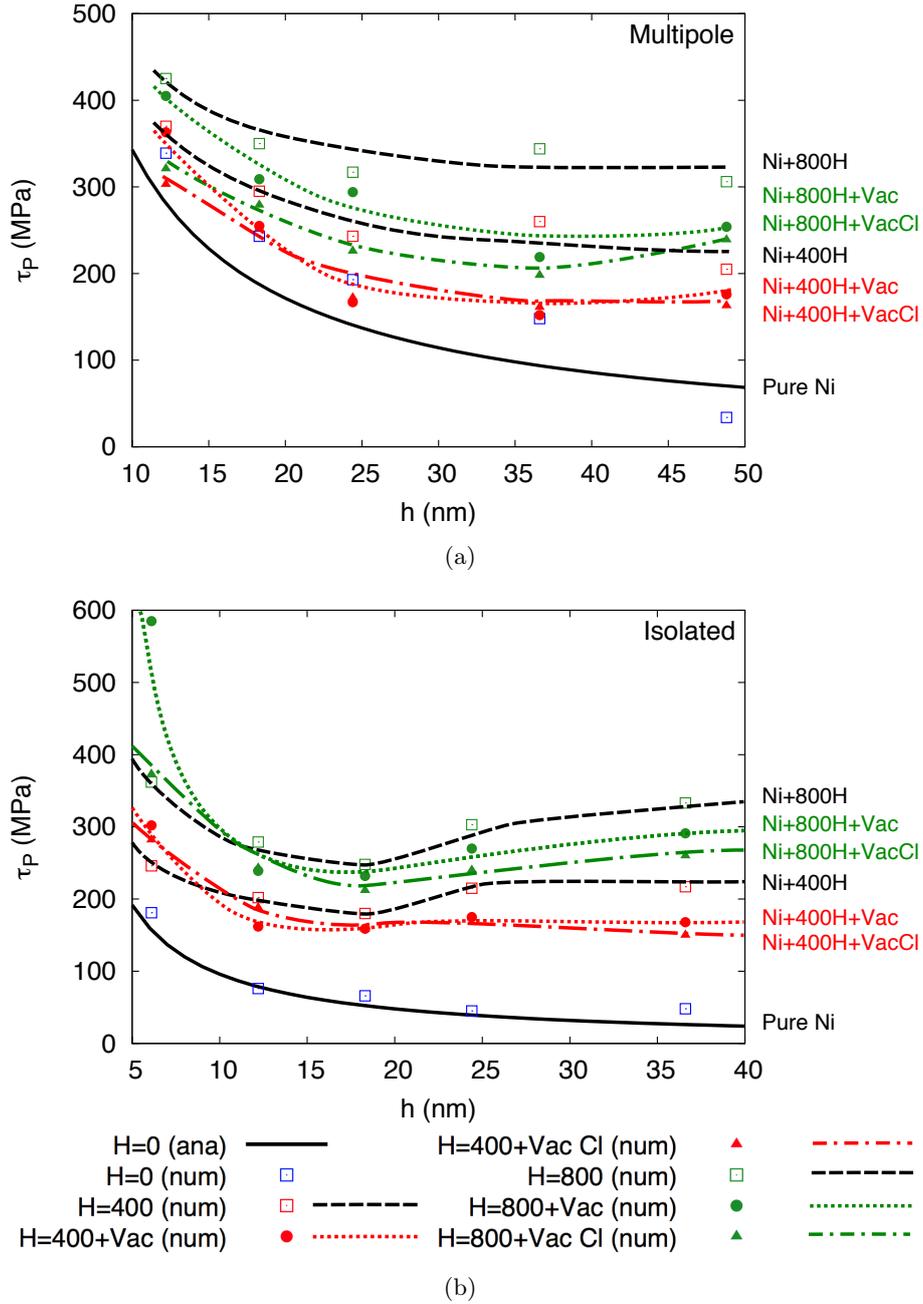


Figure V.25: Critical passing stress as a function of the dipole height after the incorporation of 400 (red), 800 (green) hydrogen atoms and 400 vacancies or 2 spherical vacancy clusters in the simulation boxes for a multipole (a) and isolated dipole (b) configurations.

comportements en accord avec les équations de la théorie élastique isotrope des dislocations pour un certain intervalle de hauteur de dipôles. Nous avons noté que cet intervalle est plus large pour les configurations calculées avec un potentiel EAM. De plus, le temps de calcul est aussi plus court lorsque ce potentiel est utilisé pour décrire le champ de force des atomes de nickel. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser ce potentiel pour l'introduction du soluté et la formation de défauts ponctuels.

Les calculs EAM ont montré que le soluté induit une diminution de la distance de dissociation

des dislocations coins en accord avec d'autres calculs rapportés dans la littérature [145]. D'autre part, les lacunes et amas de lacunes formés par l'hydrogène atténuent l'effet du soluté sur cette distance. En utilisant les équations de la théorie élastique des dislocations, il est possible de déterminer l'énergie de faute d'empilement associée aux dislocations coins, qui est discutée dans cette partie.

La seconde partie de cette discussion se concentre sur l'augmentation de la contrainte nécessaire pour rompre l'équilibre d'un dipôle de dislocations coins induite par l'incorporation du soluté. Cette augmentation est notamment discutée à l'aide de modèles décrivant le durcissement des dislocations par solution solide [303, 304].

V.4.A Changes in the stacking fault energy with hydrogen and crystalline defects

La distance de dissociation d'une dislocation coin diminue lorsque l'hydrogène est incorporé dans la zone de dilatation de la dislocation. Cette diminution a été quantifiée avec les équations (V.20) et (V.21) pour des configurations multipôle et dipôle isolé en fonction de h . L'énergie de faute d'empilement (γ_{SFE}) peut être aussi calculée à partir de cette distance en utilisant l'équation (I.11), présentée dans la section I.3.A de ce manuscrit. Ainsi, en supposant que le module de cisaillement et le coefficient de Poisson restent constants avec l'incorporation de l'hydrogène seul comme démontré dans le chapitre précédent (respectivement 74 GPa et 0.23), il est possible de déterminer l'énergie γ_{SFE} en fonction de h pour des configurations multipôles et dipôle isolé. Les figures V.26(a) et (b) présentent les valeurs de γ_{SFE} en fonction de la hauteur h pour une configuration multipôle et une configuration dipôle isolé, respectivement.

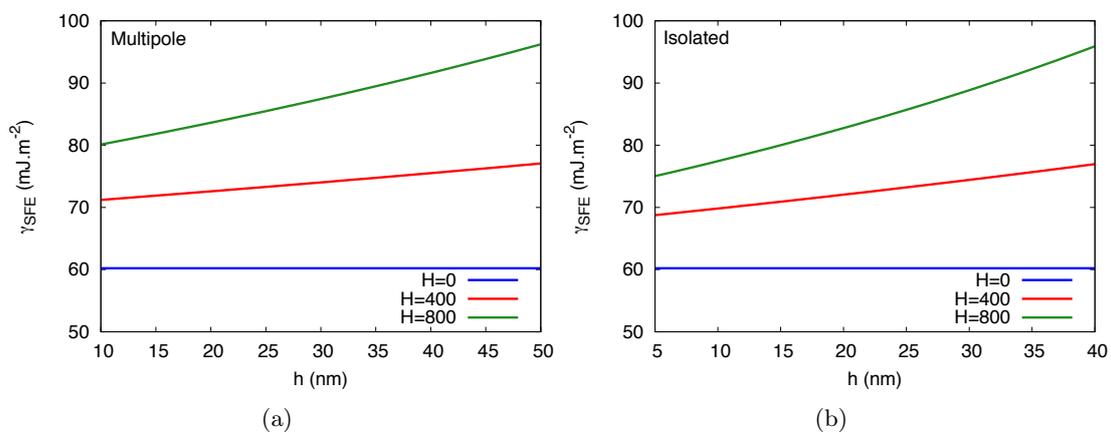


Figure V.26: Stacking fault energy as a function of the dipole height with the incorporation of 400 (red) and 800 (green) hydrogen atoms in multipole (a) and isolated dipole structures (b).

L'énergie de faute d'empilement du nickel sans soluté (déterminée à partir des calculs à

l'échelle atomique) est égale à 60 mJ.m^{-2} . Cette valeur est plutôt faible par rapport aux valeurs de γ_{SFE} rapportées dans la littérature [73]. La sous-estimation de cette énergie est partiellement due au potentiel EAM décrivant les atomes de nickel [265] et qui offre une distance de dissociation plutôt élevée (3 nm). En effet, lorsque les atomes sont décrits avec un potentiel MEAM, cette distance est égale à 2 nm, soit $\gamma_{SFE} = 90 \text{ mJ.m}^{-2}$. Cet écart a déjà été observé dans d'autres études [150] mais reste acceptable dans le cas du nickel sans soluté. Lorsque ce dernier est incorporé, une augmentation de γ_{SFE} est notée pour les deux configurations.

La figure V.15 décrit l'évolution de la concentration locale en hydrogène d'une atmosphère de Cottrell en fonction de la hauteur h pour les mêmes nombres d'atomes d'hydrogène incorporés dans les boites de simulation. Par conséquent, il est possible de déterminer l'évolution de γ_{SFE} en fonction de la concentration locale en hydrogène c_H (équations (V.19)) qui est présentée sur la figure V.27.

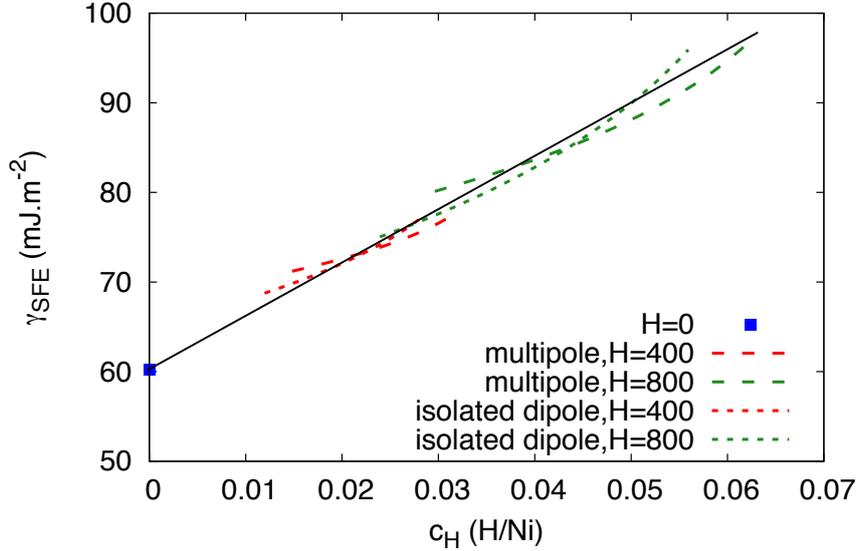


Figure V.27: *Stacking fault energy as a function of the local hydrogen concentration in multipole (dashed lines) and isolated dipole (dotted lines) in multipole and isolated dipole structure.*

Dans le cas où l'hydrogène n'impacte pas le module de cisaillement et le coefficient de Poisson, une augmentation de γ_{SFE} est notée en fonction de la concentration locale en hydrogène. Ce résultat est en accord avec la littérature [145] et son évolution en fonction de c_H est:

$$\gamma_{SFE}(c_H) = 580c_H + \gamma_{SFE}(c_H = 0) \quad (\text{V.26})$$

Notons que nous obtenons des concentrations en hydrogène élevées car nous présentons l'évolution de γ_{SFE} en fonction de la concentration locale en hydrogène, comme pour la figure V.17. Enfin, ce résultat est obtenu dans le cas de dislocations coins dissociées, les composantes coins du vecteur de Burgers des partielles Shockley sont colinéaires et de même direction, con-

trairement aux dislocations vis dissociées. Par conséquent, ce résultat n'est donc pas transposable pour ce type de dislocations.

D'autre part, la même méthodologie peut être adaptée pour les résultats obtenus sur la distance de dissociation pour des systèmes contenant des lacunes et des amas de lacunes, en plus du soluté. A température nulle, nous avons observé qu'une sphère de 200 lacunes a un effet moins important sur l'augmentation de cette distance de dissociation que 200 lacunes distribuées aléatoirement dans l'atmosphère de Cottrell. Cela signifie que les propriétés d'additivité des lacunes dans une sphère isotrope contenant n_{Vac} lacunes, vérifiées pour deux lacunes [134, 169, 196, 272], sont discutables pour des amas de 200 lacunes. Dans les travaux de Metsue *et al.*, les auteurs ont également montré que le champ de déformation d'amas de n lacunes induit un champ de déformation plus faible que n lacunes regroupées sous forme d'une sphère isotrope, lorsque le nombre de lacunes n est élevé [305]. Par conséquent, l'étude de l'évolution de la faute d'empilement n'est conduite que sur les boîtes de simulations où 200 lacunes ont été formées aléatoirement dans chaque zone de tension des dislocations. Ainsi, nous obtenons la figure V.28 qui présente l'évolution de γ_{SFE} lorsque des défauts ponctuels sont incorporés en fonction de la concentration en hydrogène.

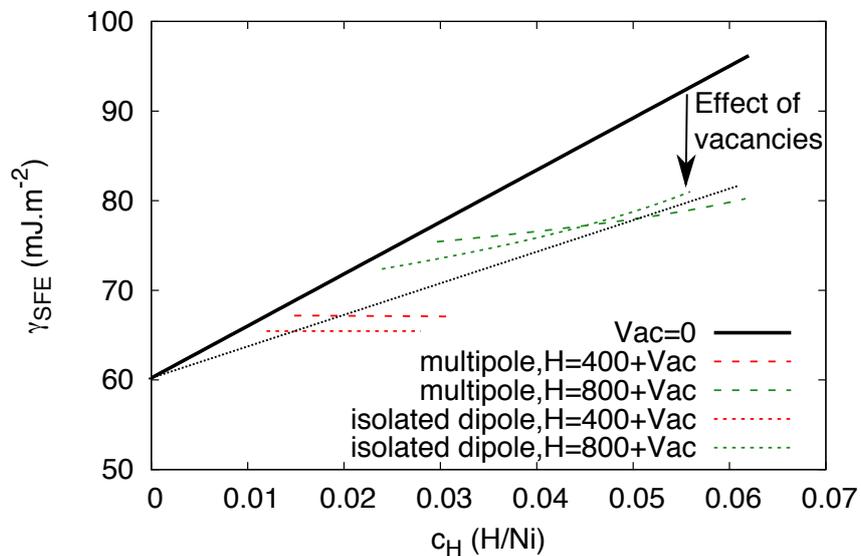


Figure V.28: Stacking fault energy as a function of the local hydrogen concentration in multipole (dashed lines) and isolated dipole (dotted lines) in multipole and isolated dipole structure with vacancies (~ 200 vacancies per Cottrell atmosphere). The black line represents the evolution of the stacking fault energy when only the hydrogen is incorporated in the simulation box.

Lorsque des défauts ponctuels sont formés dans l'atmosphère de Cottrell, une augmentation de l'énergie de faute d'empilement est toujours notée mais reste cependant moins marquée que lorsque seul le soluté est incorporé. En effet, l'évolution de cette énergie en fonction de la

concentration locale en hydrogène devient:

$$\gamma_{SFE}(c_H + Vac) = 350c_H + \gamma_{SFE}(c_H = 0) \quad (\text{V.27})$$

Il faut noter que cette équation n'est vraie que dans le cas où les propriétés élastiques (module de cisaillement et coefficient de Poisson) ne sont pas affectées par l'incorporation du soluté et par la formation de défauts ponctuels. Ces hypothèses sont naturellement très discutables d'après la littérature [145, 154, 155, 306] et notamment au vu des résultats du chapitre précédent où la réduction des constantes d'élasticité a été quantifiée en fonction de la concentration de soluté et de lacunes. Enfin, l'évolution de γ_{SFE} en fonction de la concentration locale en hydrogène n'est valable que pour une certaine gamme de concentration en hydrogène. Dans le cas où la concentration en hydrogène est négligeable devant la concentration en lacunes, ces dernières seront formées dans les zones de compression de la dislocation coin, comme il a été montré dans les travaux de Clouet [150]. Par conséquent, les lacunes agiront différemment sur d_{diss} et γ_{SFE} si ces défauts sont positionnés à cet endroit.

V.4.B Solid solution strengthening

Afin de décrire le durcissement induit par l'incorporation de l'hydrogène constaté sur les dipôles de dislocations coins en présence de l'hydrogène, nous avons évalué les états de contraintes hydrostatiques et déviatoriques d'une boîte de simulation lorsqu'elle est cisailée. La figure V.29 représente la courbe de contrainte déformation d'une boîte de nickel sans soluté ($N_{Ni} = 752280$ atomes) contenant un dipôle de dislocations coins séparées d'une hauteur de 18.3 nm dans une configuration dipôle isolé.

Lorsque la boîte est cisailée à une vitesse de déformation 1.10^8 s^{-1} à 1 K, la contrainte critique τ_P a été évaluée à 50 MPa. Nous avons ensuite déterminé les états de contrainte hydrostatique σ_H et déviatorique σ_D de chaque atome pour cette boîte de simulation pour différents niveaux de déformation à partir des équations suivantes:

$$\begin{aligned} \sigma_H &= \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \\ \sigma_D &= \sqrt{\frac{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{xz}^2 + \tau_{yz}^2)}{2}} \end{aligned} \quad (\text{V.28})$$

Avec σ_{ii} et τ_{ij} les contraintes locales ("virial stress" en anglais) agissant sur chaque atome. Ces contraintes sont calculées sur un atome par LAMMPS à l'aide de son énergie cinétique, des forces d'interaction et des distances entre cet atome et ses atomes voisins. La figure V.30 présentent les cartographies de σ_H et σ_D de la boîte de simulation lorsque la contrainte de

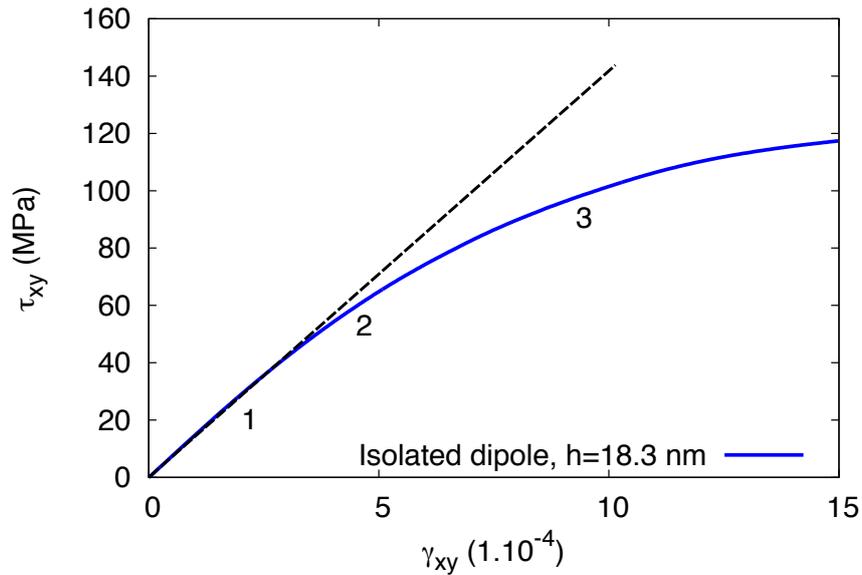


Figure V.29: *Stress-strain curve of a sheared isolated edge dislocation dipole configuration with dipole height of 18.3 nm. The hydrostatic and deviatoric stress states of each atom has been calculated at positions 1, 2 and 3, which correspond to τ_{xy} when it is smaller, equal and larger than τ_P , respectively.*

cisaillement de la boîte est inférieure, égale et supérieure à τ_P (respectivement cas 1, 2 et 3 de la figure V.29).

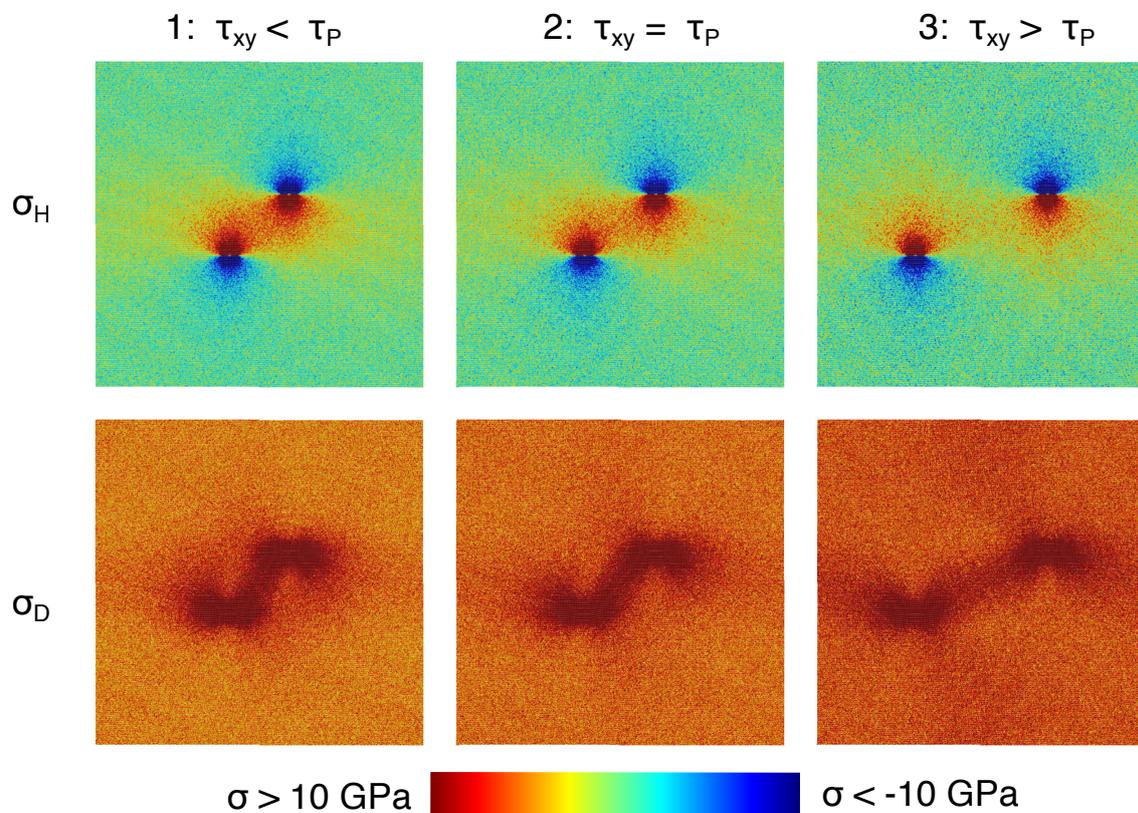


Figure V.30: *Hydrostatic and deviatoric stress states acting on nickel atoms when the simulation box is sheared (positions 1, 2 and 3 of figure V.29) at 1 K.*

Lorsque la contrainte de cisaillement est inférieure à la contrainte critique τ_P (1), la déformation est de nature élastique et les dislocations s'écartent mais restent à l'équilibre. En revanche, lorsque l'amplitude de déformation augmente, la contrainte τ_{xy} augmente jusqu'à τ_P où les dislocations la distance limite d'équilibre (2). Enfin, la dernière position (3) est lorsque τ_{xy} est supérieure à τ_P . Ici, l'écoulement plastique est réalisé, le comportement dipolaire des dislocations disparaît totalement et les dislocations continuent de s'éloigner l'une de l'autre.

Lors du cisaillement des boîtes de simulation, l'énergie élastique u_{El} qui est la somme des contributions hydrostatique u_H et déviatrice u_D sur chaque atome peut aussi être déterminée. Ces contributions énergétiques peuvent être calculées à partir des contraintes hydrostatiques et déviatrices à l'aide des équations suivantes [11]:

$$\begin{aligned} u_H &= \frac{3(1 - 2\nu_{VRH})}{2E_{VRH}} \times \sigma_H^2 \\ u_D &= \frac{1 + \nu_{VRH}}{3E_{VRH}} \times \sigma_D^2 \end{aligned} \quad (\text{V.29})$$

Avec E_{VRH} et ν_{VRH} les moyennes de Voigt-Reuss-Hill du module d'Young et du coefficient de Poisson respectivement. Ces valeurs sont calculées à partir des constantes d'élasticité du nickel. Ici, les constantes C_{ij} utilisées sont celles présentées dans le tableau V.1 (le cisaillement étant réalisé à 1 K, nous supposons que les constantes d'élasticité ne varient pas par rapport à $T = 0$ K). Le module de compression K et les moyennes de Voigt-Reuss-Hill du module de cisaillement μ_{VRH} ont d'abord été déterminés afin de calculer E_{VRH} et ν_{VRH} *via* les équations suivantes [255, 307–309]:

$$\begin{aligned} K &= \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{44}} \\ \mu_V &= \frac{1}{5} \times (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \\ \mu_R &= 5 \times \frac{(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \\ \mu_{VRH} &= \frac{1}{2}(\mu_V + \mu_R) \end{aligned} \quad (\text{V.30})$$

Connaissant K et μ_{VRH} , il est alors possible de déterminer E_{VRH} puis ν_{VRH} à l'aide de ces relations [255]:

$$\begin{aligned} E_{VRH} &= 9 \times \frac{\mu_{VRH} \times K}{\mu_{VRH} + 3K} \\ \nu_{VRH} &= \frac{E_{VRH}}{2\mu_{VRH}} - 1 \end{aligned} \quad (\text{V.31})$$

Le tableau V.4 présente les modules élastiques déterminés à partir des C_{ij} du nickel sans soluté à 0 K qui ont été utilisés afin de calculer u_H et u_D

Table V.4: *Calculated Voigt-Reuss-Hill shear modulus, Young's modulus and Poisson ratio in order to determine the hydrostatic and deviatoric energy (équation (V.28)).*

K (GPa)	μ_{VRH} (GPa)	E_{VRH} (GPa)	ν_{VRH} (GPa)
198	96	249	0.298

Ainsi, les contributions énergétiques hydrostatique u_H et déviatrice u_D à l'énergie élastique u_{El} ($u_{El} = u_H + u_D$) sur chaque atome pour une déformation donnée peuvent être calculées lors du cisaillement de la boîte de simulation. A partir de ces valeurs, les contributions hydrostatiques U_H et déviatoriques U_D de la boîte de simulation peuvent être déterminées en sommant les contributions énergétiques de tous les atomes pour une déformation donnée. La figure V.31 présente ces sommes, ainsi que l'énergie élastique U_{El} de la boîte de simulation en fonction de la déformation γ_{xy} .

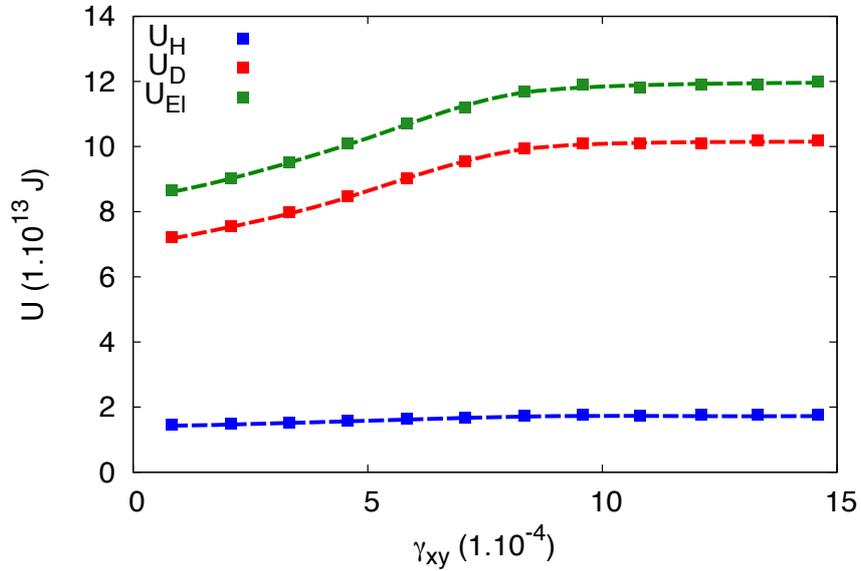


Figure V.31: *Hydrostatic (blue), deviatoric (red) and elastic (green) energy of the simulation box as a function of the shear strain.*

Ici, nous constatons que l'évolution de l'énergie élastique U_{El} dépend principalement de la contribution U_D . En effet, la contribution U_H reste aux environs de $\sim 1.65 \times 10^{13}$ J quelque soit le niveau de déformation. Sachant que dans le cas du nickel et plus généralement les métaux CFC, l'hydrogène perturbe uniquement la contribution hydrostatique [11], l'hydrogène ne va donc pas affecter directement l'évolution de U_D lors du processus de rupture du dipôle. Ainsi, il est possible de décrire analytiquement le durcissement dû au soluté en exprimant la contrainte critique $\tau_P(Ni-H)$ pour rompre l'équilibre d'un dipôle de dislocation d'un système Ni-H sous forme additive à l'aide de l'équation suivante:

$$\tau_P(Ni-H) = \tau_P(Ni) + \Delta\tau(c_H) \quad (V.32)$$

Avec $\tau_P(Ni)$ la contrainte nécessaire pour rompre l'équilibre d'un dipôle de dislocations à la même hauteur h dans le nickel sans le soluté (voir figure V.10) et $\Delta\tau(c_H)$ un coefficient qui correspond au durcissement dû à l'hydrogène

Des modèles ont déjà été proposés dans la littérature afin de décrire l'interaction entre des impuretés et les dislocations mobiles en fonction des différents états de dispersion des défauts [59, 303, 304, 310, 311]. Labusch définit un paramètre sans dimension représentant différents cas de durcissement, présenté sur la figure V.32[304, 311]:

$$\eta_0 = \frac{w}{b} \left(\frac{c_H \Gamma_L 2}{f_{max}} \right) \quad (\text{V.33})$$

Avec w qui représente la distance d'interaction du soluté avec la dislocation, évaluée entre 2 et 3 fois le vecteur de Burgers ($w = 2.5 \times b$ dans cette étude) [310]. La tension de ligne de la dislocation coin Γ_L a été calculée à partir de l'estimation classique, *i.e.*: $E_L = \mu b^2/2$ [60, 310, 311]. Les dislocations coins des calculs à l'échelle atomique étant dissociées, l'énergie de faute d'empilement doit être prise en compte, soit $E_{Le} = 0.95 E_L$ [312]. Enfin, nous appliquons un résultat connu de la théorie isotrope élastique $\Gamma_L = E_{Le}(1 - 2\nu)$ afin de déterminer la tension de ligne de la dislocation [60, 312]. La force d'interaction maximale f_{max} est fonction d'un coefficient moyen d'épinglage $\bar{\alpha}$ *via* l'équation suivante [310, 312]:

$$f_{max} = \bar{\alpha} \times 2\Gamma_L \quad (\text{V.34})$$

Malheureusement, ce coefficient est difficile à déterminer, par conséquent nous le traitons comme un paramètre ajustable dans un premier temps, comme il a déjà été réalisé dans la littérature [313]. Dans le cas d'un durcissement par solution solide réaliste, cette valeur est aux environs de 10 [310]. Dans ces travaux, nous l'avons ajusté à 17, qui induit une force f_{max} égale à 1.4×10^{-10} N. Cette valeur est dans l'ordre de grandeur de 1×10^{-10} N, qui est une estimation déterminée dans la littérature pour une distortion purement sphérique due à une impureté dans un matériau [310, 314].

Ainsi, deux cas extrêmes de durcissement par solution solide peuvent être identifiés en fonction de la valeur de η_0 (voir la figure V.32). Lorsque le paramètre η_0 est bien inférieur à 1, un durcissement dû à des obstacles interagissant fortement avec la dislocation mais dilués est observé. Dans ce cas, le modèle classique de Friedel-Fleischer (FF) représente de manière adéquate le durcissement du matériau dû au soluté et s'écrit [59, 303]:

$$\Delta\tau^{FF} = \frac{f_{max}}{b^2} \left(\frac{c_H}{2\Gamma_L} \right)^{1/2} \quad (\text{V.35})$$

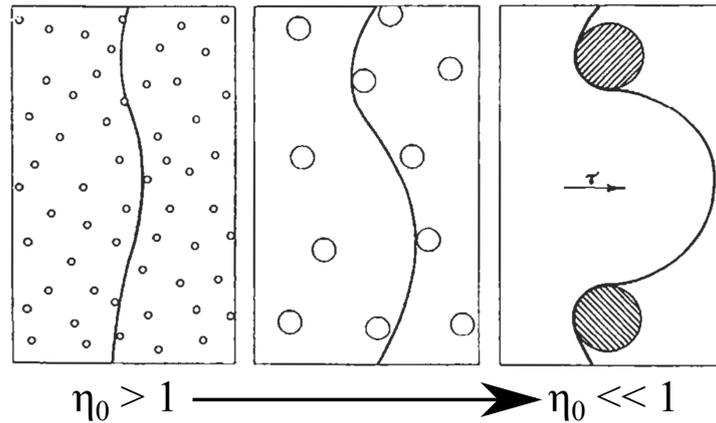


Figure V.32: Various states of dispersion with respect to the radius of curvature of the dislocation at a given stress. From left to right: case of concentrated, weak obstacles (when $\eta_0 > 1$) to dilute strong obstacles (when $\eta_0 \ll 1$) [311].

Lorsque le paramètre η_0 est supérieur à 1, nous avons affaire à un durcissement dû à des impuretés interagissant faiblement avec la dislocation mais qui sont très concentrées. Dans ce cas, le modèle de Mott-Nabarro-Labusch (MNL) exprime le durcissement du matériau dû au soluté et s'écrit [304, 311]:

$$\Delta\tau^{MNL} = \Delta\tau^{FF} (1 + 2.5\eta_0)^{1/3} \quad (\text{V.36})$$

Ainsi, il est possible de tracer analytiquement l'évolution de τ_P en fonction de la hauteur de dipôle à partir de l'équation (V.32) et qui est présentée sur les figures V.33(a) et (b). Les courbes présentées en pointillés décrivent l'évolution de cette contrainte critique en utilisant le modèle FF et les courbes en traits plein représentent l'évolution de cette contrainte avec le modèle MNL.

Les courbes obtenues analytiquement à l'aide du modèle MNL semblent être plus adaptées à décrire les contraintes obtenues par les calculs à l'échelle atomique lorsque que le soluté est incorporé. En effet, le soluté étant réparti de façon homogène et concentré dans l'atmosphère de Cottrell, la valeur de η_0 est supérieure à un. Cela induit des écarts significatifs entre le modèle FF et les calculs de DM. Cependant, nous constatons quand même une légère sur-estimation du modèle MNL (en moyenne, un écart de 8.7% est constaté entre les résultats des approches numérique et analytique) en fonction de h dans le cas d'une configuration multipole (voir figure V.33(a)). De plus, nous observons aussi que ce modèle sous-estime légèrement (l'écart est en moyenne égal à 9.3 %) le durcissement dû au soluté dans une configuration dipôle isolé (voir figure V.33(b)).

D'autre part, ce modèle utilise une distance w et une force maximale f_{max} d'interaction soluté/dislocation qui sont adaptées pour tracer les courbes de la figure V.33. Par conséquent,

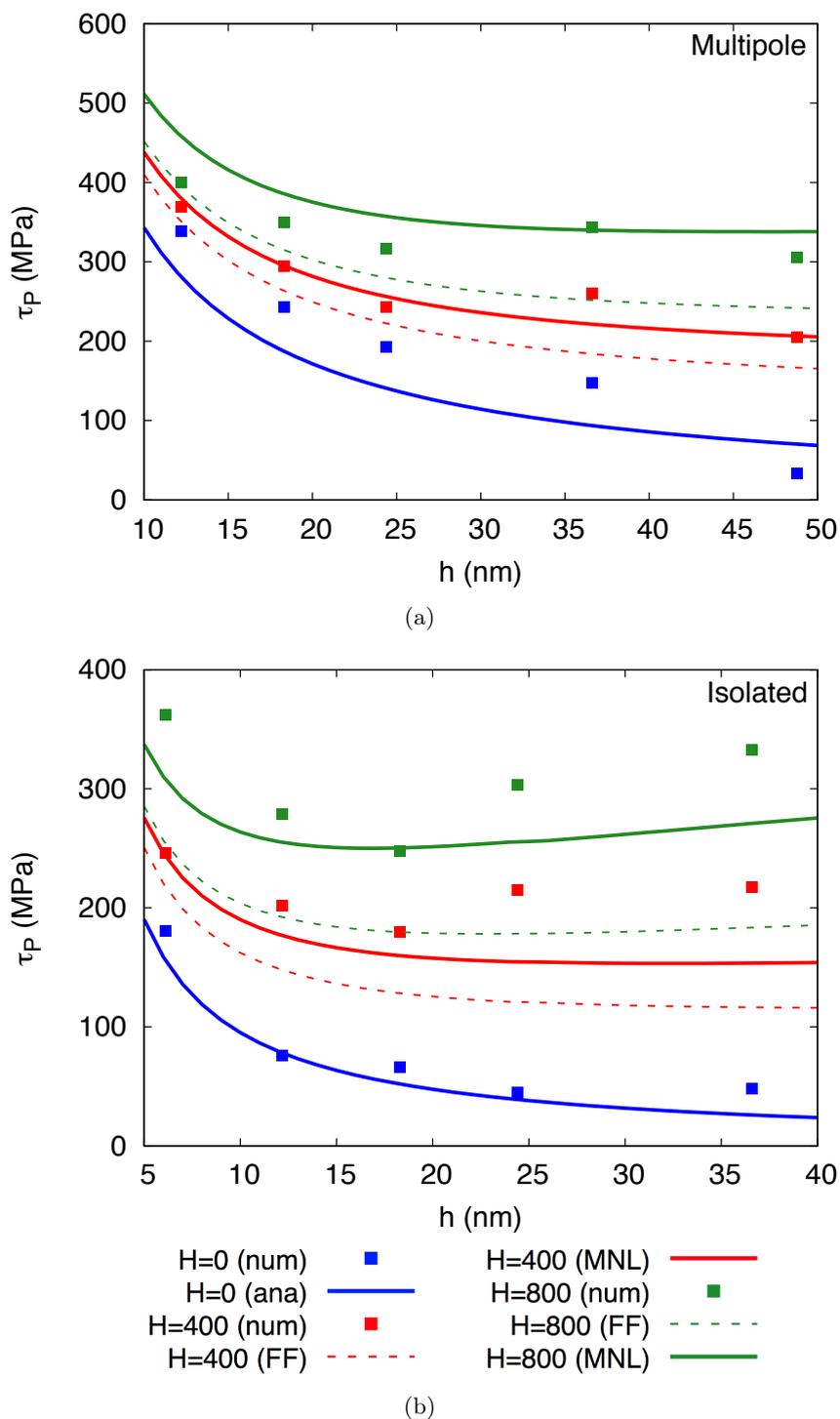


Figure V.33: Critical passing stress τ_P as a function of the dipole height for different hydrogen concentration in multipole (a) and isolated dipole (b) structures (from models and numerical results). The dashed lines represent the evolution of $\tau_P(Ni-H)$ systems determined with the Friedel-Fleischer model (FF). The lines represent the evolution of the critical stress calculated with the Mott-Nabarro-Labusch model (MNL).

nous proposons de vérifier les contraintes $\tau_P(Ni-H)$ déterminées précédemment en calculant cette contrainte à partir de l'énergie de ségrégation du soluté pour une hauteur de dipôle (ici, $h = 18.3$ nm) dans une configuration (dipôle isolé). Pour rappel, lorsque 200 atomes d'hydrogène

sont incorporés dans chaque zone de tension des dislocations, une contrainte $\Delta\tau(c_H)$ égale à 127 MPa a été calculée à l'aide de l'équation (V.36).

L'énergie de ségrégation de chaque atome d'hydrogène e_{seg} correspond à une différence d'énergie qui est égale à:

$$e_{seg} = e_{tot}(x) - e_{tot}(x = 0) \quad (V.37)$$

Avec $e_{tot}(x)$ l'énergie interne de l'atome d'hydrogène lorsque la dislocation se déplace de x suivant son plan de glissement et $e_{tot}(x = 0)$ l'énergie de chaque soluté lorsque la dislocation est à sa position initiale avant le cisaillement de la boîte de simulation. Par mesure de clarté, nous avons supposé que tous les atomes d'hydrogène se situent au centre du nuage de Cottrell pour obtenir une situation équivalente à la figure V.34.

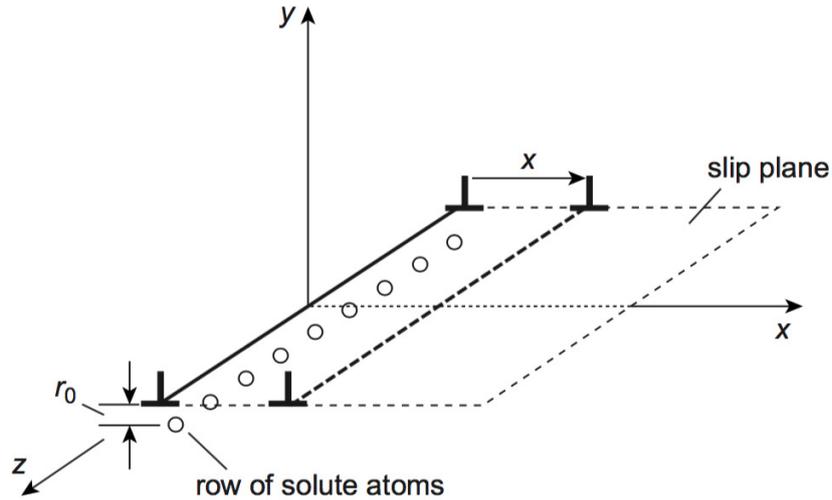


Figure V.34: Sketch of a row of solute atoms lying in the tensile zone of an edge dislocation. An applied shear stress will cause the dislocation to separate from the solute atoms by gliding in the slip plane to position x [64].

Ainsi, il est possible d'exprimer analytiquement l'énergie de ségrégation des solutés calculée par DM en fonction de la position de la dislocation dans son plan de glissement *via* [64]:

$$E_{seg} = \sum_{i=1}^{i=n_H} e_{seg} = -A \times \frac{r_0}{(x^2 + r_0^2)^2} \times n_H \quad (V.38)$$

Avec n_H le nombre d'atome d'hydrogène, r_0 la hauteur suivant l'axe Y entre le centre du nuage de Cottrell et le milieu de la faute d'empilement de la dislocation dissociée et A un coefficient égal à [64]:

$$A \simeq \mu_{VRH} \times b \times \Omega_A \times |\delta| \quad (V.39)$$

Dans la section IV.3.B de ce manuscrit, nous avons évalué le volume atomique du nickel $\Omega_A = 10.93 \times 10^{-3} \text{ nm}^3/\text{At}$ à 0 K. La valeur $|\delta|$ de l'équation (V.39) correspond à un paramètre de distorsion du réseau dû à l'incorporation du soluté qui s'écrit [310]:

$$|\delta| = \frac{1}{a} \frac{da}{dc_H} \quad (\text{V.40})$$

A partir de la figure IV.16, nous obtenons un paramètre $|\delta|$ égal à 6.7 %. Ainsi, nous pouvons exprimer l'évolution de l'énergie de ségrégation des atomes d'hydrogène en fonction de la position de la dislocation par les calculs de DM et par l'équation (V.38). La figure V.35(a) représente l'évolution de cette énergie calculée par simulation de DM et déterminée à partir de l'équation (V.38).

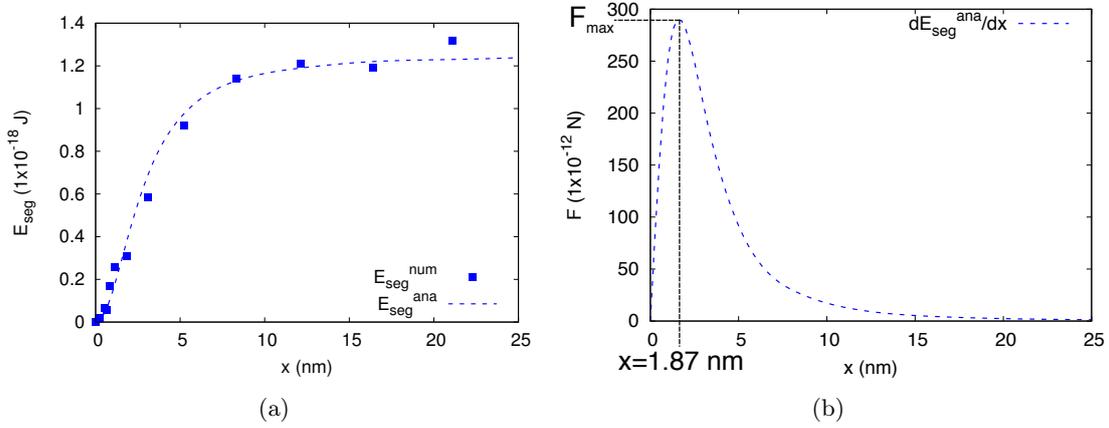


Figure V.35: Evolution of the segregation energy of hydrogen atoms with the dislocation position along its slip plane from MD simulations and equation (V.38) (a). Interaction force between the Cottrell atmosphere and the dislocation deduced from equation (V.41) (b).

Nous constatons que les énergies obtenues à l'aide de l'expression analytique suivent l'évolution déterminée par les calculs à l'échelle atomique. Par conséquent, nous pouvons calculer la projection de la force d'interaction F_{seg} entre les solutés et la dislocation suivant la direction x en dérivant l'équation (V.38), soit:

$$F_{seg} = \frac{dE_{seg}}{dx} = \frac{2Ar_0x}{(x^2 + r_0^2)^2} \times n_H \quad (\text{V.41})$$

La figure V.35(b) présente l'évolution de cette force en fonction de la position x . Cette force est maximale pour une distance de 1.87 nm suivant l'axe X entre le centre de l'atmosphère de Cottrell et le milieu de la dislocation dissociée. Nous obtenons une force F_{max} égale $2.86 \times 10^{-12} \text{ N}$ lorsque $x = 1.87 \text{ nm}$. Ainsi, la contrainte maximale τ_{seg} nécessaire pour effectuer un déplacement

b se déduit à l'aide de l'expression suivante:

$$\tau_{seg} = \frac{F_{max}}{b \times l_z} \quad (V.42)$$

Avec l_z la longueur de la ligne de dislocation suivant l'axe Z (pour cette configuration, $l_z = 16 \times a \times \sqrt{3/2}$). Si la force est égale à 2.86×10^{-12} N, la contrainte τ_{seg} est égale à 166 MPa. Cette contrainte est proche de 127 MPa obtenue à l'aide du modèle MNL, qui valide notre démarche analytique pour déterminer les durcissements par solution solide des dislocations.

Une atténuation de ce durcissement est aussi noté lorsque des défauts (lacunes et amas de lacunes) sont formés dans les boites de simulation. La figure V.36 présente les augmentations de la contrainte critique τ_P due à l'incorporation d'hydrogène seul (bleu), en présence de lacunes (rouge) et d'amas de lacunes (vert) calculées dans une configuration dipôle isolé à partir des valeurs de la figure V.25(b).

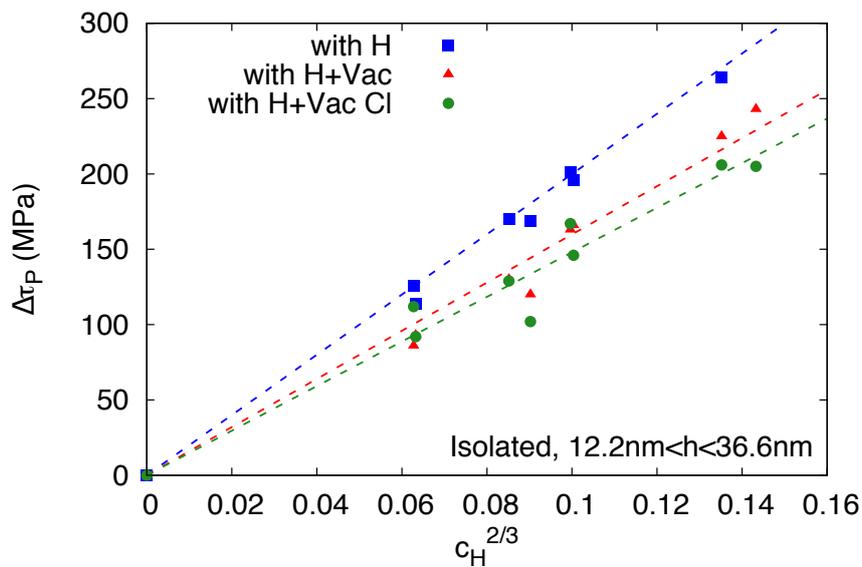


Figure V.36: Increase of the shear stress due to impurities such as hydrogen (blue), vacancies (red) and vacancy clusters (green) for isolated dipole configuration.

Nous constatons que la formation de lacunes due à l'incorporation de l'hydrogène atténue l'augmentation de τ_P . Ce résultat est complémentaire à des calculs réalisés par Tehrani *et al.* où les auteurs ont observé que des lacunes formées aléatoirement au voisinage d'une dislocation coin dans un cristal de nickel augmentent la contrainte nécessaire à déplacer cette dislocation [315]. Lorsque des atomes d'hydrogène sont inclus dans les lacunes, les auteurs ont montré un adoucissement des effets de ces lacunes.

V.5 Conclusion

In this chapter, we have investigated the impact of hydrogen and the hydrogen-induced defects on the stability of edge dislocation dipoles in isolated and multipole configurations. We have used molecular simulations within the EAM potential which reproduces previous results for a wide range of dipole heights. The insertion of hydrogen to create Cottrell atmosphere leads to a decrease in the dissociation distance between partial dislocations and an increasing of the critical passing stress. The presence of vacancies and vacancy clusters induced by the solute incorporation reduces the effect of the solute alone and suggests a softening of the dipole.

The contribution of hydrogen and defects on the solid solution strengthening is discussed with the Labusch parameter describing strengthening due to concentrated, weak obstacles and diluted, strong obstacles distributions. The comparison of our results with the model suggests that the strengthening is due to concentrated weak obstacles.

This chapter gives information on the hydrogen-induced hardening of dislocation dipoles at atomic scale. The compilation of all the results obtained from macroscopic fatigue test down to atomic scale are used to make a global quantification on the effect of hydrogen on cyclically strained nickel single crystal in the next chapter.

Multi-scale analysis of the hydrogen-fatigue interactions in nickel single crystal

VI.1 Implication of hydrogen on the mechanical response of nickel single crystals under cyclic solicitation at different length scales.

Dans ce manuscrit, nous avons tout d'abord réalisé un état de l'art sur les interactions hydrogène-fatigue dans les métaux CFC lors du chapitre I. Nous avons présenté le comportement mécanique des monocristaux ainsi que les défauts induits par une sollicitation cyclique. Ensuite, une description des interactions entre l'hydrogène et ces défauts cristallins a été réalisée pour les métaux CFC, en particulier pour le nickel monocristallin. Cette revue met en évidence le manque d'informations dans la littérature sur l'impact de l'hydrogène sur le comportement mécanique du nickel monocristallin déformé cycliquement.

Dans les chapitres suivants, nous avons présenté l'implication de l'hydrogène sur la réponse mécanique du nickel monocristallin déformé en fatigue à différentes échelles. Chaque chapitre présente les effets du soluté sur des paramètres liés à la déformation cyclique du métal à une échelle (macroscopique, microscopique et atomique). Cependant, certains de ces paramètres peuvent être connectés à d'autres échelles, le tableau VI.1 présente ces différents paramètres en confrontant leur échelle de détermination à leur échelle d'application.

La contrainte à saturation du nickel avec et sans hydrogène a été déterminée dans le chapitre II. Ce paramètre, déterminé à l'échelle macroscopique, illustre la variation du durcissement

Table VI.1: *Determined parameters in the previous chapters for the each scales in regard with the scale of application.*

		Scale of application		
		Macroscopic	Microscopic	Atomic
Scale of determination	Macroscopic	Saturation Stress	Internal Stresses	
	Microscopic		Dislocation microstructures Hardness within nanoindentation	Vacancies concentration measurements TEM observations of defects
	Atomic	Elastic constants	Dipole structures	Critical passing stress

du métal à cette échelle. Cependant, cette contrainte peut être séparée en deux contributions des contraintes internes qui traduisent les interactions à courte et longue distances entre les dislocations. Bien que ces contraintes ont été déterminées expérimentalement à partir de données obtenues à l'échelle macroscopique, elles sont dépendantes des microstructures induites par l'incorporation du soluté et des déformations cycliques à l'échelle microscopique.

Dans le chapitre III, nous avons observé ces microstructures générées par les essais mécaniques sur des échantillons de nickel avec et sans hydrogène par MET. Une étude statistique des distributions des murs et des chenaux ainsi que des essais de nanoindentation ont été réalisés afin de dimensionner et de tester mécaniquement ces phases obtenues pour différentes amplitudes de déformation plastiques à l'échelle microscopique. D'autre part, des observations par MET ainsi que des mesures par calorimétrie ont permis de mettre en évidence une augmentation de la concentration de lacunes ainsi que la formation de cavités sur des échantillons de nickel pré-chargés en hydrogène. Ces hétérogénéités sont reliées à l'échelle atomique.

Enfin, les chapitres suivants sont concentrés sur la détermination des paramètres mécaniques à partir de calculs à l'échelle atomique. Nous avons évalué les constantes d'élasticité du nickel monocristallin en présence d'hydrogène et de lacunes dans le chapitre IV. Ces constantes d'élasticité permettent de déterminer le module d'Young du matériau en présence du soluté qui sont directement utilisables à l'échelle macroscopique, les résultats obtenus confortent nos constatations expérimentales. Le chapitre V rapporte les effets de l'hydrogène, lacunes et amas de lacunes sur la stabilité des structures de dipôles de dislocations coins. Les phases murs observées à l'échelle microscopique sont principalement constituées de cette configuration pour les dislocations. De plus, nous avons aussi calculé la contrainte critique nécessaire pour rompre l'équilibre d'un dipôle de dislocation en présence du soluté et de lacunes formées par l'incorporation de l'hydrogène. Cette contrainte critique n'est cependant utilisables sur les processus de plasticité qu'à l'échelle atomique.

Les interconnexions de ces paramètres entre les différentes échelles et résumées dans le tableau VI.1 mettent en avant l'importance d'une approche multi-échelle pour analyser les conséquences de l'hydrogène sur la réponse mécanique du nickel sollicité en fatigue. Le tableau VI.2 synthétise les effets du soluté lorsqu'il est pré-chargé dans le nickel monocristallin déformé en fatigue pour les différents stades de déformation plastique.

Table VI.2: *Impact of pre-charged hydrogen (incorporated by cathodic polarisation, $C_H \sim 4 \times 10^{-4}$ H/Ni) on parameters determined at different deformation stages. τ_{eff} and τ_X effective and back stresses, f_w volume fraction of wall structure, ρ_i and τ_i dislocation densities and internal stresses induced by wall and channel structures, Ha the hardness, τ_{max}^{RSS} maximum resolved shear stress, C_{Vac} vacancy concentration, C_{ij} elastic constants and τ_P the critical passing stress.*

	Stage II ₀	Stage III ₀	Stage III
	Softening	Softening	Hardening
Macroscopic			
Curves analysis	$\tau_{eff} \searrow$ $\tau_X \searrow$	$\tau_{eff} \searrow$ $\tau_X \nearrow$	$\tau_{eff} \searrow$ $\tau_X \nearrow$
Microscopic	$f_w \searrow$ $\rho_w \nearrow, \tau_w \nearrow$	$f_w \searrow$ $\rho_w \nearrow, \tau_w \nearrow$	$f_w \searrow$ $\rho_w \nearrow ++, \tau_w \nearrow ++$
TEM	$\rho_c \searrow, \tau_c \searrow$	$\rho_c \searrow, \tau_c \searrow$	$\rho_c \searrow, \tau_c \searrow$
Nano-indentation	ECNI: <i>ex-situ</i> : $Ha \searrow$ <i>in-situ</i> : $Ha \nearrow$	ECNI: <i>ex-situ</i> : $Ha \searrow$	ECNI: <i>ex-situ</i> : $Ha \searrow$ <i>in-situ</i> : $Ha \nearrow$
DSC	τ_{max}^{RSS} : no deconvolution $C_{Vac}(II_0) > C_{Vac}(\gamma_p = 0)$	$ \Delta\tau_{max}^{RSS} _w \nearrow$ $C_{Vac}(III_0) > C_{Vac}(II_0)$	$ \Delta\tau_{max}^{RSS} _w \nearrow$ $C_{Vac}(III) > C_{Vac}(III_0)$
Atomic	$C_{ij} \searrow$	$C_{ij} \searrow$	$C_{ij} \searrow$
DFT	C_{ij} (with Vac) $\searrow --$	C_{ij} (with Vac) $\searrow --$	C_{ij} (with Vac) $\searrow --$
MD	$\tau_P \nearrow ++$ τ_P (with Vac) \nearrow	$\tau_P \nearrow ++$ τ_P (with Vac) \nearrow	$\tau_P \nearrow ++$ τ_P (with Vac) \nearrow

Lorsque l'hydrogène est incorporé par voie électrochimique, un adoucissement de la contrainte à saturation a été constaté pour les stades II₀ et III₀ et un durcissement mineur a été observé pour le stade III à partir de mesures à l'échelle macroscopique. Les contraintes internes τ_{eff} et τ_X représentant respectivement les interactions à courte et longue distances entre les dislocations ont aussi été évaluées selon la méthode de Dickson *et al.* [53, 54] pour différentes amplitudes de déformation plastique. Nous avons observé que la contrainte effective τ_{eff} qui représente la contrainte τ_c dans la phase chenel et diminue quelque soit le stade de déformation. Cette diminution peut se traduire par une augmentation locale de la mobilité des dislocations, ce qui conforte le rôle majeur du modèle HELP à l'échelle de cette phase. En revanche, la contrainte à longue portée τ_X diminue au stade II₀ et augmente aux stades III₀ et III en présence d'hydrogène. Il est difficile d'expliquer cette évolution à partir des résultats obtenus à l'échelle macroscopique car elle fournit une information limitée sur l'évolution des hétérogénéités en fonc-

tion de l'amplitude de déformation plastique à cette échelle.

Par conséquent, à l'aide du MET nous avons réalisé des analyses statistiques des microstructures induites par la fatigue sur des échantillons de nickel en présence et en absence d'hydrogène. Lorsque le monocristal est sollicité cycliquement parallèlement à la direction $\langle 001 \rangle$, il développe principalement une microstructure considérée comme biphasée constitué d'une phase mur et d'une phase chenal en accord avec la littérature. Nous avons observé que l'hydrogène réduit la fraction volumique des murs f_w pour chaque stade de déformation, mais augmente la densité de dislocations ρ_w et la contrainte induite par cette phase τ_w avec une évolution très marquée au stade de déformation III. A l'inverse, la densité de dislocations ρ_c et la contrainte générée dans les chenaux τ_c diminuent en présence du soluté quelque soit le stade de déformation.

D'autre part, nous avons aussi constaté une compétition entre adoucissement et durcissement en réalisant des essais de nanoindentation *ex-situ* et *in-situ* sur des systèmes nickel-hydrogène déformés cycliquement. En effet, une augmentation de la dureté a été observée lorsque les essais de nanoindentation électrochimique sont réalisés *in-situ* sur des échantillons de nickel pré-déformé cycliquement à différentes amplitudes de déformation plastique. Ce durcissement observé a pu être associé à des mécanismes d'épinglage des dislocations par le soluté. En présence de l'hydrogène, une contrainte plus élevée est nécessaire à déplacer la dislocation, mécanisme qui a déjà été suggéré par des simulations de dynamique des dislocations dans la littérature [212]. En revanche, lorsque les échantillons sont pré-chargés en hydrogène puis déformés cycliquement et vieillissent pendant plusieurs mois, une diminution de la dureté a été notée quelque soit l'amplitude de la déformation plastique. Dans cette situation, seul l'hydrogène piégé est présent dans le nickel monocristallin et d'autres mécanismes entre en jeu permettant ainsi la diminution de la dureté. Des essais de nanoindentation liés à de l'ECCI ont permis aussi de quantifier la contrainte maximale de cisaillement agissant sur les systèmes de glissement τ_{max}^{RSS} lorsque l'indent touche une phase chenale et une phase mur séparément. Dans une phase mur contenant une densité de dislocations élevée, ces défauts deviennent des sources permettant la nucléation de dislocations qui réduisent la valeur de τ_{max}^{RSS} . Dans une phase chenale relativement pauvre en dislocations, l'indent ne touche pas ces défauts mais leurs champs de contrainte de nature élastique induisent une augmentation de τ_{max}^{RSS} . Ces effets de la microstructure ont été déjà notés dans la littérature [214, 215] et provoquent une déconvolution de la distribution de cette contrainte critique pour les stades de déformation III₀ et III. Nous avons aussi noté que la contrainte induite par les murs diminue plus fortement en présence d'hydrogène.

Ensuite, la concentration de lacunes induite par l'incorporation du soluté et les sollicitations cycliques a été mesurée par calorimétrie (DSC). Nous avons noté que cette concentration aug-

mente pour chaque stade de déformation plastique lorsque l'hydrogène est pré-chargé par voie électrochimique, mais reste inférieure à la concentration de lacunes lorsque le soluté est incorporé dans le métal sans déformation plastique.

Les interactions entre les états de contrainte, l'hydrogène et les défauts cristallins produits, y compris les lacunes et dislocations dépendent en partie des propriétés d'élasticité du cristal. Les conséquences de l'incorporation du soluté sur les propriétés élastiques du nickel ont été déterminées à l'aide de calculs *ab initio* et d'essais de traction sur un monocristal de nickel orienté parallèlement à la direction $\langle 001 \rangle$. Nous suggérons que la dégradation des propriétés d'élasticité du métal dépend principalement de la présence des défauts tels que les lacunes et les amas de lacunes formés par l'incorporation de l'hydrogène plus que du soluté lui-même.

Enfin, nous avons quantifié les effets du soluté, des lacunes et des amas de lacunes sur la stabilité des dipôles de dislocations coins à l'échelle atomique. Le soluté induit une réduction de la distance de dissociation entre les dislocations partielles et une augmentation de la contrainte nécessaire pour rompre l'équilibre du dipôle. Cependant, la formation de lacunes et d'amas de lacunes atténue ces résultats.

Nous pouvons conclure sur l'analyse multi-échelle de cette étude et en déduire le caractère durcissant ou adoucissant de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques en reprenant le tableau VI.2 de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Le soluté durcit le métal dans la phase mur car l'effet du nuage de Cottrell augmente la contrainte nécessaire pour rompre l'équilibre d'un dipôle de dislocations. Cependant, les lacunes et les amas de lacunes formés par l'incorporation du soluté atténuent son effet durcissant. Nous pouvons alors conclure que l'hydrogène sous la forme d'une atmosphère de Cottrell a un effet durcissant intrinsèque et que les défauts produits par l'incorporation du soluté conduisent à un adoucissement. Les valeurs de dureté obtenues par les essais de nanoindentation appuient cette conclusion. Lorsque l'hydrogène est inséré *in-situ* lors de l'essai mécanique, peu de lacunes ont eu le temps d'être formées par l'incorporation de l'hydrogène car ce phénomène est "lent" [118, 137]. Le soluté ségrége dans les zones de tension de la dislocation épingle ce défaut et induit un durcissement. Lors des essais *ex-situ*, les lacunes ont eu le temps d'être formées (voire même une coalescence sous forme d'amas) et atténuent cet effet d'épingle. La compétition entre adoucissement et durcissement de la contrainte à saturation en présence d'hydrogène, observée à l'échelle macroscopique, peut alors être directement reliée à ces phénomènes constatés dans la phase mur et à l'écrantage élastique dû au soluté dans la phase chenal, caractérisé par la diminution de $\tau_{eff} = \tau_c$. Au stade de déformation II_0 , cet écrantage dans la phase chenal est prédominant devant les phénomènes observés dans la phase mur, provoquant ainsi la réduction de la contrainte τ_{as} en présence du soluté. Au stade de

déformation III₀, l'hydrogène durcit la phase mur, induisant l'augmentation de la contrainte interne τ_X qui est atténuée par les lacunes. Par conséquent, à ce stade de déformation, une réduction de τ_{as} est toujours constatée en présence du soluté. Au stade de déformation III, nous observons les mêmes effets de l'hydrogène que ceux décrits pour le stade III₀, à l'exception de la densité de dislocations évaluée dans la phase mur (ρ_w). A ce stade de déformation, la densité de dislocations est très élevée dans cette phase induisant un autre facteur augmentant la contrainte τ_X . A ces amplitudes de déformation plastique, la concentration de lacunes n'est pas suffisante pour atténuer cette augmentation la contrainte τ_X , provoquant ainsi le durcissement du cristal.

Ces conclusions sont faites dans le cas où l'hydrogène est inséré dans le nickel par voie électrochimique mais elles peuvent également être appuyées avec les résultats obtenus avec un chargement chimique de l'hydrogène. Lorsque le soluté est incorporé par voie chimique, nous avons noté une augmentation de la concentration en hydrogène et une diminution de la concentration de lacunes par rapport à un chargement voie électrochimique pour un même temps d'insertion du soluté. Le tableau VI.3 présente un récapitulatif des concentrations en hydrogène et en lacunes dans les systèmes nickel-hydrogène avant les sollicitations cycliques.

Table VI.3: *Initial hydrogen and vacancy concentrations measured respectively by TDS and DSC on nickel-hydrogen specimens before the fatigue tests.*

Hydrogen incorporation			C_H (H/Ni)	C_{Vac} (Vac/Ni)
Methods	Temperature (K)	Time (h)		
Cathodic polarisation	298	72	4×10^{-4}	4×10^{-4}
Chemical charging	323	24	8×10^{-4}	3×10^{-4}

Lorsque le soluté est incorporé par voie chimique, l'augmentation de la concentration en hydrogène induit un écrantage élastique plus important dans la phase chenal, réduisant de manière plus importante la contrainte effective τ_{eff} (voir la figure II.10(a)). En revanche, la réduction de la concentration de lacunes formées par l'incorporation de l'hydrogène sous l'effet de la température induit le durcissement par solution solide des dipôles dans la phase mur. Ceci explique pourquoi nous observons une augmentation de la contrainte à longue portée τ_X pour chaque stade de déformation lorsque le soluté est inséré par voie chimique. Un résumé des effets de l'hydrogène et des lacunes formées par l'incorporation du soluté sur la contrainte τ_X est proposé sur la figure VI.1.

Lorsque le soluté est inséré par voie chimique, l'augmentation de la contrainte à longue portée τ_X semble être principalement due à un durcissement par solution solide des dipôles dislocations coins (illustrée en ① sur la figure VI.1). Ensuite, un amortissement des effets de l'hydrogène a été noté en présence de lacunes et d'amas de lacunes dans l'atmosphère de Cottrell. Les lacunes formées par l'hydrogène induisent un champs de déplacement qui diminue la contrainte τ_X et

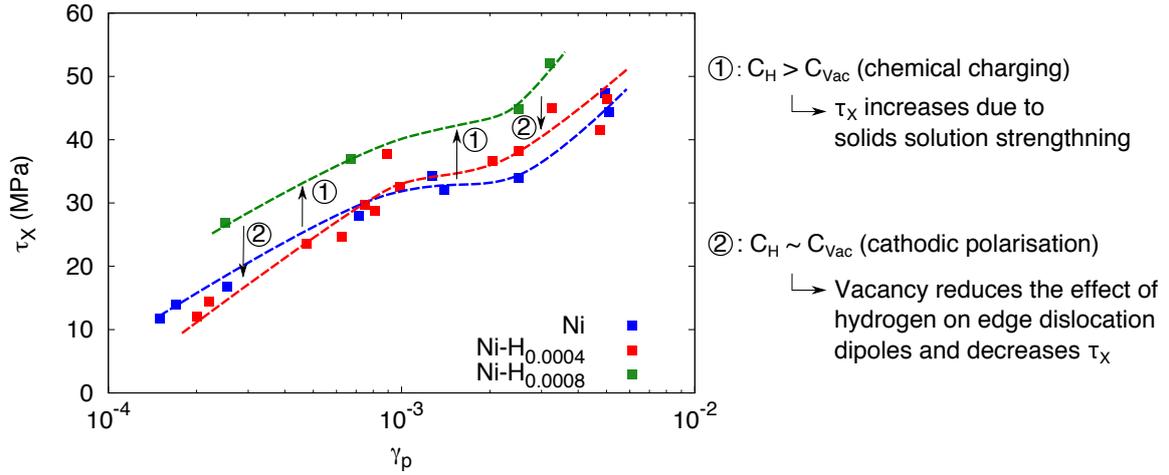


Figure VI.1: *Back stress τ_X of Ni-H systems with several hydrogen concentration as function of the plastic deformation.*

atténué l'effet du soluté, comme il est illustré en ② sur la figure VI.1.

Les essais cycliques sur le nickel avec et sans soluté sont dépendants des propriétés induites dans les phases mur et chenal, en particulier l'évolution de la microstructure. Par conséquent, il est nécessaire de clarifier l'effet de l'hydrogène sur les mécanismes d'évolution des densités de dislocations dans ces phases. Nous utilisons ici les modèles proposés dans les travaux de Gaudin and Gentet [20, 316].

VI.2 Dislocation densities prediction from plasticity models for cyclically strained nickel and nickel-hydrogen systems

Les modèles d'évolution des densités de dislocations présentés dans les thèses de Gaudin et Gentet ont pour objectif de décrire le comportement mécanique d'un métal CFC (acier austénitique inoxydable polycristallin) déformé cycliquement à partir des mécanismes d'évolution des densités de dislocations pour différentes amplitudes de déformation plastique [20, 316]. La structure de déformation est décrite par un schéma composite (voir la figure VI.2) avec une phase mur et une phase chenal sans distinction des dislocations vis et coins. La dynamique du système est décrite par trois types de densités de dislocations qui sont:

- les dislocations mobiles dans les chenaux ρ_c
- les dipôles de dislocations dans les murs ρ_{dw}
- les dislocations polarisées dans un mur à la frontière d'un chenal ρ_{pw} .

Une représentation schématique de ces populations est présentée sur la figure VI.2 [20].

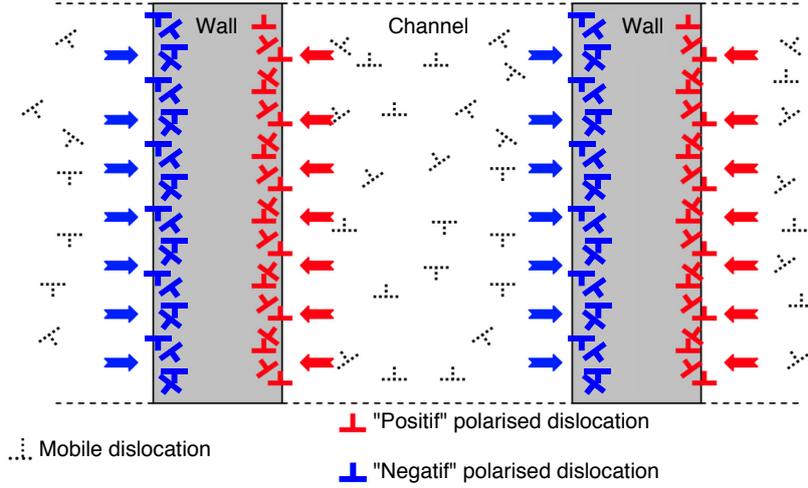


Figure VI.2: *Sketch of the different type of dislocation densities between channel and wall structures used in the dislocation models [20].*

L'évolution de ces densités de dislocations en fonction de la déformation est décrite par les équations suivantes:

$$\begin{aligned}
 d\rho_c &= C_1\sqrt{\rho_c}d\gamma_p - C_2\rho_c d\gamma_p - d\rho_{dw}^{multi} - d\rho_{pw}^{flux} \\
 d\rho_{dw} &= (C_3\sqrt{\rho_c})d\gamma_p - C_4\rho_{dw}d\gamma_p - C_5\rho_{dw}^2 dt \\
 d\rho_{pw} &= C_6\sqrt{\rho_c}d\gamma_p + C_7\sqrt{\rho_{pw}}d\gamma_p
 \end{aligned}
 \tag{VI.1}$$

Chaque terme de ces équations correspondent aux mécanismes présentés ci-après¹:

- Mécanisme de multiplication de dislocations mobiles et polarisées.
- Mécanisme d'annihilation de deux dislocations de signes opposés dans les chenaux.
- Mécanisme de formation de dipôles dans les chenaux.
- Mécanisme de transfert de dislocations mobiles en dislocations polarisées aux interfaces murs/chenaux.
- Mécanisme d'annihilation des dipôles dans les murs.
- Mécanisme de restauration des dipôles avec le temps.

Cette liste n'est pas exhaustive, mais elle représente les mécanismes les plus impliqués dans les différents comportements mécaniques observés dans le matériau lorsqu'il est sujet à des déformations cycliques. Ici, les termes C_1 - C_7 sont des constantes propres au matériau et sont détaillées dans les travaux de thèse de Gaudin et Gentet [20, 316]. Dans ce manuscrit, l'objectif

¹La couleur de police est identique entre de chaque terme et le mécanisme correspondant.

n'est pas de reproduire les boucles d'hystérésis du nickel avec et sans l'hydrogène par des simulations mais plutôt de présenter les effets du soluté sur ces mécanismes à partir des résultats obtenus.

Dans la phase chenal, le mécanisme privilégié est le **phénomène de multiplication de dislocations** dans un réseau d'obstacles ponctuels. Ce processus se réalise par le balayage de la ligne de dislocation mobile entre deux points d'ancrage (les obstacles ponctuels) qui induit l'accroissement de la longueur de ligne. En présence du soluté, le nombre de ces obstacles augmente (soluté et lacunes induites par l'incorporation de l'hydrogène) mais l'allongement de la ligne de dislocation diminue car l'hydrogène réduit la tension de ligne d'une dislocation. Par conséquent, une compétition de ces mécanismes perturbera le phénomène de multiplication de dislocations dans la phase chenal.

D'autre part, des processus **d'annihilation de dislocations vis de vecteurs de Burgers de signes opposés** sont aussi constatés lorsque le métal, en présence ou non de l'hydrogène, est déformé irréversiblement. Dans les métaux CFC, les dislocations vis se dissocient et peuvent se déplacer par glissement dévié. Or, il a été montré numériquement et expérimentalement dans la littérature que l'hydrogène perturbe ce mouvement [143, 144, 160, 161]. Par conséquent, le soluté semble réduire ce processus d'annihilation.

La sollicitation étant cyclique, **des dipôles de dislocations sont formés**. Dans la section I.3.D de ce manuscrit, une présentation des différents mécanismes de formation des dipôles de dislocations coins a été réalisée. La formation de ces boucles a lieu dans la phase chenal mais il est admis qu'elles sont repoussées suffisamment rapidement dans la phase mur pour ne pas être prises en compte dans l'expression de $d\rho_c$ des équations (VI.1) [20]. Dans ces travaux, peu d'effets ont été notés sur la formation de ces défauts.

Enfin, le dernier mécanisme de ce modèle décrivant le mouvement des dislocations dans les chenaux est le **mécanisme de transfert de dislocations mobiles en dislocations polarisées aux interfaces des murs/chenaux**. Tout comme la formation de dipôle dans la phase chenal, aucun effet du soluté n'a été constaté dans ces travaux. D'autre part, **des phénomènes de multiplications des dislocations polarisées** sont constatés lorsqu'un métal CFC est déformé cycliquement, similaires aux phénomènes observés dans la phase chenal. Par conséquent, le soluté affecte uniquement le **phénomène de multiplication de dislocations** dû à une augmentation du nombre d'obstacles et une diminution de l'allongement de la ligne de dislocation.

Les dipôles de dislocations sont formés dans la phase chenal et ensuite déplacés dans la phase mur. Lorsque la hauteur entre les dislocations coins est trop élevée, les dislocations n'interagissent pas entre elles. Dans le chapitre V, nous avons observé qu'il était difficile d'évaluer

cette valeur par des calculs à l'échelle atomique car l'interaction entre les dislocations est très dépendante du potentiel choisi. Dans le cas d'un potentiel EAM, cette valeur a pu être estimée à 42 nm alors que la hauteur maximale a été évaluée à 18 nm pour un potentiel MEAM choisi à 0 K. Lorsque la hauteur entre les dislocations est trop faible, **un processus d'annihilation des dipôles de dislocations** est constaté, induisant la formation de débris tels que des lacunes, dipôles fautés et tétraèdres de fautes d'empilement [92–94]. Dans le chapitre V, nous avons constaté que le soluté augmente la contrainte nécessaire pour rompre l'équilibre d'un dipôle, autrement dit, l'hydrogène stabilise cette configuration. Par conséquent, le soluté doit diminuer la probabilité d'observer l'annihilation de dipôles de dislocations coins.

Le dernier mécanisme présenté par ces modèles est **la restauration par le temps des dipôles de dislocation**. Ce processus décrit la destruction des dipôles durant une étape de relaxation où cette configuration s'annihile de façon plus ou moins spontanée dans le temps [55]. Dans cette étude, pas d'information sur l'évolution de ce mécanisme a été obtenue en présence d'hydrogène. Cependant, il faut noter que ce phénomène est dépendant de la probabilité de montée des dislocations qui dépend elle-même de la température.

D'autre part, les mécanismes d'évolution des densités de dislocations sont directement liés à l'évolution de concentration de lacunes qui a été rappelée dans la section I.3.D de ce manuscrit (équation (I.23)). En utilisant le modèle simple développé par Essmann et Mughrabi, la concentration de lacunes devient à saturation [67]:

$$C_V^{sat} = \frac{h_{min}^2 b}{4y_p \Omega_A} \rho^{sat} \quad (\text{VI.2})$$

Avec Ω_A le volume atomique du nickel. Ainsi, dans la phase mur, lorsque le soluté est incorporé, une compétition entre la distance d'absorption d'une lacune par une dislocation y_p et la distance d'annihilation de dipôle h_{min} entre en jeu. La figure III.35 montre une production de lacunes plus élevée lorsque le soluté est incorporé en fonction de la densité de dislocations. Par conséquent, soit la distance y_p est diminuée, soit la distance h_{min} est augmentée (ou les deux phénomènes sont observés) en présence de l'hydrogène. Dans les travaux de Li *et al.*, les auteurs ont montré que l'hydrogène stabilise une lacune lorsqu'une dislocation balaye ce défaut ponctuel [317]. Autrement dit, la distance y_p doit diminuer pour que la lacune en présence de l'hydrogène soit absorbée par la dislocation, expliquant l'augmentation de production de lacunes lorsque le soluté est incorporé.

Une fois l'évolution de la densité de dislocations de chaque phase connue, il est possible de

déterminer la contrainte générée par ces phases avec l'équation suivante:

$$\tau_i = \alpha_i \mu (C_H, C_{Vac}) b \sqrt{\rho_i} + \Delta \tau_i (C_H, C_{Vac}) \quad (\text{VI.3})$$

Avec le premier terme égal au durcissement de chaque phase décrit par les dislocations et le second terme égal au durcissement/adoucissement observé par solution solide de l'incorporation de soluté C_H , la formation de lacunes C_{Vac} . Nous avons constaté que la contrainte induite par la phase chenale diminue plus en fonction de la concentration en hydrogène qu'en fonction de la concentration de lacunes. Par conséquent, le second terme décrivant le durcissement par solution solide est mineur dans cette phase. Dans la chapitre V, nous avons observé un durcissement par insertion en solution solide de l'hydrogène, atténué par l'incorporation de lacune. Donc, le durcissement de la phase mur varie en fonction de la concentration d'hydrogène et de lacunes par les modèles de la littérature [67, 89].

D'autre part, dans la section III.4.A, nous avons observé un effet mineur du soluté sur les coefficients α_i à l'exception de α_w dans le stade II_0 où les formations des murs dipolaires est discutable. D'autre part, nous avons aussi observé que l'hydrogène seul réduit très faiblement E_{001} alors que la formation de lacunes et d'amas de lacunes induit une diminution plus importante de ce module. Autrement dit, la formation des défauts par l'incorporation du soluté réduit la rigidité entre les liaisons métalliques (soit un mécanisme HEDE indirect).

Enfin, le poids de chaque phase est pondéré par leur fraction volumique à une amplitude de déformation plastique donnée. Comme le soluté réduit la tension de ligne des dislocations, la fraction volumique des murs f_w diminue en présence du soluté. Donc, nous observons de manière plus importante les effets du soluté dans la phase chenale que dans la phase mur à l'échelle macroscopique.

En conclusion, l'hydrogène et les défauts induits par l'incorporation du soluté ont un effet notable sur la multiplication des dislocations mobiles et polarisées. Une compétition entre l'augmentation du nombre d'obstacles et la diminution de l'allongement de la ligne de dislocations est notée. D'autre part, le soluté réduit la probabilité d'annihilation des dislocations dans la phase inter-mur car il perturbe le glissement dévié des dislocations vis. Dans la phase mur, le soluté augmente la contrainte nécessaire pour rompre l'équilibre d'un dipôle de dislocations et semble réduire la hauteur minimale d'annihilation de dipôle de dislocations, effet qui est atténué par la formation de lacunes due à l'incorporation du soluté. D'autre part, nous avons noté que ces défauts réduisent les propriétés élastiques du nickel, donc une diminution du module de cisaillement est observé dans l'équation (VI.3). Enfin, dans le cas d'une configuration composite des structures des dislocations, l'effet de chaque phase est pondéré par la fraction volumique de ces

phases dans le métal pour une amplitude déformation plastique donnée. L'hydrogène réduisant la probabilité de glissement dévié des dislocations dans la phase chenel, la fraction volumique de murs est réduit en présence du soluté. Par conséquent, nous prédisons un effet plus important de l'écrantage élastique dans les phases chenaux à l'échelle macroscopique, expliquant la réduction de la contrainte à saturation. En revanche, à fortes amplitudes de déformation (stade de déformation III), la phase mur génère une contrainte relativement élevée qui contribuent de manière plus significative à τ_{as} en présence du soluté.

Conclusion

1 Conclusions

In this study, we have conducted a multi-scale investigation of the consequences of hydrogen on the mechanical response of nickel single crystals under fatigue. This work is motivated by the implications of the solute on the hydrogen embrittlement mechanisms and the lack of information in literature on the interactions between hydrogen and cyclic loadings in FCC metals. Previous work has shown that the incorporation of hydrogen reduces the saturation stress of single slip oriented nickel single crystal [160]. The latter study has been limited to the macroscopic response of single slip system under fatigue and to the evolution of the structure at smaller scales. We note also that the response of the crystal to cyclic solicitation in multi-slip oriented nickel single crystals is still unknown when the solute is incorporated.

The main conclusions of this study arise from the analysis of the results obtained from macroscopic scale down to the atomic scale and from the combination of both numerical and experimental techniques. In particular, we suggest that the incorporation of hydrogen to create Cottrell atmospheres leads to a hardening of nickel intrinsically. This hardening is counteracted by the formation of vacancies and vacancy clusters due to the presence of the solute. Therefore, the hydrogen-induced hardening or softening is a consequence of the competition between the Cottrell atmosphere-dislocation interactions and the vacancy and vacancy clusters-dislocation interactions.

The main results obtained at each investigated length scale, which lead to the general conclusion on the mechanical response of nickel single crystal under fatigue and in presence of hydrogen, are summarised here:

- Hydrogen induces a softening of the saturation stress for the deformation stage II_0 and III_0 and a small hardening is observed at deformation stage III.
- The saturation stress has been decomposed in terms of short-range and long-range inter-

actions of dislocations through the determination of the effective and the back stresses following the Dickson's method. Hydrogen insertion decreases the effective stress and favours the dislocation emission and mobility, which consolidates the major role of the HELP model on the embrittlement mechanism.

- TEM characterisation presents dislocation structures induced by fatigue in nickel and nickel-hydrogen systems in agreement with the literature. The fatigue tests lead to the formation of mainly two phases, which are called wall and channel structures. We have shown that the solute increases the size of the channel structures because hydrogen reduces the probability of cross-slip movement of dislocations.
- Statistical study of the developed microstructures has shown that hydrogen reduces the dislocation density and the stress induced by channel phases while the dislocation density and the stress induced by wall phases are increased by the presence of the solute.
- Nanoindentation tests have been performed on pre-strained nickel and nickel-hydrogen systems. The hydrogen-induced softening or hardening depends on the *ex-situ* or *in-situ* nature of the hydrogen charging during the mechanical test.
- The nanoindentation tests combined with ECCI on the dislocation structures have been used to determine the maximum resolved shear stress τ_{max}^{RSS} acting on the wall and channel phases. The deconvolution of the τ_{max}^{RSS} distributions permits to quantify the maximum stress on each phases separately for deformation stage III₀ and III in agreement with mechanisms presented in the literature. This technique indicates that the evolution of the critical stress required to nucleate dislocations follows the evolution of the stress induced by each dislocation structures.
- Vacancy concentration measurements have been performed after hydrogen incorporation. The vacancy concentration is larger when the solute is incorporated by cathodic polarisation compared to chemical charging for a given charging time, even if the hydrogen concentration is larger when the solute is incorporated by the latter.
- The vacancy concentration has been measured for nickel and nickel-hydrogen systems as function of the plastic strain amplitude. The increasing of the defect concentration due to the fatigue tests is larger in the case of hydrogen pre-charged samples. Fatigue tests on Ni-H systems lead to a decrease of the vacancy concentration, suggesting vacancy annihilation during cyclic deformation.

- The impact of hydrogen on the elastic properties of nickel single crystals has been also investigated with numerical and experimental approaches. The solute induces the formation of vacancies and vacancy clusters according to the SAV embrittlement model, which reduce the elastic properties of the metal more than the solute itself.
- We study the structure and the stability of edge dislocation dipoles interacting with hydrogen, vacancies and vacancy clusters from molecular dynamics simulations. The solute decreases the dissociation distance between partial dislocations and increases the critical passing stress of edge dislocation dipoles in agreement with elastic models describing the solid solution strengthening. The presence of vacancies and vacancy clusters attenuates the effects of the solute.

2 Perspectives

The work and the conclusions presented in this manuscript raise new questions on the effects of hydrogen and hydrogen-induced defects on the mechanisms of plasticity, the differences between the hydrogen-charging techniques and the dynamics of the system related to the formation of vacancies and vacancy clusters.

First, our investigations at atomic scale have been limited to edge dislocation dipoles and their stability in the presence of hydrogen and defects. However, a part of the mechanical response of Ni-H systems is related to the cross-slip processes acting in the channel structures. Previous studies have been devoted to the effects of hydrogen only on the screw component of the dislocation to clarify the most favourable segregation sites [143] and the evolution of the dissociation distance [144]. The latter study indicates that the solute increases the dissociation distance between partial screw dislocations and induces an increase of 55% of the cross-slip activation energy. Up to now, no information is available on the effects of the hydrogen-point defects interactions on the cross-slip probability. Another point dedicated to the evolution of the microstructure with the coupling between hydrogen and stress state has to be investigated more. In particular, comparisons between the dislocation models proposed in chapter VI and dislocation dynamics simulations could clarify the major contribution from the incorporation of the solute and/or from the stress.

Second, we have tested two H-charging modes: the cathodic polarisation and the chemical charging. We report the hydrogen concentration as function of the charging time with both techniques in figure 2.1(a). In the case of the chemical charging, we observe a large increasing of the hydrogen concentration beyond the plateau which can be associated to a change of the

microstructure. We suggest that hydrides can be formed or hydrogen diffusion is accelerated due to the formation of vacancy clusters during this hydrogen-charging regime.

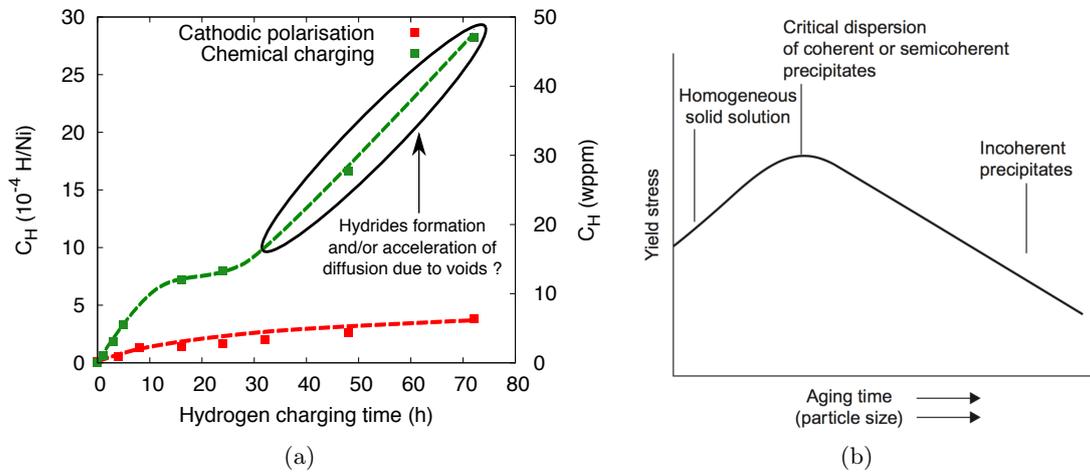


Figure 2.1: *Hydrogen concentration in nickel as a function of the hydrogen charging time when the solute is incorporated by cathodic polarisation (red) [169] and chemical charging (green) (a). Typical variation of the yield stress with aging time for an age-hardening aluminum alloy (b) [64].*

The formation of local hydrides as precipitates can have large implications on the yield stress. We illustrate the evolution of the yield stress with aging time in the case of an aluminium-copper alloy in figure 2.1(b). It can be seen that the formation of incoherent precipitates softens the material. In the work of Pezold *et al.*, the formation of local hydride in the tensile area of edge dislocation in nickel are discussed [145]. The authors have shown that the precipitates induce a strong and short-ranged shielding effect, which reduces the shear stress along the slip plane. Therefore, TEM observations of samples charged with the chemical charging technique have to be conducted to clarify the changes in the microstructure and the formation of hydrides and/or voids for large hydrogen concentrations.

Finally, several questions remain on the dynamics of the systems. In particular, the effects of the sorption and desorption times on the mechanical response are still unclear. In this study, measurements of the vacancy concentrations, TEM observations, and a part of the nanoindentation tests have been conducted after several days, weeks or months after the incorporation of hydrogen and the cyclic deformation of the specimens. The results obtained in this case show a softening effect of hydrogen due to the presence of defects while the *in-situ* nanoindentation tests, where the defects have not enough time to be created, indicate a hardening due to the solute. In the work of Fukai *et al.*, the authors have presented the variation of the lattice parameter as a function of the charging time (see figure I.29(a)) [137]. The evolution of the lattice parameters presented in their work highlights the kinetics of defect formation, which can be re-

lated to the development of internal stresses during hydrogen diffusion and the oversaturation of hydrogen-vacancy complexes [318]. To illustrate the dynamic effects due to the hydrogen sorption/desorption time on the mechanical properties, we conduct additional uniaxial tensile tests in the elastic regime on the same specimens presented in section IV.2.C. The initial hydrogen concentration was 4×10^{-4} H/Ni and the sample was aged at room temperature up to ~ 1000 h. We have measured the $\langle 001 \rangle$ oriented Young modulus and the vacancy concentration with the same protocol as described in Chapter III for several desorption times and the results are presented in figure 2.2(a).

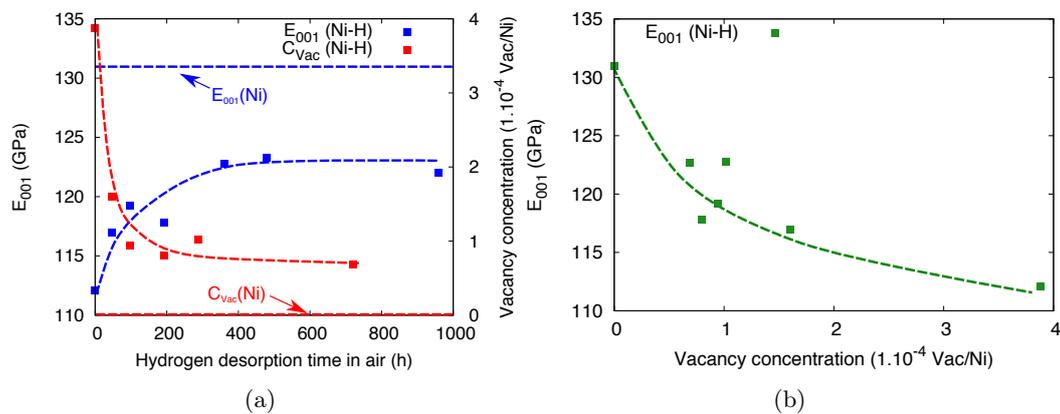


Figure 2.2: $\langle 001 \rangle$ Young's modulus and vacancy concentration in nickel-hydrogen systems as a function of the desorption time in room temperature (a). $\langle 001 \rangle$ Young's modulus as a function of the vacancy concentration (b).

It is clear from this figure that the elastic properties of the sample are recovered and the vacancy concentration decreases with the desorption time. Therefore, the kinetics between the hydrogen sorption and desorption and the defect formation may play a crucial role on the mechanical response of nickel single crystals.

References

- [1] C. Boyer. Hydrogène. *Techniques de l'ingénieur*, 1(J6368), 2012.
- [2] T. Graham. II. On the occlusion of hydrogen gas by metals. *Proceedings of the Royal Society of London*, 16:422–427, 1868.
- [3] W.H. Johnson. II. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids. *Proceedings of the Royal Society of London*, 23:168–179, 1875.
- [4] X. Feaugas and E. Andrieu. Corrosion sous contrainte: couplages mécano-chimique. In *Ecole Thématique Métallurgie*, 2016.
- [5] H. Sugimoto and Y. Fukai. Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: thermodynamical calculations. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(9):2327–2336, 1992.
- [6] Y. Fukai. *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [7] J.P. Hirth. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metallurgical Transactions A*, 11(6):861–890, 1980.
- [8] S.P. Lynch. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corrosion Reviews*, 30:105–123, 2012.
- [9] I.M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M.L. Martin, S. Wang, D.W. Gross, and K.E. Nygren. Hydrogen embrittlement understood. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46(3):1085–1103, 2015.
- [10] A. Oudriss. *Influence des hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2012.
- [11] J. Li. *Apport de l'ingénierie du joint de grain dans la problématique de la fragilisation par l'hydrogène de nature inter granulaire*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2017.

- [12] C. Labes and R.B. McLellan. Thermodynamic behavior of dilute palladium-hydrogen solid solutions. *Acta Metallurgica et Materialia*, 26(5):893–899, 1978.
- [13] R.J. Farraro and R.B. McLellan. Elastic properties of dilute palladium-hydrogen solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 39(7):781–785, 1978.
- [14] B. Osman Hoch. *Modelling of hydrogen diffusion in heterogeneous materials: implications of the grain boundary connectivity*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2015.
- [15] M. Lebiennu. Nickel et cobalt. *Techniques de l'ingénieur*, 1(M2454), 1983.
- [16] Société Eramet. Métallurgie du nickel. *Techniques de l'ingénieur*, 1(M2250), 1996.
- [17] P. Li, S.X. Li, Z.G. Wang, and Z.F. Zhang. Fundamental factors on formation mechanism of dislocation arrangements in cyclically deformed FCC single crystals. *Progress in Materials Science*, 56(3):328–377, 2011.
- [18] O.B. Pedersen. Overview no. 89 Mechanism maps for cyclic plasticity and fatigue of single phase materials. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(7):1221–1239, 1990.
- [19] X. Feaugas. *Contribution à la compréhension des mécanismes de déformation plastique et d'endommagement: un point de vue expérimental*. Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Université de Technologie de Compiègne, 1999.
- [20] D. Gentet. *Compréhension et modélisation du comportement mécanique cyclique anisotherme de l'acier austénitique AISI 216L(N)*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2009.
- [21] Z. S. Basinski and S. J. Basinski. Plastic deformation and work hardening. In F.R.N. Nabarro, editor, *Dislocations in solids*, volume 4, page 657. North Holland, 1979.
- [22] A.S. Argon. Mechanical properties of single phase crystalline media: deformation at low temperature. In R. W. Cahn and P. Haasen, editors, *Physical Metallurgy*, volume 3, pages 1877 – 1955, Oxford, 1996. North-Holland.
- [23] N. Hansen and X. Huang. Microstructure and flow stress of polycrystals and single crystals. *Acta Materialia*, 46(5):1827–1836, 1998.
- [24] X. Feaugas and H. Haddou. Effects of grain size on dislocation organization and internal stresses developed under tensile loading in FCC metals. *Philosophical Magazine*, 87(7):989–1018, 2007.

-
- [25] P.J. Woods. Low-amplitude fatigue of copper and copper-5 at. % aluminium single crystals. *Philosophical Magazine A*, 28(1):155–191, 1973.
- [26] A. T. Winter. A model for the fatigue of copper at low plastic strain amplitudes. *Philosophical Magazine A*, 30(4):719–738, 1974.
- [27] H. Haddou, M. Risbet, G. Marichal, and X. Feaugas. The effects of grain size on the cyclic deformation behaviour of polycrystalline nickel. *Materials Science and Engineering A*, 379(1):102–111, 2004.
- [28] H. Mughrabi. The cyclic hardening and saturation behaviour of copper single crystals. *Materials Science and Engineering*, 33(2):207–223, 1978.
- [29] X. Feaugas. On the origin of the tensile flow stress in the stainless steel AISI 316L at 300 K: back stress and effective stress. *Acta Materialia*, 47(13):3617–3632, 1999.
- [30] X. Feaugas and C. Gaudin. Different levels of plastic strain incompatibility during cyclic loading: in terms of dislocation density and distribution. *Materials Science and Engineering A*, 309-310:382–385, 2001.
- [31] X. Feaugas and P. Pilvin. A polycrystalline approach to the cyclic behaviour of F.C.C. alloys - intra-granular heterogeneity. *Advanced Engineering Materials*, 11(9):703–709, 2009.
- [32] P. Li, Z.F. Zhang, X.W. Li, S.X. Li, and Z.G. Wang. Effect of orientation on the cyclic deformation behavior of silver single crystals: comparison with the behavior of copper and nickel single crystals. *Acta Materialia*, 57(16):4845–4854, 2009.
- [33] J. Kratochvíl, M. Saxlovà, B. Devincre, and L. P. Kubin. On the sweeping of dipolar loops by gliding dislocations. *Materials Science and Engineering A*, 234-236:318–321, 1997.
- [34] L.P. Kubin and J. Kratochvíl. Elastic model for the sweeping of dipolar loops. *Philosophical Magazine A*, 80(1):201–218, 2000.
- [35] A.S. Cheng and C. Laird. Mechanisms of fatigue hardening in copper single crystals: the effects of strain amplitude and orientation. *Materials Science and Engineering*, 51(1):111–121, 1981.
- [36] J. Bretschneider, C. Holste, and B. Tippelt. Cyclic plasticity of nickel single crystals at elevated temperatures. *Acta Materialia*, 45(9):3775–3783, 1997.

- [37] B. Gong, Z. Wang, and Z. Wang. Cyclic deformation behavior and dislocation structures of [001] copper single crystals-I Cyclic stress-strain response and surface feature. *Acta Materialia*, 45(4):1365–1377, 1997.
- [38] B. Gong, Z. Wang, D. Chen, and Z. Wang. Investigation of macro deformation bands in fatigued [001] Cu single crystals by electron channeling contrast technique. *Scripta Materialia*, 37(10):1605–1610, 1997.
- [39] X.W Li, Z.G. Wang, G.Y Li, S.D. Wu, and S.X. Li. Cyclic stress-strain response and surface deformation features of [011] multiple-slip-oriented copper single crystals. *Acta Materialia*, 46(13):4497–4505, 1998.
- [40] T. Lepistö, V.-T. Kuokkala, and P. Kettunen. The PSB structure in multiple-slip oriented copper single crystals. *Scripta Metallurgica*, 18(3):245–248, 1984.
- [41] T.K. Lepistö, V.-T. Kuokkala, and P.O. Kettunen. Dislocation arrangements in cyclically deformed copper single crystals. *Materials Science and Engineering*, 81:457–463, 1986.
- [42] T.K. Lepistö and P.O. Kettunen. Comparison of the cyclic stress-strain behaviour of single- and $\langle 111 \rangle$ multiple-slip-oriented copper single crystals. *Materials Science and Engineering*, 83(1):1–15, 1986.
- [43] C. Blochwitz and U. Veit. Plateau behaviour of fatigued FCC single crystals. *Crystal Research and Technology*, 17(5):529–551, 1982.
- [44] C. Buque, J. Bretschneider, A. Schwab, and C. Holste. Dislocation structures in cyclically deformed nickel polycrystals. *Materials Science and Engineering A*, 300(1):254–262, 2001.
- [45] C. Buque. Persistent slip bands in cyclically deformed nickel polycrystals. *International Journal of Fatigue*, 23(6):459–466, 2001.
- [46] C. Buque. Dislocation structures and cyclic behaviour of [011] and [111]-oriented nickel single crystals. *International Journal of Fatigue*, 23(8):671–678, 2001.
- [47] C. Buque, J. Bretschneider, A. Schwab, and C. Holste. Effect of grain size and deformation temperature on the dislocation structure in cyclically deformed polycrystalline nickel. *Materials Science and Engineering A*, 319-321:631–636, 2001.
- [48] A. Schwab and C. Holste. Prediction of the cyclic stress-strain curve of polycrystalline nickel. *Acta Materialia*, 50(2):289–303, 2002.

-
- [49] X.W. Li, Z.G. Wang, and S.X. Li. Survey of plateau behaviour in the cyclic stress-strain curve of copper single crystals. *Philosophical Magazine Letters*, 79(9):715–719, 1999.
- [50] K. Mecke and C. Blochwitz. Saturation dislocation structures in cyclically deformed nickel single crystals of different orientations. *Crystal Research and Technology*, 17(6):743–758, 1982.
- [51] A.H. Cottrell. *Dislocations and plastic flow in crystals*. International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press, 1953.
- [52] X. Feaugas. Tensile and cyclic hardening: back and effective stresses concept and their applications. *Recent Research and Development in Material Science*, 4:35–64, 2003.
- [53] J.I. Dickson, L. Handfield, and G. L’Esperance. Cyclic softening and thermally activated deformation of titanium and zirconium. *Materials Science and Engineering*, 60(2):L3–L7, 1983.
- [54] 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*, 64(1):L7–L11, 1984.
- [55] X. Feaugas, S. Catalao, P. Pilvin, and M.-T. Cabrillat. On the evolution of cyclic deformation microstructure during relaxation test in austenitic stainless steel at 823 K. *Materials Science and Engineering A*, 483-484:422–425, 2008.
- [56] H. Mughrabi. Dislocation clustering and long-range internal stresses in monotonically and cyclically deformed metal crystals. *Revue de Physique Appliquée*, 23(4):367–379, 1988.
- [57] H. Mughrabi, T. Ungár, W. Kienle, and M. Wilkens. Long-range internal stresses and asymmetric x-ray line-broadening in tensile-deformed [001]-orientated copper single crystals. *Philosophical Magazine A*, 53:793–813, 1986.
- [58] H. Mughrabi. Dislocation wall and cell structures and long-range internal stresses in deformed metal crystals. *Acta Metallurgica*, 31(9):1367–1379, 1983.
- [59] J. Friedel. *Dislocations*. Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [60] J.P. Hirth and J. Lothe. *Theory of dislocations*. Wiley, 1982.
- [61] F.R.N. Nabarro. *Theory of crystal dislocations*. Dover Books on Physics and Chemistry. Dover Publications, 1987.

- [62] D. Caillard and J.L. Martin. *Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity*. Pergamon Materials Series. Elsevier Science, 2003.
- [63] V. Bulatov and W. Cai. *Computer Simulations of Dislocations*. Osmm Series. OUP Oxford, 2006.
- [64] D. Hull and D.J. Bacon. *Introduction to Dislocations*. Elsevier Science, fifth edition, 2011.
- [65] W. Cai and W.D. Nix. *Imperfections in Crystalline Solids*. MRS-Cambridge Materials Fundamentals. Cambridge University Press, 2016.
- [66] C. Fressengeas. *Mechanics of Dislocation Fields*. ISTE. Wiley, 2017.
- [67] U. Essmann, U. Gösele, and H. Mughrabi. A model of extrusions and intrusions in fatigued metals I. Point-defect production and the growth of extrusions. *Philosophical Magazine A*, 44(2):405–426, 1981.
- [68] J. Polák. On the role of point defects in fatigue crack initiation. *Materials Science and Engineering*, 92:71–80, 1987.
- [69] J. Polák and M. Sauzay. Growth of extrusions in localized cyclic plastic straining. *Materials Science and Engineering A*, 500(1):122–129, 2009.
- [70] R. D. Heidenreich and W. Shockley. Report. In *Conference on Strength of Solids*. University of Bristol, 1948.
- [71] S. Amelinckx. Structural aspects of stacking faults and fault propagation - the fine structure of dislocations. *Journal de Physique Colloques*, 35:1–33, 1974.
- [72] A. Asladines. *Etude par simulation numérique à l'échelle atomique de mécanismes élémentaires de la plasticité dans l'aluminium et le cuivre*. PhD thesis, Université de Paris 6, 1998.
- [73] C.B. Carter and I.L.F. Ray. On the stacking-fault energies of copper alloys. *Philosophical Magazine A*, 35(1):189–200, 1977.
- [74] B. Escaig. Sur le glissement dévié des dislocations dans la structure cubique à faces centrées. *Journal de Physique*, 29(2-3):225–239, 1968.
- [75] J. Bonneville and B. Escaig. Cross-slipping process and the stress-orientation dependence in pure copper. *Acta Metallurgica*, 27(9):1477–1486, 1979.

-
- [76] R.L. Segall, P.G. Partridge, and P.B. Hirsch. The dislocation distribution in face-centred cubic metals after fatigue. *Philosophical Magazine A*, 6(72):1493–1513, 1961.
- [77] F. Kroupa. Dislocation dipoles and dislocation loops. *Journal de Physique Colloques*, 27:154–167, 1966.
- [78] C. Erel, G. Po, T. Crosby, and Ghoniem N. Generation and interaction mechanisms of prismatic dislocation loops in fcc metals. *Computational Materials Science*, 140:32–46, 2017.
- [79] P.B. Price. On dislocation loops formed in zinc crystals during low temperature pyramidal glide. *Philosophical Magazine A*, 6(63):449–451, 1961.
- [80] J.T. Fourie and R.J. Murphy. Elongated dislocation loops and the stress-strain properties of copper single crystals. *Philosophical Magazine A*, 7(82):1617–1631, 1962.
- [81] W.G. Johnston and J.J. Gilman. Dislocation multiplication in lithium fluoride crystals. *Journal of Applied Physics*, 31(4):632–643, 1960.
- [82] P. Veyssi ere and F. Gr egori. Formation of prismatic loop alignments in crystals deformed in single slip. *Philosophical Magazine Letters*, 81(12):795–801, 2001.
- [83] N. Loutat and C. A. Johnson. The behaviour of jogs in dislocations. *Philosophical Magazine A*, 7(84):2051–2057, 1962.
- [84] A.S. Tetelman. The pinching-off of dislocation dipoles by glide. *Philosophical Magazine A*, 7(83):1801–1816, 1962.
- [85] J.R. Low and A.M. Turkalo. Slip band structure and dislocation multiplication in silicon-iron crystals. *Acta Metallurgica*, 10(3):215–227, 1962.
- [86] Z.S. Basinski. Work hardening: surface effects. dislocation distribution in deformed copper single crystals. *Discussions of the Faraday Society*, 38:93–102, 1964.
- [87] H. Wang. On the annihilation of dislocation dipoles in metals. *AIMS Materials Science*, 4:1231–1239, 2017.
- [88] U. Essmann and M. Rapp. Slip in copper crystals following weak neutron bombardment. *Acta Metallurgica*, 21(9):1305–1317, 1973.
- [89] U. Essmann and H. Mughrabi. Annihilation of dislocations during tensile and cyclic deformation and limits of dislocation densities. *Philosophical Magazine A*, 40(6):731–756, 1979.

- [90] B. Tippelt, J. Breitschneider, and P. Hähner. The dislocation microstructure of cyclically deformed nickel single crystals at different temperatures. *Physica Status Solidi A*, 163(1):11–26, 1997.
- [91] S. Catalao, X. Feaugas, P. Pilvin, and M.-T. Cabrillat. Dipole heights in cyclically deformed polycrystalline AISI 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 400-401:349–352, 2005.
- [92] P. Veysière. The weak-beam technique applied to the analysis of materials properties. *Journal of Materials Science*, 41(9):2691–2702, 2006.
- [93] H. Wang, D. Xu, R. Yang, and P. Veysière. The transformation of edge dislocation dipoles in aluminium. *Acta Materialia*, 56(17):4608–4620, 2008.
- [94] H. Wang, D. Xu, D. Rodney, P. Veysière, and R. Yang. Atomistic investigation of the annihilation of non-screw dislocation dipoles in Al, Cu, Ni and γ -TiAl. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(2):025002, 2013.
- [95] J.J. Gilman. Influence of dislocation dipoles on physical properties. *Discussions of the Faraday Society*, 38:123–137, 1964.
- [96] H. Mecking and U.F. Kocks. Kinetics of flow and strain-hardening. *Acta Metallurgica*, 29(11):1865–1875, 1981.
- [97] G.I. Taylor. The mechanism of plastic deformation of crystals. part I.-Theoretical. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 145(855):362–387, 1934.
- [98] F.R.N. Nabarro, Z.S. Basinski, and D.B. Holt. The plasticity of pure single crystals. *Advances in Physics*, 13(50):193–323, 1964.
- [99] Z.S. Basinski. Forest hardening in face centred cubic metals. *Scripta Metallurgica*, 8(11):1301–1307, 1974.
- [100] H. Mughrabi. The α -factor in the Taylor flow-stress law in monotonic, cyclic and quasi-stationary deformations: Dependence on slip mode, dislocation arrangement and density. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 20(6):411–420, 2016.
- [101] J. Man, K. Obrtlík, and J. Polák. Extrusions and intrusions in fatigued metals. part I. State of the art and history. *Philosophical Magazine*, 89(16):1295–1336, 2009.

-
- [102] J. Polák. Mechanisms and kinetics of the early fatigue damage in crystalline materials. *Materials Science and Engineering A*, 468-470:33–39, 2007.
- [103] D. Setman, E. Schaffler, E. Korznikova, and M.J. Zehetbauer. The presence and nature of vacancy type defects in nanometals detained by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering A*, 493(1-2):116–122, 2008.
- [104] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall, and X. Feugas. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel. *Acta Materialia*, 60(19):6814–6828, 2012.
- [105] D. Guedes, A. Oudriss, S. Frappart, G. Courlit, S. Cohendoz, P. Girault, J. Creus, J. Bouhattate, A. Metsue, F. Thebault, L. Delattre, D. Koschel, and X. Feugas. The influence of hydrostatic stress states on the hydrogen solubility in martensitic steels. *Scripta Mater*, 84-85:23–26, 2014.
- [106] S.P. Lynch. Mechanistic and fractographic aspects of stress-corrosion cracking (SCC). In V.S. Raja and T. Shoji, editors, *Stress Corrosion Cracking*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, pages 3–89. Woodhead Publishing, 2011.
- [107] R. Kirchheim, B. Somerday, and P. Sofronis. Chemomechanical effects on the separation of interfaces occurring during fracture with emphasis on the hydrogen-iron and hydrogen-nickel system. *Acta Materialia*, 99:87–98, 2015.
- [108] X. Feugas and D. Delafosse. Interactions hydrogène/défauts cristallins: effets sur la plasticité et la rupture. In *Ecole Thématique M2Corr: Mécanique - Microstructure - Corrosion*, 2018.
- [109] A.R. Troiano. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. *Transactions of American Society for Metals*, 52:54–60, 1960.
- [110] R.A Oriani. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metallurgica*, 18(1):147–157, 1970.
- [111] R.A. Oriani and P.H. Josephic. Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels. *Acta Metallurgica*, 22(9):1065–1074, 1974.
- [112] R.A. Oriani and P.H. Josephic. Hydrogen-enhanced load relaxation in a deformed medium-carbon steel. *Acta Metallurgica*, 27(6):997–1005, 1979.

- [113] S.P. Lynch. Hydrogen embrittlement and liquid-metal embrittlement in nickel single crystals. *Scripta Metallurgica*, 13(11):1051–1056, 1979.
- [114] N.J. Petch and P. Stables. Delayed fracture of metals under static load. *Nature*, 169(4307):842–843, 1952.
- [115] N.J. Petch. XXX. The lowering of fracture-stress due to surface adsorption. *Philosophical Magazine*, 1(4):331–337, 1956.
- [116] R.B. McLellan and Z.R. Xu. Hydrogen-induced vacancies in the iron lattice. *Scripta Materialia*, 36(10):1201–1205, 1997.
- [117] M. Nagumo. Function of hydrogen in embrittlement of high-strength steels. *ISIJ International*, 41:590–598, 2001.
- [118] Y. Fukai. Formation of superabundant vacancies in M-H alloys and some of its consequences: a review. *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357:263–269, 2003.
- [119] N.Z. Carr and R.B. McLellan. The thermodynamic and kinetic behavior of metal-vacancy-hydrogen systems. *Acta Materialia*, 52(11):3273–3293, 2004.
- [120] K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki, and M. Nagumo. Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals. *Acta Materialia*, 56(18):5158–5167, 2008.
- [121] B.J. Makenas and H.K. Birnbaum. Phase changes in the niobium-hydrogen system I: Accommodation effects during hydride precipitation. *Acta Metallurgica*, 28(7):979–988, 1980.
- [122] H. Verhoff. Hydrogen related material problems. In Helmut Wipf (eds.) H. Wipf (auth.), editor, *Hydrogen in Metals III: Properties and Applications*, Topics in Applied Physics 73. Springer Berlin Heidelberg, 1997.
- [123] D.F. Teter, I.M. Robertson, and H.K. Birnbaum. The effects of hydrogen on the deformation and fracture of β -titanium. *Acta Materialia*, 49(20):4313–4323, 2001.
- [124] C. D. Beachem. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement"). *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3(2):441–455, 1972.
- [125] H.K. Birnbaum and P. Sofronis. Hydrogen-enhanced localized plasticity: a mechanism for hydrogen-related fracture. *Materials Science and Engineering A*, 176(1):191–202, 1994.

-
- [126] P. Sofronis, Y. Liang, and N. Aravas. Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys. *European Journal of Mechanics A*, 20(6):857–872, 2001.
- [127] D. Delafosse and T. Magnin. Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems. *Engineering Fracture Mechanics*, 68(6):693–729, 2001.
- [128] R. Kirchheim. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background. *Acta Materialia*, 55(15):5129–5138, 2007.
- [129] R. Kirchheim. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. II. Experimental evidence and consequences. *Acta Materialia*, 55(15):5139–5148, 2007.
- [130] E.O. Wollan, J.W. Cable, and W.C. Koehler. The hydrogen atom positions in face centered cubic nickel hydride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(9):1141–1143, 1963.
- [131] A. Metsue, A. Oudriss, and X. Feaugas. Hydrogen solubility and vacancy concentration in nickel single crystals at thermal equilibrium: New insights from statistical mechanics and *ab initio* calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 656:555–567, 2016.
- [132] E. Wimmer, W. Wolf, J. Sticht, P. Saxe, C. B. Geller, R. Najafabadi, and G. A. Young. Temperature-dependent diffusion coefficients from *ab initio* computations: hydrogen, deuterium, and tritium in nickel. *Physical Review B*, 77:134305, 2008.
- [133] Y.W. You, X.S. Kong, X.B. Wu, Y.C. Xu, Q.F. Fang, J.L. Chen, G.N. Luo, C.S. Liu, B.C. Pan, and Z. Wang. Dissolving, trapping and detrapping mechanisms of hydrogen in BCC and FCC transition metals. *AIP Advances*, 3(1):012118, 2013.
- [134] R. Nazarov, T. Hickel, and J. Neugebauer. *Ab initio* study of H-vacancy interactions in FCC metals: Implications for the formation of superabundant vacancies. *Physical Review B*, 89:144108, 2014.
- [135] D. Connétable, Y. Wang, and D. Tanguy. Segregation of hydrogen to defects in nickel using first-principles calculations: the case of self-interstitials and cavities. *Journal of Alloys and Compounds*, 614:211–220, 2014.
- [136] R. Matsumoto, M. Sera, and N. Miyazaki. Hydrogen concentration estimation in metals at finite temperature using first-principles calculations and vibrational analysis. *Computational Materials Science*, 91:211–222, 2014.

- [137] Y. Fukai, Y. Shizuku, and Y. Kurokawa. Superabundant vacancy formation in Ni-H alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 329(1):195–201, 2001.
- [138] S. Harada, S. Yokota, Y. Ishii, Y. Shizuku, M. Kanazawa, and Y. Fukai. A relation between the vacancy concentration and hydrogen concentration in the Ni-H, Co-H and Pd-H systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406:247–251, 2005. Proceedings of the 9th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2004).
- [139] N. Z. Carr and R. B. McLellan. Hydrogen-vacancy interactions in Ni-H solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(8):1797–1802, 2006.
- [140] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, C. Savall, B. Peraudeau, and X. Feaugas. The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel. *Scripta Materialia*, 66(1):37–40, 2012.
- [141] R. Kirchheim. Interaction of hydrogen with dislocations in palladium-I. Activity and diffusivity and their phenomenological interpretation. *Acta Metallurgica*, 29(5):835–843, 1981.
- [142] P. Sofronis and H.K. Birnbaum. Mechanics of the hydrogen-dislocation-impurity interactions-I. increasing shear modulus. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 43(1):49–90, 1995.
- [143] Y. Tang and J.A. El-Awady. Atomistic simulations of the interactions of hydrogen with dislocations in FCC metals. *Physical Review B*, 86:174102, 2012.
- [144] M. Wen, S. Fukuyama, and K. Yokogawa. Cross-slip process in FCC nickel with hydrogen in a stacking fault: an atomistic study using the embedded-atom method. *Physical Review B*, 75:144110, 2007.
- [145] J. von Pezold, L. Lymperakis, and J. Neugebauer. Hydrogen-enhanced local plasticity at dilute bulk H concentrations: The role of H-H interactions and the formation of local hydrides. *Acta Materialia*, 59(8):2969–2980, 2011.
- [146] J.P. Chateau, D. Delafosse, and T. Magnin. Numerical simulations of hydrogen-dislocation interactions in FCC stainless steels.: part I: Hydrogen-dislocation interactions in bulk crystals. *Acta Materialia*, 50(6):1507–1522, 2002.

-
- [147] J.P. Chateau, D. Delafosse, and T. Magnin. Numerical simulations of hydrogen-dislocation interactions in FCC stainless steels.: part II: Hydrogen effects on crack tip plasticity at a stress corrosion crack. *Acta Materialia*, 50(6):1523–1538, 2002.
- [148] M. Maxelon, A. Pundt, W. Pyckhout-Hintzen, J. Barker, and R. Kirchheim. Interaction of hydrogen and deuterium with dislocations in palladium as observed by small angle neutron scattering. *Acta Materialia*, 49(14):2625–2634, 2001.
- [149] Y. Yagodzinsky and H. Hänninen. Hydrogen-dislocation interactions and their role in help mechanism of hydrogen embrittlement. In *11th International Conference on Fracture 2005*, volume 5, 2005.
- [150] E. Clouet. The vacancy-edge dislocation interaction in FCC metals: a comparison between atomic simulations and elasticity theory. *Acta Materialia*, 54(13):3543–3552, 2006.
- [151] E. Clouet. Dislocation core field. I. Modeling in anisotropic linear elasticity theory. *Physical Review B*, 84:224111, 2011.
- [152] A. Barnoush and H. Vehoff. Electrochemical nanoindentation: a new approach to probe hydrogen/deformation interaction. *Scripta Materialia*, 55(2):195–198, 2006.
- [153] A. Barnoush and H. Vehoff. *In situ* electrochemical nanoindentation of a nickel (111) single crystal: hydrogen effect on pop-in behaviour. *International Journal of Materials Research*, 97(9):1224–1229, 2006.
- [154] A. Barnoush and H. Vehoff. *In situ* electrochemical nanoindentation: a technique for local examination of hydrogen embrittlement. *Corrosion Science*, 50(1):259–267, 2008.
- [155] A. Barnoush and H. Vehoff. Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation. *Acta Materialia*, 58(16):5274–5285, 2010.
- [156] A. Barnoush. *Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2007.
- [157] A.C. Fischer-Cripps. *The IBIS Handbook of Nanoindentation*. Fischer-Cripps Laboratories, 2005.
- [158] G. Girardin, C. Huvier, D. Delafosse, and X. Feaugas. Correlation between dislocation organization and slip bands: TEM and AFM investigations in hydrogen-containing nickel and nickel–chromium. *Acta Materialia*, 91:141–151, 2015.

- [159] S. Wang, A. Nagao, K. Edalati, Z. Horita, and I.M. Robertson. Influence of hydrogen on dislocation self-organization in Ni. *Acta Materialia*, 135:96–102, 2017.
- [160] 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*, 314(1):7–11, 2001.
- [161] D. Delafosse. Hydrogen effects on the plasticity of face centred cubic (FCC) crystals. In R. D. Gangloff and B. P. Somerday, editors, *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: Mechanisms, Modelling and Future Developments*, volume 2, pages 247–285. Woodhead Publishing, 2012.
- [162] H. El-Alami. *Influence de la déformation plastique sur la réactivité du nickel dans la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène en milieu acide : approche cinétique et thermodynamique*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2007.
- [163] C. Lekbir. *Effet de la déformation plastique du nickel monocristallin sur l'état d'équilibre de l'hydrogène en surface et subsurface*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2012.
- [164] Y. Furukawa, K. Nakajima, and K. Sato. *Advances in Crystal Growth Research*. Elsevier Science, 2001.
- [165] M. Manutchehr-Danai. *Dictionary of Gems and Gemology*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [166] S. Frappart. *Des éléments de compréhension sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les aciers martensitiques trempés et revenus à haute limite d'élasticité*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2011.
- [167] K.A. Lee and R.B. McLellan. The diffusivity of hydrogen in nickel at low temperatures. *Scripta Metallurgica*, 18(8):859–861, 1984.
- [168] N. Ansari and R. Balasubramaniam. Determination of hydrogen diffusivity in nickel by subsurface microhardness profiling. *Materials Science and Engineering A*, 293(1):292–295, 2000.
- [169] J. Li, A. Oudriss, A. Metsue, J. Bouhattate, and X. Feugas. Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals: the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion. *Scientific Reports*, 7:45041, 2017.

-
- [170] E. Akiyama and S. Li. Electrochemical hydrogen permeation tests under galvanostatic hydrogen charging conditions conventionally used for hydrogen embrittlement study. *Corrosion Reviews*, 34:103–112, 2015.
- [171] E. Schmid and W. Boas. *Plasticity of Crystals*, volume 54. Chapman & Hall, 1950.
- [172] G. Bouteau. Etude de la microstructure et de la concentration de lacunes dans le nickel monocristallin déformé en fatigue. Master’s thesis, Université de Nantes, 2013.
- [173] I.M.A. Ghermaoui, K. Madanu, A. Oudriss, and X. Feaugas. Plastic deformation of (001) nickel single crystal oriented for multi-slips: some effects of hydrogen solute. (*to be submitted*), 2018.
- [174] M. Karlik and B. Jouffrey. Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - microscope, échantillons et diffraction. *Techniques de l’ingénieur*, 1(M4134), 2008.
- [175] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Science+Business Media, LLC, 2009.
- [176] D. Wan, Y Deng, and A. Barnoush. Hydrogen embrittlement effect observed by *in-situ* hydrogen plasma charging on a ferritic alloy. *Scripta Materialia*, 151:24–27, 2018.
- [177] R. Zauter, F. Petry, M. Bayerlein, C. Sommer, H.-J. Christ, and H. Mughrabi. Electron channelling contrast as a supplementary method for microstructural investigations in deformed metals. *Philosophical Magazine A*, 66(3):425–436, 1992.
- [178] A. Schwab, J. Bretschneider, C. Buque, C. Blochwitz, and C. Holste. Application of electron channelling contrast to the investigation of strain localization effects in cyclically deformed FCC crystals. *Philosophical Magazine Letters*, 74(6):449–454, 1996.
- [179] D. Melisova, B. Weiss, and R. Stickler. Nucleation of persistent slip bands in Cu single crystals under stress controlled cycling. *Scripta Materialia*, 36(9):1061–1066, 1997.
- [180] S. Amelinckx. *The Direct Observation of Dislocations*, volume 6 of *Solid state physics: Supplement*. Academic Press, 1964.
- [181] I. Gutierrez-Urrutia and D. Raabe. Dislocation density measurement by electron channelling contrast imaging in a scanning electron microscope. *Scripta Materialia*, 66(6):343–346, 2012.

- [182] E. E. Underwood. Quantitative stereology for microstructural analysis. In J. L. McCall and W. M. Mueller, editors, *Microstructural Analysis: Tools and Techniques*, pages 35–66. Springer US, 1973.
- [183] H. Haddou. *Influence de la taille de grain et de l'énergie de défaut d'empilement sur l'état de contraintes internes développé au cours de la déformation plastique en traction simple et en fatigue oligocyclique (Alliages C. F. C.)*. PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne, 2003.
- [184] O. Macielak and P. Aubert. Mesure de dureté par nano-indentation. *Techniques de l'ingénieur*, 1(NM7200), 2007.
- [185] G. Stenerud, R. Johnsen, J.S. Olsen, J. He, and A. Barnoush. Effect of hydrogen on dislocation nucleation in alloy 718. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(24):15933–15942, 2017.
- [186] Z. Wang. *Influences of sample preparation on the indentation size effect and nanoindentation pop-in on nickel*. PhD thesis, University of Tennessee, 2012.
- [187] T. Hajilou, Y. Deng, B. R. Rogne, N. Kheradmand, and A. Barnoush. In situ electrochemical microcantilever bending test: a new insight into hydrogen enhanced cracking. *Scripta Materialia*, 132:17–21, 2017.
- [188] T.L. Li, Y.F. Gao, H. Bei, and E.P. George. Indentation Schmid factor and orientation dependence of nanoindentation pop-in behavior of NiAl single crystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59(6):1147–1162, 2011.
- [189] P. Delobelle, H. Haddou, and X. Feaugas. Mise en évidence par la technique de nano-indentation de différents effets de microstructure dans le nickel mono et polycristallin. In *Matériaux 2002*, Tours, France, 2002.
- [190] W.C. Oliver and G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6):1564–1583, 1992.
- [191] W.C. Oliver and G.M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(1):3–20, 2004.

-
- [192] J.J. Vlassak and W.D. Nix. Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 42(8):1223–1245, 1994.
- [193] H. Hertz. Ueber die berührung fester elastischer körper. *Journal für die Reine und Angewandte Mathematik*, 92:156–171, 1881.
- [194] N. Gao, M.J. Starink, and T.G. Langdon. Using differential scanning calorimetry as an analytical tool for ultrafine grained metals processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Technology*, 25(6):687–698, 2009.
- [195] J. Gubicza, S.V. Dobatkin, and E. Khosravi. Reduction of vacancy concentration during storage of severely deformed Cu. *Materials Science and Engineering A*, 527(21):6102–6104, 2010.
- [196] A. Metsue, A. Oudriss, J. Bouhattate, and X. Feaugas. Contribution of the entropy on the thermodynamic equilibrium of vacancies in nickel. *The Journal of Chemical Physics*, 140(10), 2014.
- [197] J. Grenet and B. Legendre. Analyse calorimétrie différentielle à balayage. *Techniques de l'ingénieur*, 1(P1205), 2010.
- [198] D.A. Hughes and N. Hansen. Microstructure and strength of nickel at large strains. *Acta Materialia*, 48(11):2985–3004, 2000.
- [199] A. Oudriss and X. Feaugas. Length scales and scaling laws for dislocation cells developed during monotonic deformation of (001) nickel single crystal. *International Journal of Plasticity*, 78:187–202, 2016.
- [200] W.W. Gerberich, S.K. Venkataraman, H. Huang, S.E. Harvey, and D.L. Kohlstedt. The injection of plasticity by millinewton contacts. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(4):1569–1576, 1995.
- [201] J. Scherer, B.M. Ocko, and O.M. Magnussen. Structure, dissolution, and passivation of Ni(111) electrodes in sulfuric acid solution: an *in situ* STM, X-ray scattering, and electrochemical study. *Electrochimica Acta*, 48(9):1169–1191, 2003.
- [202] D.F. Bahr, D.E. Kramer, and W.W. Gerberich. Non-linear deformation mechanisms during nanoindentation. *Acta Materialia*, 46(10):3605–3617, 1998.

- [203] T.A. Michalske and J.E. Houston. Dislocation nucleation at nano-scale mechanical contacts. *Acta Materialia*, 46(2):391–396, 1998.
- [204] A. Barnoush. Correlation between dislocation density and nanomechanical response during nanoindentation. *Acta Materialia*, 60(3):1268–1277, 2012.
- [205] W.D. Nix and H. Gao. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46(3):411–425, 1998.
- [206] J.G. Swadener, E.P. George, and G.M. Pharr. The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50(4):681–694, 2002.
- [207] G. Dlubek, O. Brümmer, and E. Hensel. Positron annihilation investigation for an estimation of the dislocation density and vacancy concentration of plastically deformed polycrystalline Ni of different purity. *Physica Status Solidi A*, 34(2):737–746, 1976.
- [208] U.F. Kocks. Laws for work-hardening and low-temperature creep. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 98(1):76–85, 1976.
- [209] L. Kubin, B. Devincre, and T. Hoc. Toward a physical model for strain hardening in FCC crystals. *Materials Science and Engineering A*, 483-484:19–24, 2008. 14th International Conference on the Strength of Materials.
- [210] J. Polák. Electrical resistivity of cyclically deformed copper. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 19(3):315–322, 1969.
- [211] S.K. Lawrence, B.P. Somerday, and R.A. Karnesky. Elastic property dependence on mobile and trapped hydrogen in Ni-201. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 69(1):45–50, 2016.
- [212] Y. Gu and J.A. El-Awady. Quantifying the effect of hydrogen on dislocation dynamics: A three-dimensional discrete dislocation dynamics framework. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 112:491–507, 2018.
- [213] G. Girardin and D. Delafosse. Measurement of the saturated dislocation pinning force in hydrogenated nickel and nickel base alloys. *Scripta Materialia*, 51(12):1177–1181, 2004.
- [214] H. Bei, Y.Z. Xia, R.I. Barabash, and Y.F. Gao. A tale of two mechanisms: Strain-softening versus strain-hardening in single crystals under small stressed volumes. *Scripta Materialia*, 110:48–52, 2016.

-
- [215] Y. Gao and H. Bei. Strength statistics of single crystals and metallic glasses under small stressed volumes. *Progress in Materials Science*, 82:118–150, 2016.
- [216] S.K. Lawrence, Y. Yagodzinsky, H. Hänninen, E. Korhonen, F. Tuomisto, Z.D. Harris, and B.P. Somerday. Effects of grain size and deformation temperature on hydrogen-enhanced vacancy formation in Ni alloys. *Acta Materialia*, 128:218–226, 2017.
- [217] M. Wen, A. Barnoush, and K. Yokogawa. Calculation of all cubic single-crystal elastic constants from single atomistic simulation: Hydrogen effect and elastic constants of nickel. *Computer Physics Communications*, 182(8):1621–1625, 2011.
- [218] E. Lunarska, A. Zielinski, and M. Smialowski. Effect of hydrogen on shear modulus of polycrystalline α -iron. *Acta Metallurgica et Materialia*, 25(3):305–308, 1977.
- [219] D. Psiachos, T. Hammerschmidt, and R. Drautz. *Ab initio* study of the modification of elastic properties of α -iron by hydrostatic strain and by hydrogen interstitials. *Acta Materialia*, 59(11):4255–4263, 2011.
- [220] G. Hachet, A. Metsue, A. Oudriss, and X. Feaugas. Influence of hydrogen on the elastic properties of nickel single crystal: a numerical and experimental investigation. *Acta Materialia*, 148:280–288, 2018.
- [221] J. L. Farvacque. *Initiation à la théorie quantique des solides*. Ellipses Marketing, 2009.
- [222] A. R. Oganov. *Computer simulation studies of minerals*. PhD thesis, University of London, 2002.
- [223] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [224] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [225] D.M. Ceperley and B.J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45:566–569, 1980.
- [226] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46:6671–6687, 1992.
- [227] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.

- [228] L. Goerigk and S. Grimme. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:6670–6688, 2011.
- [229] I.-K. Suh, H. Ohta, and Y. Waseda. High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction. *Journal of Materials Science*, 23(2):757–760, 1988.
- [230] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 1996.
- [231] A.J. Hatt, B.C. Melot, and S. Narasimhan. Harmonic and anharmonic properties of Fe and Ni: thermal expansion, exchange-correlation errors, and magnetism. *Physical Review B*, 82(13), 2010.
- [232] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [233] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64:1045–1097, 1992.
- [234] P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953–17979, 1994.
- [235] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3):1758–1775, 1999.
- [236] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. et Fabris, G.l Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R.M. Wentzcovitch. Quantum espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:395502, 2009.
- [237] D.C. Wallace. *Thermodynamics of Crystals*. Wiley & Sons, 1972.
- [238] O. Gülseren and R.E. Cohen. High-pressure thermoelasticity of body-centered-cubic tantalum. *Physical Review B*, 65:064103, 2002.

-
- [239] M. T. Dove. *Structure and dynamics : an atomic view of materials*. Oxford master series in condensed matter physics, 1. Oxford University Press, 2003.
- [240] A. Metsue and T. Tsuchiya. Lattice dynamics and thermodynamic properties of (Mg,Fe²⁺) SiO₃ postperovskite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 116(8), 2011.
- [241] D. Alfè. Phon: A program to calculate phonons using the small displacement method. *Computer Physics Communications*, 180(12):2622–2633, 2009.
- [242] R.E. Watson and M. Weinert. Contribution of electronic excitations to the entropy of crystals: the relative stabilities of the HCP, FCC, and BCC structures among the transition metals. *Physical Review B*, 30(4):1641–1645, 1984.
- [243] O. Eriksson, J. M. Wills, and D. Wallace. Electronic, quasiharmonic, and anharmonic entropies of transition metals. *Physical Review B*, 46:5221–5228, 1992.
- [244] A. Satta, F. Willaime, and S. de Gironcoli. Vacancy self-diffusion parameters in tungsten: finite electron-temperature LDA calculations. *Physical Review B*, 57:11184, 1998.
- [245] A. Satta, F. Willaime, and S. de Gironcoli. First-principles study of vacancy formation and migration energies in tantalum. *Physical Review B*, 60:7001, 1999.
- [246] F. Willaime, A. Satta, M. Nastar, and O. Le Bacq. Electronic structure calculations of vacancy parameters in transition metals: impact on the BCC self-diffusion anomaly. *International Journal of Quantum Chemistry*, 77(6):927–939, 2000.
- [247] J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford science publications. Clarendon Press, 1957.
- [248] F. Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71(11):809–824, 1947.
- [249] P. Vinet, J.R. Smith, J. Ferrante, and J.H. Rose. Temperature effects on the universal equation of state of solids. *Physical Review B*, 35(4):1945–1953, 1987.
- [250] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, and B.M. Klein. Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations. *Physical Review B*, 41(15):10311–10323, 1990.
- [251] G.A. Alers, J.R. Neighbours, and H. Sato. Temperature dependent magnetic contributions to the high field elastic constants of nickel and an Fe-Ni alloy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 13(1-2):40–55, 1960.

- [252] Y. Wang, J.J. Wang, H. Zhang, V.R. Manga, S.L. Shang, L.Q. Chen, and Z.K. Liu. A first-principles approach to finite temperature elastic constants. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(22):225404, 2010.
- [253] G.F. Davies. Effective elastic moduli under hydrostatic stress-I. Quasi-harmonic theory. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35(11):1513–1520, 1974.
- [254] J. Turley and G. Sines. The anisotropy of Young’s modulus, shear modulus and Poisson’s ratio in cubic materials. *Journal of Physics D*, 4(2):264, 1971.
- [255] H.M. Ledbetter and R.P. Reed. Elastic properties of metals and alloys, I. Iron, nickel, and iron-nickel alloys. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2(3):531–618, 1973.
- [256] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar. Compression curves of transition metals in the mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations. *Physical Review B*, 78(10):104102, 2008.
- [257] M. Shimizu. Forced magnetostriction, magnetic contributions to bulk modulus and thermal expansion and pressure dependence of Curie temperature in iron, cobalt and nickel. *Journal of the Physical Society of Japan*, 44(3):792–800, 1978.
- [258] K. Lejaeghere, V.V. Speybroeck, G.V. Oost, and S. Cottenier. Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: An overview by means of the ground-state elemental crystals. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39(1):1–24, 2014.
- [259] M. Kresch, O. Delaire, R. Stevens, J.Y.Y. Lin, and B. Fultz. Neutron scattering measurements of phonons in nickel at elevated temperatures. *Physical Review B*, 75(10), 2007.
- [260] Z.-Y. Zeng, C.-E. Hu, L.-C. Cai, and F.-Q. Jing. *Ab initio* study of lattice dynamics and thermal equation of state of ni. *Physica B*, 407(3):330–334, 2012.
- [261] Y.S. Touloukian. *Thermal expansion: metallic elements and alloys*. Thermophysical properties of matter. IFI/Plenum, 1975.
- [262] C. Y. Ho and R. E. Taylor. *Thermal Expansion of Solids*. CINDAS data series on material properties. ASM International, 1998.
- [263] Y. Wang, Z.-K. Liu, and L.-Q. Chen. Thermodynamic properties of Al, Ni, NiAl, and Ni₃Al from first-principles calculations. *Acta Materialia*, 52(9):2665–2671, 2004.

-
- [264] R.B. McLellan and W.A. Oates. The solubility of hydrogen in rhodium, ruthenium, iridium and nickel. *Acta Metallurgica et Materialia*, 21(3):181–185, 1973.
- [265] J.E. Angelo, N.R. Moody, and M.I. Baskes. Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 3(3):289, 1995.
- [266] S. Harada and S. Tamaki. Elastic constants and thermal expansion coefficient of hydrogenated Pd alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 54(1):168–174, 1985.
- [267] W.-N. Li, J.-M. Xue, J.-X. Wang, and H.-L. Duan. Mechanical properties of self-irradiated single-crystal copper. *Chinese Physics B*, 23(3), 2014.
- [268] W. Cai, R.B. Sills, D.M. Barnett, and W.D. Nix. Modeling a distribution of point defects as misfitting inclusions in stressed solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 66:154–171, 2014.
- [269] B. Romanowski, D. Chrobak, J. Räisänen, and R. Nowak. Elasticity and Debye temperature of defected FCC crystals (AlCu₃, Al, Cu): Molecular dynamics and first-principles calculations. *Computational Materials Science*, 109:194–199, 2015.
- [270] K. Lounis, H. Zenia, E.H. Megchiche, and C. Mijoule. Stability of vacancy clusters in nickel: a molecular statics study. *Computational Materials Science*, 118:279–287, 2016.
- [271] F.C. Larché and J.W. Cahn. Overview no. 41 The interactions of composition and stress in crystalline solids. *Acta Metallurgica et Materialia*, 33(3):331–357, 1985.
- [272] S. Yoshioki. The lattice distortion around the divacancy in cubic metals using the method of lattice statics. *Journal of Physics F*, 6(6):957–963, 1976.
- [273] B.P. Uberuaga, R.G. Hoagland, A.F. Voter, and S.M. Valone. Direct transformation of vacancy voids to stacking fault tetrahedra. *Physical Review Letters*, 99(13), 2007.
- [274] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications. Clarendon Press, 1989.
- [275] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, 1995.
- [276] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Computational science series 1. Academic Press, 2nd ed edition, 2002.

- [277] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159:98–103, 1967.
- [278] W. Cai, J. Li, and S. Yip. 1.09 - molecular dynamics. In R.J.M. Konings, editor, *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 249 – 265. Elsevier, 2012.
- [279] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [280] W.G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31:1695–1697, 1985.
- [281] J.E. Jones. On the determination of molecular fields. - II. From the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 106(738):463–477, 1924.
- [282] W.-S. Ko, J.-H. Shim, and B.-J. Lee. Atomistic modeling of the Al-H and Ni-H systems. *Journal of Materials Research*, 26:1552–1560, 2011.
- [283] M.S. Daw and M.I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters*, 50:1285–1288, 1983.
- [284] M.S. Daw and M.I. Baskes. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29:6443–6453, 1984.
- [285] S.P. Chen, D.J. Srolovitz, and A.F. Voter. Computer simulation on surfaces and [001] symmetric tilt grain boundaries in Ni, Al, and Ni₃Al. *Journal of Materials Research*, 4(1):62–77, 1989.
- [286] S.P. Chen, A.F. Voter, R.C. Albers, A.M. Boring, and P.J. Hay. Investigation of the effects of boron on Ni₃Al grain boundaries by atomistic simulations. *Journal of Materials Research*, 5(5):955–970, 1990.
- [287] M.I. Baskes, X. Sha, J.E. Angelo, and N.R. Moody. Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 5(6):651, 1997.
- [288] M.I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, 46:2727–2742, 1992.
- [289] B.-J. Lee, J.-H. Shim, and M.I. Baskes. Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method. *Physical Review B*, 68:144112, 2003.

-
- [290] A. Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the open visualization tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1):015012, 2010.
- [291] G. Tichy and U. Essmann. Modelling of edge dislocation dipoles in face-centred-cubic lattices. *Philosophical Magazine B*, 60(4):503–512, 1989.
- [292] J. Chang, W. Cai, V.V. Bulatov, and S. Yip. Molecular dynamics simulations of motion of edge and screw dislocations in a metal. *Computational Materials Science*, 23(1):111–115, 2002.
- [293] D. Rodney, L. Ventelon, E. Clouet, L. Pizzagalli, and F. Willaime. *Ab initio* modeling of dislocation core properties in metals and semiconductors. *Acta Materialia*, 124:633–659, 2017.
- [294] E. Polak and G. Ribiere. Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées. *ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis - Modélisation Mathématique et Analyse Numérique*, 3:35–43, 1969.
- [295] T.C.T. Ting and T. Chen. Poisson’s ratio for anisotropic elastic materials can have no bounds. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 58(1):73–82, 2005.
- [296] K.M. Knowles and P.R. Howie. The directional dependence of elastic stiffness and compliance shear coefficients and shear moduli in cubic materials. *Journal of Elasticity*, 120(1):87–108, 2015.
- [297] P. Veyssière and Y.-L. Chiu. Equilibrium and passing properties of dislocation dipoles. *Philosophical Magazine*, 87(23):3351–3372, 2007.
- [298] H.S. Chen, J.J. Gilman, and A.K. Head. Dislocation multipoles and their role in strain-hardening. *Journal of Applied Physics*, 35(8):2502–2514, 1964.
- [299] D. Kuhlmann-Wilsdorf. Dislocation behavior in fatigue IV. Quantitative interpretation of friction stress and back stress derived from hysteresis loops. *Materials Science and Engineering*, 39(2):231–245, 1979.
- [300] D. Kuhlmann-Wilsdorf. Theory of plastic deformation: - properties of low energy dislocation structures. *Materials Science and Engineering: A*, 113:1–41, 1989.
- [301] R.B. Sills and W. Cai. Solute drag on perfect and extended dislocations. *Philosophical Magazine*, 96(10):895–921, 2016.

- [302] R.B. Sills and W. Cai. Free energy change of a dislocation due to a Cottrell atmosphere. *Philosophical Magazine*, 98(16):1491–1510, 2018.
- [303] R.L. Fleischer. Substitutional solution hardening. *Acta Metallurgica*, 11(3):203–209, 1963.
- [304] R. Labusch. A statistical theory of solid solution hardening. *Physica Status Solidi B*, 41(2):659–669, 1970.
- [305] A. Metsue, Oudriss A., Hachet G., and X. Feaugas. Private communication, 2018.
- [306] X. Zhou, B. Ouyang, W.A. Curtin, and J. Song. Atomistic investigation of the influence of hydrogen on dislocation nucleation during nanoindentation in Ni and Pd. *Acta Materialia*, 116:364–369, 2016.
- [307] W. Voigt. Ueber die beziehung zwischen den beiden elasticitätsconstanten isotroper körper. *Annalen der Physik*, 274(12):573–587, 1889.
- [308] A. Reuss. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle . *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9(1):49–58, 1929.
- [309] R. Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5):349, 1952.
- [310] L.P. Kubin. Dislocation patterning. In H. Mughrabi, editor, *Plastic Deformation and Fracture of Materials*, volume 6 of *Materials Science and Technology*. VCH, 1993.
- [311] R.W. Cahn and P. Haasen. *Physical Metallurgy*, volume 3. North-Holland, 4th edition, 1996.
- [312] S. Patinet and L. Proville. Depinning transition for a screw dislocation in a model solid solution. *Physical Review B*, 78:104109, 2008.
- [313] K. Zhao, J. He, A.E. Mayer, and Z. Zhang. Effect of hydrogen on the collective behavior of dislocations in the case of nanoindentation. *Acta Materialia*, 148:18–27, 2018.
- [314] P. Haasen. Dislocations in metallurgy. In F.R.N. Nabarro and J.P. Hirth, editors, *Dislocations in Solids*, volume 4, pages 155–189. North-Holland, 1979.
- [315] A. Tehranchi, B. Yin, and W.A. Curtin. Softening and hardening of yield stress by hydrogen–solute interactions. *Philosophical Magazine*, 97(6):400–418, 2017.

- [316] C. Gaudin. *Etude des mécanismes associés au rochet cyclique d'un acier austénitique AISI 316L*. PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne, 2002.
- [317] S. Li, Y. Li, Y.-C. Lo, T. Neeraj, R. Srinivasan, X. Ding, J. Sun, L. Qi, P. Gumbsch, and J. Li. The interaction of dislocations and hydrogen-vacancy complexes and its importance for deformation-induced proto nano-voids formation in α -Fe. *International Journal of Plasticity*, 74:175–191, 2015.
- [318] A. Metsue, A. Oudriss, and X. Feaugas. Trapping/detrapping kinetic rates of hydrogen around a vacancy in nickel and some consequences on the hydrogen-vacancy clusters thermodynamic equilibrium. *Computational Materials Science*, 151:144–152, 2018.

Multi-scale investigation of the consequences of hydrogen on the mechanical response of cyclically strained nickel single crystal

Summary: Hydrogen in metals can lead to irreversible damages on engineering structures. Consequently, the effects of the solute on the mechanical properties and the plasticity mechanisms of these materials have to be clarified. The proposed study consists to investigate the effects of hydrogen on the mechanical response of nickel single crystal strained by fatigue from macroscopic scale down to the atomic scale. At macroscopic scale, cyclic tests are conducted on multi-slip oriented nickel with several hydrogen concentrations to evaluate its consequences on the cyclic hardening of the metal. Then, a microstructural characterisation of the heterogeneities developed by fatigue is conducted for several plastic deformation amplitudes on nickel with and without hydrogen. The deformation of the metal induces a microstructure in form of wall and channel phases, which partially depend on the elastic interactions between the stress state, hydrogen and the induced crystalline defects. Therefore, the impact of hydrogen of the elastic properties of nickel single crystal is investigated using atomic scale calculations and experiments. Further calculations at this length scale associated with analytical elastic models are conducted to evaluate the stability of fatigue induced dislocation structures in presence of the solute, vacancies and vacancy clusters. The main conclusions of this study arise from the analysis of the results obtained from macroscopic scale down to the atomic scale and from the combination of both numerical and experimental techniques. In particular, the incorporation of hydrogen leads to a hardening of the nickel intrinsically. However, the formation of vacancies and vacancy clusters by the incorporation of hydrogen counteracts the effects of the solute and participates in the competition between the softening and the hardening of cyclically strained nickel single crystal observed at macroscopic scale.

Keywords: nickel single crystal, hydrogen, crystalline defects, fatigue, multi-scale study

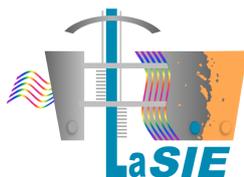
Etude multi-échelle de l'influence de l'hydrogène sur la réponse mécanique du nickel monocristallin déformé en fatigue

Résumé : La fragilisation par l'hydrogène est une des causes les plus évoquées lors de la rupture prématurée des pièces métalliques. Il est donc nécessaire de clarifier l'effet de ce soluté sur les propriétés mécaniques et les mécanismes de plasticité dans ces matériaux. L'étude proposée de cette thèse consiste à étudier l'effet de l'hydrogène sur la réponse mécanique du nickel monocristallin déformé par la fatigue de l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle atomique. A l'échelle macroscopique, des essais de fatigue ont été réalisés sur du nickel orienté en glissement multiple avec plusieurs teneurs en hydrogène pour évaluer ses conséquences sur l'écroutissage cyclique du métal. Ensuite, une caractérisation microstructurale des hétérogénéités développées par la fatigue a été conduite pour plusieurs amplitudes de déformation plastique sur le nickel avec et sans hydrogène. La déformation du métal induit une organisation de la microstructure sous forme de chenaux et de murs qui dépend en partie des interactions élastiques entre l'état de contrainte, l'hydrogène et les défauts cristallins. Par conséquent, l'impact de l'hydrogène sur les propriétés élastiques du métal a été étudié à l'aide de calculs à l'échelle atomique et complété par des expériences. D'autres calculs à cette échelle, associés à des modèles analytiques basés sur la théorie élastique des dislocations, ont été réalisés pour évaluer la stabilité des structures de dislocations induites par la fatigue en présence d'hydrogène, de lacunes et d'amas de lacunes. Les principales conclusions de cette étude proviennent d'une analyse multi-échelle des résultats obtenus par la combinaison d'approches numériques et expérimentales. Nous suggérons que l'incorporation de l'hydrogène induit un durcissement intrinsèque du nickel. Cependant, la formation de lacunes et d'amas de lacunes atténue l'effet du soluté et participe à la compétition entre adoucissement et durcissement du nickel à l'échelle macroscopique.

Mots clés : nickel monocristallin, hydrogène, défauts cristallins, fatigue, étude multi-échelle



Université de
La Rochelle



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement
UMR CNRS 7356
Bâtiment Marie Curie, Avenue Michel Crépeau
17042 LA ROCHELLE CEDEX



Region
Poitou-Charentes